



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESTUDIO TEÓRICO – COMPUTACIONAL DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS
DE METALOFULERENOS ENDOEDRALES**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. RUBÉN EDUARDO ESTRADA SALAS



TUTOR: DR. ARIEL A. VALLADARES CLEMENTE

AÑO: 2008

AGRADECIMIENTOS

- ✚ A mi esposa (Laura), a mis padres (María y Rubén), a mis hermanos (Mayra, Nelly y Luis) y demás familiares y amigos: por el apoyo incondicional y el amor que siempre me han brindado.
- ✚ Al Doctor Ariel Valladares por aceptarme como su alumno y colaborador en sus investigaciones, por su asesoría durante el desarrollo de este trabajo y por los conocimientos que obtuve de usted durante todo este tiempo.
- ✚ A los Doctores David Díaz y Alipio Calles por su asesoría como miembros de mi Comité Tutelar.
- ✚ A los Doctores Jacques Soullard, Vladimir Basiuk, David Díaz, Miguel Castro e Ilya Kaplan por el tiempo empleado en la revisión de la tesis.
- ✚ Al Posgrado en Ciencias Químicas de la UNAM, a sus profesores y a su personal por contribuir en mi formación académica y en mi desarrollo profesional.
- ✚ Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM y a sus miembros por todos los servicios que me brindaron para la realización del trabajo computacional y la revisión bibliográfica.
- ✚ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado.
- ✚ A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), mi segundo hogar desde el Bachillerato y de la cual me siento muy orgulloso de pertenecer. Agradezco a todos los que forman parte de esta institución y que de alguna manera contribuyeron a mi formación integral como ser humano. ¡Una Goya para ti, mi querida Universidad!

Los cálculos, la revisión bibliográfica y la redacción del presente trabajo de tesis doctoral fueron realizados en su totalidad en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM.)

Índice de Contenido

Índice de Abreviaturas y Notación	iv
Introducción	1
Objetivos	5
Capítulo 1: Antecedentes	7
1.1 El C ₆₀ y otros Fullerenos.....	7
1.1.1 Síntesis y Estructura.....	7
1.1.2 Propiedades electrónicas y Reactividad.....	10
1.2 Fullerenos Endoedrales.....	15
1.2.1 Metalofulerenos Endoedrales.....	18
1.2.2 M@C ₆₀	20
1.2.2.1 Mn@C ₆₀	21
1.2.2.2 Fe@C ₆₀	24
1.2.2.3 Co@C ₆₀	27
1.2.2.4 Ni@C ₆₀	28
1.2.2.5 Cu@C ₆₀	30
1.2.2.6 Zn@C ₆₀	34
Capítulo 2: Metodología de Cálculo	37
Capítulo 3: Análisis de Resultados I – Determinación de las Estructuras de Mínima Energía	39
3.1 Geometrías Moleculares Optimizadas.....	39
3.1.1 Geometrías Optimizadas del Mn@C ₆₀	40
3.1.2 Geometrías Optimizadas del Fe@C ₆₀	41
3.1.3 Geometrías Optimizadas del Co@C ₆₀	42
3.1.4 Geometrías Optimizadas del Ni@C ₆₀	43
3.1.5 Geometrías Optimizadas del Cu@C ₆₀	44
3.1.6 Geometrías Optimizadas del Zn@C ₆₀	44
3.2 Análisis de las Frecuencias de Vibración Molecular.....	45
3.2.1 Frecuencias Vibracionales del Mn@C ₆₀	46
3.2.2 Frecuencias Vibracionales del Fe@C ₆₀	49
3.2.3 Frecuencias Vibracionales del Co@C ₆₀	52
3.2.4 Frecuencias Vibracionales del Ni@C ₆₀	55
3.2.5 Frecuencias Vibracionales del Cu@C ₆₀ y del Zn@C ₆₀	58
3.3 Simulaciones de Dinámica Molecular.....	60
3.3.1 Dinámica Molecular del Mn@C ₆₀	61
3.3.2 Dinámica Molecular del Fe@C ₆₀	62
3.3.3 Dinámica Molecular del Co@C ₆₀	63
3.3.4 Dinámica Molecular del Ni@C ₆₀	64
3.3.5 Dinámica Molecular del Cu@C ₆₀	67
3.3.6 Dinámica Molecular del Zn@C ₆₀	68
3.4 Resumen de la Determinación de las Estructuras de Mínima Energía.....	69
Capítulo 4: Análisis de Resultados II – Propiedades Electrónicas y Reactividad Química	71
4.1 Análisis de los Orbitales Moleculares.....	71
4.1.1 Orbitales Moleculares del C ₆₀	73

4.1.2 Orbitales Moleculares del Mn@C ₆₀ ^h	74
4.1.3 Orbitales Moleculares del Fe@C ₆₀ ^h	76
4.1.4 Orbitales Moleculares del Co@C ₆₀ ^h y del Co@C ₆₀ ^p	78
4.1.5 Orbitales Moleculares del Ni@C ₆₀ ^h y del Ni@C ₆₀ ^p	81
4.1.6 Orbitales Moleculares del Cu@C ₆₀ ^c	83
4.1.7 Orbitales Moleculares del Zn@C ₆₀ ^c	86
4.2 Análisis de Población Electrónica.....	88
4.2.1 Transferencia de Carga.....	92
4.2.2 Multiplicidad de Espín.....	95
4.3 Análisis de la Densidad Electrónica.....	97
4.3.1 Densidad Electrónica Total [$\rho(r)$].....	97
4.3.2 Densidad de Espín [$Q(r)$].....	102
4.4 Momentos Dipolares Eléctricos (μ_E) y Magnéticos (μ_M).....	105
4.5 Análisis de las Energías Relativas (ΔE).....	107
4.5.1 Energías de Amarre (E_B) y de Encapsulación (E_{Enc}).....	107
4.5.2 <i>Gaps</i> HOMO – LUMO (E_G).....	110
4.5.3 Afinidades Electrónicas (E_A) y Potenciales de Ionización (I_P).....	112
4.6 Análisis del Potencial Electrostático Molecular (MEP).....	116
4.7 Análisis de las Funciones de Fukui.....	119
4.7.1 Reactividad del C ₆₀ , del Zn@C ₆₀ y del Cu@C ₆₀	120
4.7.2 Reactividad del Mn@C ₆₀ y del Co@C ₆₀	124
4.7.3 Reactividad del Fe@C ₆₀ y del Ni@C ₆₀	129
Conclusiones	135
Congresos y Publicaciones Derivados del Presente Proyecto de Investigación	137
<i>DFT Studies on the Electronic Properties of Endohedral Metallofullerenes</i>	138
<i>DFT calculations of the structure and electronic properties of late 3d transition metal atoms endohedrally doping C₆₀</i>	139
<i>Exploring the surface reactivity of 3d metal endofullerenes: A theoretical study</i>	145
Apéndice A: Teoría de Funcionales de la Densidad	155
A.1 La Densidad Electrónica (ρ) como Variable Fundamental del Sistema.....	155
A.2 El Principio Variacional.....	157
A.3 Desarrollo Formal de la Teoría de Funcionales de la Densidad.....	158
A.3.1 Teoremas de Hohenberg – Kohn.....	159
A.3.1.1 Primer Teorema: Prueba de Existencia.....	159
A.3.1.2 Segundo Teorema: Principio Variacional.....	161
A.3.2 Ecuaciones de Kohn – Sham.....	163
A.3.3 Aproximación Local de la Densidad (LDA).....	166
A.3.4 Aproximación de Harris.....	170
A.3.5 Aproximación Corregida por Gradientes (GGA).....	173
Apéndice B: Funciones Base Atómicas	179
B.1 Funciones Base Numéricas.....	180
B.2 Radio de Corte y Malla de Integración.....	181
Apéndice C: Estructura Molecular de Mínima Energía	184
C.1 Optimización de la Geometría Molecular.....	184
C.2 Frecuencias de Vibración Molecular.....	188

C.3 Dinámica Molecular.....	191
C.3.1 El <i>Time-step</i>	192
C.3.2 Ensamblajes Termodinámicos.....	194
C.3.2.1 Control de la Temperatura.....	195
C.3.3 Dinámica Molecular de Lin – Harris.....	196
Apéndice D: Propiedades Electrónicas y Reactividad Química	198
D.1 Orbitales Moleculares.....	198
D.1.1 Orbitales Moleculares de Frontera.....	200
D.2 Energías Relativas (ΔE).....	201
D.2.1 <i>Gap</i> HOMO – LUMO (E_G).....	202
D.2.2 Energía de Amarre Molecular (E_B).....	204
D.2.2.1 Energía de Encapsulación (E_{Enc}).....	205
D.2.3 Potencial de Ionización (I_P).....	205
D.2.4 Afinidad Electrónica (E_A).....	208
D.3 Potencial Electrostático Molecular (MEP).....	209
D.4 Análisis de Población Electrónica.....	211
D.4.1 Análisis de Mulliken.....	212
D.4.2 Análisis de Hirshfeld.....	213
D.4.3 Análisis de Singh–Kollman.....	214
D.5 Momentos Dipolares Moleculares.....	215
D.5.1 Momento Dipolar Eléctrico (μ_E).....	215
D.5.2 Momento Dipolar Magnético (μ_M).....	216
D.6 Funciones de Fukui: Índices de Reactividad Química.....	218
D.7 Visualización de las Propiedades Electrónicas: Isosuperficies y Mapas de Contorno.....	220
Referencias	223

Índice de Abreviaturas y Notación

A₁: Marcador de Mulliken para una representación unidimensional que es simétrica respecto a un eje rotacional de segundo orden (C_2) perpendicular al eje principal o, en ausencia de éste, respecto a un plano de espejo vertical (σ_v).

A₂: Marcador de Mulliken para una representación unidimensional que es antisimétrica respecto a un eje rotacional de segundo orden (C_2) perpendicular al eje principal o, en ausencia de éste, respecto a un plano de espejo vertical (σ_v).

ab initio: Método(s) de primeros principios.

A_g: Marcador de Mulliken para una representación unidimensional que es simétrica respecto a un centro de inversión.

AIM: *Atoms In Molecules* (Análisis de Población).

B3LYP: Funcional híbrida de 3 parámetros con intercambio de Becke de 1988 (B88) y correlación de Lee, Yang y Parr (LYP).

BFGS: Broyden, Fletcher, Goldfarb y Shanno (Método cuasi-Newton).

BLYP: Funcional (Corregida por Gradientes) de intercambio Becke de 1988 (B88) más funcional (Corregida por Gradientes) de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP).

BPW91: Funcional (Corregida por Gradientes) de intercambio Becke de 1988 (B88) más funcional (Corregida por Gradientes) de correlación de Perdew y Wang de 1991 (PW91).

C_{2v}: Grupo de simetría con un eje rotacional de segundo orden (C_2) y 2 planos verticales (σ_v).

C_{3v}: Grupo de simetría con un eje rotacional de tercer orden (C_3) y 3 planos verticales (σ_v).

C_{5v}: Grupo de simetría con un eje rotacional de quinto orden (C_5) y 5 planos verticales (σ_v).

C₆₀: Fullereno de 60 átomos de carbono (Buckminsterfullerene).

ChelpG: *Charges from Electrostatic Potentials using a Grid based method* (Análisis de Población).

CI: *Configuration Interaction* (Interacción de Configuraciones).

C_s: Grupo de simetría que además del elemento identidad (E) contiene un plano de espejo (σ).

ΔE : Gradiente de Energía.

DFT: *Density Functional Theory* (Teoría de Funcionales de la Densidad).

DMA: *Distributed Multipole Analysis* (Análisis de Población).

DN: *Double-Numeric quality basis set* (Conjunto Base Numérico Doble).

DND: *Double-Numeric quality basis set plus Polarization functions except for Hydrogen* (Conjunto Base Numérico Doble con Funciones de Polarización excepto para el Hidrógeno).

DNP: *Double-Numeric quality basis set plus Polarization functions* (Conjunto Base Numérico Doble con Funciones de Polarización).

DOS: *Density Of States* (Densidad de Estados).

DSC: *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetría Diferencial de Barrido).

E₀: Energía del estado base del sistema.

E₁: Marcador de Mulliken para una representación bidimensional que es simétrica respecto a un eje rotacional de segundo orden (C_2) perpendicular al eje principal o, en ausencia de éste, respecto a un plano de espejo vertical (σ_v).

E₂: Marcador de Mulliken para una representación bidimensional que es antisimétrica respecto a un eje rotacional de segundo orden (C_2) perpendicular al eje principal o, en ausencia de éste, respecto a un plano de espejo vertical (σ_v).

E_A: *Electron Affinity* (Afinidad Electrónica).

^AE_A: *Adiabatic Electron Affinity* (Afinidad Electrónica Adiabática).

^VE_A: *Vertical Electron Affinity* (Afinidad Electrónica Vertical).

E_B: *Binding Energy* (Energía de Amarre Molecular).

E_{Enc}: Energía de Encapsulación (= energía de la reacción hipotética: $M + C_{60} \rightarrow M@C_{60}$).

E_G: *HOMO-LUMO Gap Energy* (Energía de la Brecha HOMO-LUMO).

ϵ_{HOMO} : Energía del HOMO.

ϵ_{LUMO} : Energía del LUMO.

EPR: *Electron Paramagnetic Resonance* (Resonancia Paramagnética Electrónica).

ESP: *Electrostatic Potential* (Potencial Electrostático).

ESR: *Electron Spin Resonance* (Resonancia de Espín Electrónico).

EXAFS: *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (un tipo de Espectroscopia Foto-Electrónica de rayos-X).

E_{xc}: *Exchange and Correlation Energy* (Energía de Intercambio y Correlación).

Gap: Brecha Energética entre el HOMO y el LUMO.

GEA: *Gradient Expansion Approximation* (Aproximación por Expansión en Gradientes).

Gg: Marcador de Mulliken para una representación tetradimensional que es simétrica respecto a un centro de inversión.

GGA: *Generalized Gradient Approximation* (Aproximación Generalizada por Gradientes).

GTO: *Gaussian Type Orbital* (Orbital Tipo Gaussiano).

Ĥ: Operador Hamiltoniano.

η: Dureza Química.

h: Constante de Planck ($h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg/s}$) dividida por 2π .

H_g: Marcador de Mulliken para una representación pentadimensional que es simétrica respecto a un centro de inversión.

HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular más Alto Ocupado).

HPLC: *High-Performance Liquid Chromatography* (Cromatografía Líquida de Alto Desempeño).

H_u: Marcador de Mulliken para una representación pentadimensional que es antisimétrica respecto a un centro de inversión.

I_h: Simetría Icosaédrica.

I_p: *Ionization Potential* (Potencial de Ionización).

^AI_p: *Adiabatic Ionization Potential* (Potencial de ionización adiabático).

^VI_p: *Vertical Ionization Potential* (Potencial de ionización vertical).

IPR: *Isolated Pentagon Rule* (Regla del Pentágono Aislado).

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry* (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).

k_B: Constante de Boltzmann ($= 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2\text{kg/s}^2\text{K}$).

LCAO: *Linear Combination of Atomic Orbitals* (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos).

LDA: *Local Density Approximation* (Aproximación Local de la Densidad).

LSDA: *Local Spin Density Approximation* (Aproximación Local de la Densidad de Espín).

LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular más Bajo Desocupado).

M@C₆₀: Fulereo Endoedral.

M@C₆₀^c: Fulereo Endoedral con el endoátomo en el Centro.

M@C₆₀^h: Fulereo Endoedral con el endoátomo enlazado a una cara Hexagonal.

M@C₆₀^{h/h}: Fulereo Endoedral con el endoátomo enlazado entre dos caras Hexagonales.

M@C₆₀^{h/p}: Fulereo Endoedral con el endoátomo enlazado entre una cara Hexagonal y una Pentagonal.

M@C₆₀^p: Fulereo Endoedral con el endoátomo enlazado a una cara Pentagonal.

μ_E: Momento Dipolar Eléctrico.

MEM: *Maximum Entropy Method* (un método de análisis de los datos obtenidos por difracción de rayos-X, usado para generar la densidad electrónica del compuesto estudiado).

MEP: *Molecular Electrostatic Potential* (Potencial Electrostático Molecular).

μ_M: Momento Dipolar Magnético.

MP2: Método de Perturbaciones de Segundo Orden de Møller–Plesset.

NLDA: *Non-Local Density Approximation* (Aproximación No-Local de la Densidad).

NMR: *Nuclear Magnetic Resonance* (Resonancia Magnética Nuclear).

NPA: *Natural Population Analysis* (Análisis de Población Natural).

NPH: Ensamble Termodinámico con Número de partículas, Presión y Entalpía constantes.

NPT: Ensamble Termodinámico con Número de partículas, Presión y Temperatura constantes.

NVE: Ensamble Termodinámico con Número de partículas, Volumen y Energía constantes.

NVT: Ensamble Termodinámico con Número de partículas, Volumen y Temperatura constantes.

PAW: *Projector Augmented plane Wave method* (Método Proyector de Ondas Planas Aumentadas).

PBE: Funcional (Corregida por Gradientes) de Intercambio y Correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof.

PES: *Potential Energy Surface* (Superficie de Energía Potencial).

PM3: *Parameterized Model 3* (Método Semiempírico).

POAV1: *Pi-Orbital Axis Vector* (Método para encontrar el grado de hibridación de un orbital σ o π).

RMN: Resonancia Magnética Nuclear.

r-PES: *resonant Photo-Electron Spectroscopy* (Espectroscopia Foto-Electrónica Resonante).

$\rho(\mathbf{r})$: Densidad Electrónica (evaluada en el punto \mathbf{r}).

SCF-ROHF: *Self-Consistent Field, Restricted Open-Shell Hartree-Fock* (Método de Hartree-Fock de Capa-Abierta, Restringido, de Campo Auto-Consistente).

sp^2 : Hibridación entre un orbital s y dos p.

sp^3 : Hibridación entre un orbital s y tres p.

STM: *Scanning Tunneling Microscopy* (Microscopía de Barrido por Tunelaje).

STS: *Scanning Tunneling Spectroscopy* (Espectroscopia de Barrido por Tunelaje).

STO-3G: Contracción de 3 Gaussianas primitivas por cada Orbital Tipo Slater (*Slater Type Orbital*).

SWCNT: *Single Walled Carbon Nanotube* (Nanotubo de Carbono de Pared Simple).

T_{1g} : Marcador de Mulliken para una representación tridimensional que es simétrica respecto a un eje rotacional de segundo orden (C_2) perpendicular al eje principal o, en ausencia de éste, respecto a un plano de espejo vertical (σ_v). Además, es simétrica respecto a un centro de inversión.

T_{1u} : Marcador de Mulliken para una representación tridimensional que es simétrica respecto a un eje rotacional de segundo orden (C_2) perpendicular al eje principal o, en ausencia de éste, respecto a un plano de espejo vertical (σ_v). Además, es antisimétrica respecto a un centro de inversión.

TFD: Modelo de Thomas-Fermi-Dirac.

TGA: *Thermogravimetric Analysis* (Análisis Termogravimétrico).

Time-step: Intervalo de Tiempo (Δt) por cada paso de Simulación de Dinámica Molecular.

VDD: *Voronoi Deformation Density* (Análisis de Población).

VD-LDF: *Discrete-Variational Local Density Functional* (Funcional Local de la Densidad, Discretamente-Variacional).

vdW: van der Waals (superficie de...).

V_{eff} : Potencial Efectivo.

V_{ext} : Potencial Externo.

VWN: Funcional de Correlación Local de Vosko Wilk y Nusair.

XANES: *X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy* (un tipo de Espectroscopia Foto-Electrónica de rayos-X).

XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Espectroscopia Foto-Electrónica de rayos-X).

$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$: Función de Onda Total del Sistema.

ZINDO: *Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap* (Método Semiempírico).

6-31G:** Acrónimo que indica que las funciones base de Valencia son contracciones de 3 Gaussianas primitivas para la función interna (inner function) y una para la función externa (outer function), mientras que las funciones base para electrones de las capas internas (core) son contracciones de 6 Gaussianas primitivas. Además, el doble asterisco (**) indica que tiene funciones de polarización d y p .

Introducción

Desde el descubrimiento del fullereno C_{60} por Kroto y sus colaboradores [1], se ha propuesto que esta nueva forma alotrópica del carbono puede confinar átomos e incluso pequeñas moléculas en su interior debido a su estructura tipo “jaula” con un diámetro aproximado de 7 Å, figura I(a). A este tipo de complejos se les denomina fulerenos endoedrales o endofulerenos. Se han realizado numerosos estudios, tanto teóricos como experimentales, sobre la interacción de fulerenos de distintos tamaños con átomos y moléculas colocados en su interior [2,3]. El lantano fue el primer elemento que se logró atrapar dentro del fullereno C_{60} [4] y desde entonces se han producido, por diversas técnicas, un gran número de fulerenos dopados endoedralmente, tanto con elementos metálicos como con elementos no metálicos [5–8], figura I(b). A los fulerenos endoedrales que contienen átomos metálicos en su interior se les conoce como metalofulerenos endoedrales o endometalofulerenos, y han recibido especial atención ya que constituyen una nueva clase de materiales que podrían ser tecnológicamente relevantes, debido a que combinan las propiedades características de los fulerenos con las de los metales [9].

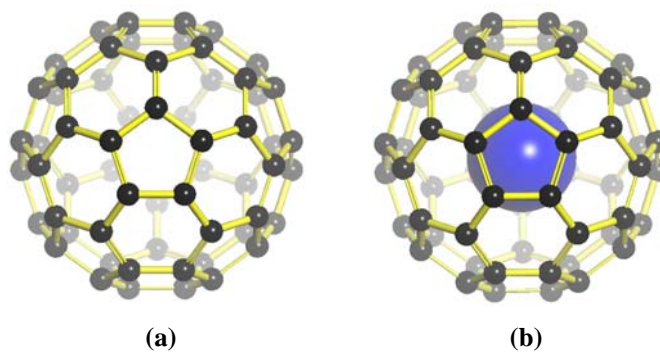


Figura I. Fullereno C_{60} : (a) prístino o puro, y (b) dopado endoedralmente.

Trabajos experimentales enfocados en determinar la estructura y características de los fulerenos endoedrales, han revelado que estos pueden tener potenciales aplicaciones en diversos campos como la medicina, la superconductividad, la opto-electrónica, la computación cuántica, etc. [7–9]. Sin embargo, debido a la gran dificultad que se tiene para producir cantidades macroscópicas y aislar muestras de alta pureza de estos endofulerenos, los estudios teóricos han desempeñado un papel muy importante tanto en investigar sus propiedades estructurales y electrónicas como en predecir sus características más relevantes [10–13].

Debido a que los fullerenos puros más abundantes obtenidos por métodos convencionales (vaporización de grafito por ablación láser o descarga de arco) son el C_{60} y el C_{70} , se esperaría que éste también fuera el caso para fullerenos endoedrales, sin embargo, se ha observado que los fullerenos endoedrales de tamaños mayores que el C_{60} y el C_{70} son los principales productos [7] (ej. $Y@C_{82}$, $La_2@C_{80}$, $Sc_3@C_{84}$, etc.). No obstante, es posible obtener cantidades macroscópicas de C_{60} dopado con átomos endoedrales por otros métodos, como la implantación de iones [14], métodos que usan altas presiones [15], o métodos basados en la fundición de metales mezclados con carbono [16]. Los fullerenos endoedrales más estudiados experimentalmente, por lo general contienen elementos que pertenecen a los grupos 1–4, 15 y 18 de la tabla periódica [17], sin embargo, también existen algunos estudios sobre la síntesis y caracterización de fullerenos endoedrales con elementos de otros grupos y periodos de la tabla periódica, figura II [18].

Sólo existen algunas publicaciones sobre la síntesis (o intento de síntesis) y caracterización de endofullerenos con metales de transición “posteriores” del tercer período (grupos 7 a 12 de la tabla periódica, figura II): $Mn@C_{60}$ [19–21], $Fe@C_{60}$ [22–27], $Co@C_{60}$ [2,15,28–30(a)], $Ni@C_{60}$ [30(a),31], $Cu@C_{60}$ [17,32–36] y $Zn@C_{60}$ [35–37]. Y aunque existen algunas empresas que recientemente han comenzado a producir y comercializar algunos de estos endofullerenos ($Fe@C_{60}$ [16], $Cu@C_{60}$ y $Zn@C_{60}$ [34–36,38]) a costos extraordinariamente bajos comparados con el costo de producción actual del C_{60} puro, es necesario realizar más estudios tanto teóricos como experimentales con el fin de entender mejor sus propiedades y así poder elucidar sus potenciales aplicaciones.

El presente trabajo de tesis se enfoca en el estudio teórico de los metalofullerenos endoedrales: $Mn@C_{60}$, $Fe@C_{60}$, $Co@C_{60}$, $Ni@C_{60}$, $Cu@C_{60}$ y $Zn@C_{60}$. Dicho estudio consistió en el cálculo computacional de su estructura molecular, propiedades electrónicas y reactividad; utilizando métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT) [39]. Específicamente se utilizó la funcional corregida por gradientes BPW91 [40,41] con una base de funciones atómicas numéricas (DNP) [42]. Se eligió a la funcional BPW91 por el buen desempeño que ha mostrado (comparado con datos experimentales) en el cálculo de una gran variedad de propiedades moleculares [39,43–45], y también porque el tamaño de los sistemas estudiados ($M@C_{60}$) hace imposible usar aproximaciones de mayor nivel de teoría, como el método perturbativo de Møller–Plesset (MP2) o el método de interacción de configuraciones (CI) [46].

Periodic Table of Endohedral Fullerenes

Reported Species

I	II	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	VIIIb	Ib	IIb	III	IV	V	VI	VII	0	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be										B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub		Uuq		Uuh		
Lanthanides*		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinides**		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

[Rep. Prog. Phys. 63, 843 \(2000\)](#)

[Phys. Rev. B 64, 125402 \(2001\)](#)

[J. Phys. Chem. B 105, 5839 \(2001\)](#)

[Adv. Mater. Proc. Mater. Sci. Forum 282, 115 \(1998\)](#)

[Chem. Phys. Lett. 317, 490 \(2000\)](#)

[J. Chem. Phys. 117, 3484 \(2002\)](#)

[J. Chem. Phys. 112, 2834 \(2000\)](#)

[Chem. Commun. \(2004\) 1206](#)

[Phys. Rev. B 72, 153411 \(2005\)](#)

[Chem. Mater. 9, 1773 \(1997\)](#)

M. S. Dresselhaus, et al. "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", Academic Press, San Diego (1996)

[J. Am. Chem. Soc. 123, 181 \(2001\)](#)

[Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 243, 277 \(2006\)](#)

[J. Radioanal. Nucl. Chem. 255\(1\), 155 \(2003\)](#)

[J. Phys. Chem. A 104, 3940 \(2000\)](#)

[J. Am. Chem. Soc. 129, 5131 \(2007\)](#)

[Carbon 40, 939 \(2002\)](#)

[Nature 382, 407 \(1996\)](#)

[J. Am. Chem. Soc. 114, 2272 \(1992\)](#)

[Chem. Phys. Lett. 243, 45 \(1995\)](#)

[Phys. Rev. Lett. 77, 1075 \(1996\)](#)

[J. Am. Chem. Soc. 124, 6216 \(2002\)](#)

[Science 259, 1428 \(1993\)](#)

Figura II. Elementos de los que se tienen informes experimentales de *encapsulamiento* dentro de fulerenos (síntesis o intento de síntesis, detección y/o aislamiento de fulerenos endoedrales) [18]. Los elementos usados en el presente trabajo de tesis para dopar (teóricamente) endoedralmente al C₆₀ fueron: Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn (resaltados por el cuadro amarillo), los cuales también son conocidos como metales de transición 3d "posteriores" (primera fila del bloque de los metales de transición, grupos 7 a 12 de la tabla periódica).

Existen citados en la literatura algunos estudios teóricos sobre estos compuestos: Mn@C₆₀ [47–50], Fe@C₆₀ [49–53], Ni@C₆₀ [30,54], Cu@C₆₀ [55–57] y Zn@C₆₀ [58]; sin embargo, en la mayoría de estos estudios no se encuentra la estructura de mínima energía del complejo endoedraal, lo que puede llevar a errores al determinar sus propiedades electrónicas, las cuales podrían cambiar drásticamente al cambiar la posición del átomo endoedraal [59].

Por la razón anterior, en este estudio, primero se realizaron cálculos para determinar la estructura de mínima energía de cada fullereno endoedraal (optimización de la geometría molecular). Para confirmar que las estructuras encontradas eran las correctas, también se hicieron cálculos de sus frecuencias vibracionales y de dinámica molecular a temperatura ambiente.

Las propiedades electrónicas calculadas fueron: forma y niveles de energía de los orbitales moleculares, mapas de contorno de la densidad electrónica, análisis de población electrónica, energías de amarre molecular y de “encapsulación”, *gaps* HOMO–LUMO, potenciales de ionización y afinidades electrónicas tanto verticales como adiabáticos, momentos dipolares eléctricos y magnéticos, potencial electrostático molecular y funciones de Fukui; estas últimas son útiles para determinar la reactividad química ante especies nucleofílicas, electrofílicas y radicales libres.

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron comparados y, en su caso, validados con los datos experimentales y cálculos publicados en las referencias antes citadas sobre estudios previos acerca de estos metalofulerenos endoedrales.

Objetivo General:

Calcular por medio de métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT) la estructura electrónica y molecular de los metalofulerenos endoedrales: Mn@C_{60} , Fe@C_{60} , Co@C_{60} , Ni@C_{60} , Cu@C_{60} y Zn@C_{60} , así como del C_{60} puro; con el fin de determinar sus principales parámetros electrónicos y de reactividad química y así poder elucidar sus potenciales aplicaciones.

Objetivos Particulares:

- i) Encontrar las estructuras moleculares de mínima energía de los metalofulerenos endoedrales: Mn@C_{60} , Fe@C_{60} , Co@C_{60} , Ni@C_{60} , Cu@C_{60} y Zn@C_{60} ; optimizando sus geometrías con métodos basados en Teoría de Funcionales de la Densidad, y confirmar que dichas estructuras son verdaderos mínimos en la superficie de energía potencial molecular (PES) mediante el análisis de las frecuencias asociadas a sus modos normales de vibración, así como del uso de simulaciones de dinámica molecular a temperatura ambiente.

- ii) Calcular las propiedades electrónicas y de reactividad química de las estructuras moleculares de mínima energía encontradas para los metalofulerenos endoedrales antes mencionados, como son: forma y niveles de energía de sus orbitales moleculares, potenciales de ionización (I_P), afinidades electrónicas (E_A), *gaps* HOMO–LUMO (E_G), energías de amarre molecular (E_B), energías de “encapsulación” (E_{Enc}), momentos dipolares eléctricos (μ_E) y magnéticos (μ_M), potencial electrostático molecular (MEP), análisis de población electrónica y funciones de Fukui (índices de reactividad química); y comparar los resultados obtenidos con los datos tanto teóricos como experimentales que existan publicados en la literatura científica especializada sobre los metalofulerenos endoedrales.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 El C₆₀ y otros Fullerenos

1.1.1 Síntesis y Estructura

En 1985, un grupo de investigadores encabezado por Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley [1] reportaron la observación de una nueva forma alotrópica del carbono que constaba de cúmulos de sesenta átomos de carbono (C₆₀) con la forma de un balón de fútbol, al cual bautizaron con el nombre de “*Buckminsterfullerene*” o fulereno en honor al arquitecto Richard Buckminster Fuller, diseñador del domo geodésico, figura 1.1.

Por tal descubrimiento, Kroto, Curl y Smalley ganaron el premio Nobel de Química en 1996 y algunos autores consideran que el descubrimiento de los fullerenos ha dado un impulso significativo al campo de la *Nanotecnología*,ⁱ proporcionando una abundancia de moléculas estables, muy simétricas, poco-reactivas, y relativamente grandes que pueden, en principio, ser manipuladas de una a la vez [2].



Figura 1.1. Domo geodésico diseñado por el arquitecto Richard Buckminster Fuller para la Feria Mundial de 1967 en Montreal, Canadá. En su honor se le dio al C₆₀ el nombre de “*Buckminsterfullerene*”, o simplemente “*Fullerene*”.

ⁱ La palabra *Nanotecnología* fue definida inicialmente por Norio Taniguchi en 1974 [60] y popularizada años después por Eric Drexler [61]; aunque la idea central de la Nanotecnología que es ‘*manipular y controlar objetos de pequeña escala*’, como átomos y moléculas individuales, para producir dispositivos y máquinas de tamaños microscópicos, fue propuesta originalmente por Richard Feynman en 1959 [62].

En 1990 Krätschmer y Hauffman [63] publicaron un método para producir C_{60} a escala macroscópica, lo que permitió que se pudieran realizar una gran cantidad de estudios sobre la estructura y propiedades de éste y otros fulerenos. Dicho método consiste en vaporizar un electrodo de grafito por medio de una descarga de arco en una atmósfera de helio a baja presión; después se extrae el C_{60} (con ayuda de solventes orgánicos como el benceno o el tolueno) del “hollín” (*soot*) formado por la vaporización del grafito.

El C_{60} tiene la forma de un icosaedro truncado el cuál está formado por 12 caras pentagonales y 20 caras hexagonales, por lo pertenece al grupo de simetría I_h y es probablemente la molécula más esférica que se conoce hasta ahora. Cada cara pentagonal se encuentra rodeada únicamente por caras hexagonales, ya que de esta forma la estructura es más estable según la “regla del pentágono aislado” o IPR (*Isolated Pentagon Rule*) [2,64,65], figura 1.2(a).

Por definición, un fulereno es una molécula con forma de “jaula” cerrada, compuesta únicamente por caras hexagonales y pentagonales, esto requiere que todos los fulerenos tengan 12 caras pentagonales y un número arbitrario de caras hexagonales [2]. Por cuestiones geométricas, para que la estructura de un fulereno sea estable, debe seguir la regla del pentágono aislado; sin embargo, algunos estudios teóricos y experimentales han mostrado que ciertos fulerenos con estructuras que violan la regla del pentágono aislado, se vuelven estables al estar dopados endoedralmente [66–69], figura 1.2(b).

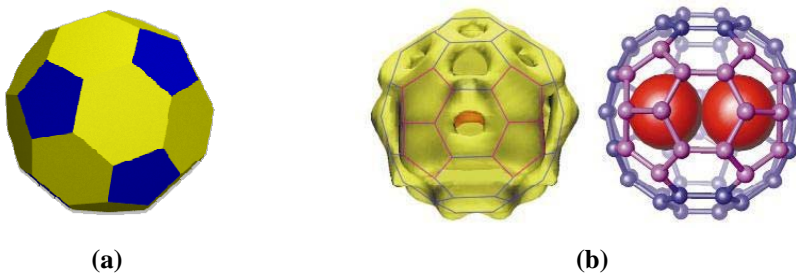


Figura 1.2. (a) Estructura I_h del C_{60} según la “regla del pentágono aislado”. (b) Estructura C_{2v} obtenida por difracción de rayos-X del endofulereno $Sc_2@C_{66}$, la cual viola la “regla del pentágono aislado” [67,68].

Los sesenta átomos de carbono del C_{60} ocupan los vértices de un icosaedro truncado, por lo que son todos equivalentes. Esto es consistente con la observación de una única línea en el espectro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C [70]. El diámetro de $7.10 \pm 0.07 \text{ \AA}$ del C_{60} fue determinado a partir de mediciones de RMN [71]. Las longitudes de enlace entre carbonos son: para los enlaces compartidos por dos caras hexagonales (enlace-6,6) de 1.40 \AA

medida por RMN [70,71] y de 1.391 Å medida por difracción de neutrones [72]; mientras que para los enlaces que forman las caras pentagonales (enlace-5,6) son de 1.46 Å medida por RMN y de 1.455 Å medida por difracción de neutrones.

En estudios recientes, se ha logrado observar la estructura del C_{60} mediante microscopía de barrido por tunelaje (STM: *Scanning Tunneling Microscopy*) [73]. Las imágenes obtenidas mediante esta técnica, muestran claramente que el C_{60} tiene la forma de un icosaedro truncado y sigue la regla del pentágono aislado, Figura 1.3.

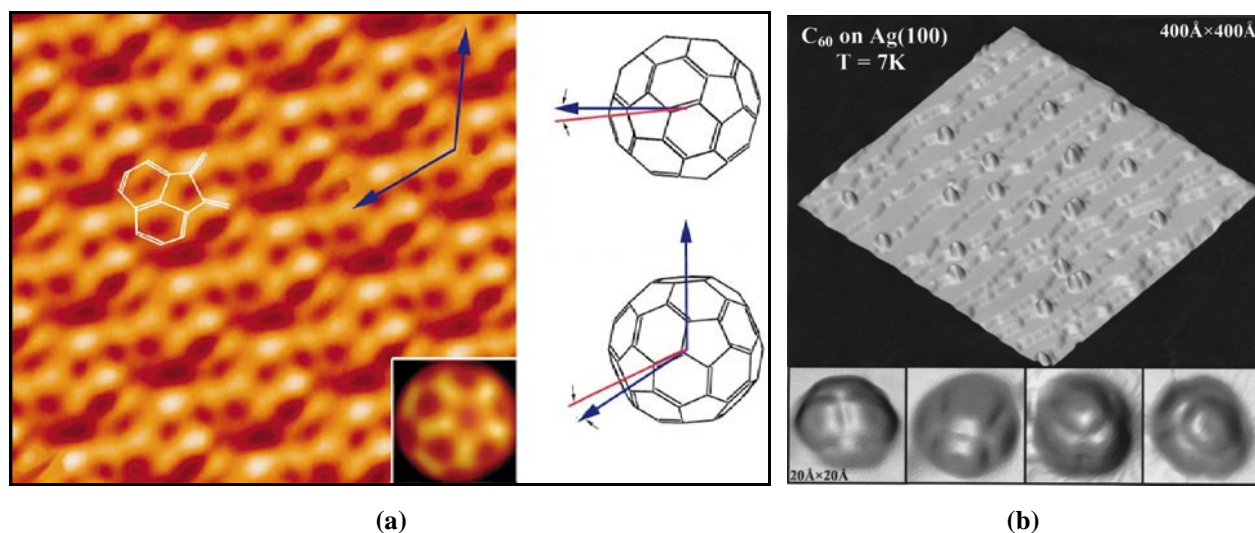


Figura 1.3. Estructura icosaédral del C_{60} observada por STM en (a) una película “monocapa” de fulerenos [73(a)], y (b) en moléculas individuales depositadas sobre un sustrato de plata [73(b,c)]. Se observan claramente las caras pentagonales y hexagonales distribuidas de acuerdo a la “regla del pentágono aislado”.

En la síntesis del C_{60} se ha observado la formación de otros fulerenos, de los cuales, el más abundante es el C_{70} . Al igual que ocurre con el C_{60} , la estructura más estable del C_{70} sigue la regla del pentágono aislado. El C_{60} y el C_{70} son los fulerenos más pequeños que se pueden formar siguiendo la regla del pentágono aislado y poseen sólo un isómero que cumple con dicha regla.

Por cuestiones geométricas, no se pueden construir estructuras de fulerenos más pequeños que el C_{60} que cumplan con la regla del pentágono aislado, lo que parecería indicar que el C_{60} es el fullereno estable más pequeño que puede existir; sin embargo, experimentalmente si se han obtenido fulerenos más pequeños que el C_{60} , como por ejemplo el C_{36} [74]. Por otro lado, los fulerenos mayores que el C_{70} poseen más de un isómero cuya estructura cumple con la regla del pentágono aislado y se ha encontrado que el isómero más estable para el fullereno puro no necesariamente es el mismo que para el fullereno endoedral [75,76].

Las cantidades de fulerenos producidos, por la técnica de descarga de arco, de tamaños menores que el C_{60} o mayores que el C_{70} son muy pequeñas, por lo que se debe recurrir a otros métodos si se desea producir estos fulerenos en cantidades macroscópicas. Se ha encontrado teórica y experimentalmente que tanto las estructuras de fulerenos más pequeños que el C_{60} como las de fulerenos más grandes que el C_{70} , se vuelven más estables cuando están dopados endoedralmente que cuando están vacíos (prístinos) [69(a),77]; incluso algunos fulerenos como el C_{28} no se han logrado sintetizar vacíos, sólo endoedrales [78,79].

1.1.2 Propiedades Electrónicas y Reactividad

Las propiedades electrónicas del C_{60} han sido extensamente estudiadas tanto teórica como experimentalmente y tanto en estado sólido como en molécula [2,3]. Experimentalmente se han determinado afinidades electrónicas, potenciales de ionización y *gaps* HOMO–LUMO, tanto por métodos electroquímicos como por experimentos de fotoemisión. En la tabla 1.1 se presentan algunas de las propiedades electrónicas determinadas para el C_{60} .

Propiedad	Valor [eV]	Referencias
Afinidad electrónica (E_A)	2.65 ± 0.05	[2,80]
Primer potencial de ionización (1I_p)	7.58 ± 0.02	[2,81]
Energía de Amarre (E_B) por átomo (de carbono)	6.94 – 6.98	[54,82]
Absorción óptica (<i>gap</i> HOMO–LUMO)	1.70 ± 0.05	[2,54,83]
Absorción óptica (<i>gap</i> HOMO–LUMO) en solución ^a	de 1.55 a 2.3	[2,3]

Tabla 1.1. Propiedades electrónicas determinadas experimentalmente para el C_{60} .

^a Valor dependiente del solvente usado.

Cálculos teóricos de los orbitales moleculares del C_{60} tomando en cuenta su simetría icosaédrica [84–86], figura 1.4, muestran que su orbital molecular más alto ocupado (HOMO) es quíntuplemente degenerado (h_u), mientras que su orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) es triplemente degenerado (t_{1u}). También se muestra que su estructura electrónica es de capa cerrada (todos los electrones están apareados), lo que concuerda con el hecho de que el C_{60} en estado sólido sea semiconductor con un *gap* de 1.70 eV, tabla 1.1.

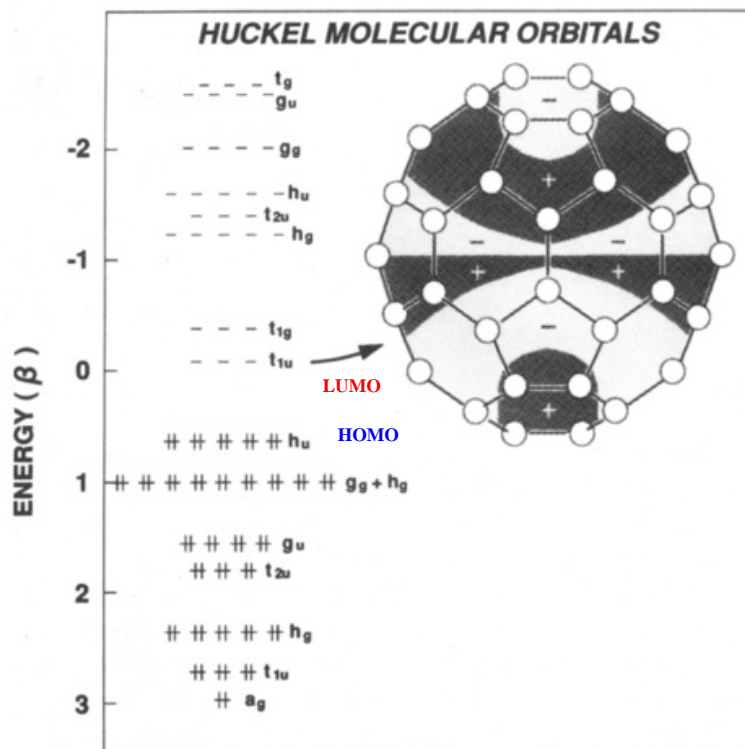


Figura 1.4. Orbitales Moleculares π del C_{60} [2,85,86].

El hecho de que el LUMO del C_{60} sea triplemente degenerado es consistente con el hecho de que el C_{60} en estado sólido dopado exoedralmente con metales alcalinos (Li, Na, K, Rb, etc.), se comporte como un metal cuando la proporción del dopante es M_3C_{60} , y como un semiconductor cuando la proporción del dopante es M_6C_{60} . Lo anterior se debe a que cada átomo metálico dona un electrón al LUMO del C_{60} , por lo que el M_3C_{60} tendrá tres electrones desapareados, figura 1.5, mientras que el M_6C_{60} tendrá seis electrones apareados distribuidos en los tres orbitales que constituyen el LUMO del C_{60} [2,3,87]. Hay un gran interés por el estudio de los compuestos de tipo M_3C_{60} con metales alcalinos debido a son superconductores [2,3,85].

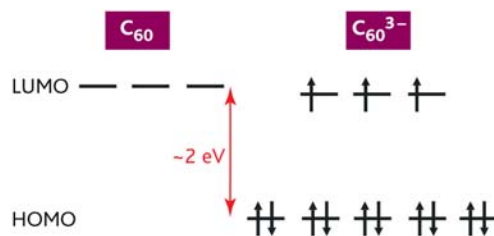


Figura 1.5. Ocupación del LUMO en el M_3C_{60} ($M = \text{Li, Na, K, Rb, etc.}$) [87(a)].

Por otro lado, la triple degeneración del orbital LUMO del C_{60} también es consistente con la medición experimental de sus potenciales de reducción por métodos electroquímicos [2,3,88], ya que se observan seis reducciones “monoelectrónicas” sucesivas, completamente reversibles y con separaciones casi constantes entre cada reducción, figura 1.6. La fácil reducción electroquímica del C_{60} nos da una idea de su gran afinidad electrónica así como de su alta electronegatividad. No hay reportes de oxidación electroquímica reversible del C_{60} ya que al intentar realizar mediciones, se oxidaba el electrolito antes que el C_{60} . Sólo se han publicado oxidaciones irreversibles. Esto indica que es relativamente difícil ionizar al C_{60} , lo que lo hace, en cierto grado, una molécula químicamente estable ante agentes electrófilos [2,3].

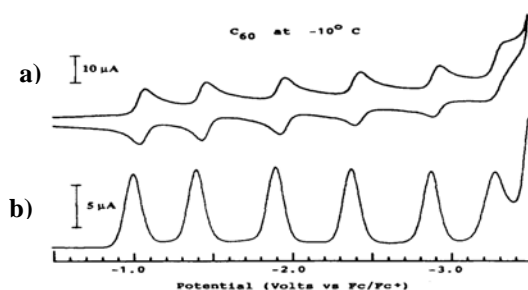


Figura 1.6. Potenciales de reducción del C_{60} medidos por: (a) voltametría cíclica, y (b) voltametría de pulso diferencial [88]. Se observan seis reducciones “monoelectrónicas” sucesivas, completamente reversibles y con separaciones casi constantes entre sí [2,3].

La geometría del C_{60} muestra que cada átomo de carbono se encuentra enlazado a otros tres átomos, de la misma forma que en el grafito, lo que nos hace suponer que los átomos de carbono que componen al C_{60} , presentan una hibridación orbital de tipo sp^2 , formando enlaces π resonantes y, por lo tanto, se esperaría que el C_{60} (y en general los fullerenos) se comportara químicamente como los compuestos aromáticos, sin embargo, debido a la estabilidad que da la resonancia de los electrones π a los enlaces C–C en los compuestos aromáticos, las reacciones típicas de éstos son de sustitución electrófila (sobre los enlaces C–H) [89]. Es evidente que éste tipo de reacciones no puede llevarse a cabo en los fullerenos ya que éstos no poseen hidrógenos.

Por lo anterior podría pensarse que la resonancia de los enlaces π en el C_{60} le diera una gran estabilidad haciéndolo químicamente inerte, lo cual es en parte cierto, sin embargo, debido a la curvatura de la superficie del C_{60} , los orbitales de los átomos de carbono que lo forman presentan una mezcla entre la hibridación sp^2 y la sp^3 [85,90]. Mediante el análisis de ^{13}C NMR de un compuesto derivado del C_{60} [91], se encontró que los orbitales π del C_{60} poseen un 3% de

carácter s , a diferencia de los orbitales π del grafito, los cuales se forman a partir de orbitales p puros (es decir, 0% de carácter s). Por otro lado, Haddon *et al.* [92] encuentran mediante análisis POAV1 (*Pi-Orbital Axis Vector*) que los orbitales π del C_{60} presentan una hibridación $s^{0.093}p$, mientras que sus orbitales σ presentan una hibridación $sp^{2.278}$. La curvatura de la superficie del C_{60} también ocasiona que el ángulo entre los enlaces σ y π ya no sea de 90° , como en el grafito. Cuando en un compuesto con enlaces σ y π , éstos no son perpendiculares, al ángulo que forman se le llama ángulo de piramidalización ($\theta_{\sigma\pi}$), figura 1.7, y su magnitud puede usarse como una medida del grado en que se mezclan las hibridaciones sp^2 y sp^3 [92].

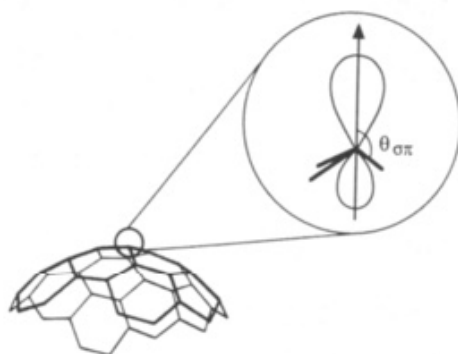


Figura 1.7. Ángulo de piramidalización ($\theta_{\sigma\pi}$) de los orbitales π del C_{60} [85].

La combinación de estos efectos, producidos por la curvatura de la superficie del C_{60} , da lugar a que este se comporte químicamente más parecido a los alquenos que a los compuestos aromáticos [93]. Esto ha sido verificado experimentalmente, ya que se ha observado que las reacciones químicas que normalmente se llevan a cabo sobre el C_{60} (y los fulerenos en general) son reacciones de adición, las cuales son típicas de alquenos [90]. Para que se pueda llevar a cabo una reacción de adición sobre un fullereno es necesaria la ruptura de enlaces π , lo que indica que éstos en realidad no están tan estabilizados por resonancia y por lo tanto están más localizados. El hecho de que los enlaces π del C_{60} sean más localizados que resonantes es congruente con las distancias de enlace C–C determinadas experimentalmente [70–72]: 1.38 \AA para el enlace-6,6 y 1.45 \AA para el enlace-5,6. Como la longitud del enlace-6,6 es más corta que la del enlace-5,6; es de esperar que el enlace-6,6 tenga más carácter de enlace doble, mientras que el enlace-5,6 tendrá mayor carácter de enlace sencillo, figura 1.8. Una consecuencia directa del hecho anterior es que las reacciones de adición se llevarán a cabo con mayor probabilidad sobre los enlaces

compartidos por dos caras hexagonales, lo cual se ha comprobado experimentalmente, sin embargo, también es posible, bajo ciertas condiciones, realizar reacciones de adición sobre los enlaces compartidos por caras pentagonales y hexagonales [93]. Como se dijo anteriormente, el C_{60} es una molécula, en cierto grado, químicamente estable; esto se observa en los relativamente bajos rendimientos de reacción reportados en la literatura [2,3].

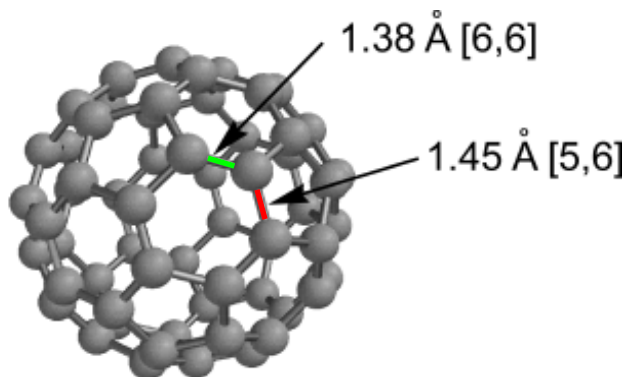


Figura 1.8. Longitudes de los dos tipos de enlace C–C presentes en el C_{60} : [6,6] = enlace compartido por dos caras hexagonales (verde), [5,6] = enlace compartido por una cara pentagonal y una hexagonal (rojo).

La piramidalización de los orbitales de los átomos de carbono en el C_{60} , figura 1.9, da lugar a que la superficie exterior del C_{60} sea considerablemente más reactiva que la superficie interior, esta última incluso se comporta químicamente inerte ante átomos de elementos no-metálicos, en cambio, presenta cierta afinidad química hacia átomos de elementos metálicos, ya que estos últimos tienden a donar electrones al fullereno, mientras que los no-metales tienden a permanecer con carga neutra dentro del fullereno sin donarle densidad electrónica [2,3,9].

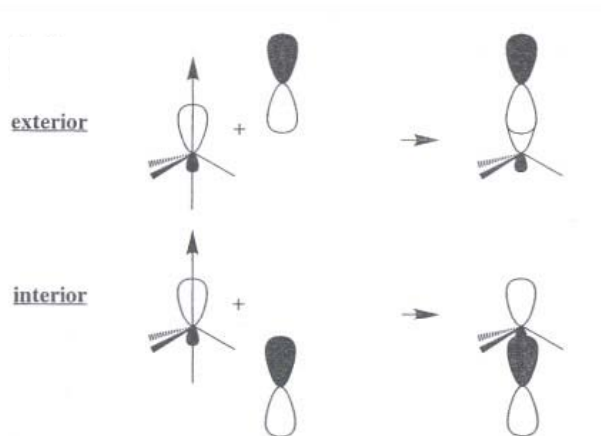


Figura 1.9. Comparación entre la reactividad de las superficies interior y exterior de un fullereno, debida a la piramidalización de los orbitales de los átomos de carbono que lo forman [2].

1.2 Fulerenos Endoedrales

Debido a la forma hueca del C_{60} , sus descubridores propusieron que éste y otros fulerenos podían albergar en su interior átomos e incluso pequeñas moléculas, y fueron ellos mismos quienes reportaron por primera vez la encapsulación de átomos (de lantano) dentro del C_{60} [4], el mismo año en que descubrieron el C_{60} . Con la misma técnica que utilizaron para producir y caracterizar al C_{60} , vaporizaron (con un láser) grafito impregnado con sales de lantano ($LaCl_2$) y observaron la formación de $La@C_{60}^+$ y otros cúmulos del tipo $La@C_n^+$,ⁱⁱ por espectrometría de masas, figura 1.10. Aunque en un principio hubo cierta controversia sobre si el átomo de lantano realmente estaba atrapado dentro del C_{60} [94], un grupo de investigadores encabezados por Richard Smalley (co-descubridor del C_{60}) demostró que efectivamente lo estaba [95].

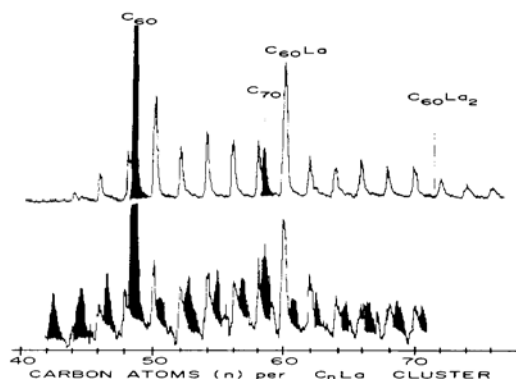


Figura 1.10. Espectro de masas del haz de cúmulos de La–C formados por vaporización láser, el cúmulo $C_{60}La$ muestra gran abundancia [4].

Para sintetizar fulerenos endoedrales normalmente se utilizan las mismas técnicas que para los fulerenos puros: vaporización de grafito por ablación láser o descarga de arco, sólo que en este caso se dopa o impregna al grafito con óxidos o sales del elemento que se desea encapsular dentro del fullereno, aunque también se puede introducir el elemento (o un derivado de éste) en forma gaseosa dentro de la cámara de reacción [2,3].

ⁱⁱ El símbolo @ (arroba) es popularmente usado para indicar que hay uno o más átomos (o moléculas) encapsulados dentro del fullereno, sin embargo, la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomienda una nomenclatura diferente para nombrar a los fulerenos endoedrales, por ejemplo, al C_{60} con un átomo de La endoedral se le debe nombrar [60]fullerene-*incar*-lanthanum, y su fórmula debe escribirse $iLaC_{60}$ en vez de $La@C_{60}$ [3,96]. Sin embargo, en el presente trabajo de tesis se optó por utilizar la convención popular.

Se han desarrollado técnicas alternativas para sintetizar fulerenos endoedrales, como la implantación de iones [14], en la cual se bombardean fulerenos puros con iones acelerados por medio de campos electromagnéticos a una velocidad tal que puedan atravesar la pared del fullereno y quedar atrapados en su interior; si la velocidad es muy baja, los iones rebotarán sin penetrar el fullereno, y si es muy alta, lo destruirán. Otras técnicas buscan sintetizar a los endofulerenos por medio de altas presiones [15], o por métodos basados en la fundición de metales mezclados con carbono [16].

En un principio, las principales técnicas de caracterización usadas para estudiar la estructura y propiedades de los fulerenos endoedrales eran la espectrometría de masas y la resonancia paramagnética electrónica (EPR: *Electron Paramagnetic Resonance*), sin embargo, gracias a la obtención de cantidades macroscópicas de endofulerenos, hoy en día es posible utilizar una gran variedad de técnicas, como la microscopía electrónica, la difracción de rayos-X de sincrotrón y diversos tipos de espectroscopias [2,3].

Las principales técnicas de extracción de fulerenos endoedrales del hollín (*soot*) formado durante la síntesis por vaporización láser o por descarga de arco, son la extracción por solvente y la sublimación en vacío, sin embargo, con estas técnicas se extraen tanto fulerenos prístinos como endoedrales debido a que tienen solubilidades y puntos de sublimación muy parecidos. Por esta razón se utiliza la cromatografía líquida de alto-desempeño (HPLC: *High-Performance Liquid Chromatography*) para separar y purificar a los fulerenos endoedrales de los prístinos. Con esta técnica también se pueden separar a los fulerenos por tamaños [2,3].

Como una tendencia general, se ha observado que al dopar endoedralmente a los fulerenos con átomos no-metálicos, estos tienden a permanecer en el centro del fullereno, figura 1.11(a), y no transfieren electrones a éste, es decir, presentan un estado de oxidación cero ($X^0@C_n^0$) por lo que conservan la configuración electrónica del átomo libre [2,3,7,9].

Por otro lado, al dopar endoedralmente a los fulerenos con átomos metálicos, estos tienden a acercarse a las caras del fullereno, figura 1.11(b,c), y le transfieren carga electrónica —aunque no en todos los casos—, por esta razón, los átomos metálicos dentro de un fullereno frecuentemente se encuentran en forma de cationes mientras que el fullereno se encuentra en forma de anión ($M^+@C_n^-$) [2,3,7,9].

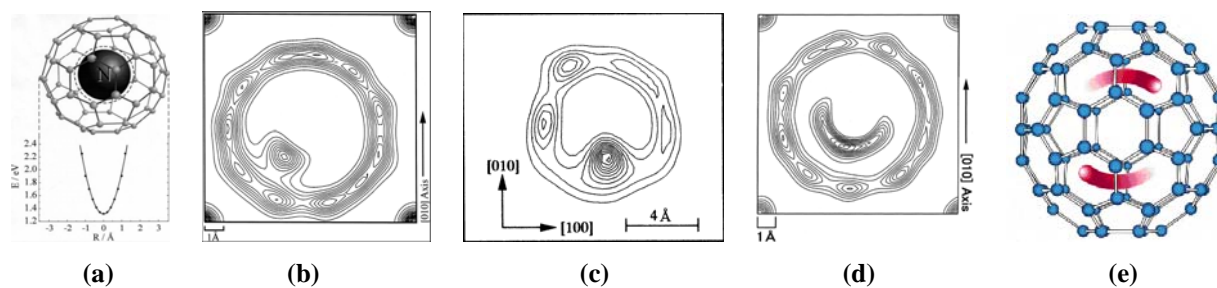


Figura 1.11. Posición y estado de oxidación del átomo endoedral: (a) los no-metales comúnmente tienden a permanecer en el centro del fullereno y tener un estado de oxidación neutro, ej. $N^0@C_{60}^0$ [97]; mientras que los metales normalmente prefieren estar cerca de las caras del fullereno y presentan un estado de oxidación positivo ya que le donan electrones al fullereno, ej. (b) $Sc^{2+}@C_{82}^{2-}$ y (c) $Y^{3+}@C_{82}^{3-}$ [98]. (d) Distribución de la densidad electrónica del $La@C_{82}$ obtenida por difracción de rayos-X con análisis MEM (*Maximum Entropy Method*) [99]. Se observa que la densidad del La está más deslocalizada dentro del C_{82} que la del Sc (b) o el Y (c), lo que indica que el La se mueve más libremente dentro del C_{82} . (e) Movimiento circular de los átomos de La en $La_2@C_{80}$ [100].

A pesar de la tendencia general antes mencionada, se ha encontrado que algunos elementos metálicos como el potasio [46,101] y el polonio [102] prefieren ocupar la posición central dentro del fullereno, mientras que algunos otros elementos metálicos como el lantano, el escandio y el cerio, a pesar de que prefieren ocupar una posición cercana a las caras del fullereno, se encuentran moviéndose “libremente” alrededor de las paredes internas del fullereno [99,100,103,104], figura 1.11(d,e). Por otro lado, también se ha encontrado que algunos elementos no-metálicos como el oxígeno, prefieren enlazarse internamente al fullereno en lugar de ocupar la posición central [105], como es común para los no-metales.

El interés por el estudio de la estructura y propiedades de los fulerenos endoedrales se debe a que éstos pueden tener potenciales aplicaciones en diversos campos:

- i) En medicina: Como agentes de contraste para imagenología de resonancia magnética [106], como radiomarcadores y radiofármacos [107,108].
- ii) Para fabricar dispositivos fotónicos y opto-electrónicos, debido a la alta susceptibilidad óptica no-lineal que presentan [109,110].
- iii) Para fabricar “transistores de efecto campo” y otros dispositivos electrónicos [111,112].
- iv) En espintrónicaⁱⁱⁱ y en la construcción de computadoras cuánticas, debido a los largos tiempos de vida de los espines que poseen los átomos endoedrales [113–115].

ⁱⁱⁱ El término “espintrónica” es análogo al termino “electrónica”, en ella se hace uso del espín del electrón (además de su carga) para procesar, transportar y almacenar información con dispositivos análogos a los electrónicos.

1.2.1 Metalofulerenos Endoedrales

Hay un creciente interés por el estudio de los metalofulerenos endoedrales (fulerenos endoedrales con átomos metálicos) debido a que combinan las propiedades características de los fulerenos con las de los metales [9], además, la tendencia que tienen los átomos metálicos de transferir carga electrónica al fullereno que los encapsula, puede alterar sustancialmente sus propiedades electrónicas y magnéticas [7]. Por lo tanto, los metalofulerenos endoedrales tienen un amplio espectro de potenciales aplicaciones, como las mencionadas en la sección anterior.

Comúnmente se toma como una regla general el hecho de que los endoátomos metálicos transfieren sus electrones de valencia a los orbitales desocupados (LUMO) del fullereno formando una especie de “complejo” iónico. Esto es cierto en el caso de los metales alcalinos [116]; sin embargo, se ha observado por diversas técnicas como r-PES (*resonant Photo-Electron Spectroscopy*), XANES (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*), STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) y STS (*Scanning Tunneling Spectroscopy*), que en el caso de metales de transición y tierras raras la transferencia de carga es “incompleta”, es decir, los electrones “transferidos” no están completamente deslocalizados sobre el fullereno ya que se observa también cierta deslocalización sobre el endoátomo [117,118]. Esta transferencia de carga incompleta se puede explicar con base en la existencia de hibridación entre los orbitales atómicos del metal y los orbitales moleculares del fullereno, figura 1.12. Dicho tipo de hibridación se conoce con el nombre de “hibridación metal–jaula” (*metal–cage hybridization*).

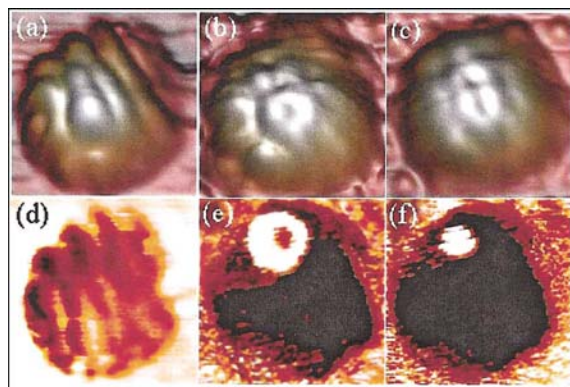


Figura 1.12. (a) - (c) Imágenes STM y (d) - (f) imágenes STS de Dy@C₈₂ mostrando un círculo brillante localizado dentro del fullereno pero fuera de su centro (e,f). Los autores dicen que dicho círculo brillante indica que el átomo de Dy se encuentra cercano a las paredes del fullereno y además, que hay hibridación de los orbitales atómicos del Dy con los orbitales moleculares del C₈₂ [118].

La hibridación metal–jaula observada experimentalmente, también se ha encontrado mediante cálculos teóricos en varios metalofulerenos endoedrales [59,119–121], como se observa en la figura 1.13, donde los autores encuentran que los orbitales moleculares de los complejos endoedrales que estudiaron, se derivan de la mezcla (hibridación) entre los orbitales del fullereno y orbitales del endoátomo. Al hacer la representación espacial de los orbitales del endofulereo, aunque se observan algunos orbitales que sólo están localizados sobre el fullereno o el endoátomo, también se observan otros orbitales deslocalizados tanto sobre el fullereno cómo sobre el endoátomo. Éstos últimos son los orbitales híbridos metal–jaula.

Comúnmente se ha encontrado que la hibridación se realiza entre los orbitales π del fullereno y los orbitales d del endoátomo, y a veces también con los s y p . Mientras los orbitales d siempre se hibridan fuertemente con los orbitales π del fullereno, los orbitales s y p pueden hibridarse fuertemente, ligeramente, o incluso no hibridarse con los orbitales del fullereno, dependiendo de la naturaleza del átomo endoedrales [118–121]. Por otro lado, también se ha observado que los orbitales s del endoátomo tienden a transferir su carga al fullereno y/o a otros orbitales del mismo endoátomo (transferencia de carga *intratómica*) quedando prácticamente desocupados [53]. No se ha observado que los orbitales f del endoátomo se hibriden con los orbitales del fullereno, más bien, tienden a localizarse sobre el endoátomo o, cuando hay dos endoátomos, tienden a formar enlaces entre los endoátomos [118,121].

Como veremos en el capítulo de Resultados y Análisis II, nosotros también encontramos hibridación metal–jaula y transferencia de carga intratómica para cuatro de los seis metalofulerenos endoedrales estudiados.

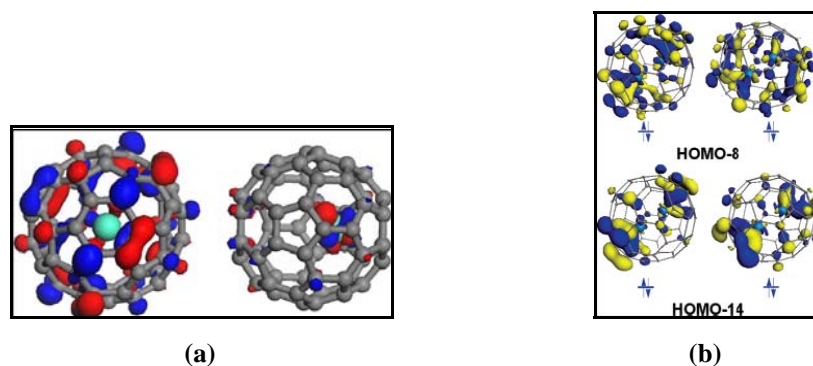


Figura 1.13. (a) Hibridación entre los orbitales del C_{60} y los orbitales de un átomo de gadolinio endoedrales ($Gd@C_{60}$) [59]. (b) Hibridación entre los orbitales del C_{60} y los orbitales de un dímero de uranio endoedrales ($U_2@C_{60}$) [121].

1.2.2 M@C₆₀

Como se mencionó anteriormente, el C₆₀ y el C₇₀ son los fulerenos prístinos más abundantes obtenidos por los métodos convencionales (vaporización de grafito por ablación láser o descarga de arco). Por esta razón, se esperaría que éste también fuera el caso para los fulerenos endoedrales, y aunque de hecho el La@C₆₀ fue el producto mayoritario detectado por espectrometría de masas (figura 1.10) en las primeras síntesis de fulerenos endoedrales [4], se observó que sólo el La@C₈₂ sobrevivía a la extracción por solventes y era el único fulereno endoedral estable en aire [122].

Muchos otros estudios han corroborado el hecho de que los fulerenos endoedrales de tamaños mayores que el C₆₀ y el C₇₀ son los principales productos de los métodos convencionales de síntesis, especialmente cuando se tratan de encapsular elementos metálicos en su interior [7] (ej. Y@C₈₂, La₂@C₈₀, Sc₃@C₈₄, etc.). Algunos autores lo atribuyen al hecho de que el C₆₀ y C₇₀ con átomos metálicos endoedrales, son algo inestables y se descomponen al contacto con solventes o con aire [3,123].

No obstante, es posible obtener cantidades macroscópicas de C₆₀ dopado con átomos endoedrales por otros métodos no convencionales, como la implantación de iones [14], en la cual se bombardean a los fulerenos puros con iones acelerados a una velocidad tal que penetren las paredes del fulereno quedando atrapados dentro de éste. Otro método propone abrir primero un “hueco” en la pared del fulereno y luego introducir el átomo endoedral mediante altas presiones y/o temperaturas [15].

Los fulerenos endoedrales más estudiados experimentalmente, comúnmente contienen elementos que pertenecen a los grupos 1–4, 15 y 18 de la tabla periódica [17], es decir, elementos alcalinos, alcalinotérreos, lantánidos, actínidos, metales de transición “anteriores”, elementos de la familia del nitrógeno y gases nobles. Los endofulerenos con metales de transición “posteriores” del tercer período (grupos 7 a 12 de la tabla periódica) han sido poco estudiados, ya que algunos intentos por sintetizar y aislar éste tipo de endofulerenos han sido infructíferos [15,23,25–27], y otros, aunque al principio parecían haber tenido éxito, después fueron puestos en duda [21,33].^{iv}

Sin embargo, no hace mucho tiempo algunas empresas han anunciado (en artículos y/o en sus sitios *web*) que cuentan con la capacidad para producir y comercializar éste nuevo tipo de endofulerenos, por ejemplo: la compañía *JenLaur, Ltd.* produce principalmente el endofulereo Fe@C₆₀, aunque asegura también puede producir otros tipos de fulerenos endoedrales con metales como aluminio, cromo, cobalto, cobre, molibdeno, níquel, platino, titanio, tungsteno y vanadio [16]. Por otro lado, la compañía *M.E.R. Corp.* desarrollo un método para producir Cu@C₆₀ y Zn@C₆₀ [34–36,38].

1.2.2.1 Mn@C₆₀

El primer reporte experimental sobre la aparente formación del Mn@C₆₀ se dio en 1995 por Basir y Anderson [19], quienes dijeron observar la formación de complejos con fórmula [MnC₆₀]⁺ mediante colisiones de cationes de manganeso con vapores de C₆₀ sublimado; dependiendo de la energía de colisión, según los autores, los complejos [MnC₆₀]⁺ podían ser de carácter exoedral o endoedral.

^{iv} La clasificación de los metales de transición en “anteriores” y “posteriores” (*early and late transition metals*) es comúnmente usada con el fin de agruparlos de acuerdo a su comportamiento y propiedades. En el caso de los metales de transición de la primera fila (3d), los elementos del escandio (Sc) al manganeso (Mn) son usualmente catalogados como “anteriores”, mientras que los elementos del hierro (Fe) al zinc (Zn) son usualmente catalogados como “posteriores”, figura 1.14. Algunos autores incluyen al manganeso dentro de los elementos “posteriores” y algunos otros no incluyen al zinc dentro de los metales de transición, sin embargo, no existe alguna *regla oficial* para clasificar a los metales de transición en “anteriores” y “posteriores”, sólo convenciones [124].

I A																				0															
1 H 1.00794																		2 He 4.0026																	
3 Li 6.941	4 Be 9.01218	Metales de transición "anteriores"										Metales de transición "posteriores"										5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.0067	8 O 16.00	9 F 18.9984	10 Ne 20.1797								
11 Na 22.989769	12 Mg 24.305	13 Al 27.98	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948											19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																		

Figura 1.14. Clasificación de los metales de transición en “anteriores” y “posteriores”.

Sin embargo, los mismos autores —Basir y Anderson— en un trabajo posterior [20] parecen poner en duda su aseveración inicial de haber obtenido complejos endoedrales de manganeso y C_{60} , debido a que observan un patrón de fragmentación distinto del típicamente observado en otros estudios de fulerenos endoedrales [2,3]: Por espectrometría de masas se observa comúnmente que tanto los fulerenos endoedrales como los metalofulerenos endoedrales se descomponen desprendiendo fragmentos C_2 llevando a series de iones endoedrales del tipo $A@C_{60-2}^+$, mientras que Basir y Anderson observan que los aductos de $[MnC_{60}]^+$ que ellos obtienen se descomponen desprendiendo fragmentos del tipo MnC_2/MnC_2^+ y Mn/Mn^+ , lo cual, si bien no es congruente con el patrón típicamente observado, tampoco descarta por completo la posibilidad de que hayan obtenido complejos endoedrales del tipo $Mn@C_{60}$.

En un trabajo reciente, Bulina *et al.* [21] publican la síntesis de fulerenos con manganeso endoedral utilizando el tradicional método de vaporización de electrodos de grafito por descarga de arco; sin embargo, no observan la formación de $Mn@C_{60}$, sólo de complejos con fórmula $Mn_2@C_n$ ($n > 70$). Hasta donde sabemos, no ha habido otros reportes sobre la síntesis de metalofulerenos endoedrales con manganeso.

En 1991, Chang *et al.* [47] reportaban por primera vez un estudio teórico sobre $Mn@C_{60}$ utilizando el método SCF-ROHF (*Self-Consistent Field, Restricted Open-Shell Hartree-Fock*). En éste estudio los autores fijan la posición del átomo endoedral en el centro del C_{60} y no buscan la estructura de mínima energía para éste complejo. En cuánto a su estructura electrónica, los autores encuentran que prácticamente no hay transferencia de carga del metal al fullereno y que la configuración electrónica neutra del átomo de Mn libre se conserva dentro del fullereno.

En 1999, Lu *et al.* [49] dan a conocer un estudio teórico sobre $Mn@C_{60}$ usando el método DV-LDF (*Discrete-Variational Local Density Functional*), sin embargo, en éste estudio también fijan la posición del átomo endoedral en el centro del C_{60} y no buscan la estructura de mínima energía. A diferencia de Chang *et al.*, Lu *et al.* encuentran que el átomo de manganeso tiene un estado de oxidación +1 ya que transfiere un electrón de su orbital $4s$ al orbital LUMO (t_{1u}) del C_{60} , mientras transfiere el otro electrón $4s$ a la capa $3d$, figura 1.15.

En 2005, Gorelik y Plakhutin [50] hacen otro estudio teórico sobre el $Mn@C_{60}$ usando ROHF. Aunque en su estudio siguen manteniendo el átomo endoedral fijo en el centro del C_{60} sin encontrar la estructura de mínima energía, ellos lo hacen con el fin de verificar la predicción

previa de una división (ruptura de la degeneración) de los estado atómicos d^N en un campo electrostático con simetría icosaédrica [125], sin embargo, encuentran que tal división no se da a condiciones normales, sólo se da a muy altas presiones.

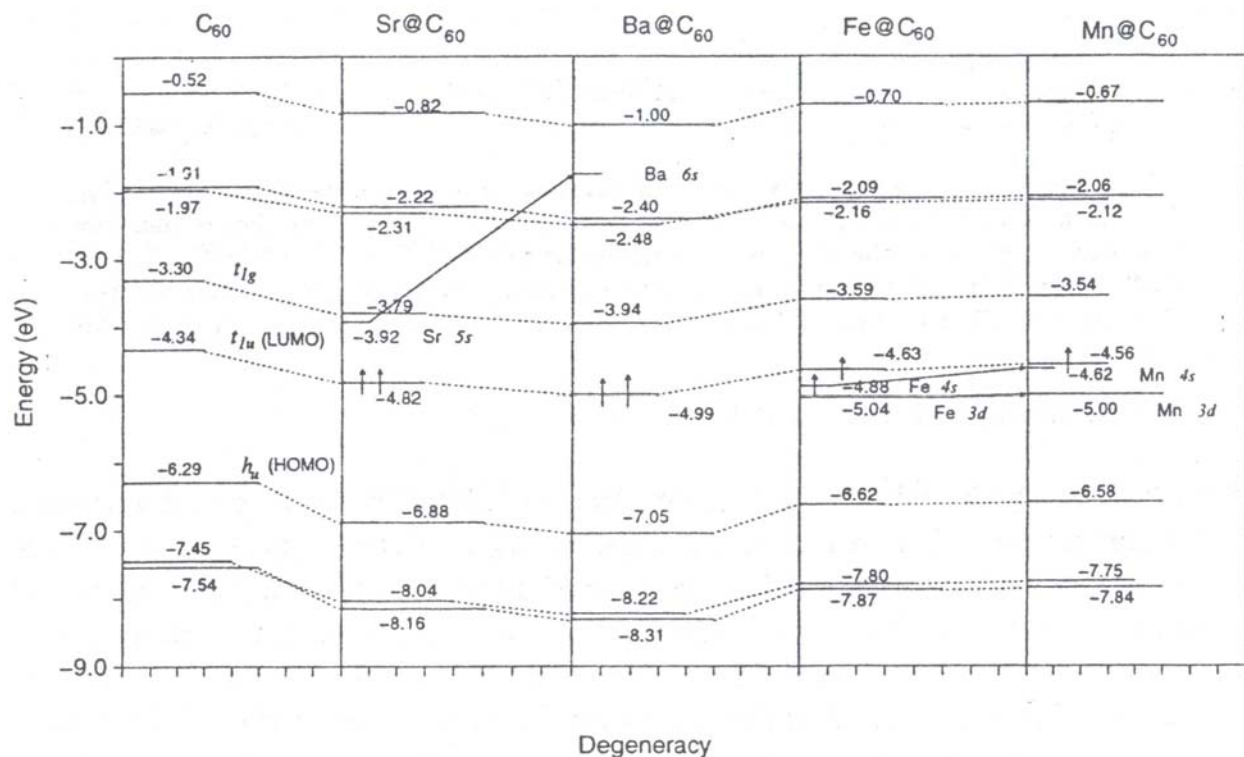


Figura 1.15. Diagrama de niveles de energía del C_{60} , $Sr@C_{60}$, $Ba@C_{60}$, $Fe@C_{60}$ y $Mn@C_{60}$ [49].

El estudio teórico más reciente fue reportado en 2007 y 2008 por Zeng y colaboradores [48], quienes utilizan teoría de funcionales de la densidad con niveles de teoría PBE/PAW (*Perdew, Burke and Ernzerhof / Projector Augmented plane Wave method*) y PBE/DNP (*Perdew, Burke and Ernzerhof / Double Numeric basis set plus Polarization functions*). En este estudio, los autores encuentran que la energía del complejo endoedral disminuye al mover gradualmente el Mn del centro del C_{60} hacia una de sus caras hexagonales hasta alcanzar un mínimo local a una distancia de 1.6 Å alejada del centro y que es 0.2 eV menor que la energía de la posición central, por lo que esta última no es la estructura de mínima energía. Por otro lado, sus cálculos muestran que la multiplicidad de espín del Mn en la posición de mínima energía es $(2S+1) = 3$, y atribuyen esta disminución en la multiplicidad de espín, respecto de la del átomo de Mn libre $((2S+1) = 6)$, a la hibridación entre los orbitales del Mn y los del Fullereno.

1.2.2.2 Fe@C₆₀

A diferencia del Mn@C₆₀, existen un mayor número de publicaciones sobre estudios teóricos y experimentales acerca del Fe@C₆₀. Los primeros en dar a conocer la síntesis y caracterización del Fe@C₆₀ fueron Pradeep *et al.* [22], quienes utilizaron la técnica de vaporización de electrodos de grafito por descarga de arco en una atmósfera de pentacarbonilo de hierro (Fe(CO)₅). El análisis por espectrometría de masas de la fragmentación del aducto FeC₆₀ que obtuvieron, figura 1.18(a), mostró la pérdida de fragmentos C₂, lo que es congruente con el patrón típicamente observado en la fragmentación de fulerenos endoedrales (ver sección 1.2.2.1). Por espectroscopia EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) determinaron dos distancias Fe–C de 2.06 Å y 2.34 Å cada una, mientras que por espectroscopia Mössbauer de ⁵⁷Fe encontraron que el hierro dentro del C₆₀ tiene un estado de oxidación cercano a cero.

En 1997, Churilov *et al.* [24] comunicaron la síntesis de un complejo de C₆₀ con Fe utilizando un método similar al de Pradeep *et al.* En el espectro infrarrojo del complejo que obtuvieron se observan, además de las cuatro líneas características del C₆₀ puro (528, 577, 1182 y 1430 cm⁻¹), dos líneas (673 y 795 cm⁻¹) que no aparecen en el espectro del C₆₀ y que corresponden a frecuencias cercanas a las de tensión del enlace Fe–C en carburos. Por espectroscopia ESR (*Electron Spin Resonance*) observan la aparición de una línea adicional a la observada para el radical aniónico del C₆₀, y se la atribuyen a una densidad de electrones desapareados que surgió por la formación del complejo de Fe con C₆₀. También encuentran por espectroscopia Mössbauer que el hierro dentro del fullereno debe de estar en un estado altamente covalente.

En un trabajo previo al de Churilov *et al.*, Byszewski *et al.* [23] especulan sobre la posibilidad de sintetizar Fe@C₆₀ mediante una reacción en estado sólido. Para llevarla a cabo, cristalizaron una solución de C₆₀ y ferroceno (FeCp₂) en tolueno y siguieron los posibles cambios en la estructura y composición del cristal formado mediante análisis térmico: DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) y TGA (*Thermogravimetric Analysis*). Después del tratamiento térmico, observan la formación de un compuesto de fórmula C₆₀Fe₂, sin embargo, dicen no tener suficiente evidencia experimental para probar que el compuesto formado corresponde al Fe@C₆₀.

En 1999, Lange *et al.* [25] intentan sintetizar, por el clásico método de descarga de arco, fulerenos endoedrales o exoedrales con hierro. Los autores dicen que a pesar de que el análisis del espectro UV-visible parece indicar la presencia de estos compuestos, no lograron aislarlos.

En 2004, Reinke *et al.* [26] estudiaron la posibilidad de dopar endoedralemente al C_{60} bombardeando una película delgada de C_{60} con un haz de iones Fe^+ acelerados. Después de irradiar (bombardear) las películas de C_{60} con iones Fe^+ , hicieron el seguimiento de la reacción con XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) y observaron de se oxidaban al ser expuestas al aire. Los autores dicen que esta oxidación indica la ausencia de cantidades medibles de $Fe@C_{60}$ y por lo tanto éste no es el producto dominante de la reacción. También dicen que debido a la posible transferencia de carga del metal al fullereno, el $Fe@C_{60}$ que se haya logrado formar podría ser inestable y reaccionar con el oxígeno, lo que explicaría las dificultades encontradas para sintetizarlo.

En 2005 y 2007, Biri *et al.* [27] detectaron la formación de moléculas con fórmula FeC_{60} obtenidas a partir de un plasma formado por una mezcla de C_{60} y ferroceno. Sin embargo, El experimento no podía dar información para determinar si el Fe estaba dentro o fuera del C_{60} .

Fuera del ámbito académico, a mediados de 2006 una empresa norteamericana llamada *JenLaur, Ltd.* difundió la noticia de que contaba con la capacidad de producir metalofulerenos endoedrales a muy bajo costo, especialmente $Fe@C_{60}$ [16(b),(c)], figura 1.16. La empresa asegura que puede producir este metalofullereno endoedrales con 99(+)% de pureza hasta por 10 centavos de dólar el gramo [16(b),(c)]. Dicho precio es considerablemente bajo si se compara con los 334.5 dólares que cuesta 1g de C_{60} con 99.9% de pureza [126].

El método de producción de dicha empresa se encuentra en una patente de 1994 [16(a)] y es un tanto similar al método para producir aceros, ya que consiste en fundir hierro (o algún otro metal) con una concentración determinada de carbono, después se aplica a la mezcla metal-carbono una serie de ciclos de calentamiento y enfriamiento a diversas temperaturas y por distintos intervalos de tiempo, lo cual no es del todo detallado seguramente por “secreto de patente”. No obstante, éste método representa un gran avance en la producción de cantidades macroscópicas de metalofulerenos endoedrales a bajo costo y vuelve a esta nueva clase de compuestos atractivos para realizar una gran variedad de estudios experimentales sobre sus propiedades y potenciales aplicaciones ya que elimina una de las principales limitantes económicas para la realización de tales estudios.

Figura 1.16. Sitio web del Instituto de Nano Ciencia y Tecnología de Cambridge, Massachussets; donde se anuncia que la empresa JenLaur, Ltd. puede producir y comercializar metallofullerenos endoedrales a muy bajo costo [16(b)].

En cuanto a cálculos teóricos acerca del Fe@C_{60} , el primer estudio del que se tiene conocimiento es de 1999 por Lu *et al.* [49] —donde también reportan resultados sobre el Mn@C_{60} —. En sus cálculos, utilizaron un método DFT y, para conservar la simetría icosaédrica, fijan la posición del átomo endoedrales en el centro del C_{60} y no buscan la estructura de mínima energía. Los autores encuentran, al igual que con el manganeso, que el átomo de hierro tiene un estado de oxidación $1+$ ya que transfiere un electrón de su orbital $4s$ al orbital LUMO (t_{1u}) del C_{60} , mientras conserva el otro electrón en el orbital $4s$ y la capa $3d$ con sus 6 electrones, figura 1.15.

En el mismo año (1999) Kowalska *et al.* [51] realizaron cálculos semiempíricos, ZINDO (*Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap*) y PM3 (*Parameterized Model 3*), de complejos FeC_{60} endoedrales y exoedrales. Para los complejos endoedrales encontraron que las únicas estructuras energéticamente estables eran: (i) la estructura con el átomo de hierro en el centro del fullereno (Fe@C_{60}^c) y (ii) la estructura con el átomo de hierro desplazado hacia una cara hexagonal (Fe@C_{60}^h). La distancia Fe–C que calculan para el Fe@C_{60}^h es de 2.5 \AA , la cual está en buen acuerdo con el valor experimental reportado por Pradeep *et al.* [22].

Tang *et al.* [53] reportaron en 2006 el estudio teórico más reciente, hasta donde sabemos, sobre Fe@C₆₀. Como primer paso de su estudio, determinaron la estructura de mínima energía, para lo cual consideraron seis distintas posiciones para el átomo endoedral: (i) en el centro del C₆₀, (ii) a lo largo del eje de simetría I_h, (iii) en el centro de una cara pentagonal, (iv) frente a un enlace-5,6, (v) frente a un enlace-6,6 y (vi) en el centro de una cara hexagonal. Encontraron que la estructura de mínima energía era la que tenía al endoátomo en el centro de una cara hexagonal, sin embargo, no lo corroboran con un cálculo de frecuencias vibracionales, como se hace formalmente [127].

Mediante el análisis de la densidad de estados encuentran que hay hibridación entre los orbitales del Fe y los del fullereno. Debido a que la afinidad electrónica vertical calculada para el Fe@C₆₀ es mayor que la calculada para el C₆₀ y a que el potencial de ionización vertical calculado para el Fe@C₆₀ es menor que el calculado para el C₆₀, los autores concluyen que el Fe@C₆₀ ganará o perderá electrones más fácilmente que el C₆₀. El análisis de Mulliken indica que hay de transferencia de carga del orbital 4*s* del Fe al C₆₀, aunque también encuentran que hay transferencia de carga del orbital 4*s* al 3*d* y al 4*p* del mismo átomo de Fe (transferencia de carga *intratómica*). Por otro lado, el análisis de Mulliken también encuentra que hay dos electrones desapareados en la capa 3*d* del Fe, siendo éste también el número total de electrones desapareados que tiene el complejo endoedral Fe@C₆₀.

1.2.2.3 Co@C₆₀

El primer reporte de la observación experimental de un complejo de fórmula CoC₆₀ se debe a Bethune *et al.* [2,28], quienes al estar estudiando el crecimiento de nanotubos de carbono catalizado con cobalto, observaron por espectrometría de masas la presencia de dicho complejo, sin embargo, no lograron aislarlo y menos determinar si el complejo era endoedral o exoedral.

Tiempo después, Edwards *et al.* [15] intentaron sintetizar al Co@C₆₀ aplicando altas presiones a un complejo organometálico de cobalto con un derivado de “jaula abierta” (*open cage*) del C₆₀, figura 1.17(a). Sin embargo, no observaron la formación del fullereno endoedral Co@C₆₀ en el intervalo de presiones que usaron.

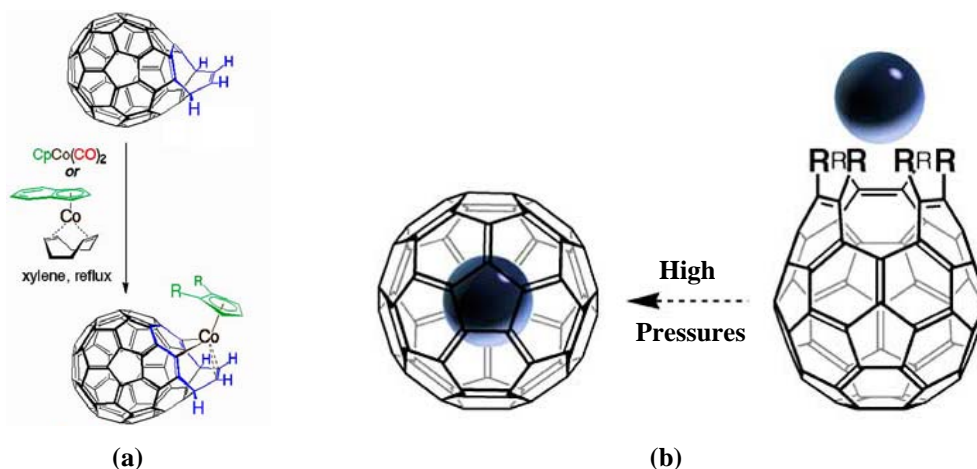


Figura 1.17. (a) Complejo organometálico de cobalto con un derivado de “jaula abierta” del C_{60} , sintetizado por Edwards *et al.* [15]. (b) Representación esquemática del método propuesto por Edwards *et al.* para sintetizar, con altas presiones, fulerenos endoedrales a partir de derivados de “jaula abierta” [15(b)].

Maruyama dio a conocer en 2002 [30(a)] un estudio teórico/experimental sobre la formación de precursores de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT’s: *Single Walled Carbon Nanotubes*). En dicho estudio muestra la observación, por espectrometría de masas, de cúmulos binarios metal-carbono creados mediante vaporización láser de grafito dopado con cobalto y níquel. Dentro de la variedad de cúmulos que observa destacaban los que tienen fórmula CoC_n^- , NiC_n^- y $NiCoC_n^-$; sin embargo, los de mayor abundancia eran CoC_{55} , NiC_{55} y $NiCoC_{50}$. Nunca menciona si los cúmulos eran endoedrales o exoedrales.

Hasta donde sabemos, no hay estudios teóricos sobre $Co@C_{60}$ o sobre algún otro fullereno endoedral con cobalto.

1.2.2.4 $Ni@C_{60}$

En el caso del $Ni@C_{60}$ no hay trabajos sobre su síntesis o intentos por sintetizarlo, lo más cercano a éste son los cúmulos de NiC_n^- que Maruyama observa en el estudio arriba mencionado [30(a)]. Sin embargo, como se dijo, no dice si estos cúmulos son endoedrales o exoedrales.

En cuanto a estudios teóricos, Yamaguchi y Maruyama [30(b)] realizaron simulaciones de dinámica molecular con potenciales clásicos construidos con base en cálculos DFT (*Density Functional Theory*), con el fin de entender el mecanismo de crecimiento de metalofulerenos con lantano, escandio y níquel como átomos endoedrales. El modelo empleado para realizar sus

simulaciones consistía de una caja cúbica de 342 Å de lado con condiciones periódicas, similar a la que aparece en la figura 1.18. Dentro de dicha caja distribuyeron 500 átomos de carbono y cinco átomos del metal (La, Sc o Ni). Las simulaciones se llevaban a cabo a una temperatura constante de 3000 Kelvin durante periodos de tiempo de entre 3000 y 4000 picosegundos (ps). Como se muestra en la figura 1.18(a), después de 4000 ps encuentran que se forma un cúmulo de fórmula NiC_{50} . En dicho cúmulo observan que el átomo de níquel prefiere enlazarse a defectos de la estructura fullerénica, es decir, a anillos de siete y ocho miembros. También encuentran que el Ni frecuentemente se mueve hacia adentro y hacia fuera de la jaula del fullereno. Por otro lado, observan que cuando dos átomos de Ni quedan encapsulados dentro del cúmulo de átomos de carbono, tienden a permanecer dentro de éste más establemente que en el caso de un solo átomo de Ni. Lo que posiblemente puede dar lugar a un nuevo metalofulereo endoedral.

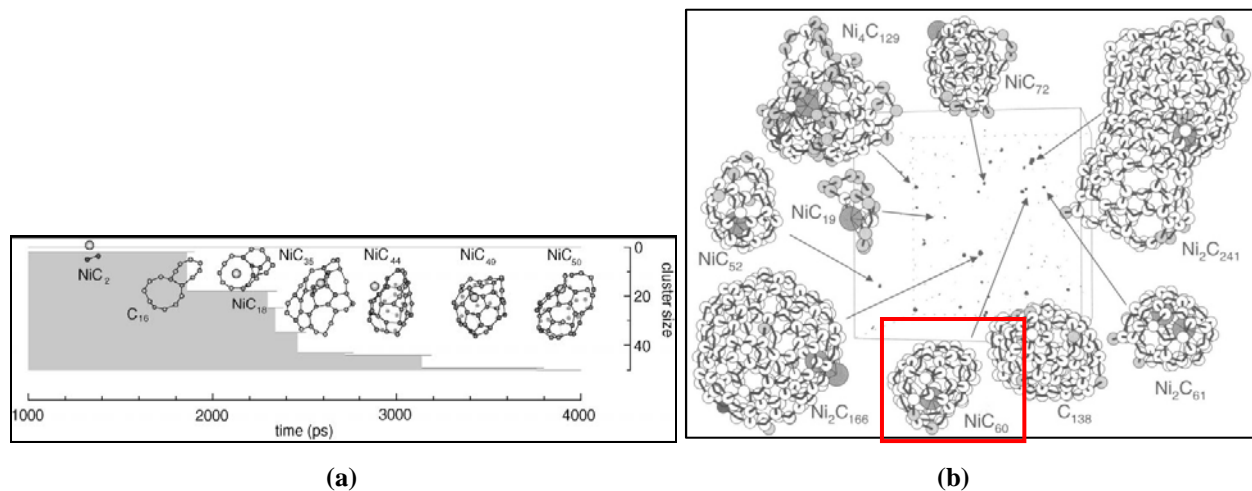


Figura 1.18. (a) Simulación de dinámica molecular del proceso de crecimiento del cúmulo NiC_{50} [30(b)]. (b) Simulación del proceso de formación de precursores de SWCNT's [30(a)]. Destaca la formación del cúmulo NiC_{60} (encerrado en el cuadro rojo).

En la figura 1.18(b), se muestran simulaciones de dinámica molecular del proceso de formación de precursores de SWCNT's. Observan que uno de los cúmulos formado de níquel y carbono tiene la fórmula NiC_{60} , aunque no es el principal producto que se forma. Alemany *et al.* [54] realizaron cálculos DFT de la estructura y propiedades de cúmulos del tipo C_{59}Ni y C_{60}Ni , dentro de éste último tipo consideran al cúmulo endoedral Ni@C_{60} y asumen que el Ni está localizado en el centro del C_{60} . Sus resultados indican que el Ni@C_{60} es una estructura energéticamente estable, y es la única de todas las que estudiaron en la que el átomo de níquel preserva su momento magnético.

1.2.2.5 Cu@C₆₀

Después del Fe@C₆₀, el Cu@C₆₀ es el endofulereo del que más estudios experimentales se han encontrado, considerando únicamente a los seis endofulerenos estudiados en el presente trabajo de tesis. A pesar de que Huang *et al.* [17] en un artículo del 2004, dicen ser los primeros en haber sintetizado, aislado y caracterizado al Cu@C₆₀, Lidija Matija dio a conocer en 1997 [55] la síntesis de éste endofulereo siguiendo el método desarrollado por la empresa *M.E.R. Corporation* [38], el cual no es otro que el tradicional método de vaporización de grafito por descarga de arco, sólo que en éste caso se utilizan electrodos hechos de una mezcla de grafito y cobre.

Posteriormente, el mismo grupo de trabajo de Matija hizo estudios de caracterización electroquímica al metalofulereo Cu@C₆₀ (y Zn@C₆₀) en 2000 [35] y 2003 [34,36]. Para realizar tales estudios, primero separaron a los fulerenos endoedrales del resto del hollín (*soot*) utilizando HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*). Principalmente realizaron mediciones de voltametría cíclica y conductividad de los fulerenos endoedrales puros y las compararon con mediciones hechas al C₆₀ puro, a los metales puros (Cu y Zn) y al hollín precursor. Observaron que el Cu@C₆₀ tiene una conductividad que es dos órdenes de magnitud mayor que la de una mezcla CuO/C₆₀, lo que indica que la alta conductividad presentada por el Cu@C₆₀ no se debe a la presencia de impurezas de cobre en la muestra, sino al propio endofulereo.

En cuanto a las mediciones de voltametría cíclica, encuentran que el C₆₀ puro es completamente inactivo bajo las condiciones experimentales aplicadas, mientras que el comportamiento electroquímico del C₆₀ mezclado con iones de cobre (CuSO₄) es idéntico al de los iones de cobre puros, es decir, la presencia del C₆₀ no afecta la forma del voltamograma del CuSO₄. Por otro lado, el comportamiento electroquímico del Cu@C₆₀ es diferente del comportamiento electroquímico de la mezcla de C₆₀ y iones de cobre, lo que como el caso de las mediciones de conductividad, indica que el comportamiento electroquímico observado para el Cu@C₆₀ no se debe a la presencia de impurezas de cobre en la muestra, sino al endofulereo. Cuando utilizan un electrodo de oro en vez de uno de platino, observan que éste favorece el depósito y la solubilización de las impurezas de cobre, por lo que proponen que la técnica de voltametría cíclica podría servir para purificar al Cu@C₆₀ de dichas impurezas.

En 2004, Hunag *et al.* [17] publican la síntesis, purificación y caracterización de un endofulereo no-convencional de fórmula Cu@C₆₀ (por endofulereo convencional, Huang *et al.* se refieren a fulerenos dopados endoedralmente con elementos de los grupos 1–4, 15 y 18 de la tabla periódica). Para sintetizar al Cu@C₆₀, sublimaron moléculas de C₆₀ y las hicieron colisionar con un plasma de iones de Cu generado por un electrodo recubierto con cobre. Éste método es similar al empleado en la producción de N@C₆₀.

Para purificar al Cu@C₆₀, los autores disolvieron el producto obtenido en CS₂ con ultrasonicación, después filtraron la porción solubilizada y la caracterizaron con espectroscopia ESR. Además utilizaron HPLC para separar al Cu@C₆₀ del resto de los productos formados, encontrando que el Cu@C₆₀ tenía un tiempo de elusión 18 minutos más largo que el del C₆₀. Por espectrometría de masas encuentran un pico correspondiente a CuC₅₈ que, según los autores, confirmaría la naturaleza endoedral del metalofulereo ya que es consistente con el patrón de fragmentación típicamente observado para los endofulerenos (ver sección 1.2.2.1).

El espectro de ESR, figura 1.19, muestra un triplete formado por líneas muy agudas que los autores atribuyen al N@C₆₀ que se formó como un subproducto. Además muestra otras cuatro líneas que los autores atribuyen al átomo de cobre endoedral. Debido a que el Cu¹⁺ (3d¹⁰) no presenta señal en ESR por tener todos sus electrones apareados, el estado de oxidación del cobre endoedral debe ser Cu⁰ o Cu²⁺ (3d⁹); en ambos estados el Cu tiene un electrón desapareado sólo que en el Cu⁰ el electrón desapareado está en el orbital 4s mientras que en el Cu²⁺ el electrón desapareado ésta en un orbital 3d. Los autores dicen que debido a que el Cu⁰ tiene un comportamiento de saturación ESR muy diferente del N@C₆₀, el Cu endoedral debe tener un estado de oxidación 2+, lo que implicaría que el Cu le transfiere dos electrones al C₆₀.

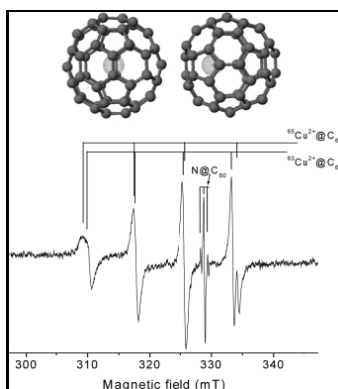


Figura 1.19. Espectro ESR del Cu@C₆₀ disuelto en CS₂ [17].

Al año siguiente del artículo de Huang *et al.*, Knapp *et al.* [32] publicaron otro estudio sobre Cu@C₆₀. En éste caso Knapp *et al.* sintetizaron al endofulereo por vaporización de grafito con descarga de arco y dicen que los iones de cobre fueron involuntariamente proporcionados por los soportes de cobre que usaron para detener a las barras de grafito. Para purificar al Cu@C₆₀ utilizaron el método de extracción soxhlet, filtraron la muestra y después la hicieron pasar por una columna de HPLC. No presentan el espectro de masas del producto.

El espectro EPR (ESR) que obtienen es casi idéntico al obtenido por Huang *et al.* por lo que también concluyen que el cobre debe de tener un estado de oxidación 2+ (3d⁹) debido a que transfiere dos electrones al C₆₀. Además dicen que el espectro EPR da una prueba inequívoca de que el átomo de cobre endoedral debe de ocupar una posición fuera del centro del fullereno, y muestran un cálculo preliminar de la optimización de la geometría del Cu@C₆₀ usando DFT: en la estructura de mínima energía que encuentran, el Cu presenta un muy pequeño desplazamiento de 5 pm (0.005 Å) respecto del centro del C₆₀, lo que es atribuido por los autores a la pequeña base atómica usada (6–31G).

Muy recientemente, Elliott *et al.* [33] intentaron sintetizar al Cu@C₆₀ con el mismo método utilizado por Knapp *et al.*, sin embargo, encontraron que el compuesto aislado correspondía a un complejo de ditiocarbamato de cobre (II) y no al Cu@C₆₀. No obstante, el espectro EPR del ditiocarbamato de cobre (II) que obtuvieron es idéntico al reportado por Huang *et al.* y Knapp *et al.* para el Cu@C₆₀, figura 1.20, por lo que Elliot *et al.* creen que el compuesto reportado por Huang *et al.* y Knapp *et al.* es en realidad un complejo de ditiocarbamato de cobre (II) que se formó al reaccionar iones de Cu²⁺ con el CS₂ usado para la “extracción” de los supuestos endofulerenos que sintetizaron. Después de repetidos intentos usando una amplia variedad de condiciones, Elliott *et al.* no lograron detectar la presencia de Cu@C₆₀.

En cuanto a estudios teóricos sobre el Cu@C₆₀, Majita [55] dio a conocer en 1997 cálculos semiempíricos hechos con el método ZINDO (*Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap*), sobre la estructura electrónica del Cu@C₆₀ (y del Ca@C₆₀). La brecha (*gap*) HOMO–LUMO que obtiene para el Cu@C₆₀ es de 5.255 eV —demasiado grande comparado con el del C₆₀ de 1.65 eV [2,82,83]—. También encuentra que mientras la densidad electrónica total del Ca@C₆₀ es similar a la del C₆₀ vacío, la densidad electrónica total del Cu@C₆₀ es diferente.

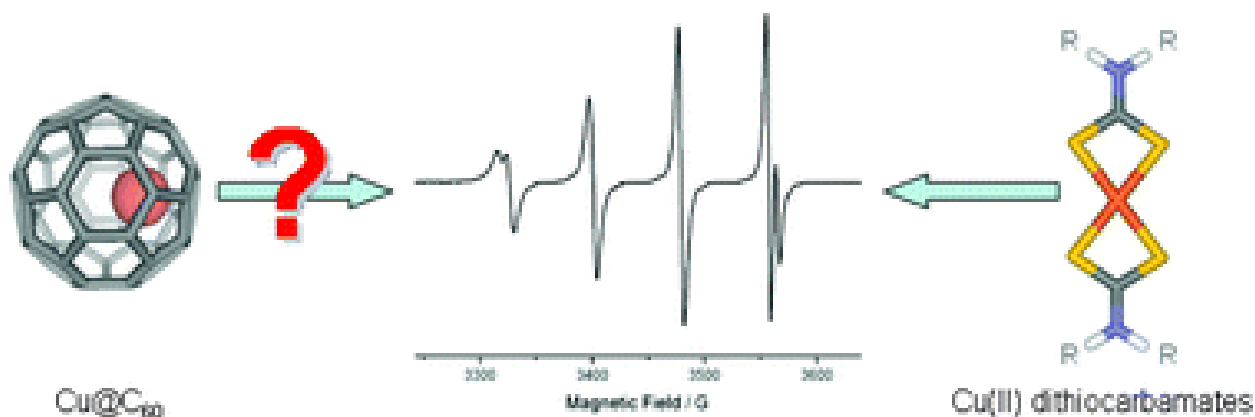


Figura 1.20. El espectro EPR obtenido por Elliott *et al.* para un complejo de ditiocarbamato de cobre (II), es idéntico a los espectros EPR supuestamente obtenidos por Huang *et al.* y Knapp *et al.* para el endofulereo Cu@C_{60} disuelto en CS_2 [33(b)]. Este hecho pone en duda la atribución inicial de dicho espectro EPR al Cu@C_{60} .

Shiga *et al.* [56] publicaron en 1999 simulaciones de dinámica molecular de la inserción de átomos de Kr, Na, K, y Cu dentro del C_{60} mediante colisiones de dichos átomos contra una de las caras hexagonales del C_{60} , figura 1.21. Para realizar las simulaciones utilizaron la aproximación local de la teoría de funcionales de la densidad con bases atómicas numéricas y ondas planas. Sus cálculos muestran que un átomo de Kr se puede insertar más fácilmente dentro del C_{60} que los átomos de Na, K o Cu, ya que estos últimos interactúan químicamente con el fullereno, lo que hace difícil que entren a éste o que la estructura del C_{60} se vuelva a cerrar si logran entrar.

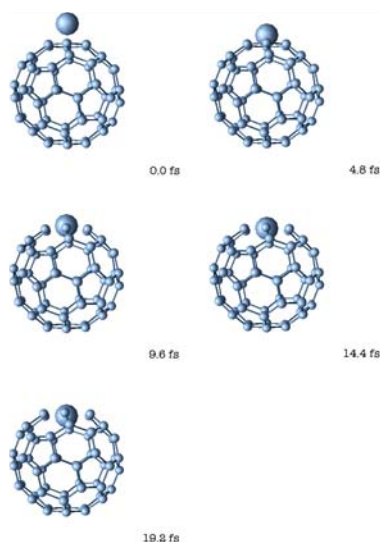


Figura 1.21. Simulación de la colisión de un átomo de Cu contra el centro de una cara hexagonal del C_{60} , con una energía cinética de 100 eV. Aunque la energía de la colisión es suficiente para “abrir” la estructura del fullereno, la interacción del Cu con el fullereno no permite que el átomo metálico entre para formar el complejo endoedral [56].

En 2004, Gurin [57] hizo un estudio teórico de la estructura y propiedades de endofulerenos con átomos de cobre (y plata) utilizando el método de Hartree–Fock y DFT. Para la energía de intercambio y correlación utilizó la funcional B3LYP con bases atómicas 6–31G* para el Cu y STO–3G para los átomos de C. De acuerdo a sus cálculos, en la estructura de mínima energía del Cu@C₆₀, el átomo de Cu endoedra se desplaza 0.35 Å fuera del centro del C₆₀, rompiendo la simetría I_h del fullereno. El análisis de Mulliken muestra que el Cu tiene una carga efectiva de +0.35e, lo que indica cierta transferencia de carga del átomo metálico al fullereno.

1.2.2.6 Zn@C₆₀

Los primeros estudios experimentales sobre Zn@C₆₀, fueron publicados por el mismo grupo de trabajo que reportó el Cu@C₆₀ [35,36]. Al igual que para el Cu@C₆₀, realizaron mediciones de voltametría cíclica sobre el Zn@C₆₀. Los resultados que encuentran para el Zn@C₆₀ son muy similares a los hallados para el Cu@C₆₀: observan que el C₆₀ puro es completamente inactivo bajo las condiciones experimentales aplicadas, mientras que el comportamiento electroquímico del C₆₀ mezclado con iones de zinc (ZnSO₄) es idéntico al de los iones de zinc puros, es decir, la presencia del C₆₀ no afecta la forma del voltamograma del ZnSO₄.

Por otro lado, el comportamiento electroquímico del Zn@C₆₀ es diferente del comportamiento electroquímico de la mezcla de C₆₀ con iones de zinc, lo que indica que el comportamiento electroquímico observado para el Zn@C₆₀ no se debe a la presencia de impurezas de zinc en la muestra, sino al endofullereno como tal. A diferencia del caso del Cu@C₆₀, Cuando utilizan un electrodo de oro en vez de uno de platino, no se observa que éste favorezca el depósito ni la solubilización de las impurezas de zinc, por lo que la técnica de voltametría cíclica no serviría en éste caso para purificar al Zn@C₆₀ de dichas impurezas. Por lo anterior, los autores proponen a la voltametría cíclica como una herramienta útil sólo para identificar al Zn@C₆₀, no para purificarlo.

En 2006, Saha *et al.* [37] publican la producción de fulerenos enoedrales con diversos isótopos radioactivos utilizando el método de implantación de iones. Uno de los isótopos usados fue el ⁶⁵Zn, con el que buscaron producir ⁶⁵Zn@C₆₀. Para determinar si los iones de los isótopos radioactivos se implantaron dentro del C₆₀ o en los sitios intersticiales de la película de fulerenos, después del proceso de irradiación disolvieron la película en triclorobenceno y luego la

mezclaron con una solución de ácido clorhídrico; con el fin de que los iones implantados en los sitios intersticiales fueran arrastrados por la solución ácida (fase acuosa), y que los fulerenos tanto prístinos como endoedrales se quedaran en la fase orgánica (triclorobenceno). Debido a que los átomos endoedrales no pueden ser atacados por la solución ácida —porque están protegidos dentro del fullereno— las mediciones de la radiación emitida por la fase orgánica estarán directamente relacionadas con la cantidad de fulerenos endoedrales producidos y también dirán si éstos se lograron producir o no. Para el caso del $^{65}\text{Zn}@C_{60}$, los autores dicen que la radiación emitida por la fase orgánica indica la presencia del fullereno endoedral.

Hasta donde sabemos, el único estudio teórico publicado sobre el $\text{Zn}@C_{60}$ es de Varganov *et al.* [58], quienes realizan cálculos de la geometría molecular y de la estructura electrónica de complejos endoedrales y exoedrales de Zn con C_{60} . Sus cálculos se basan en el método de Hartree–Fock con bases atómicas 3–21G. Encuentran que en la geometría óptima (estructura de mínima energía) del $\text{Zn}@C_{60}$ el átomo de Zn se desplaza hacia el centro del fullereno cuando se parte de una geometría inicial con el átomo de Zn fuera del centro del fullereno, es decir, el endoátomo de Zn prefiere ocupar la posición central dentro del C_{60} . También encuentran que el complejo endoedral es termodinámicamente más estable que cualquiera de los dos complejos exoedrales que estudiaron.

Del cálculo de las densidades de estados (DOS: *Density of States*) totales y parciales, figura 1.22, encuentran que el orbital $4s$ del Zn hace una contribución significativa de estados dentro de la brecha energéticamente prohibida del C_{60} (*gap* HOMO–LUMO), lo que da lugar a que la brecha energética del $\text{Zn}@C_{60}$ sea de 1.7 eV; valor menor que el encontrado para la del C_{60} en estado sólido con el método de Hartree–Fock, el cual es de 3.5–4 eV —el valor experimental de la brecha (*gap*) del C_{60} es de 1.65 eV [2,82,83]. Tal sobreestimación de la brecha por el método de Hartree–Fock es probablemente debida a que éste método no toma en cuenta los efectos de correlación electrónica que para éste sistema deben de ser importantes.

El análisis de la densidad de estados parcial para el carbono muestra que sus orbitales p no se desdoblan (no hay ruptura de su degeneración), lo que según lo autores, sugiere la ausencia de enlaces covalentes entre el zinc y los átomos de carbono, en vez de los cuales habría débiles enlaces iónicos con algo de transferencia de carga del orbital $4s$ del Zn al LUMO del fullereno. Por otro lado, el análisis de la densidades de estados parciales s , p y d del zinc muestran que la

estructura electrónica del endoátomo es similar a la del átomo libre, excepto por un desplazamiento de aproximadamente 1 eV en las energías de los orbitales del endoátomo con respecto al átomo libre.

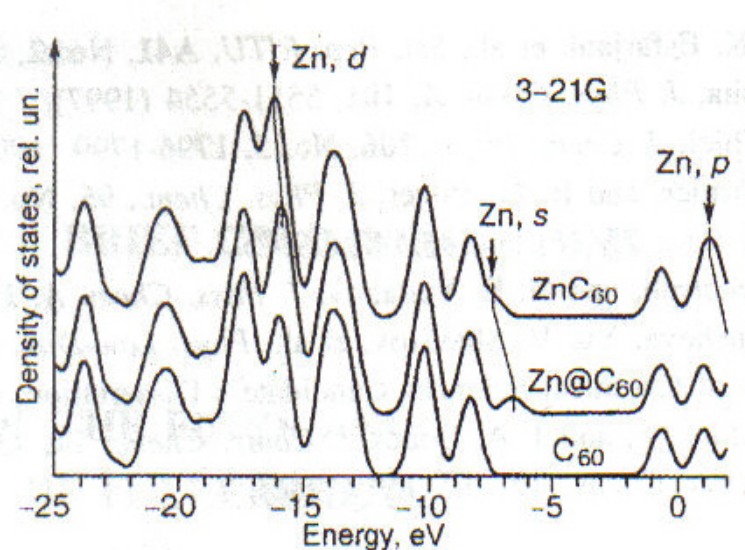


Figura 1.22. Densidades de estados para los complejos Zn@C₆₀ (endoedral) y ZnC₆₀ (exoedral) [58].



Es así como se ha presentado en este capítulo una amplia visión de las investigaciones tanto teóricas como experimentales que, hasta donde se sabe, han sido publicadas en la literatura científica especializada sobre los metalofulerenos endoedrales que son el objeto de estudio del presente trabajo de tesis.

Capítulo 2

Metodología de Cálculo

Todos los cálculos del presente trabajo de tesis se realizaron con los programas *DMol³* [42,128] y *FastStructure* [129], los cuáles se basan en la teoría de funcionales de la densidad para determinar la estructura electrónica de las moléculas.

Los pasos a seguir en el estudio de los seis metalofulerenos endoedrales escogidos (Mn@C_{60} , Fe@C_{60} , Co@C_{60} , Ni@C_{60} , Cu@C_{60} y Zn@C_{60}) son los que, de manera formal, deben seguirse en cualquier estudio químico, no solo teórico sino también experimental:

- 1) Determinación de la Estructura Molecular del Compuesto Estudiado.
- 2) Determinación de las Propiedades del Compuesto Estudiado: en nuestro caso, propiedades electrónicas y reactividad química.

Para determinar la estructura molecular de cada metalofulereño endoedral estudiado, se realizó la optimización de la geometría (=minimización de la energía, ver apéndice C.1) de cinco estructuras distintas —con distinta simetría—, en las cuales lo único que varió fue la posición del átomo metálico dentro de la estructura del C_{60} : (i) en el centro del C_{60} ($\text{M@C}_{60}^{\text{c}}$), simetría: I_h ; (ii) enlazado a una cara hexagonal ($\text{M@C}_{60}^{\text{h}}$), simetría: C_{3v} ; (iii) enlazado a una cara pentagonal ($\text{M@C}_{60}^{\text{p}}$), simetría: C_{5v} ; (iv) enlazado entre dos caras hexagonales ($\text{M@C}_{60}^{\text{h/h}}$), simetría: C_{2v} ; y (v) enlazado entre una cara hexagonal y una pentagonal ($\text{M@C}_{60}^{\text{h/p}}$), simetría: C_s . Sólo consideramos al único isómero del C_{60} que cumple con la regla del pentágono aislado por ser la estructura más estable, es decir, el isómero del C_{60} con simetría I_h .

Con el fin de confirmar que las geometrías optimizadas correspondían con verdaderos mínimos sobre la superficie de energía potencial (PES) molecular, se realizó el análisis de las frecuencias asociadas a los modos normales de vibración de cada estructura optimizada (ver apéndice C.2).

También se realizaron simulaciones de dinámica molecular para determinar, por un método alternativo a la optimización de la geometría, la estructura más estable de cada endofulereño a temperatura ambiente (ver apéndice C.3).

El nivel de teoría usado para los cálculos de optimización de geometría así como de las frecuencias vibracionales fue BPW91/DNP (GGA, ver apéndice A.3.5) y se realizaron con el programa *DMol³*. Sólo para las simulaciones de dinámica molecular a temperatura ambiente se utilizó el programa *FastStructure* con el nivel de teoría VWN/DNP (LDA, ver apéndice A.3.3), ya que este programa usa la aproximación de Harris (ver apéndice A.3.4) para calcular la energía y fuerzas actuantes en el sistema, lo que reduce considerablemente el costo computacional de dichas simulaciones.

Una vez obtenida la estructura molecular más estable (de mínima energía) para cada endofulereo, continuamos con el cálculo de algunas de sus propiedades electrónicas y reactividad química: forma y niveles de energía de sus orbitales moleculares (ver apéndice D.1), potenciales de ionización (ver apéndice D.2.3), afinidades electrónicas (ver apéndice D.2.4), *gaps* HOMO–LUMO (ver apéndice D.2.1), energías de amarre molecular (ver apéndice D.2.2), energías de “encapsulación” (ver apéndice D.2.2.1), potencial electrostático molecular (ver apéndice D.3), momentos dipolares eléctricos y magnéticos (ver apéndice D.5), análisis de población electrónica (ver apéndice D.4) y funciones de Fukui (índices de reactividad química, ver apéndice D.6).

El cálculo de las propiedades electrónicas y reactividad química se realizó con el programa *DMol³*. El nivel de teoría usado para los cálculos fue BPW91/DNP (GGA), el mismo con el que se realizaron los cálculos de optimización de la geometría y de las frecuencias de vibración molecular.

NOTA: En cada sección (y subsección) del análisis de resultados se explicará con mayor detalle la metodología específicamente usada para el cálculo de cada propiedad.

Análisis de Resultados I

Determinación de las Estructuras de Mínima Energía

Como se mencionó antes, todos los cálculos se realizaron con los programas *DMol³* [42,128] y *FastStructure* [129], los cuáles se basan en la teoría de funcionales de la densidad para determinar la estructura electrónica de las moléculas. El nivel de teoría usado para los cálculos de optimización de geometría y frecuencias vibracionales fue BPW91/DNP (GGA) y se realizaron con el programa *DMol³*. Sólo para las simulaciones de dinámica molecular a temperatura ambiente se utilizó el programa *FastStructure* con el nivel de teoría VWN/DNP (LDA), ya que este programa usa la aproximación de Harris para calcular la energía y fuerzas actuantes en el sistema, lo que reduce considerablemente el costo computacional de dichas simulaciones.

3.1 Geometrías Moleculares Optimizadas

Para cada metalofulereo endoedral realizamos la optimización de la geometría de cinco estructuras distintas (con distinta simetría), las cuales únicamente se diferencian entre si por la posición que ocupa el átomo metálico dentro del fullereno, figura 3.1 (Sólo consideramos el isómero del C₆₀ que cumple con la regla del pentágono aislado, por ser la estructura más estable).

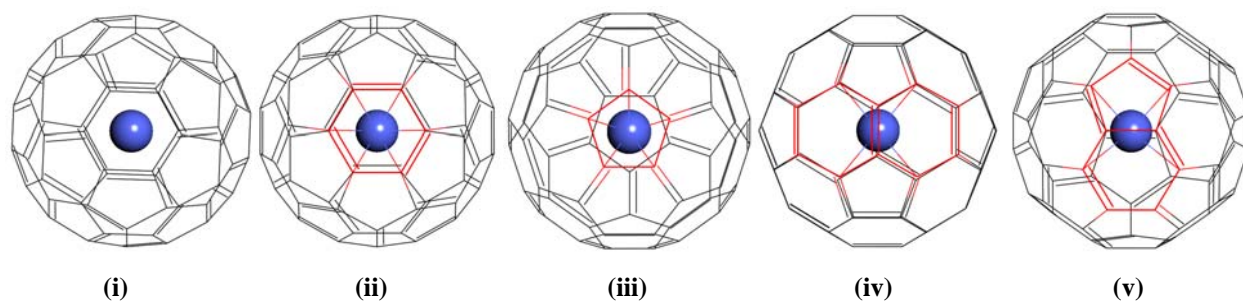


Figura 3.1. Estructuras moleculares estudiadas para cada uno de los seis metalofulerenos endoedrales: con el endoátomo **(i)** en el centro del C₆₀ (M@C₆₀^c) —simetría I_h—, **(ii)** enlazado a una cara hexagonal (M@C₆₀^h) —simetría C_{3v}—, **(iii)** enlazado a una cara pentagonal (M@C₆₀^p) —simetría C_{5v}—, **(iv)** enlazado entre dos caras hexagonales (M@C₆₀^{h/h}) —simetría C_{2v}—, y **(v)** enlazado entre una cara hexagonal y una pentagonal (M@C₆₀^{h/p}) —simetría C_s—.

3.1.1 Geometrías Optimizadas del Mn@C₆₀

En el caso del Mn@C₆₀ encontramos que después de las optimizaciones de geometría, en las estructuras Mn@C₆₀^p y Mn@C₆₀^{h/p} el endoátomo se desplazó hacia el centro del fullereno, figura 3.2, lo que indica que estas dos geometrías no corresponden a estructuras de mínima energía de la molécula. Sólo tres de las estructuras consideradas resultaron ser estables después de optimizar sus geometrías: Mn@C₆₀^c, Mn@C₆₀^{h/h} y Mn@C₆₀^h, figura 3.2, lo que indica que éstas tres estructuras podrían corresponder a mínimos en la superficie de energía de la molécula Mn@C₆₀.

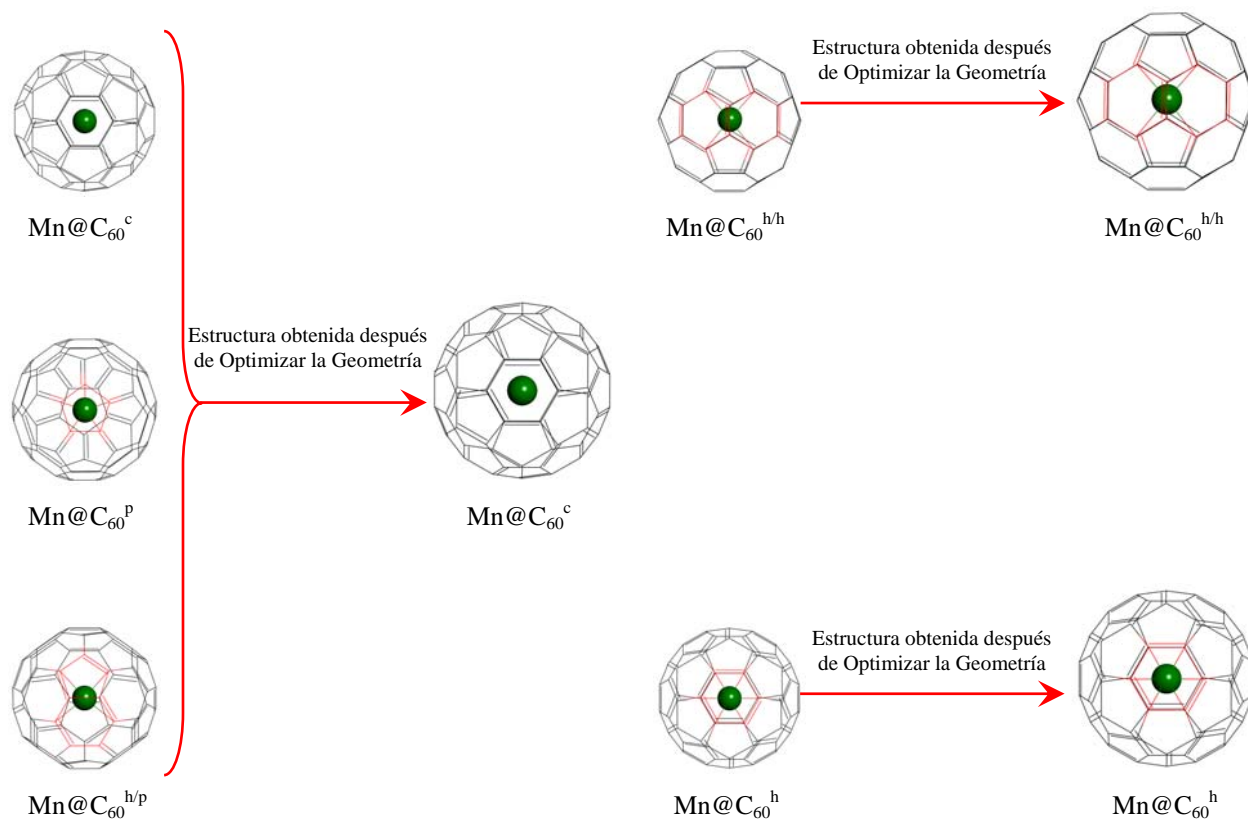


Figura 3.2. Después de la optimización de la geometría de las cinco estructuras consideradas para el Mn@C₆₀, las únicas que resultaron ser estables fueron: Mn@C₆₀^c, Mn@C₆₀^{h/h} y Mn@C₆₀^h.

Como veremos en la siguiente sección, sólo a las tres estructuras que resultaron ser estables después de las optimizaciones de la geometría (Mn@C₆₀^c, Mn@C₆₀^{h/h} y Mn@C₆₀^h), se les calcularon sus frecuencias vibracionales para verificar si eran realmente mínimos en la superficie de energía potencial de la molécula o si eran en realidad estados de transición (ver apéndice C.2).

3.1.2 Geometrías Optimizadas del Fe@C₆₀

Para el caso del Fe@C₆₀ encontramos que después de las optimizaciones de geometría, en las estructuras Fe@C₆₀^p, Fe@C₆₀^{h/p} y Fe@C₆₀^{h/h} el endoátomo se desplazó hacia el centro de una de las caras hexagonales del fullereno, figura 3.3, lo que indica que estas tres geometrías no corresponden a estructuras de mínima energía de la molécula. Sólo dos de las estructuras consideradas resultaron ser estables después de optimizar sus geometrías: Fe@C₆₀^c y Fe@C₆₀^h, figura 3.3, lo que indica que éstas dos estructuras podrían corresponder a mínimos en la superficie de energía de la molécula Fe@C₆₀.

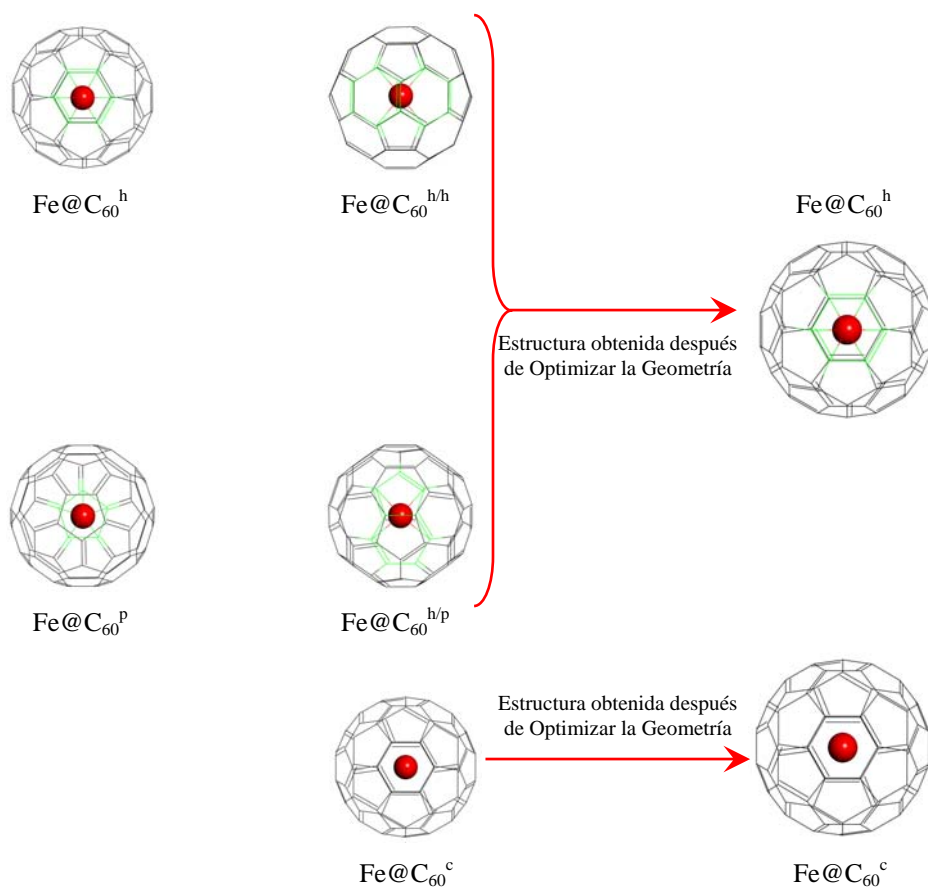


Figura 3.3. Después de la optimización de la geometría de las cinco estructuras consideradas para el Fe@C₆₀, las únicas que resultaron ser estables fueron: Fe@C₆₀^c y Fe@C₆₀^h.

Al igual que en el caso del Mn@C₆₀, sólo a las dos estructuras que resultaron ser estables (Fe@C₆₀^c y Fe@C₆₀^h) se les calcularon sus frecuencias vibracionales para verificar si eran mínimos reales en la superficie de energía potencial de la molécula.

3.1.3 Geometrías Optimizadas del Co@C₆₀

Curiosamente, en el caso del Co@C₆₀ encontramos que después de las optimizaciones de geometría, todas las estructuras consideradas resultaron ser estables después de optimizar sus geometrías, figura 3.4, lo que parecería indicar que todas las estructuras consideradas podrían corresponder a mínimos en la superficie de energía de la molécula Co@C₆₀.

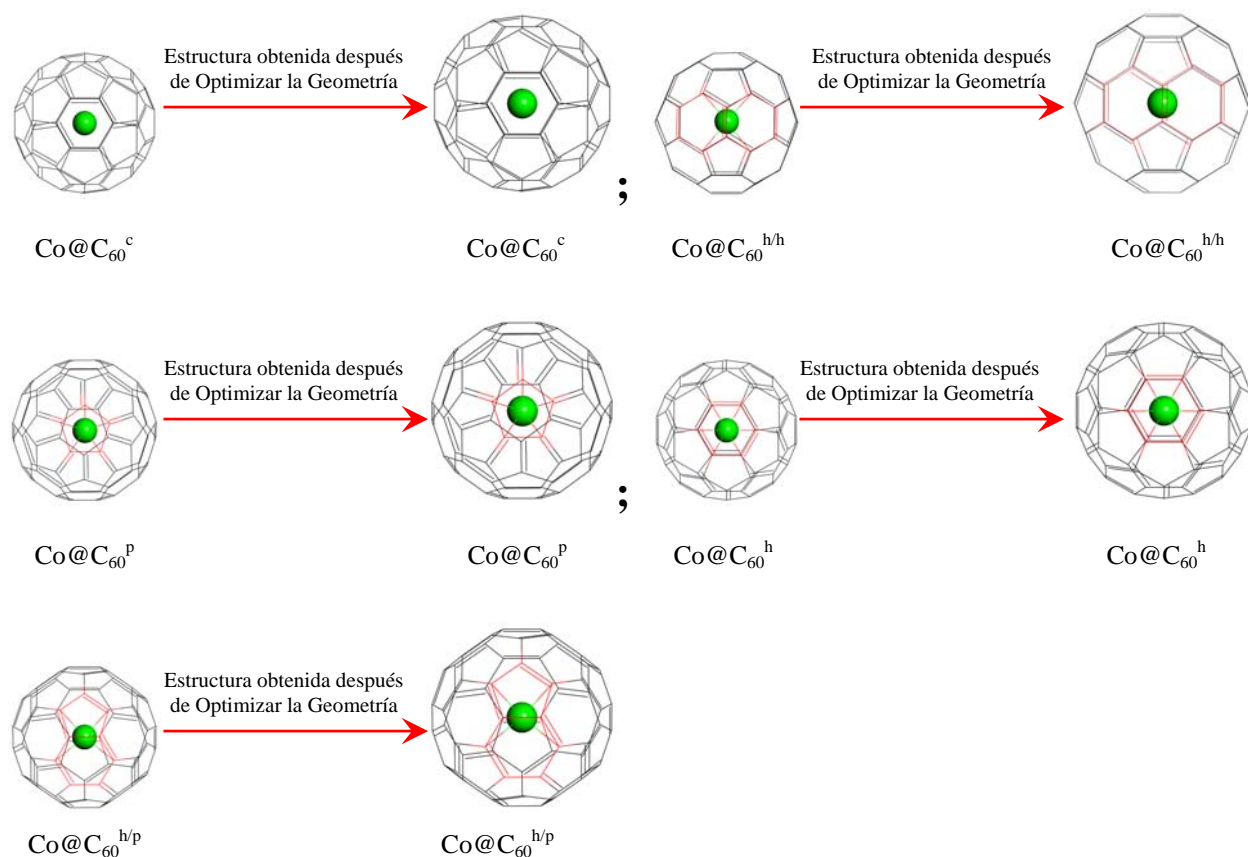


Figura 3.4. Después de la optimización de la geometría de las cinco estructuras consideradas para el Co@C₆₀, todas resultaron ser estables.

Por lo anterior, para verificar si las estructuras encontradas para el Co@C₆₀ después de las optimizaciones de la geometría eran realmente mínimos o estados de transición, tuvimos que calcular las frecuencias vibracionales de las cinco geometrías consideradas.

3.1.4 Geometrías Optimizadas del Ni@C₆₀

El caso del Ni@C₆₀ fue muy similar a del Co@C₆₀ ya que encontramos que después de las optimizaciones de geometría, cuatro de las cinco estructuras consideradas resultaron ser estables después de optimizar sus geometrías: Ni@C₆₀^c, Ni@C₆₀^p, Ni@C₆₀^{h/h} y Ni@C₆₀^h, figura 3.5, por lo que aparentemente, estas cuatro estructuras podrían corresponder a mínimos en la superficie de energía de la molécula Ni@C₆₀.

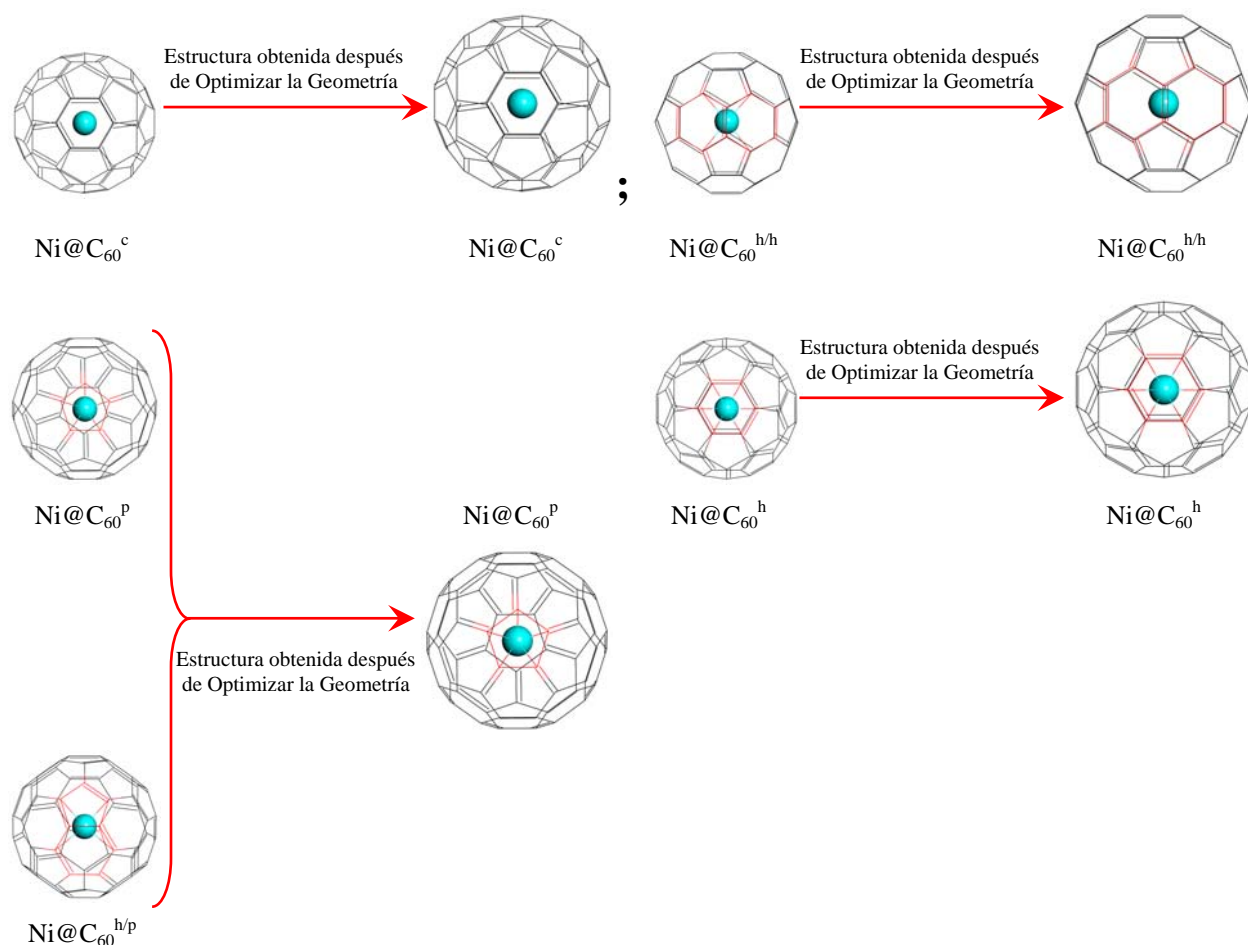


Figura 3.5. Después de la optimización de la geometría, cuatro de las cinco estructuras consideradas para el Ni@C₆₀ resultaron ser estables.

Del mismo modo, para verificar si las estructuras encontradas para el Ni@C₆₀ después de las optimizaciones de la geometría eran realmente mínimos o estados de transición en la superficie de energía potencial de la molécula, tuvimos que calcular las frecuencias vibracionales de las cuatro geometrías que resultaron ser estables.

3.1.5 Geometrías Optimizadas del Cu@C₆₀

Otro caso curioso fue el del Cu@C₆₀, ya que encontramos que después de realizar las optimizaciones de la geometría, el endoátomo se desplazaba de su posición inicial, sin importar cual fuera ésta, hacia el centro del fullereno, figura 3.6, lo que indica que la estructura Cu@C₆₀^c es la única que corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial de la molécula.

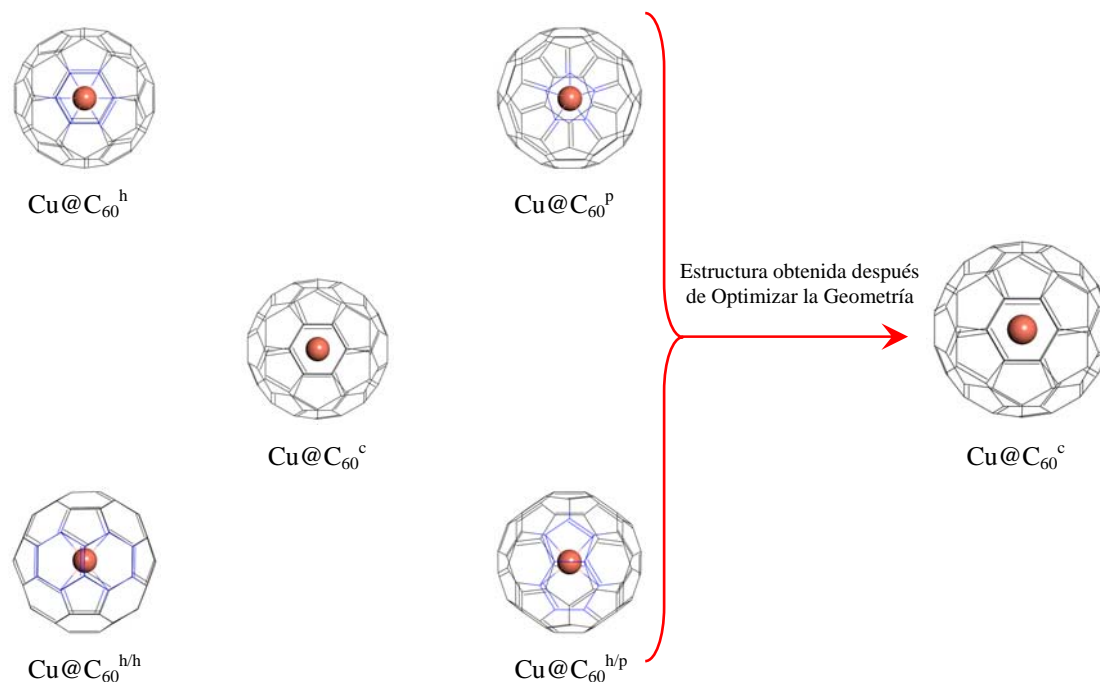


Figura 3.6. Después de la optimización de la geometría de las cinco estructuras consideradas para el Cu@C₆₀, la única estructura que resultó ser estable fue Cu@C₆₀^c.

En este caso, sólo tuvimos que calcular las frecuencias vibracionales de la única estructura que resultó ser estable, Cu@C₆₀^c, para verificar si correspondía con un mínimo o con un estado de transición en la superficie de energía potencial de la molécula.

3.1.6 Geometrías Optimizadas del Zn@C₆₀

Al igual que en el caso del Cu@C₆₀, para el Zn@C₆₀ encontramos que después de realizar las optimizaciones de la geometría de todas las estructuras consideradas, el endoátomo se desplazaba de su posición inicial hacia el centro del fullereno, figura 3.7, lo que indicaría que la estructura

Zn@C_{60}^c , así como la Cu@C_{60}^c , es la única que correspondería a un mínimo en la superficie de energía potencial de la molécula Zn@C_{60} .

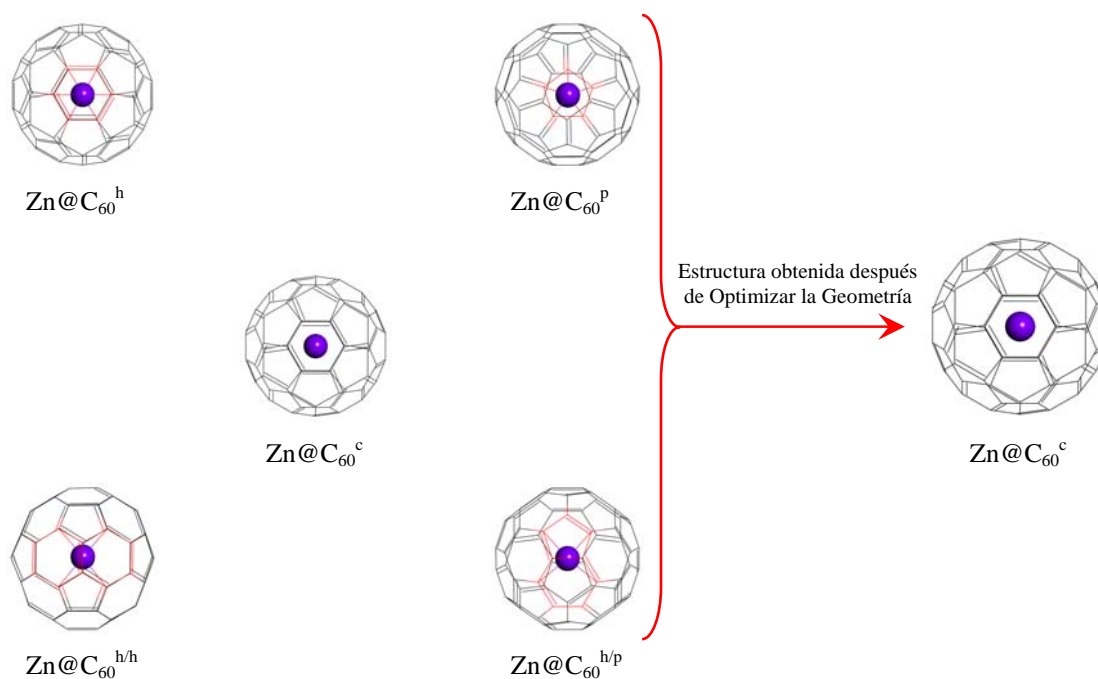


Figura 3.7. Después de la optimización de la geometría de las cinco estructuras consideradas para el Zn@C_{60} , la única estructura que resultó ser estable fue Zn@C_{60}^c .

De la misma forma que con el Cu@C_{60} , para el Zn@C_{60} sólo tuvimos que calcular las frecuencias vibracionales de la única estructura que resultó ser estable, Zn@C_{60}^c , para verificar si correspondía con un mínimo o con un estado de transición en la superficie de energía potencial.

3.2 Análisis de las Frecuencias de Vibración Molecular

Con el fin de determinar si las estructuras encontradas correspondían a verdaderos mínimos en la superficie de energía potencial molecular o eran en realidad estados de transición (puntos silla, figuras C.4 y C.5), realizamos el cálculo de las frecuencias asociadas a los modos normales de vibración de cada una de las estructuras que resultaron ser estables después de la optimización de las geometrías (ver apéndice C.2).

3.2.1 Frecuencias Vibracionales del Mn@C₆₀

En la tabla 3.1 se muestran las frecuencias vibracionales calculadas para las tres estructuras que resultaron ser estables después de las optimizaciones de geometría del Mn@C₆₀ (Mn@C₆₀^c, Mn@C₆₀^{h/h} y Mn@C₆₀^h).

Por cuestión de espacio, en ésta y las demás tablas de la presente sección, sólo se muestran los diez primeros modos normales de vibración de los 177 modos que presentan los fulerenos endoedrales con fórmula M@C₆₀, de acuerdo a la regla $3N - 6$, donde N es el número de átomos que forman la molécula (ver apéndice C.2).

A pesar de que el software utilizado (*DMol³*) puede calcular el valor de las frecuencias asociadas a todos los modos normales de vibración: tanto IR activos como Raman activos; en todas las tablas de esta sección se muestran solamente modos que son IR activos ya que el programa sólo puede calcular valores de intensidad para éstos.

Las frecuencias que aparecen en las tablas con valor negativo —resaltadas en rojo— son en realidad imaginarias (ver apéndice C.2), sin embargo, en la mayoría de los programas de química computacional se usa la convención de expresarlas con valor negativo [127].

Mn@C ₆₀ ^c		Mn@C ₆₀ ^{h/h}		Mn@C ₆₀ ^h	
Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]	Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]	Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]
-150.60	0.43	-181.37	4.23	124.59	0.43
-88.51	0.44	82.09	0.07	124.80	0.42
46.94	0.45	200.32	0.15	206.19	0.02
254.90	0.01	244.42	0.11	267.68	0.25
421.35	0.01	247.32	0.52	304.67	0.16
492.71	10.92	257.85	0.01	338.98	0.04
572.07	0.11	294.55	0.02	341.14	0.01
575.34	17.16	315.93	0.55	366.38	0.23
1,190.36	3.47	331.73	0.01	394.78	0.10
1,421.08	46.51	339.04	0.82	396.02	0.10

Tabla 3.1. Frecuencias vibracionales de las estructuras Mn@C₆₀^c, Mn@C₆₀^{h/h} y Mn@C₆₀^h. Se resaltan en rojo las frecuencias imaginarias (expresadas como valores negativos por convención).

Podemos observar que la estructura Mn@C₆₀^c presenta dos frecuencias vibracionales imaginarias (a -150.60 cm⁻¹ y -88.51 cm⁻¹), lo que indica que en realidad no es una estructura de mínima energía sino un estado de transición (punto silla) de segundo orden, el cual como

sabemos no es una estructura energéticamente estable y por tanto, no es la estructura real que presentará en endofulereo Mn@C_{60} .

Por otro lado, al animar los movimientos vibracionales asociados a estas dos frecuencias imaginarias, figura 3.8, observamos que el endoátomo de Mn se mueve en dirección a algunas de las caras hexagonales del C_{60} , posición que como veremos más adelante, si corresponde a una estructura de mínima energía (ver figuras C.5 y C.6 en apéndice C.2).

Por lo tanto, descartaremos el estudio de las propiedades electrónicas y de reactividad de esta estructura (Mn@C_{60}^c) y sólo continuaremos nuestro trabajo con la(s) estructura(s) que resulte(n) ser verdaderamente de mínima energía para el Mn@C_{60} .

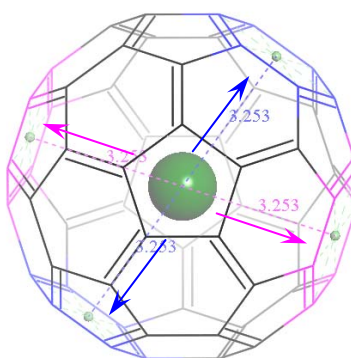


Figura 3.8. Dirección del movimiento asociado a las frecuencias de vibración imaginarias que presenta el Mn@C_{60}^c . En color azul el movimiento asociado a la frecuencia de -150.60 cm^{-1} , y en violeta el asociado a -88.51 cm^{-1} . En ambos casos se observa que el Mn se desplaza hacia algunas de las caras hexagonales del C_{60} .

En el caso del $\text{Mn@C}_{60}^{h/h}$, encontramos que también presenta una frecuencia vibracional imaginaria (-181.37 cm^{-1}), tabla 3.1, por lo que evidentemente tampoco es una estructura de mínima energía sino un estado de transición de primer orden y por tanto, no tampoco será ésta la estructura real que presentará en endofulereo Mn@C_{60} .

De igual forma, al animar el movimiento vibracional asociado a esta frecuencia imaginaria, figura 3.9, observamos que el endoátomo se mueve en dirección al centro de las caras hexagonales adyacentes al enlace-6,6 sobre el que se colocó originalmente al Mn.

Al igual que hicimos con la estructura Mn@C_{60}^c , también descartaremos el estudio de las propiedades electrónicas y de reactividad de la estructura $\text{Mn@C}_{60}^{h/h}$, ya que tampoco corresponde a un verdadero mínimo en la superficie de energía molecular.

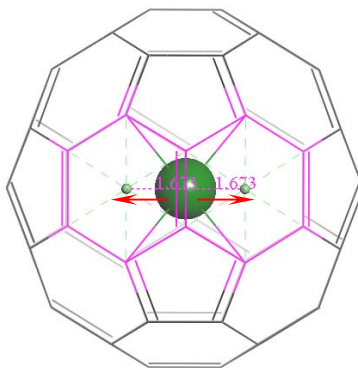


Figura 3.9. Dirección del movimiento asociado a la frecuencia de vibración imaginaria (-88.51 cm^{-1}) que presenta el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h/h}}$. se observa que el endoátomo se desplaza hacia las caras hexagonales adyacentes al enlace-6,6.

Como lo muestra la tabla 3.1, la estructura $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ presenta todas sus frecuencias de vibración reales y es, por lo tanto, la verdadera estructura de mínima energía para el Mn@C_{60} , por lo que será ésta la única estructura a la que estudiaremos en relación con sus propiedades electrónicas y de reactividad para este endofullereno.

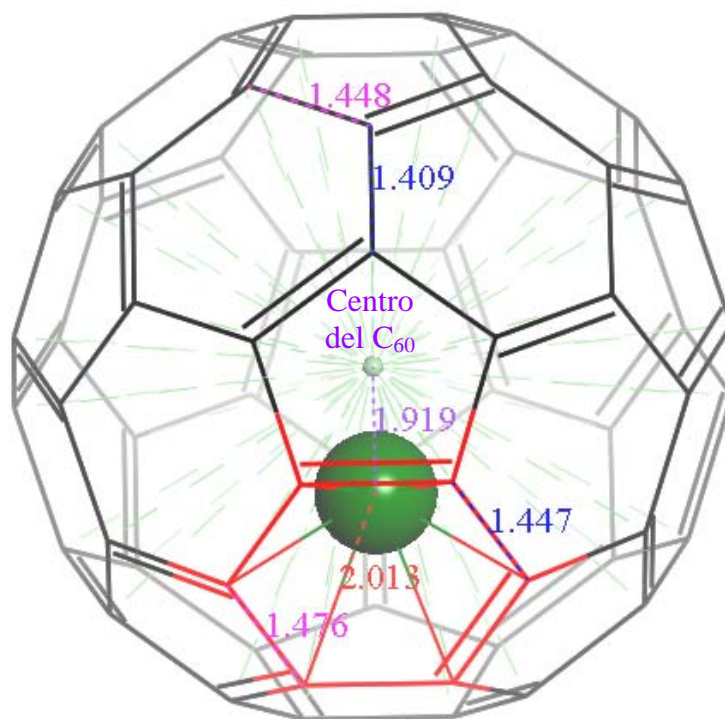


Figura 3.10. Distancias de enlace de la geometría optimizada del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$: en color rojo, la distancia Mn-C; en color azul, los enlaces-6,6; en color violeta, los enlaces-5,6; y en morado la distancia del Mn al centro del C_{60} .

En la geometría óptima encontrada para el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$, figura 3.10, observamos que la distancia de enlace Mn–C es de 2.013 Å, mientras que las distancias de enlace C–C son: en la cara hexagonal a la que está enlazado el Mn, de 1.447 Å para los enlaces-6,6 y de 1.476 Å para los enlaces-5,6. En el resto del fullereno, los enlaces-6,6 presentan valores que oscilan alrededor de los 1.4 Å, mientras que los enlaces-5,6 presentan valores que oscilan alrededor de los 1.45 Å. Por otro lado, encontramos que el endoátomo de Mn se encuentra desplazado 1.919 Å fuera del centro del C_{60} . Las distancias C–C en el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ son muy parecidas a las determinadas experimentalmente para el C_{60} —enlace-6,6: 1.40 Å por RMN [70,71] y 1.391 Å por difracción de neutrones [72]; enlace-5,6: 1.46 Å por RMN y 1.455 Å por difracción de neutrones—, por lo que podemos decir que la presencia del Mn endoedral no afecta considerablemente a la estructura geométrica del C_{60} .

Zeng *et al.* [48] (ver sección 1.2.2.1) coinciden con nuestros cálculos al encontrar que en la estructura de mínima energía el endoátomo de Mn se encuentra desplazado hacia una de las caras hexagonales del C_{60} , sin embargo, ellos encuentran que el Mn está desplazado 1.6 Å fuera del centro del C_{60} , 0.3 Å menor que la distancia que nosotros encontramos (1.919 Å).

3.2.2 Frecuencias Vibracionales del Fe@C_{60}

En la tabla 3.2 se muestran las frecuencias vibracionales calculadas para las dos únicas estructuras que resultaron ser estables después de las optimizaciones de geometría del Fe@C_{60} .

$\text{Fe@C}_{60}^{\text{c}}$		$\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$	
Frecuencia [cm^{-1}]	Intensidad [km/mol]	Frecuencia [cm^{-1}]	Intensidad [km/mol]
-135.27	0.14	140.56	0.38
-74.74	0.14	195.61	0.19
63.4	0.15	254.41	0.05
497.05	15.95	271.64	0.06
497.06	15.95	299.22	0.03
571.45	0.02	341.89	0.23
575.86	14.89	366.44	0.04
575.87	14.88	394.15	0.01
1,182.06	4.81	398.73	3.05
1,423.07	30.17	422.33	0.85

Tabla 3.2. Frecuencias vibracionales de las estructuras $\text{Fe@C}_{60}^{\text{c}}$ y $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$. Se resaltan en rojo las frecuencias imaginarias (expresadas como valores negativos por convención).

Nuevamente, observamos que la estructura Fe@C_{60}^c presenta dos frecuencias vibracionales imaginarias (a -135.27 cm^{-1} y -74.74 cm^{-1}), lo que indica que ésta tampoco es una estructura de mínima energía para el Fe@C_{60} sino un estado de transición de segundo orden y por tanto, no será ésta la estructura real que presentará este endofulereo.

Del mismo modo que hicimos con el Mn@C_{60}^c , animamos los movimientos vibracionales asociados a estas dos frecuencias imaginarias del Fe@C_{60}^c , figura 3.11, y observamos que el endoátomo de Fe se mueve en dirección a algunas de las caras hexagonales del C_{60} , posición que si corresponde a la estructura de mínima energía. Al igual que en el caso de Mn@C_{60}^c , también descartaremos el estudio de las propiedades electrónicas y de reactividad de la estructura Fe@C_{60}^c , por no ser la verdadera estructura de mínima energía del Fe@C_{60} .

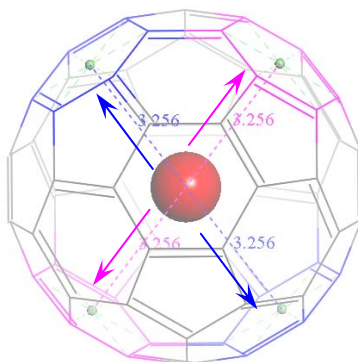


Figura 3.11. Dirección del movimiento asociado a las frecuencias de vibración imaginarias que presenta el Fe@C_{60}^c . En color azul el movimiento asociado a la frecuencia de -135.27 cm^{-1} , y en violeta el asociado a -74.74 cm^{-1} . En ambos casos se observa que el Fe se desplaza hacia algunas de las caras hexagonales del C_{60} .

En cambio, la estructura Fe@C_{60}^h presenta todas sus frecuencias de vibración reales, tabla 3.2, y es por lo tanto la verdadera estructura de mínima energía para el Fe@C_{60} , por lo que será ésta la única estructura a la que estudiaremos en relación con sus propiedades electrónicas y de reactividad para este endofulereo.

En la geometría óptima encontrada para el Fe@C_{60}^h , figura 3.12, observamos que la distancia de enlace Fe–C es de 2.058 \AA , mientras que las distancias de enlace C–C son: en la cara hexagonal a la que está enlazado el Fe, de 1.441 \AA para los enlaces-6,6 y de 1.482 \AA para los enlaces-5,6. En el resto del fullereno, los enlaces-6,6 presentan valores que oscilan alrededor de los 1.4 \AA , mientras que los enlaces-5,6 presentan valores que oscilan alrededor de los 1.45 \AA , las cuales son distancias C–C muy parecidas a las determinadas experimentalmente para el C_{60} , por

lo que en este caso también podemos decir que la presencia del Fe endoedral no afecta considerablemente a la estructura geométrica del C_{60} .

Por otro lado, encontramos que el endoátomo de Fe se encuentra desplazado 1.838 Å fuera del centro del C_{60} , lo cual es ligeramente menor (0.081 Å) que en el caso del $Mn@C_{60}^h$, es decir, el hierro en el $Fe@C_{60}^h$ se encuentra un poquito más cercano al centro del C_{60} que el manganeso en el $Mn@C_{60}^h$.

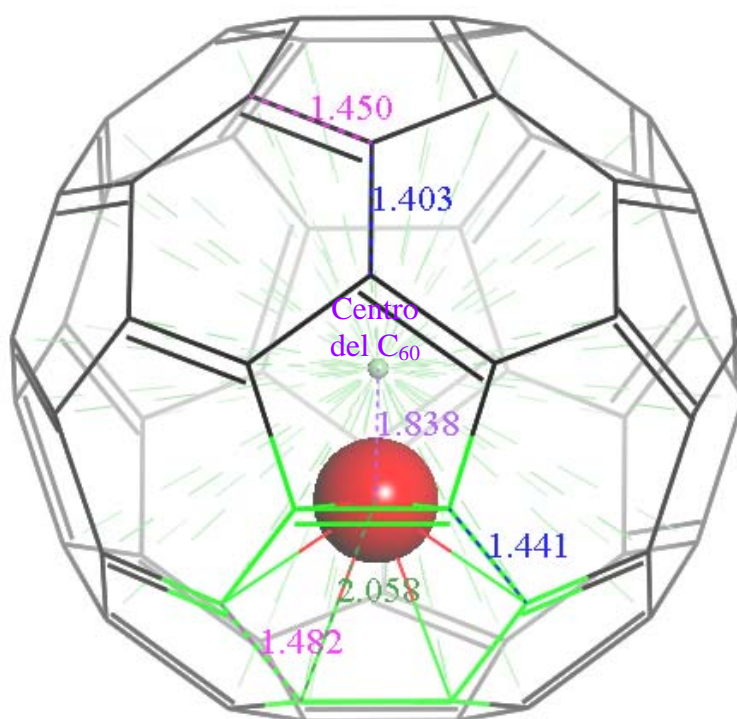


Figura 3.12. Distancias de enlace de la geometría optimizada del $Fe@C_{60}^h$: en color verde, la distancia Fe–C; en color azul, los enlaces-6,6; en color violeta, los enlaces-5,6; y en morado la distancia del Fe al centro del C_{60} .

La distancia Fe–C que encontramos de 2.058 Å, se encuentra en excelente acuerdo con la distancia determinada experimentalmente por Pradeep *et al.* [22] de 2.06 Å (ver sección 1.2.2.2). Por otro lado, cálculos realizados por Kowalska *et al.* [51] con métodos semiempíricos (ZINDO1 y PM3) encontraron las mismas dos estructuras estables que nosotros encontramos para el $Fe@C_{60}$: una con el átomo de hierro en el centro del fullereno y la otra con el Fe desplazado hacia una cara hexagonal, sin embargo, no realizaron cálculos de frecuencias vibracionales para determinar la naturaleza de estos dos puntos estacionarios.

Además, los cálculos DFT (BLYP/DNP) hechos por Tang *et al.* [53] concuerdan con los nuestros en que la estructura de mínima energía para el Fe@C₆₀, es la que tiene al átomo de Fe desplazado hacia una de las caras hexagonales, aunque tampoco reportan el estudio de las frecuencias vibracionales para esta estructura (con el que comprobarían que es un mínimo en la superficie de energía molecular).

3.2.3 Frecuencias Vibracionales del Co@C₆₀

Ya que las cinco estructuras consideradas para el Co@C₆₀ resultaron estables después de las optimizaciones de la geometría, en la tabla 3.3 se presentan las frecuencias vibracionales calculadas para cada una de estas estructuras.

Co@C ₆₀ ^c		Co@C ₆₀ ^{h/p}		Co@C ₆₀ ^{h/h}		Co@C ₆₀ ^p		Co@C ₆₀ ^h	
Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]	Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]	Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]	Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]	Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]
-126.87	0.08	-64.59	0.56	-95.87	1.81	94.85	0.73	124.95	0.39
-68.06	0.09	84.78	0.28	52.57	0.9	101.87	0.67	125.01	0.38
64.66	0.09	170.36	0.01	141.84	0.58	186.53	0.05	163.59	0.71
494.54	18.29	252.54	0.2	249.43	0.1	258.19	0.56	265.34	0.12
571.98	0.02	255.24	0.03	256.04	0.08	258.25	0.57	281.43	1.11
576.19	13.63	256.24	0.15	271.67	0.06	284.98	0.03	341.11	0.22
576.19	13.61	257.21	0.28	331.69	0.01	354.41	0.49	342.77	0.14
1,182.21	5.65	279.68	0.02	337.60	0.3	354.45	0.49	357.42	0.06
1,426.71	22.98	328.68	0.63	345.05	0.29	381.02	1.14	365.73	5.24
---	---	328.91	0.83	350.30	0.02	436.56	0.96	395.47	0.01

Tabla 3.3. Frecuencias vibracionales de las estructuras Co@C₆₀^c, Co@C₆₀^{h/p}, Co@C₆₀^{h/h}, Co@C₆₀^p y Co@C₆₀^h. Se resaltan en rojo las frecuencias imaginarias (expresadas como valores negativos por convención).

Al igual que el Mn@C₆₀^c y el Fe@C₆₀^c, el Co@C₆₀^c presenta dos frecuencias imaginarias, indicando que es un estado de transición de segundo orden. La animación de los movimientos vibracionales asociados a estas dos frecuencias imaginarias, figura 3.13, muestra que el endoátomo de Co se mueve en dirección a caras hexagonales del C₆₀ (posición de mínima energía para el endofulereo).

Tanto el Co@C₆₀^{h/p} como el Co@C₆₀^{h/h} presentan una frecuencia vibracional imaginaria, por lo que ambas estructuras son estados de transición de primer orden. En el caso del Co@C₆₀^{h/p} el movimiento vibracional asociado a la frecuencia imaginaria (-64.59 cm⁻¹) dirige al Co, en una dirección, hacia el centro de la cara pentagonal adyacente al enlace-5,6 sobre el que se colocó

originalmente al Co; y en la otra dirección lo dirige hacia el centro de la cara hexagonal adyacente al enlace-5,6 (figura 3.14(a)).

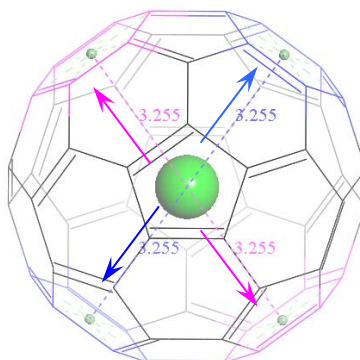


Figura 3.13. Dirección del movimiento asociado a las frecuencias de vibración imaginarias que presenta el $\text{Co}@C_{60}^c$. En color azul el movimiento asociado a la frecuencia de -126.87 cm^{-1} , y en violeta el asociado a -68.06 cm^{-1} . En ambos casos se observa que el Co se desplaza hacia algunas de las caras hexagonales del C_{60} .

Para el $\text{Co}@C_{60}^{h/h}$ observamos que el endoátomo se mueve en dirección al centro de las caras hexagonales adyacentes al enlace-6,6 sobre el que se colocó originalmente al Co (figura 3.14(b)). Como veremos, ambas caras (pentagonal y hexagonal) son posiciones de mínima energía para el endoátomo de Co.

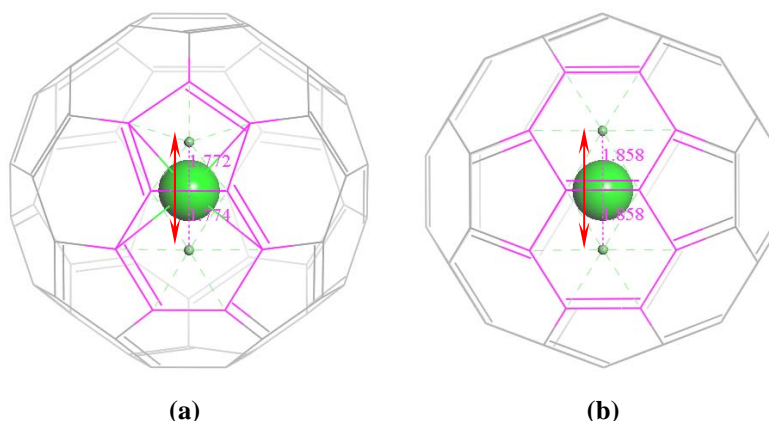


Figura 3.14. Dirección del movimiento asociado a las frecuencias de vibración imaginarias que presentan (a) el $\text{Co}@C_{60}^{h/p}$ (-64.59 cm^{-1}), y (b) el $\text{Co}@C_{60}^{h/h}$ (-95.87 cm^{-1}). Se observa que el Co se desplaza (a) hacia las caras pentagonal y hexagonal adyacentes al enlace-5,6; y (b) hacia las caras hexagonales adyacentes al enlace-6,6.

Curiosamente, en este caso encontramos dos estructuras de mínima energía: $\text{Co}@C_{60}^p$ y $\text{Co}@C_{60}^h$, ya que ninguna de estas estructuras presenta modos de vibración imaginarios. En las geometrías óptimas encontradas para estas dos estructuras, figura 3.15, observamos que la

distancia de enlace Co–C es de 2.011 Å para el $\text{Co@C}_{60}^{\text{p}}$ y de 2.084 Å para el $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$, mientras que las distancias de enlace C–C son:

Para el $\text{Co@C}_{60}^{\text{p}}$, en la cara pentagonal a la que está enlazado el Co, los enlaces-5,6 miden 1.477 Å, mientras que los enlaces-6,6 adyacentes a dicha cara miden 1.424 Å. En el resto del endofulereño, al igual que en los endofulerenos presentados anteriormente, los enlaces-6,6 presentan valores que oscilan alrededor de los 1.4 Å, mientras que los enlaces-5,6 presentan valores que oscilan alrededor de los 1.45 Å, las cuales siguen siendo distancias C–C muy parecidas a las determinadas experimentalmente para el C_{60} .

Para el $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$, en la cara hexagonal a la que está enlazado el Co, los enlaces-6,6 miden 1.435 Å y los enlaces-5,6 miden 1.479 Å. En el resto del fullereno, nuevamente, los enlaces-6,6 presentan valores que oscilan alrededor de los 1.4 Å, mientras que los enlaces-5,6 presentan valores que oscilan alrededor de los 1.45 Å, las cuales tampoco se alejan mucho de las distancias C–C determinadas experimentalmente para el C_{60} , por lo que podemos decir que la presencia del Co endoedra no afecta considerablemente a la estructura geométrica del C_{60} , sin importar si dicho átomo se encuentra sobre una cara pentagonal o una hexagonal.

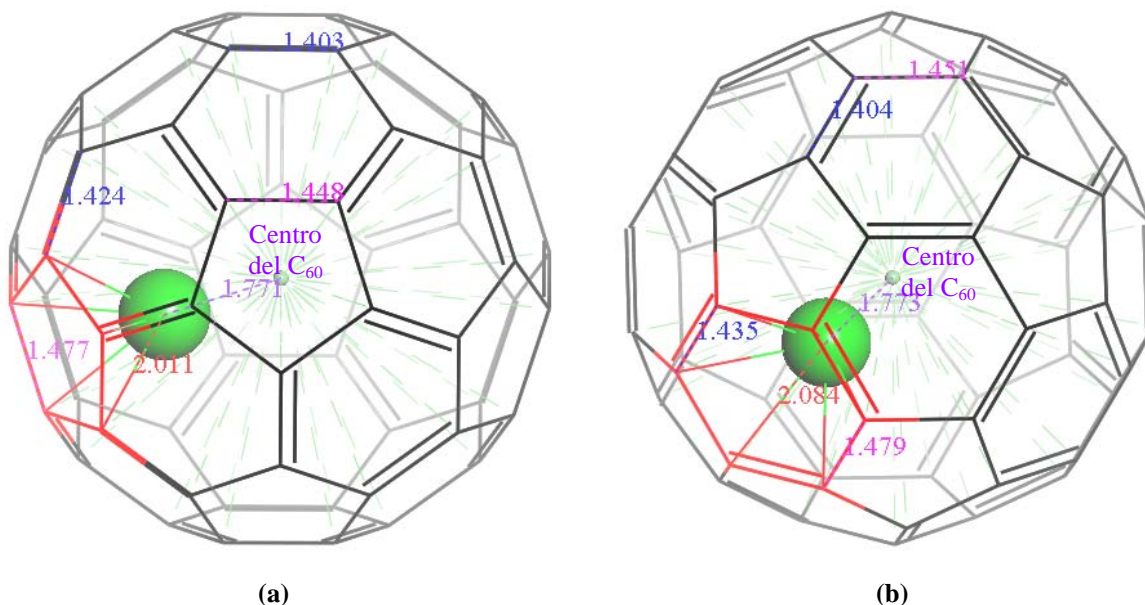


Figura 3.15. Distancias de enlace de las geometrías optimizadas para el (a) $\text{Co@C}_{60}^{\text{p}}$, y (b) para el $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$: en color rojo, la distancia Co–C; en color azul, los enlaces-6,6; en color violeta, los enlaces-5,6; y en color morado la distancia del Co al centro del C_{60} .

Por otro lado, encontramos que el endoátomo de Co se encuentra desplazado 1.771 Å fuera del centro en el Co@C_{60}^p y 1.773 Å fuera del centro en el Co@C_{60}^h . El hecho de que ambas distancias sean tan cercanas, indica que la esfericidad del C_{60} prácticamente no se ve afectada por la presencia del cobalto endoedroal.

Por todo lo anterior, se descartaron las estructuras Co@C_{60}^c , $\text{Co@C}_{60}^{h/p}$ y $\text{Co@C}_{60}^{h/h}$ para realizar los cálculos de propiedades electrónicas y reactividad, por ser estados de transición, y sólo se utilizaron las estructuras (de mínima energía) Co@C_{60}^p y Co@C_{60}^h para dichos cálculos.

3.2.4 Frecuencias Vibracionales del Ni@C_{60}

En la tabla 3.4 se presentan las frecuencias vibracionales calculadas para cada una de las cuatro estructuras que resultaron estables para el Ni@C_{60} después de las optimizaciones de la geometría.

Ni@C_{60}^c		$\text{Ni@C}_{60}^{h/h}$		Ni@C_{60}^p		Ni@C_{60}^h	
Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]	Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]	Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]	Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]
-130.97	0.07	-112.88	0.68	109.39	0.02	125.81	0.12
-70.12	0.07	-100.10	1.06	109.46	0.02	125.95	0.12
65.24	0.07	158.17	0.08	172.16	0.02	168.68	0.01
488.69	17.76	247.78	0.14	366.97	1.06	256.91	0.14
574.08	13.77	250.35	0.06	398.97	0.02	285.41	0.04
1,186.66	5.76	256.78	0.03	429.92	6.31	337.84	0.88
1,426.47	22.07	279.78	0.05	430.53	0.01	345.25	0.07
---	---	335.19	0.22	476.38	0.61	350.93	0.09
---	---	335.33	0.1	494.38	1.72	366.10	1.1
---	---	335.97	0.04	515.57	4.05	394.85	0.03

Tabla 3.4. Frecuencias vibracionales de las estructuras Ni@C_{60}^c , $\text{Ni@C}_{60}^{h/h}$, Ni@C_{60}^p y Ni@C_{60}^h . Se resaltan en rojo las frecuencias imaginarias (expresadas como valores negativos por convención).

Al igual que los tres endofulerenos anteriores, el Ni@C_{60}^c presenta dos frecuencias imaginarias, indicando que es un estado de transición de segundo orden. Y al igual que en los tres casos anteriores, la animación de los movimientos vibracionales asociados a estas dos frecuencias imaginarias, figura 3.16, muestra que el endoátomo de Ni se mueve en dirección a caras hexagonales del C_{60} .

A diferencia del $\text{Mn@C}_{60}^{h/h}$ y del $\text{Co@C}_{60}^{h/h}$ que sólo presentaron una frecuencia vibracional imaginaria (ver tablas 3.1 y 3.3), el $\text{Ni@C}_{60}^{h/h}$ presenta dos frecuencias vibracionales imaginarias

(-112.88 cm^{-1} y -100.10 cm^{-1}), figura 3.17, por lo que esta estructura es un estado de transición de segundo orden y no de primero como los dos casos anteriores.

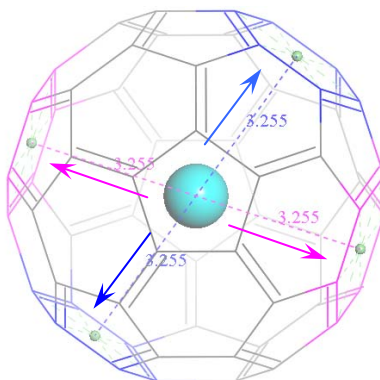


Figura 3.16. Dirección del movimiento asociado a las frecuencias de vibración imaginarias que presenta el Ni@C_{60}^c . En color azul el movimiento asociado a la frecuencia de -130.97 cm^{-1} , y en violeta el asociado a -70.12 cm^{-1} . En ambos casos se observa que el Ni se desplaza hacia algunas de las caras hexagonales del C_{60} .

El movimiento vibracional asociado a la frecuencia de -112.88 cm^{-1} dirige al Ni hacia el centro de las caras hexagonales adyacentes al enlace-6,6 sobre el que se colocó originalmente al Ni, figura 3.16, mientras que el movimiento vibracional asociado a la frecuencia de -100.10 cm^{-1} dirige al Ni hacia el centro de las caras pentagonales adyacentes a dicho enlace-6,6 (sobre el que se encuentra el Ni). Al igual que sucede con el cobalto, ambas caras (pentagonal y hexagonal) son posiciones de mínima energía para el endoátomo de Ni.

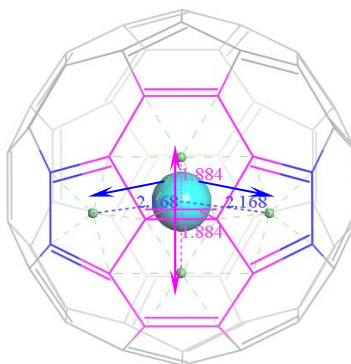


Figura 3.17. Dirección del movimiento asociado a las frecuencias de vibración imaginarias que presenta el Ni@C_{60}^{hh} . En color azul se muestra el movimiento asociado a la frecuencia de -100.10 cm^{-1} , en dirección al centro de las caras pentagonales adyacentes. En violeta se muestra el movimiento asociado a la frecuencia de -112.88 cm^{-1} , en dirección al centro de las caras hexagonales adyacentes.

Similar al caso del Co@C_{60} , en este caso también encontramos dos estructuras de mínima energía: Ni@C_{60}^p y Ni@C_{60}^h , ya que ninguna de estas estructuras presenta modos de vibración

imaginarios. En las geometrías óptimas encontradas para estas dos estructuras, figura 3.18, observamos que la distancia de enlace Ni–C es de 2.077 Å para el Ni@C₆₀^p y de 2.109 Å para el Ni@C₆₀^h, mientras que las distancias de enlace C–C son: Para el Ni@C₆₀^p, en la cara pentagonal a la que está enlazado el Ni, los enlaces-5,6 miden 1.475 Å, mientras que los enlaces-6,6 adyacentes a dicha cara miden 1.414 Å. En el resto del endofulereo, al igual que en los tres endofulerenos presentados anteriormente, los enlaces-6,6 presentan valores que oscilan alrededor de los 1.4 Å, mientras que los enlaces-5,6 presentan valores que oscilan alrededor de los 1.45 Å, las cuales, como es evidente, son distancias C–C muy parecidas a las determinadas experimentalmente para el C₆₀.

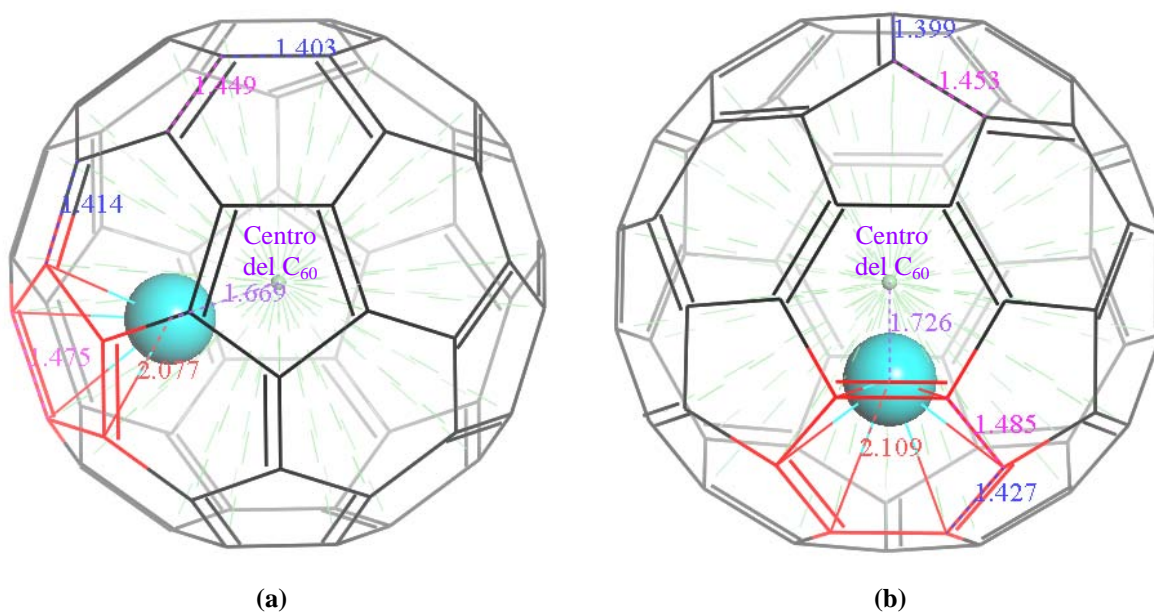


Figura 3.18. Distancias de enlace de las geometrías optimizadas para el (a) Ni@C₆₀^p, y (b) para el Ni@C₆₀^h: en color rojo, la distancia Ni–C; en color azul, los enlaces-6,6; en color violeta, los enlaces-5,6; y en color morado la distancia del Ni al centro del C₆₀.

Para el Ni@C₆₀^h, en la cara hexagonal a la que está enlazado el Ni, los enlaces-6,6 miden 1.427 Å y los enlaces-5,6 miden 1.485 Å. En el resto del fullereno, como era de esperarse, los enlaces-6,6 presentan valores que oscilan alrededor de los 1.4 Å, mientras que los enlaces-5,6 presentan valores que oscilan alrededor de los 1.45 Å, las cuales tampoco se alejan mucho de las distancias C–C determinadas experimentalmente para el C₆₀, por lo que podemos decir, como ocurrió con el cobalto, que la presencia del Ni endoedrales no afecta considerablemente a la estructura geométrica del C₆₀, sin importar si dicho átomo se encuentra sobre una cara pentagonal o una hexagonal.

Además, encontramos que el endoátomo de Ni se encuentra desplazado 1.669 Å fuera del centro en el Ni@C₆₀^p y 1.726 Å fuera del centro en el Ni@C₆₀^h, habiendo entre ambas estructuras una diferencia de distancias centro-endoátomo ligeramente mayor que en el caso del Co@C₆₀.

Por todo lo anterior, se descartaron las estructuras Ni@C₆₀^c y Ni@C₆₀^{h/h} para realizar los cálculos de propiedades electrónicas y reactividad, por ser ambas estados de transición, y sólo se utilizaron las estructuras (de mínima energía) Ni@C₆₀^p y Ni@C₆₀^h para dichos cálculos (igual que en el caso del Co@C₆₀).

3.2.5 Frecuencias Vibracionales del Cu@C₆₀ y del Zn@C₆₀

En la tabla 3.5, se reportan las frecuencias vibracionales calculadas para la única estructura que resultó ser estable después de las optimizaciones de la geometría tanto para el Cu@C₆₀ como para el Zn@C₆₀.

Cu@C ₆₀ ^c		Zn@C ₆₀ ^c	
Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]	Frecuencia [cm ⁻¹]	Intensidad [km/mol]
49.73	0.05	341.42	0.02
49.78	0.05	401.36	0.01
51.96	0.05	501.24	21.69
337.81	0.02	509.32	21.92
400.34	0.02	538.52	0.06
474.78	18.37	570.61	0.01
477.81	0.01	577.50	12.46
483.32	18.37	577.92	12.48
522.03	0.03	705.62	0.02
577.43	14.04	706.46	0.01

Tabla 3.2. Frecuencias vibracionales de las estructuras Cu@C₆₀^c y Zn@C₆₀^c. No se reportan frecuencias de vibración imaginarias ya que estas estructuras no son estados de transición sino verdaderos mínimos de energía.

A diferencia de los cuatro endofulerenos anteriores (Mn@C₆₀, Fe@C₆₀, Co@C₆₀ y Ni@C₆₀), donde encontramos que los endoátomos prefieren ocupar posiciones fuera del centro del C₆₀ (ceranos a sus caras), para los endofulerenos Cu@C₆₀ y Zn@C₆₀ encontramos que los endoátomos prefieren ubicarse en el centro del C₆₀ que cerca de sus caras, figura 3.19.

De estos resultados podemos observar una tendencia en cuanto a que los átomos más ligeros prefieren estar cerca de las caras del C₆₀, mientras los átomos más pesados (Cu y Zn) prefieren ubicarse en el centro del C₆₀. Una tendencia similar ha sido observada para los metales alcalinos,

ya que mientras el litio (en Li@C_{60}) y el sodio (en Na@C_{60}) prefieren ocupar posiciones cercanas a las caras del C_{60} , el potasio (en K@C_{60}), que es más pesado, prefiere ubicarse en el centro del C_{60} [46].

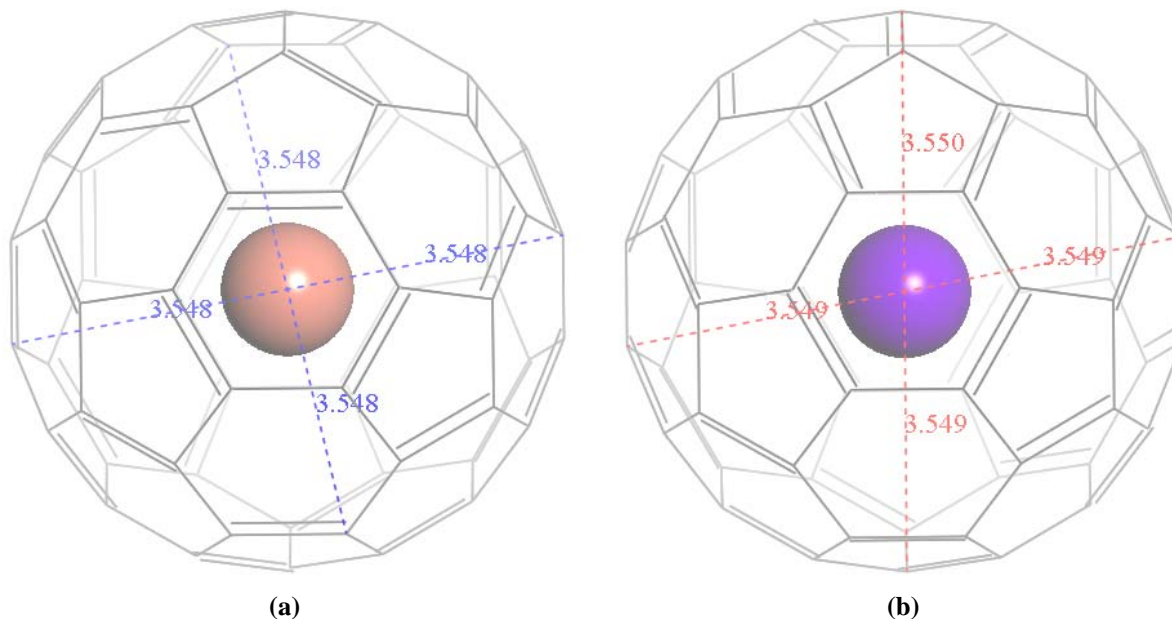


Figura 3.19. Distancias entre el edoátomo y el C_{60} en las geometrías optimizadas para el Cu@C_{60}^c (a), y para el Zn@C_{60}^c (b).

Nuestros cálculos estructurales para el Zn@C_{60} concuerdan los de Varganov *et al.* [58] (ver sección 1.2.2.6), quienes usando el método de Hartree–Fock con bases atómicas 3–21G, encontraron que sin importar en que lugar dentro del C_{60} coloquen al átomo de zinc, éste siempre tiende a desplazarse hacia el centro del fullereno para formar la estructura de mínima energía.

Por otro lado, el resultado que encontramos sobre la posición óptima del átomo de cobre en el centro del fullereno parece estar en desacuerdo con los datos experimentales de Knapp *et al.* [32] (ver sección 1.2.2.5), quienes encontraron por mediciones de ESR que el cobre debe ocupar una “bien definida” posición fuera del centro del C_{60} (aun a temperatura ambiente).

Sin embargo, Elliot *et al.* [33], después de haber realizado una caracterización más extensa que la hecha por Knapp *et al.*, dicen que el compuesto sintetizado por Knapp *et al.*, podría no ser realmente el metalofulereo endoedral Cu@C_{60} sino un complejo de ditiocarbamato de Cu(II) , ver figura 1.20. Por lo tanto, aunque los resultados experimentales de Knapp *et al.* contradicen nuestros cálculos, los resultados (también experimentales) de Elliot *et al.*, afortunadamente, no permiten que descartemos la validez de nuestros resultados.

Al ser Cu@C_{60}^c y Zn@C_{60}^c las únicas estructuras de mínima energía encontradas respectivamente para cada endofulereo, serán estas las que utilizaremos en el cálculo de las propiedades electrónicas y de reactividad del Cu@C_{60} y del Zn@C_{60} .

3.3 Simulaciones de Dinámica Molecular

También llevamos a cabo simulaciones de dinámica molecular basadas en el método de Lin-Harris (nivel de teoría: LDA–VWN/DNP), ver apéndice C.3, con el fin de verificar la estabilidad a temperatura ambiente de los metalofulerenos endoedrales estudiados, así como para corroborar las estructuras de mínima energía encontradas con los cálculos de optimización de la geometría y de frecuencias vibracionales.

En todas las simulaciones que realizamos partimos de la estructura en la que el átomo metálico se encuentra en el centro del isómero del C_{60} con simetría I_h (M@C_{60}^c), esto con el fin de observar si a temperatura ambiente el endoátomo prefería estar en el centro o cercano a las caras del fullereno. Como parámetros de la dinámica molecular se escogieron:

- ❖ Ensamble: Canónico (NVT) – Temperatura, Volumen y Número de partículas constantes (ver apéndice C.3.2).
- ❖ Temperatura: 300 K (~ Temp. Ambiente).
- ❖ *Time-step* (intervalo de tiempo): 1.6 fs (= valor para el átomo de carbono de acuerdo a la ecuación (69) del apéndice C.3.1).
- ❖ No. de *times-steps*: 1000 (= Tiempo total de la dinámica molecular de 1.6 ps).

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las simulaciones de dinámica molecular para cada metalofulereo endoedral. Como resulta casi imposible presentar las imágenes de todos los pasos *–time-steps–* de la simulación (=1000), se mostrarán sólo diez imágenes de la estructura del endofulereo tomadas aproximadamente después de cada 100 pasos de la dinámica, o cuando se observe que la molécula presenta alguna geometría interesante.

3.3.1 Dinámica Molecular del Mn@C₆₀

En la figura 3.20 se observa que el endoátomo de Mn se desplaza del centro del fullereno a una cara pentagonal (resaltada en violeta) enlazándose a ella (*time-step* 102), aunque después se observa que el Mn se desplaza a una de las caras hexagonales adyacentes (resaltada en rojo) a esta cara pentagonal, y permanece enlazado a ella la mayor parte del tiempo de la simulación.

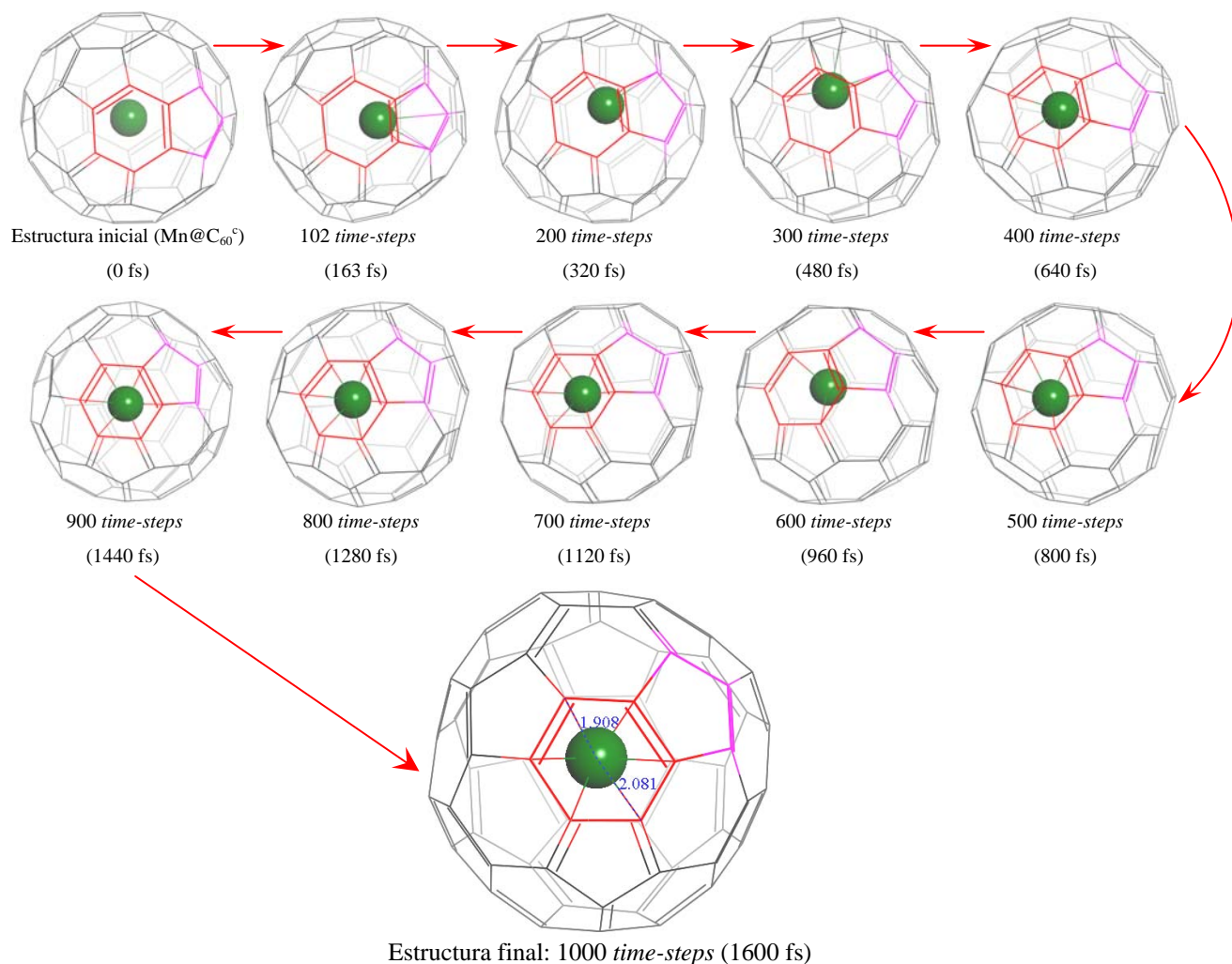


Figura 3.20. Secuencia resumida de la simulación de dinámica molecular para el Mn@C₆₀ a temperatura ambiente.

Esta simulación de dinámica molecular corrobora los resultados encontrados con los cálculos de optimización de la geometría y de frecuencias vibracionales para el Mn@C₆₀, ya que nos muestra que, a temperatura ambiente, el endoátomo de manganeso preferirá estar enlazado (por lo menos la mayor parte del tiempo) a una de las caras hexagonales del C₆₀, presentando distancias

de enlace Mn–C de valores cercanos a los encontrados con la optimización de la geometría: alrededor de los 2 Å (ver figura 3.10).

3.3.2 Dinámica Molecular del Fe@C₆₀

En el caso del Fe@C₆₀, figura 3.21, se observa que el endoátomo de Fe se desplaza del centro del fullereno a una cara hexagonal, resaltada en violeta, enlazándose a ella (*time-step* 200). Sin embargo, después se observa que el Fe se enlaza momentáneamente con una cara pentagonal adyacente, resaltada en azul, a esta cara hexagonal (*time-step* 400); pero luego se desplaza hacia otra cara hexagonal adyacente (*time-step* 500), permaneciendo enlazado a esta última la mayor parte del tiempo de la simulación.

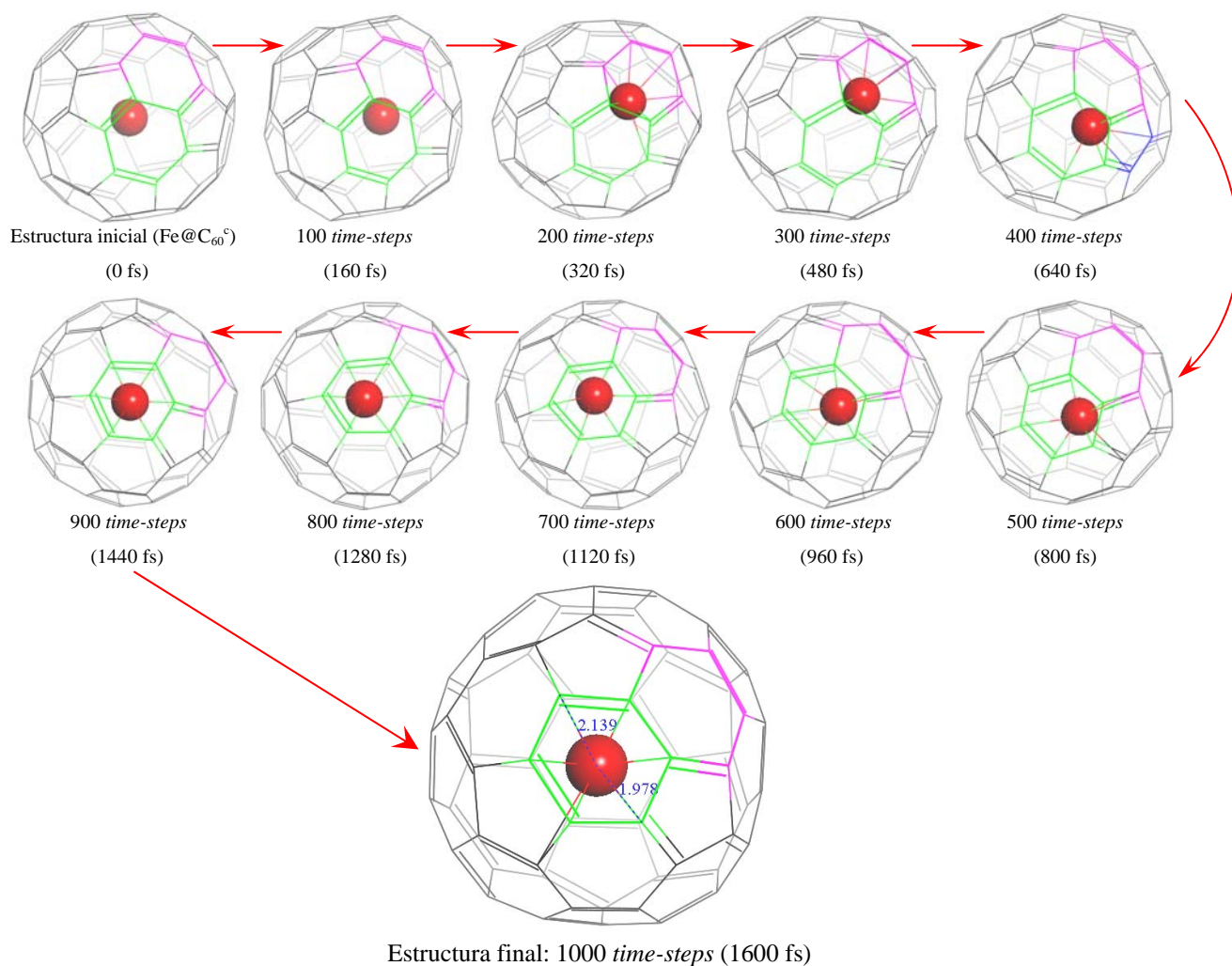


Figura 3.21. Secuencia resumida de la simulación de dinámica molecular para el Fe@C₆₀ a temperatura ambiente.

Al igual que en el caso del Mn@C_{60} , esta simulación corrobora los resultados encontrados con los cálculos de optimización de geometría y de frecuencias vibracionales para el Fe@C_{60} , ya que también muestra que, a temperatura ambiente, el endoátomo de hierro prefiere estar enlazado (la mayor parte del tiempo) a una cara hexagonal del C_{60} . También se observan distancias de enlace Fe–C de valores cercanos a los encontrados con la optimización de la geometría: nuevamente, alrededor de los 2 Å (ver figura 3.12).

3.3.3 Dinámica Molecular del Co@C_{60}

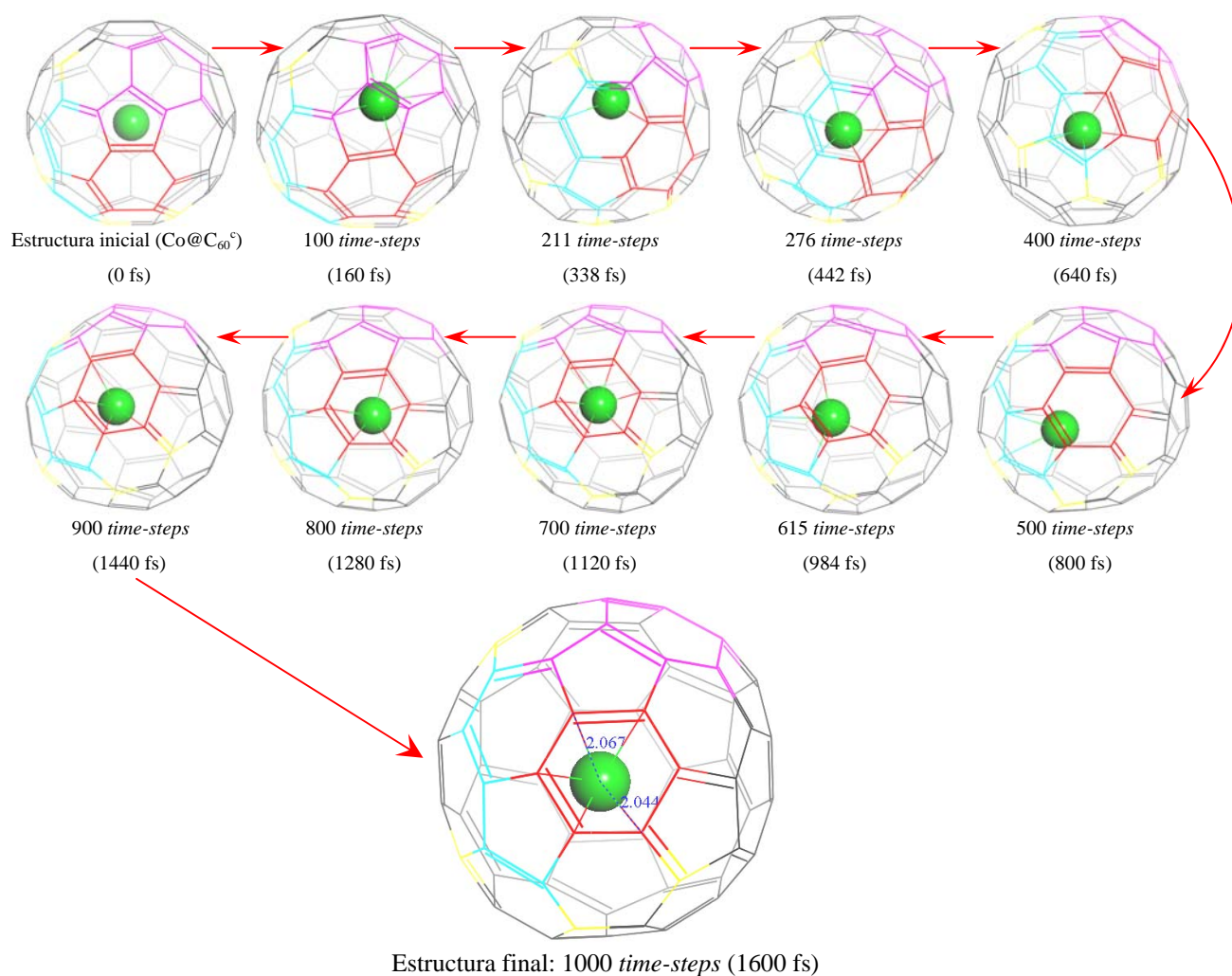


Figura 3.22. Secuencia resumida de la simulación de dinámica molecular para el Co@C_{60} a temperatura ambiente.

A diferencia del Mn@C_{60} y del Fe@C_{60} , se observa que el Co@C_{60} tiene una movilidad mayor, ya que no permanece enlazado a una sola cara sino que va “brincando” entre caras hexagonales y

pentagonales a lo largo de la simulación: El endoátomo de Co, al igual que el Mn y el Fe, se desplaza del centro hacia las caras del fullereno, enlazándose primero a las caras pentagonal y hexagonal resaltadas en color violeta en la figura 3.22 (*time-step* 100). Después, el Co se desplaza hacia la cara hexagonal resaltada en azul claro para enlazarse con ella (*time-step* 276). De ahí, se desplaza y enlaza a otra cara pentagonal, resaltada también en azul claro (*time-step* 400). Por último, el átomo de Co se desplaza hacia la cara hexagonal resaltada en rojo, enlazándose a ella (*time-step* 700); aunque al final de la simulación el cobalto empieza a separarse de dicha cara, lo que parece indicar que seguirá “brincando” de cara en cara para tiempos más largos de simulación.

3.3.4 Dinámica Molecular del Ni@C₆₀

El caso del Ni@C₆₀ es un tanto similar al del Co@C₆₀, ya que el átomo de Ni también presenta una gran movilidad dentro del C₆₀: Como en los tres casos anteriores, el endoátomo de Níquel se desplaza de la posición central que inicialmente ocupaba, hacia las caras del fullereno. En el *time-step* 74 observamos que el Ni se enlaza a la cara hexagonal resaltada en violeta, figura 3.23, aunque después se separa de ésta acercándose un poco al centro (*time-step* 200). Tiempo después (*time-step* 270), el átomo de níquel se enlaza a otra cara hexagonal y a parte de una cara pentagonal, resaltadas ambas en verde, pero luego se desprende de estas caras para desplazarse hacia las caras opuestas, resaltadas en naranja, pasando por el centro (*time-step* 400). Al llegar a las caras resaltadas en color naranja, el Ni se enlaza primero a la cara pentagonal (*time-step* 447); luego se desprende de ésta, se acerca un poco al centro (*time-step* 600) y regresa para enlazarse a la cara hexagonal resaltada en naranja (*time-step* 685). Por último, el átomo de Ni se desplaza hacia la cara hexagonal resaltada en rojo, enlazándose con ella (*time-step* 954); aunque al final de la simulación el Ni se separó por completo de dicha cara (*time-step* 1000), lo que parece indicar que el níquel seguirá enlazándose y desprendiéndose de las distintas caras del C₆₀, para tiempos de simulación más largos.

La gran movilidad que presentan los endoátomos de Co y Ni (a temperatura ambiente) podría ser la explicación del porque para los endofulerenos Co@C₆₀ y Ni@C₆₀, prácticamente las cinco estructuras consideradas (M@C₆₀^c, M@C₆₀^h, M@C₆₀^p, M@C₆₀^{h/h} y M@C₆₀^{h/p}) resultaron ser estables después de los cálculos de optimización de la geometría (ver secciones 3.1.3 y 3.1.4); y

también del porque estos dos endofulerenos presentan, cada uno, dos estructuras de mínima energía (ver figuras 3.15 y 3.18).

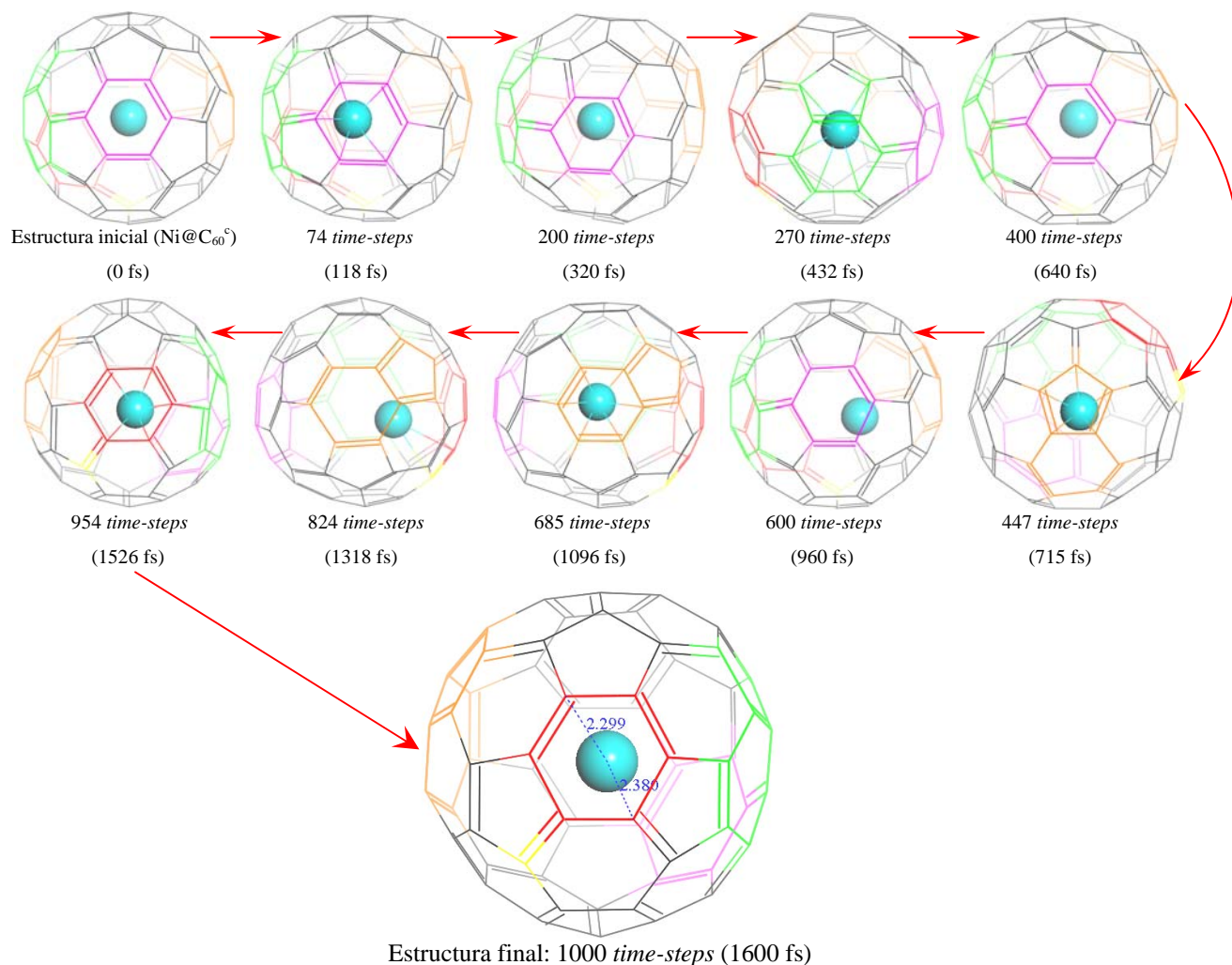


Figura 3.23. Secuencia resumida de la simulación de dinámica molecular para el Ni@C₆₀ a temperatura ambiente.

Por otro lado, nuestros resultados de la dinámica molecular del Co@C₆₀ y del Ni@C₆₀ están, en cierto aspecto, de acuerdo con algunos estudios realizados sobre la interacción de átomos de Co y Ni con nanotubos de carbono [131]. En dichos estudios se postula que el Ni y/o el Co podrían catalizar el crecimiento de los nanotubos de carbono por dos mecanismos distintos:

En el primer mecanismo [131(a,b)] se establece que los átomos de níquel o cobalto se enlazan a la punta del nanotubo *moviéndose rápidamente (scooting around)* alrededor de dicha punta para impedir la formación de anillos pentagonales y así evitar que el nanotubo se cierre, por lo que continúa creciendo, figura 3.24(a).

En el segundo mecanismo [131(c)] se establece que los átomos de níquel se enlazan interiormente a las paredes del nanotubo, sin embargo, se desplazan libremente a lo largo de éstas “recosiendo” (*annealing*) los defectos que se hayan formado (anillos pentagonales y/o heptagonales), logrando así que el nanotubo crezca uniformemente y libre de defectos, es decir, formado únicamente por caras hexagonales, figura 3.24(b).

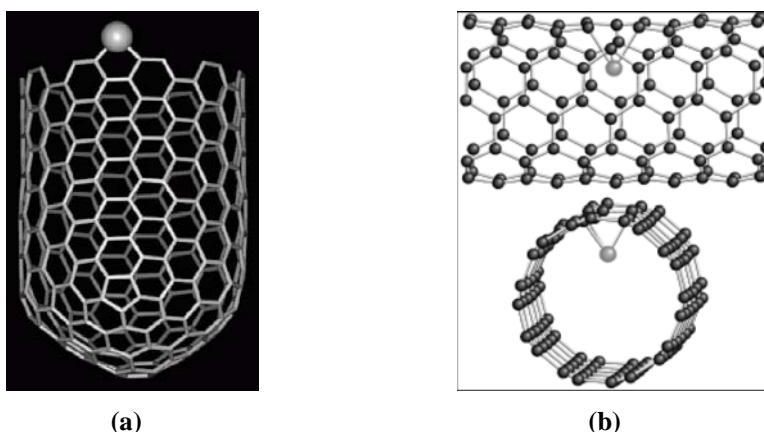


Figura 3.23. Mecanismos propuestos para el crecimiento de nanotubos de carbono catalizado por átomos de Co y Ni. (a) Mecanismo “*scooter*” propuesto en las referencias [131(a,b)]: el átomo de Ni (o Co) se enlaza a la punta del nanotubo y se mueve rápidamente alrededor impidiendo que se cierre y deje de crecer. (b) Mecanismo propuesto en la referencia [131(c)]: El Ni se enlaza internamente a las paredes del nanotubo y se desplaza a lo largo de ellas “recosiendo” los defectos (caras pentagonales y/o heptagonales) para que el nanotubo crezca uniformemente.

Se observa en estos dos mecanismos que los átomos de Co y Ni, aunque se enlazan a las caras o a la punta del nanotubo, tienen una gran movilidad (ya sea por dentro o alrededor de la punta del nanotubo) lo que está, en cierto aspecto, en buen acuerdo con nuestros resultados, ya que las simulaciones de dinámica molecular que realizamos para el Co@C_{60} y el Ni@C_{60} también muestran que los átomos de cobalto y níquel se enlazan a las caras del C_{60} (que en nuestro caso toma el papel del nanotubo) y además, se observa una gran movilidad de los átomos de cobalto y níquel alrededor de las paredes internas del fullereno.

Una importante diferencia que se debe hacer notar es que nuestras simulaciones de dinámica molecular se llevaron a cabo a temperatura ambiente (~ 300 K), mientras que el mecanismo de crecimiento de los nanotubos debe llevarse a cabo a temperaturas del orden del valor reportado experimentalmente para la síntesis de nanotubos de carbono ($\sim 1200^\circ\text{C}$) [131(a)]. Por esta razón, entre otras, nuestros resultados no son del todo comparables con los de dichos mecanismos, aunque sí en ciertos aspectos, como mencionamos arriba.

3.3.5 Dinámica Molecular del Cu@C₆₀

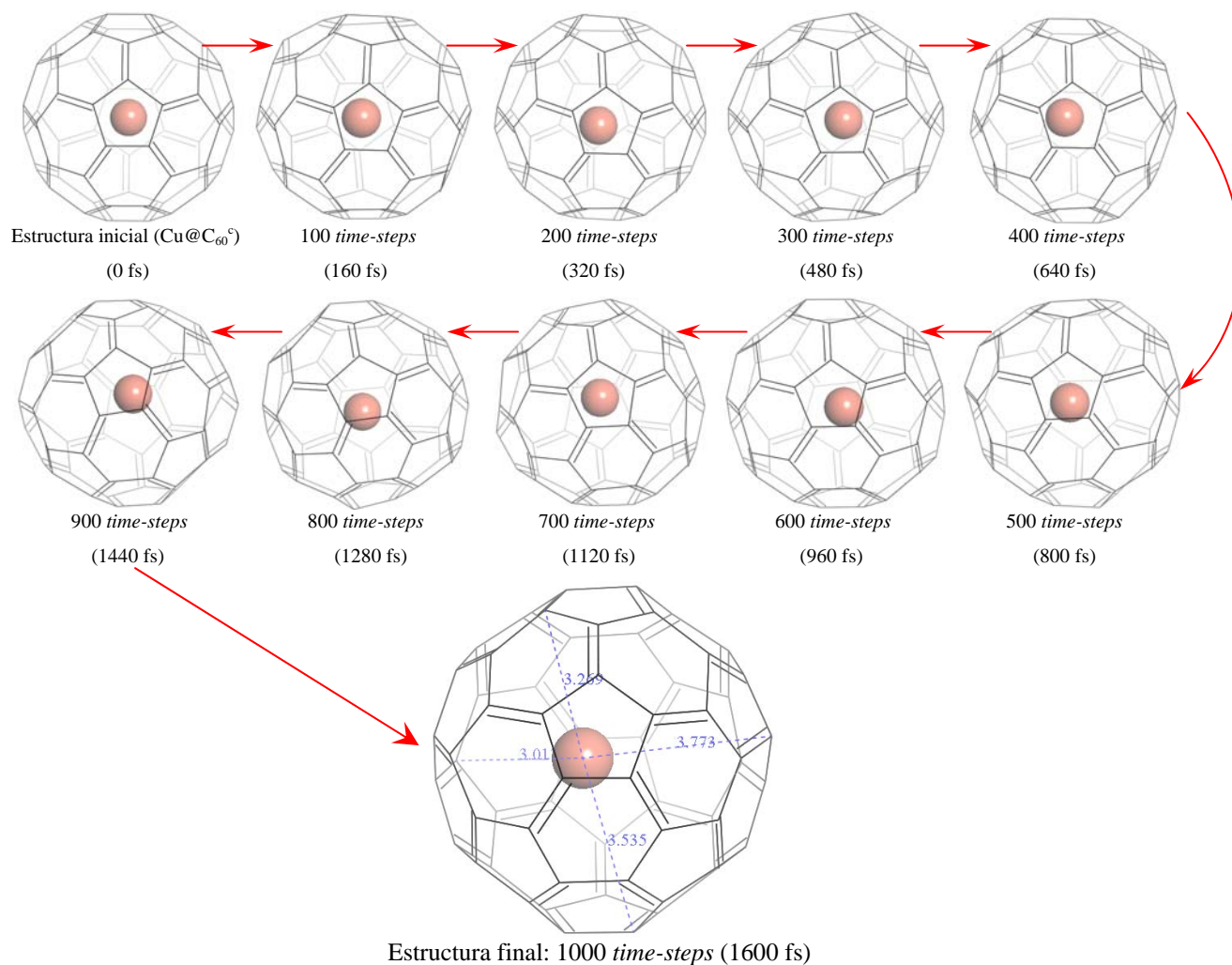


Figura 3.25. Secuencia resumida de la simulación de dinámica molecular para el Cu@C₆₀ a temperatura ambiente.

El caso del Cu@C₆₀ no resultó visualmente tan interesante como los casos anteriores, ya que a lo largo de todo el tiempo de simulación sólo se observa, figura 3.25, al átomo de Cu “balanceándose” alrededor del centro del fullereno, sin interactuar en ningún momento con sus caras. Sin embargo, esto corrobora los cálculos de optimización de geometría y de frecuencias vibracionales para el Cu@C₆₀, ya que nos muestra que a temperatura ambiente el cobre prefiere ubicarse en el centro del fullereno, o por lo menos cerca de éste, y no se enlaza a las caras del C₆₀ (como lo hacen el Mn, el Fe, el Co y el Ni).

3.3.6 Dinámica Molecular del Zn@C₆₀

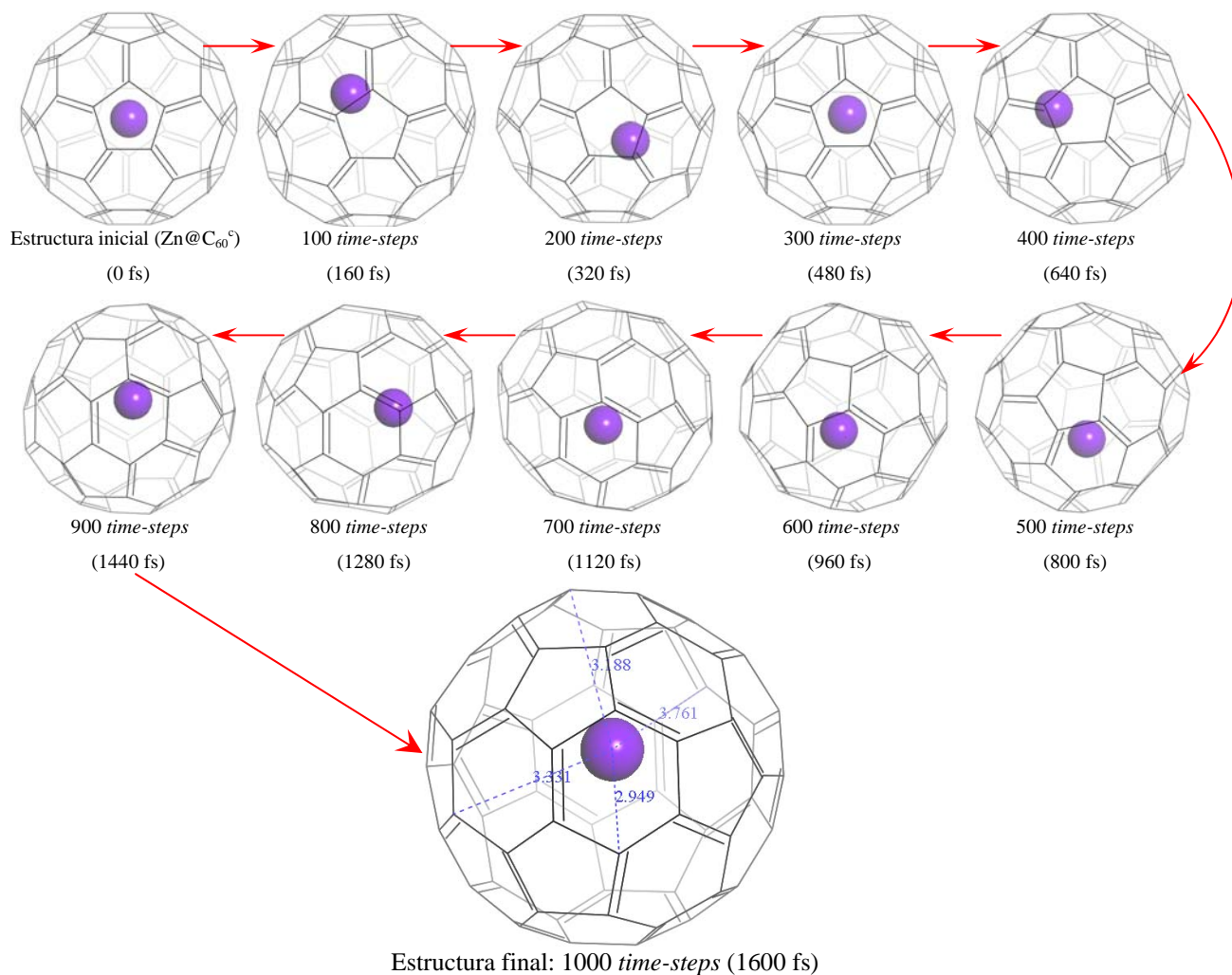


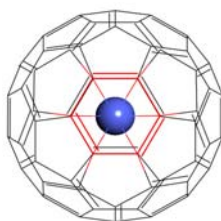
Figura 3.26. Secuencia resumida de la simulación de dinámica molecular para el Zn@C₆₀ a temperatura ambiente.

El Zn@C₆₀, como era de esperarse, presentó un comportamiento similar al del Cu@C₆₀, ya que el átomo de Zn sólo se balanceaba alrededor de la posición central dentro del C₆₀, sin interactuar con sus caras, de forma parecida a la del Cu. Sin embargo, en éste caso hay que resaltar que el Zn se alejaba un poco más del centro, en cada balanceo, de lo que lo hacía el Cu, lo que en parte podría deberse a su mayor masa. Nuevamente, la dinámica molecular del Zn@C₆₀, confirma los resultados de los cálculos de optimización de la geometría y de frecuencias vibracionales, ya que se observa que el zinc (a temperatura ambiente) prefiere estar en o cerca de la posición central del fullereno, y no enlazado a sus caras.

3.4 Resumen de la Determinación de las Estructuras de Mínima Energía

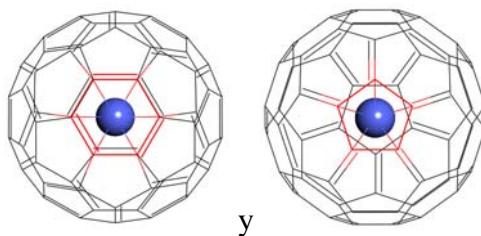
De acuerdo a las estructuras de mínima energía encontradas para cada uno de los seis metalofulerenos endoedrales estudiados y al comportamiento dinámico del átomo endoedral, los podemos dividir en tres grupos:

- 1) El primer grupo esta formado por el Mn@C_{60} y el Fe@C_{60} , cuya estructura de mínima energía es aquella en la que el endoátomo se encuentra enlazado a una cara hexagonal ($\text{M@C}_{60}^{\text{h}}$):



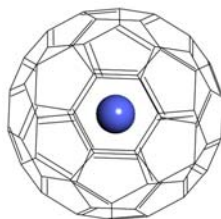
El comportamiento dinámico del manganeso y del hierro dentro del C_{60} es similar al de otros metalofulerenos endoedrales estudiados teórica y experimentalmente, como el Y@C_{82} y el Sc@C_{82} [98]; donde se observa que los endoátomos de itrio y escandio, respectivamente, están bien localizados sobre una cara hexagonal del C_{82} , figura 1.11(b,c).

- 2) Al segundo grupo lo forman el Co@C_{60} y el Ni@C_{60} , que presentan dos estructuras de mínima energía: en una el endoátomo se encuentra enlazado a una cara hexagonal ($\text{M@C}_{60}^{\text{h}}$) y en la otra a una pentagonal ($\text{M@C}_{60}^{\text{p}}$):



El comportamiento dinámico del cobalto y del níquel dentro del C_{60} es similar al de otros metalofulerenos endoedrales estudiados teórica y experimentalmente, como el $\text{Sc}_2@C_{84}$ [103], el $\text{La}_2@C_{80}$ [100] y el La@C_{82} [99], donde se observa que los endoátomos de escandio se mueven libremente en el interior del C_{84} , y los de lantano se mueven libremente en el interior del C_{82} y del C_{80} —ver figura 1.11(d,e).

- 3) Y finalmente, el tercer grupo está formado por el Cu@C_{60} y el Zn@C_{60} , cuya estructura de mínima energía es aquella en la que el endoátomo se encuentra en el centro del fullereno ($\text{M@C}_{60}^{\text{c}}$):



El comportamiento dinámico del cobre y del zinc dentro del C_{60} , aunque es más típico de los endoátomos no-metálicos (ver sección 1.2), también ha sido observado en otros metalofulferenos endocéntricos —estudiados teóricamente— como el K@C_{60} [46,101] y el Po@C_{60} [102]. En dichos metalofulferenos se observa que los endoátomos de potasio y polonio, respectivamente, se mantienen en el centro del C_{60} .

Como mencionamos anteriormente, para el cálculo de las propiedades electrónicas y reactividad química de cada metalofulfereno endocéntrico, sólo utilizaremos las estructuras que mostraron ser realmente de mínima energía, es decir: $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$, $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$, $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$, $\text{Co@C}_{60}^{\text{p}}$, $\text{Ni@C}_{60}^{\text{h}}$, $\text{Ni@C}_{60}^{\text{p}}$, $\text{Cu@C}_{60}^{\text{c}}$ y $\text{Zn@C}_{60}^{\text{c}}$.

Análisis de Resultados II

Propiedades Electrónicas y Reactividad Química

Todos los cálculos de las propiedades electrónicas y de la reactividad química se realizaron con el programa *DMol³* [42,128], el cual se basa en la teoría de funcionales de la densidad para determinar la estructura electrónica de las moléculas. El nivel de teoría usado para los cálculos fue BPW91/DNP (GGA), el mismo con el que se realizaron los cálculos de optimización de la geometría y de frecuencias de vibración molecular.

4.1 Análisis de los Orbitales Moleculares

En la figura 4.1 se muestran tanto los niveles de energía asociados a algunos de los orbitales moleculares (de Kohn–Sham, apéndice D.1) de los seis metalofulerenos endoedrales estudiados (en sus geometrías de mínima energía), como los niveles de energía asociados al HOMO y al LUMO del C₆₀. Las líneas punteadas diagonales, unen a los orbitales que presentan la misma simetría y/o orden (energético) de aparición en los diferentes endofulerenos.

Para tener una mejor visualización de la estructura electrónica (orbitales moleculares) de cada uno de los seis endofulerenos estudiados, sólo se muestran los niveles de energía de valores cercanos o intermedios a los del HOMO y el LUMO del C₆₀. Además, con este mismo fin, no se muestran las diferencias de energía, cuando las hay, entre niveles electrónicos con distinto espín: espín-arriba (flechas azules) y espín-abajo (flechas rojas).*

* Tales diferencias de energía entre niveles electrónicos con distinto espín son debidas, por un lado, a la energía de apareamiento (E_p) —sobre todo en sistemas con niveles electrónicos degenerados—, la cual se define como la energía necesaria para ocasionar el apareamiento de dos electrones (con distinto espín) en un mismo orbital [132]; y por otro lado, a la mayor repulsión que se da entre electrones con el mismo espín que entre electrones con distinto espín [133]. Sin embargo, estas diferencias de energía entre niveles electrónicos con distinto espín sólo se observan cuando el sistema tiene electrones desapareados, ya que la presencia de éstos causa la separación (energética) de los electrones que están apareados en un mismo orbital. Sin la presencia de electrones desapareados, los electrones que se encuentran en un mismo orbital (apareados) tienen exactamente la misma energía.

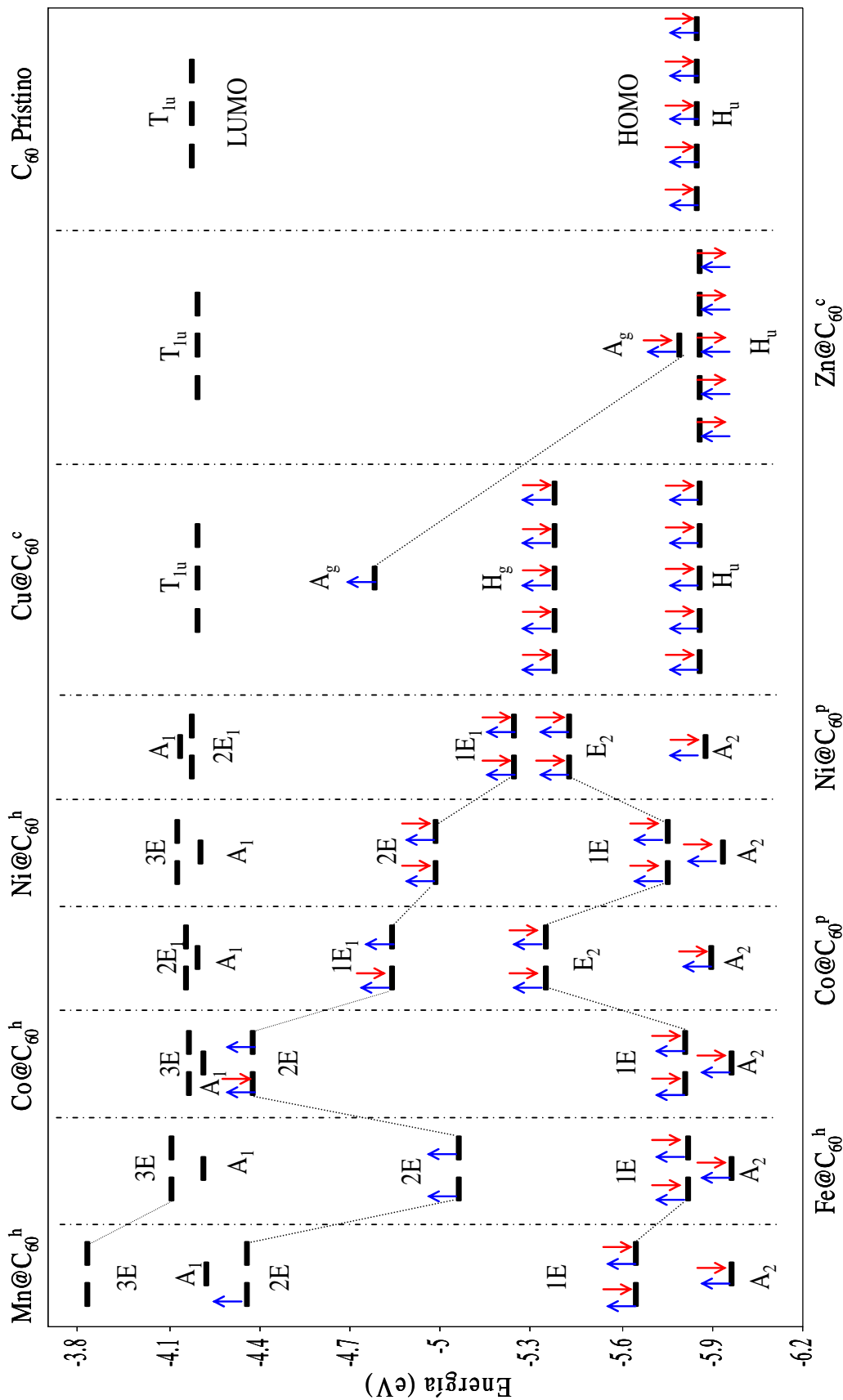


Figura 4.1. Niveles de energía de los orbitales moleculares (de Kohn-Sham) para los seis metalofulerenos endocentrales estudiados y para el C_{60} prístino, calculados con el nivel de teoría BPW91/DNP. Se debe hacer notar que para los endofulerenos que presentan electrones desapareados existen diferencias entre las energías de los niveles con distinto espín: espín-arriba (flechas azules) y espín-abajo (flechas rojas). Sin embargo, tales diferencias no son ilustradas en este diagrama con el fin de tener una mejor visualización de la estructura electrónica de dichos endofulerenos.

De manera general, observamos que los seis endoátomos usados en nuestro estudio —en mayor o menor grado— introducen niveles de energía intermedios entre el HOMO y el LUMO del C_{60} , es decir, introducen estados electrónicos permitidos dentro de la brecha energética prohibida (*gap*) del C_{60} lo que, evidentemente, tendrá cierta repercusión en las propiedades electrónicas y en la reactividad química del fullereno.

Para tener una visión más amplia de cómo afecta específicamente cada endoátomo a las propiedades electrónicas y a la reactividad del C_{60} , analizaremos primero los orbitales moleculares del C_{60} puro y después haremos una serie de comparaciones de éstos con los orbitales moleculares de cada uno de los metalofulrenos endoedrales estudiados. El estudio de los orbitales moleculares del C_{60} puro nos servirá también para validar nuestros cálculos —al menos en parte— al compararlos con los datos experimentales disponibles en la literatura.

4.1.1 Orbitales Moleculares del C_{60}

En la figura 4.2(a) se muestran los niveles energéticos correspondientes a los orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO) del C_{60} , junto con sus respectivas representaciones espaciales, figura 4.2(b,c). Se puede observar que nuestros cálculos predicen correctamente la bien conocida degeneración que presentan el orbital HOMO —quintuplemente degenerado: simetría H_u — y el orbital LUMO —triplemente degenerado: simetría T_{1u} — del C_{60} .

También se encuentra que el HOMO está completamente lleno mientras que el LUMO está completamente vacío, por lo que se predice correctamente la estructura electrónica de capa cerrada típica del C_{60} (ver sección 1.1.2 y referencias [2,3]). Nuestros cálculos también muestran que no existe diferencia de energía entre los niveles electrónicos (o niveles energéticos) con distinto espín: espín-arriba (flechas azules) y espín-abajo (flechas rojas); lo que es de esperarse para un sistema de capa cerrada.

Por otra parte, nuestros cálculos predicen que el HOMO tiene una energía de -5.853 eV, mientras que el LUMO tiene una energía de -4.179 eV, lo que da como resultado un *gap* HOMO–LUMO de 1.674 eV para el C_{60} , valor que se encuentra en muy buen acuerdo con el encontrado experimentalmente de 1.70 eV (ver tabla 1.1 y referencias [54,83]). El análisis de los *gaps* HOMO–LUMO se verá con más detalle en la sección 4.5.1.

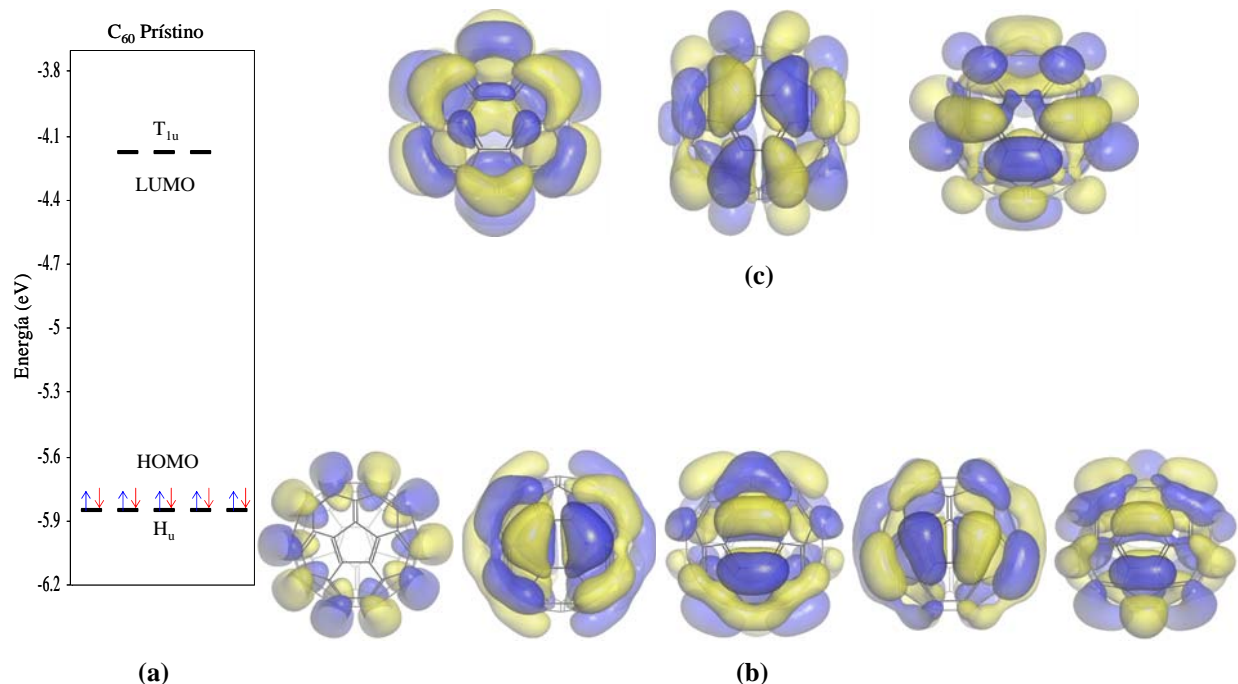


Figura 4.2. (a) Niveles de energía de los orbitales HOMO y LUMO del C₆₀. En este caso no existen diferencias de energía entre los niveles de los electrones con espín-arriba (flechas azules) y los niveles de los electrones con espín-abajo (flechas rojas). (b) Representación espacial de los cinco orbitales degenerados que conforman el HOMO (H_u) del C₆₀ (isosuperficie = 0.01 a.u.). (c) Representación espacial de los tres orbitales degenerados que conforman el LUMO (T_{1u}) del C₆₀ (isosuperficie = 0.01 a.u.). Los colores amarillo y azul indican las zonas positivas y negativas, respectivamente, de las funciones de onda de los orbitales.

4.1.2 Orbitales Moleculares del Mn@C₆₀^h

Como era de esperarse, debido a la disminución de la simetría (de I_h a C_{3v}) causada por la presencia del endoátomo enlazado a una cara hexagonal, se observa en la figura 4.3 la ruptura (disminución) de la degeneración de los orbitales moleculares de fullereno [132]. Por lo anterior se observa que el orbital HOMO del Mn@C₆₀^h es doblemente degenerado (etiquetado como 2E para diferenciarlo de los otros dos orbitales de simetría E que aparecen en el diagrama: 1E y 3E) y no quintuplemente degenerado, como es el caso del C₆₀. Además se observa que dicho orbital HOMO del Mn@C₆₀^h está ocupado por un solo electrón, lo que indica que el Mn@C₆₀^h, en su estado base, es un sistema de capa abierta —un radical— y no de capa cerrada como el C₆₀. Por esta razón, denominaremos orbital SOMO (*Semi-Occupied Molecular Orbital*, ver apéndice D.1.1) al orbital más alto ocupado del Mn@C₆₀^h, con el fin de resaltar el hecho de que tal orbital sólo se encuentra parcialmente lleno.

En la representación espacial de los orbitales SOMO (2E) y SOMO-1 (1E) se observa claramente la existencia de hibridación entre los orbitales $3d$ del Mn y los orbitales moleculares del fullereno. Dicho tipo de hibridación ha sido comúnmente observado en el estudio —teórico y experimental— de otros metalofulerenos endoedrales (ver sección 1.2.1).

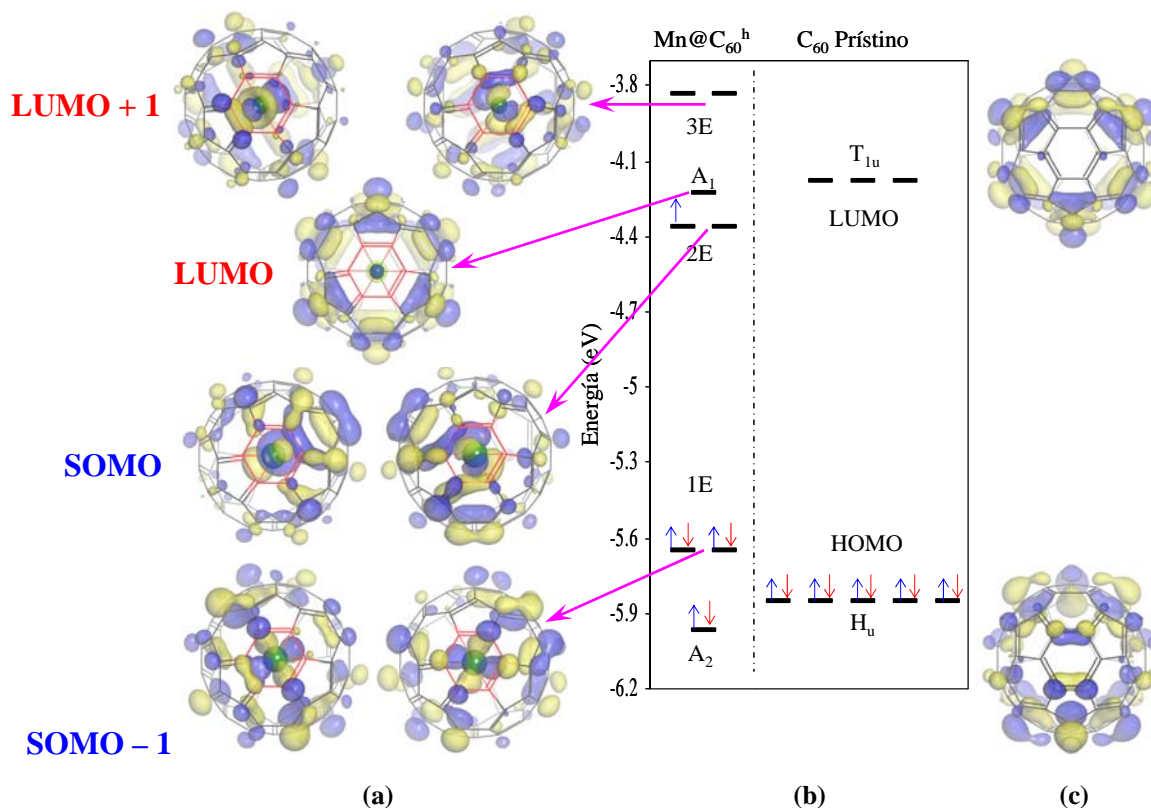


Figura 4.3. (a) Representación espacial de los orbitales moleculares del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ (isosuperficie = 0.03 a.u.). Los colores amarillo y azul indican las zonas positivas y negativas, respectivamente, de las funciones de onda de los orbitales. (b) Niveles de energía de los orbitales moleculares del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ y del C_{60} . Para una mejor visualización de la estructura electrónica del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$, no se muestran las diferencias de energía existentes entre los niveles de los electrones con espín-arriba (flechas azules) y los niveles de los electrones con espín-abajo (flechas rojas). (c) Representación espacial de los orbitales HOMO y LUMO del C_{60} (isosuperficie = 0.03 a.u.).

También se observa que el LUMO del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ no presenta degeneración (simetría A_1) y que su representación espacial muestra que la existencia de hibridación entre los orbitales del Mn y del C_{60} es menos apreciable en este caso. Por otro lado, si se comparan la energía y representación espacial de los orbitales LUMO del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ y del C_{60} , se puede decir que el LUMO del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ pertenece principalmente al fullereno ya que está más localizado sobre éste que sobre el endoátomo, además de que su energía es muy cercana a la del LUMO del C_{60} : habiendo una diferencia de tan solo 0.049 eV entre ellos, lo que los hace prácticamente iguales en

energía si se toma en cuenta la convención de que dos orbitales se consideran degenerados —o cuasi-degenerados— cuando sus energías (calculadas) difieren entre sí por menos de 0.05 eV [53,134]. Por otra parte, en la representación espacial del orbital LUMO+1, el cual es doblemente degenerado (3E), la existencia de hibridación entre los orbitales del endoátomo y del fullereno vuelve a ser bastante apreciable. Otro hecho notable es que el *gap* SOMO–LUMO del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ es considerablemente pequeño comparado con el *gap* del C_{60} , lo cual se analizará con más detalle en la sección 4.5.1.

Muy probablemente, la presencia de un electrón desapareado en el orbital SOMO originará un comportamiento paramagnético en el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$, esto se discutirá en la sección 4.4 cuando se analicen los cálculos del momento magnético para este y los otros metalofulerenos estudiados.

4.1.3 Orbitales Moleculares del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$

Podemos observar que el $\text{FeC}_{60}^{\text{h}}$, figura 4.4, presenta la misma degeneración en sus orbitales que la que presenta el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$, ya que al igual que éste, el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ tiene orbitales SOMO–1 y SOMO y LUMO+1, doblemente degenerados: 1E, 2E y 3E, respectivamente; así como un orbital LUMO sin degeneración (A_1). Las principales diferencias entre los orbitales del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ y del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ se observan en sus energías, ya que el orbital SOMO del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ es 0.696 eV menor que el SOMO del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$. Sin embargo, el LUMO del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ es 0.011 eV menor que el LUMO del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$, lo que en realidad indicaría que tienen prácticamente de la misma energía, tomando en cuenta la convención arriba mencionada [53,134].

Las energías de los orbitales SOMO–1 y LUMO+1 también son diferentes entre estos dos metalofulerenos ($\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ y $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$), siendo en ambos casos menores para el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ que para el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$: 0.172 eV menor en el caso del SOMO–1 y 0.279 eV menor en el caso del LUMO+1. Al igual que en el caso del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$, la representación espacial de los orbitales moleculares del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ muestra claramente la existencia de hibridación entre los orbitales del endoátomo y los del fullereno. De hecho, la representación espacial de los orbitales del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ es prácticamente la misma que la de los orbitales del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$.

Por otro lado, se observa que el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ tiene dos electrones desapareados en su orbital SOMO (doblemente degenerado), a diferencia del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ que sólo tiene un electrón desapareado, por

lo que se predice que el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ es un birradical con estado basal triplete. Además, se observa que el acoplamiento ferromagnético entre los dos electrones desapareados estabiliza al SOMO del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ a una energía considerablemente menor que la del SOMO del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ (0.696 eV menor), haciendo que el gap SOMO–LUMO del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ sea mucho mayor que el del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$.

Lo anterior es de esperarse si se toma en cuenta que, como se verá en la sección 4.2.2, los dos electrones desapareados están principalmente localizados sobre el mismo átomo (Fe), lo que hará que prefieran estar en distintos orbitales con espines paralelos (acoplamiento ferromagnético). La presencia de dos electrones desapareados en el orbital SOMO del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ seguramente originará un comportamiento paramagnético mayor en este endofulereo que en el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$, lo que se verá en la sección 4.4.

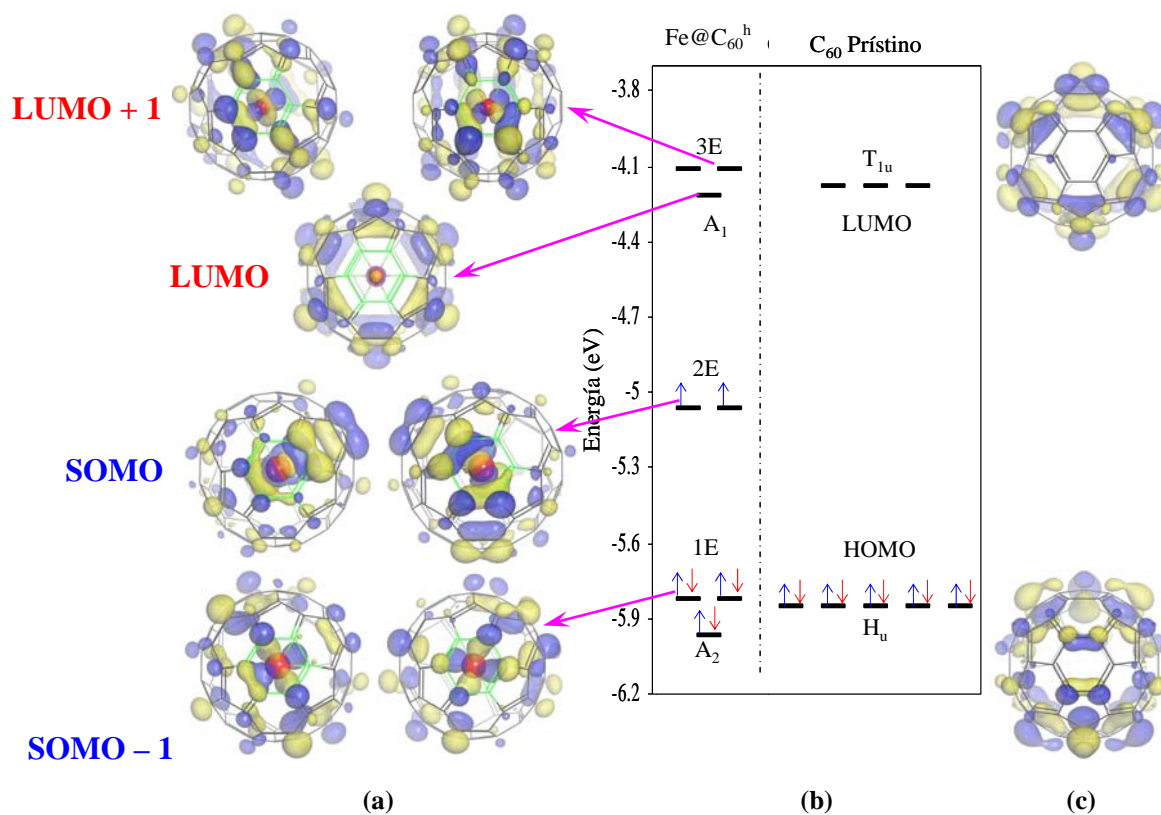


Figura 4.4. (a) Representación espacial de los orbitales moleculares del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ (isosuperficie = 0.03 a.u.). Los colores amarillo y azul indican las zonas positivas y negativas, respectivamente, de las funciones de onda de los orbitales. (b) Niveles de energía de los orbitales moleculares del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ y del C_{60} . Para una mejor visualización de la estructura electrónica del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$, no se muestran las diferencias de energía existentes entre los niveles de los electrones con espín-arriba (flechas azules) y los niveles de los electrones con espín-abajo (flechas rojas). (c) Representación espacial de los orbitales HOMO y LUMO del C_{60} (isosuperficie = 0.03 a.u.).

La hibridación metal–jaula encontrada en nuestros cálculos para el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$, es congruente con los resultados de Churilov *et al.* [24], quienes determinaron por espectroscopia Mössbauer que en el complejo de C_{60} con Fe que sintetizaron —presumiblemente el metalofulereo endoedral Fe@C_{60} — el átomo de hierro debe de encontrarse en un estado altamente covalente (ver sección 1.2.2.2).

Por otro lado, los resultados de nuestros cálculos que indican que el Mn@C_{60} tiene un electrón desapareado y el Fe@C_{60} tiene dos electrones desapareados, están de acuerdo con el trabajo teórico de Lu *et al.* [49], ver figura 1.15, a pesar de que ellos realizaron sus cálculos asumiendo que el endoátomo metálico prefiere ocupar la posición central del C_{60} , según ellos, con el fin mantener la simetría I_{h} y así poder simplificar sus cálculos.

4.1.4 Orbitales Moleculares del $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$ y del $\text{Co@C}_{60}^{\text{p}}$

En la figura 4.5, se observa que el orbital más alto ocupado del Co@C_{60} sigue estado semi-ocupado (SOMO), independientemente de si el endoátomo está enlazado a una cara hexagonal o a una pentagonal, y presenta sólo un electrón desapareado, lo cual es evidente si se toma en cuenta que el orbital SOMO del Co@C_{60} sigue siendo doblemente degenerado (como en el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ y en el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$) y, en consecuencia, el electrón extra que se adiciona al sistema al sustituir —en sentido figurado— el Fe por el Co se apareará con uno de los dos electrones desapareados que originalmente ocupaban el orbital 2E en el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$, ver figura 4.4.

Por otro lado, encontramos también que independientemente de la posición que ocupe el endoátomo de Co (sobre una cara hexagonal o sobre una pentagonal), la degeneración y orden (energético) de los orbitales sigue siendo la misma que en los casos del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ y del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$, es decir, tanto el $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$ como el $\text{Co@C}_{60}^{\text{p}}$ presentan orbitales SOMO–1, SOMO y LUMO+1 doblemente degenerados así como un orbital LUMO sin degeneración (A_1).

La diferencia en este caso es que aunque el $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$ sigue presentando orbitales SOMO–1, SOMO y LUMO+1 con simetría E (etiquetados como 1E, 2E y 3E, respectivamente), el orbital SOMO–1 del $\text{Co@C}_{60}^{\text{p}}$ presenta simetría E_2 , mientras que sus orbitales SOMO y LUMO+1 presentan simetría E_1 (etiquetados como 1E₁ y 2E₁, respectivamente). Lo anterior se debe simplemente a que el $\text{Co@C}_{60}^{\text{p}}$ presenta mayor simetría (C_{5v}) que el $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$ (C_{3v}), lo que

introduce una operación extra de simetría que da lugar a la diferenciación de los orbitales doblemente degenerados en E_1 y E_2 dependiendo de si son simétricos (subíndice 1) o antisimétricos (subíndice 2) respecto a dicha operación de simetría [132].

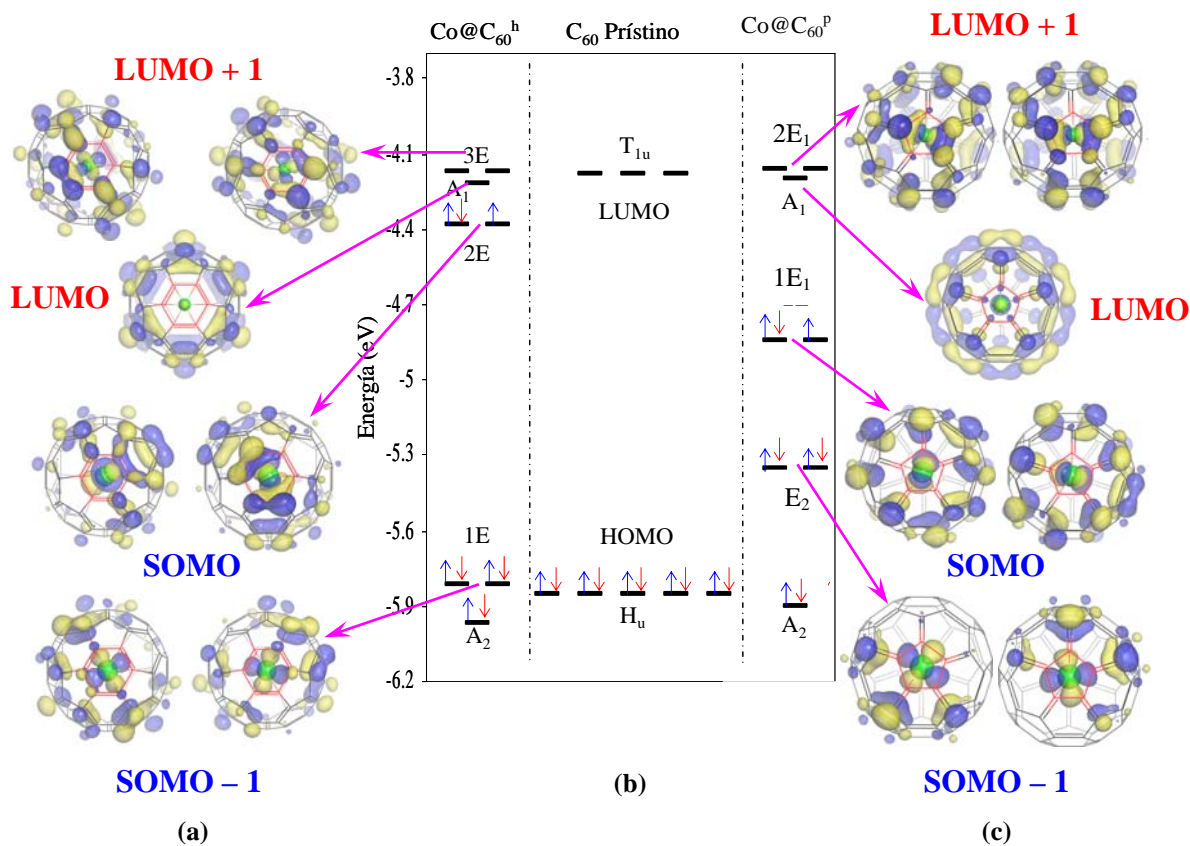


Figura 4.5. (a) Representación espacial de los orbitales moleculares del Co@C_{60}^h (isosuperficie = 0.03 a.u.). Los colores amarillo y azul indican las zonas positivas y negativas, respectivamente, de las funciones de onda de los orbitales. (b) Niveles de energía de los orbitales moleculares del Co@C_{60}^h , del Co@C_{60}^p y del C_{60} . Para una mejor visualización de la estructura electrónica del Co@C_{60} , no se muestran las diferencias de energía existentes entre los niveles de los electrones con espín-arriba (flechas azules) y los niveles de los electrones con espín-abajo (flechas rojas). (c) Representación espacial de los orbitales moleculares del Co@C_{60}^p (isosuperficie = 0.03 a.u.).

Como lo muestran las representaciones espaciales de los orbitales moleculares de la figura 4.5(a,c), la hibridación metal–jaula en el Co@C_{60} sigue estando presente, como en el Mn@C_{60}^h y el Fe@C_{60}^h , en ambas conformaciones estudiadas (Co@C_{60}^h y Co@C_{60}^p).

En cuanto los valores de energía que presentan los orbitales del Co@C_{60}^h y del Co@C_{60}^p podemos observar que el SOMO del Co@C_{60}^p es 0.462 eV menor que el SOMO del Co@C_{60}^h , en contraste con lo que sucede con el orbital SOMO–1 del Co@C_{60}^p , el cual es 0.464 eV mayor que

el SOMO–1 del $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$. Las energías de los orbitales LUMO de ambas conformaciones ($\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$ y $\text{Co@C}_{60}^{\text{p}}$) son prácticamente iguales, separadas por apenas 0.045 eV.

Un hecho notable en este caso es que los orbitales LUMO y LUMO+1 son prácticamente degenerados para ambas conformaciones (tomando la convención arriba mencionada [53,134]), habiendo una separación entre estos dos orbitales de 0.056 eV para el $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$ y de 0.019 eV para el $\text{Co@C}_{60}^{\text{p}}$ —Lo que no sucede en el caso del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ y el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$, donde la separación entre el LUMO y el LUMO+1 es de 0.394 eV para el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ y de 0.104 para el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$, los cuales no son valores tan grandes pero quedan muy por encima de los 0.05 eV que se toman como convención para determinar si dos orbitales son degenerados o no—.

Lo anterior nos indica que el orbital LUMO del Co@C_{60} en realidad es triplemente degenerado, similar al LUMO del C_{60} , y de hecho, como se puede ver en las figuras 4.1 y 4.5(b), la energía del LUMO del Co@C_{60} —y en general la de los LUMO's de todos los endofulerenos estudiados— es muy cercana a la energía del LUMO del C_{60} . Esto último nos dice que los orbitales LUMO y LUMO+1 de los metalofulerenos endoedrales estudiados se derivan principalmente de la hibridación del orbital LUMO del C_{60} con algunos orbitales $3d$ de los endoátomos.

Probablemente la hibridación metal–jaula —y/o la ligera transferencia de carga del metal al fullereno (ver sección 4.2.1)— cause una distorsión tipo Jahn–Teller [132,135] (ruptura de la degeneración) en el LUMO triplemente degenerado (T_{1u}) del C_{60} , dando lugar a la formación de un orbital sin degeneración (A_1) más otro doblemente degenerado ($3E$ o $2E_1$): los orbitales LUMO y LUMO+1 de los metalofulerenos endoedrales estudiados. Un comportamiento similar a esta división tipo Jahn–Teller del LUMO del C_{60} ha sido observado en la interacción de éste con metales alcalinos [87] y con lantánidos [59,136], sólo que en estos casos se ha encontrado que el orbital doblemente degenerado es de menor energía que el orbital sin degeneración, figura 4.6, contrario a lo que encontramos para el Mn@C_{60} , el Fe@C_{60} y el Co@C_{60} donde el orbital doblemente degenerado ($3E$ o $2E_1$) es de mayor energía que el orbital sin degeneración (A_1).

Otra diferencia notable es que en el caso de los metales alcalinos y de los lantánidos, lo que se ha encontrado es que el orbital doblemente degenerado derivado del LUMO del C_{60} está ocupado por electrones transferidos del metal al fullereno, figura 4.6, mientras que en nuestro caso, los orbitales derivados del LUMO del C_{60} están vacíos. Esto probablemente se deba, como veremos

en la sección 4.2.1, a la poca transferencia de carga que hay de los endoátomos que estudiamos hacia el C_{60} , comparada con la alta transferencia de carga de los metales alcalinos y de los lantánidos hacia el C_{60} .

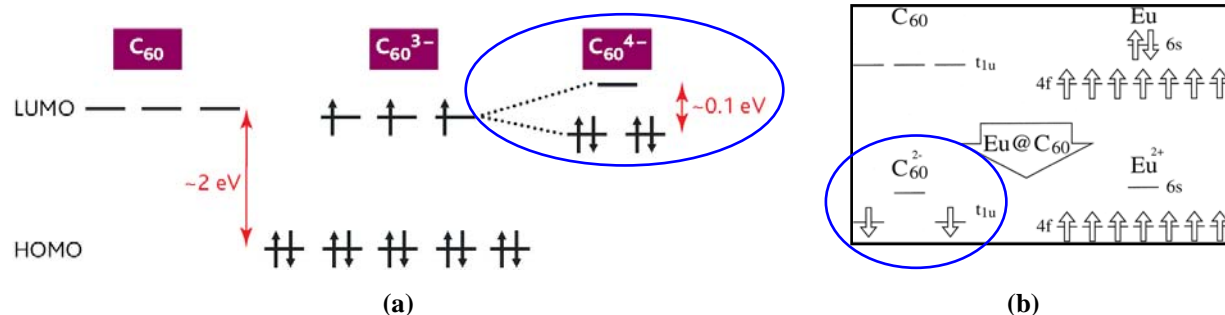


Figura 4.6. División tipo Jahn–Teller del LUMO triplemente degenerado del C_{60} , que da lugar a la formación de un orbital doblemente degenerado (de menor energía) y otro orbital sin degeneración (de mayor energía) —resaltados con una elipse azul—: (a) al ser dopado exoedralmente con metales alcalinos (K en este caso) [87(a)], y (b) al ser dopado endoedralmente con lantánidos (Eu en este caso) [136].

4.1.5 Orbitales Moleculares del $Ni@C_{60}^h$ y del $Ni@C_{60}^p$

El $Ni@C_{60}$ presenta, como ya se esperaba, cierta similitud con la estructura electrónica de los tres endofulerenos antes estudiados ($Mn@C_{60}$, $Fe@C_{60}$ y $Co@C_{60}$), ya que al igual que en ellos, en el $Ni@C_{60}$ se encuentra hibridación entre los orbitales del endoátomo y los del fullereno; además, sus orbitales HOMO y HOMO–1 son doblemente degenerados (de simetría E para el $Ni@C_{60}^h$ y de simetría E_2 y E_1 , respectivamente, para el $Ni@C_{60}^p$).

Sin embargo, a diferencia de los tres primeros endofulerenos hasta este momento estudiados, el $Ni@C_{60}$ es de capa cerrada (i.e., sin electrones desapareados) independientemente de si el endoátomo se encuentra sobre la cara hexagonal o la pentagonal. Lo anterior se entiende claramente si se considera que al sustituir al Co por el Ni en el endofulereo, el electrón extra que se agrega al sistema se aparea con el electrón libre que poseía el $Co@C_{60}$ en su orbital SOMO doblemente degenerado, dando lugar a un orbital completamente ocupado (razón por la cual lo nombramos HOMO y no SOMO).

Otra diferencia notable es que en la conformación $Ni@C_{60}^p$ el orden (energético) de los que hasta este momento habían sido los orbitales LUMO y LUMO+1 para los tres primeros endofulerenos: se invierte; ocasionando que ahora el LUMO del $Ni@C_{60}^p$ sea el orbital

doblemente degenerado $2E_1$, mientras que su orbital LUMO+1 es ahora el orbital sin degeneración A_1 . La diferencia de energía entre el LUMO y el LUMO+1 es de 0.072 eV para el $Ni@C_{60}^h$ y de 0.006 eV para el $Ni@C_{60}^p$, lo que indica que en el $Ni@C_{60}^p$ los orbitales LUMO y LUMO+1 son degenerados, mientras que en el $Ni@C_{60}^h$ no lo son pero si son bastante cercanos, tal vez cuasi-degenerados.

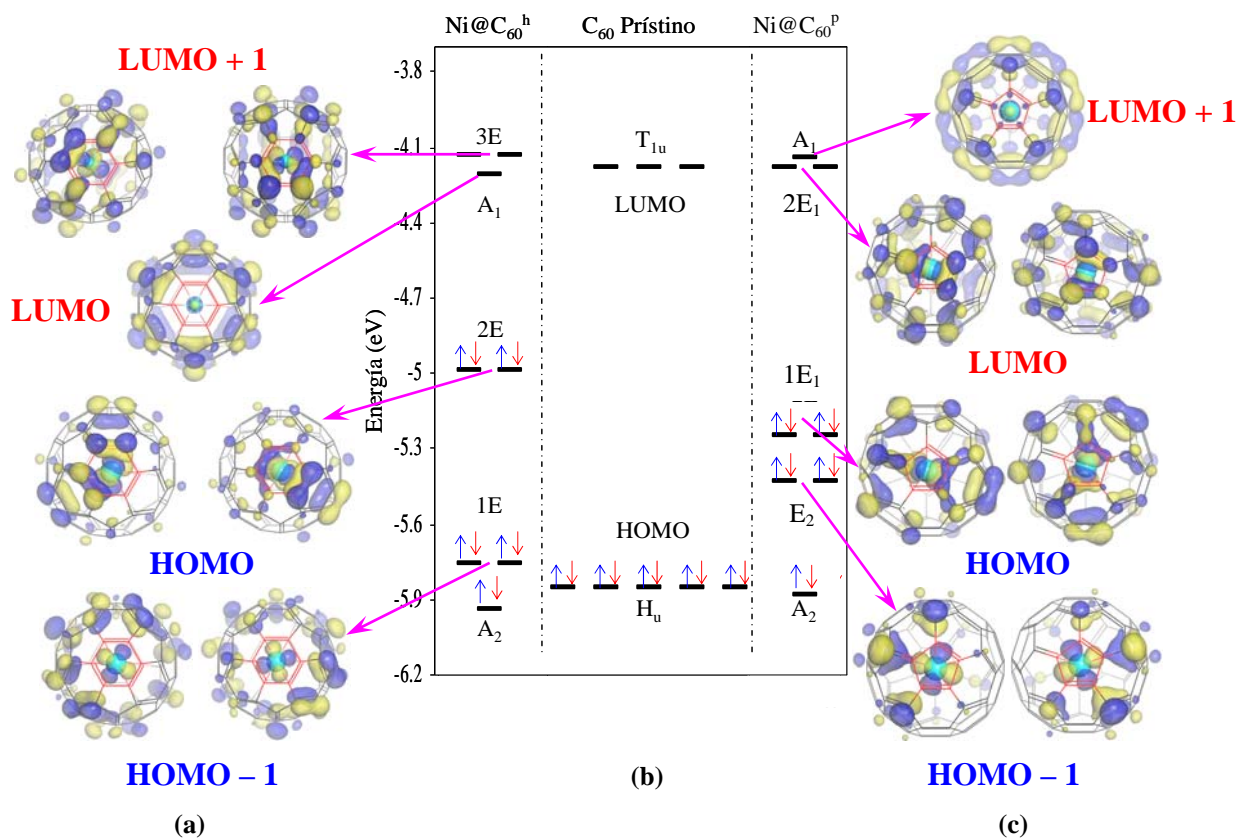


Figura 4.7. (a) Representación espacial de los orbitales moleculares del $Ni@C_{60}^h$ (isosuperficie = 0.03 a.u.). Los colores amarillo y azul indican las zonas positivas y negativas, respectivamente, de las funciones de onda de los orbitales. (b) Niveles de energía de los orbitales moleculares del $Ni@C_{60}^h$, del $Ni@C_{60}^p$ y del C_{60} . En este caso no existen diferencias de energía entre los niveles para los electrones con espín-arriba (flechas azules) y los niveles para los electrones con espín-abajo (flechas rojas) del $Ni@C_{60}$. (c) Representación espacial de los orbitales moleculares del $Ni@C_{60}^p$ (isosuperficie = 0.03 a.u.).

Al igual que en los casos anteriores, la forma espacial y la cercanía en energía entre los orbitales LUMO y LUMO+1 del $Ni@C_{60}$ con el LUMO del C_{60} , sugiere que el LUMO y el LUMO+1 del $Ni@C_{60}$ se derivan principalmente del LUMO del C_{60} . También se advierte la existencia de la división tipo Jahn–Teller (ver sección anterior) del LUMO del C_{60} ocasionada por la hibridación metal–jaula y/o por la (ligera) transferencia de carga del endoátomo al C_{60} .

De forma similar al Co@C_{60} , en el Ni@C_{60} se observa que el *gap* HOMO–LUMO de la conformación $\text{Ni@C}_{60}^{\text{p}}$ es mayor que el de la conformación $\text{Ni@C}_{60}^{\text{h}}$ (0.293 eV menor), y de igual forma, se observa que el HOMO–1 de la conformación $\text{Ni@C}_{60}^{\text{h}}$ es 0.33 eV menor que el HOMO–1 de la conformación $\text{Ni@C}_{60}^{\text{p}}$. Esto sugiere que tanto el Co@C_{60} como el Ni@C_{60} son más estables cuando se encuentran en la conformación en la que el endoátomo se enlaza a una cara pentagonal. La estabilidad de los endofulerenos se analizará con mayor detalle en la sección 4.5.1 con base en las energías de amarre molecular además de los *gaps* HOMO–LUMO.

4.1.6 Orbitales Moleculares del $\text{Cu@C}_{60}^{\text{c}}$

Debido a que el Cu@C_{60} conserva, en su conformación de mínima energía, la simetría icosaédrica del fullereno, sus orbitales presentan una alta degeneración, en contraste con los de los cuatro endofulerenos antes estudiados. Se observa que el orbital más alto ocupado del $\text{Cu@C}_{60}^{\text{c}}$ no es degenerado y está semi-lleno (SOMO), además, su representación espacial (al igual que su simetría: A_g) muestra claramente que tal orbital SOMO corresponde con el orbital $4s$ del endoátomo de cobre.

Por otro lado, su orbital LUMO es triplemente degenerado (simetría T_{1u}) y, de acuerdo a su representación espacial y a su energía, se encuentra que dicho orbital se deriva únicamente del orbital LUMO del C_{60} . No sólo los orbitales SOMO y LUMO del $\text{Cu@C}_{60}^{\text{c}}$ indican la ausencia de hibridación entre los orbitales del fullereno y los del endoátomo: si analizamos la representación espacial del orbital SOMO–1, que es quíntuplemente degenerado (simetría H_g), encontraremos que dicho orbital es derivado únicamente de los orbitales $3d$ del Cu.

Por otro lado, su orbital SOMO–2 tiene la misma simetría (H_u) y prácticamente la misma energía que el orbital HOMO del C_{60} —sólo 0.011 eV menor que este último—, por lo que podemos deducir que se deriva exclusivamente de éste. No se muestra la representación espacial del orbital SOMO–2 del $\text{Cu@C}_{60}^{\text{c}}$ en la figura 4.8, debido a que no incluimos en nuestros cálculos la determinación de la forma espacial de dichos orbitales por encontrarse muy por debajo de los orbitales de frontera, de hecho, sólo incluimos la determinación de la forma espacial de los diez primeros espín-orbitales que se encuentran por encima del LUMO y de los

diez primeros espín-orbitales que se encuentran por debajo del HOMO (SOMO), para cada metalofulereo estudiado.

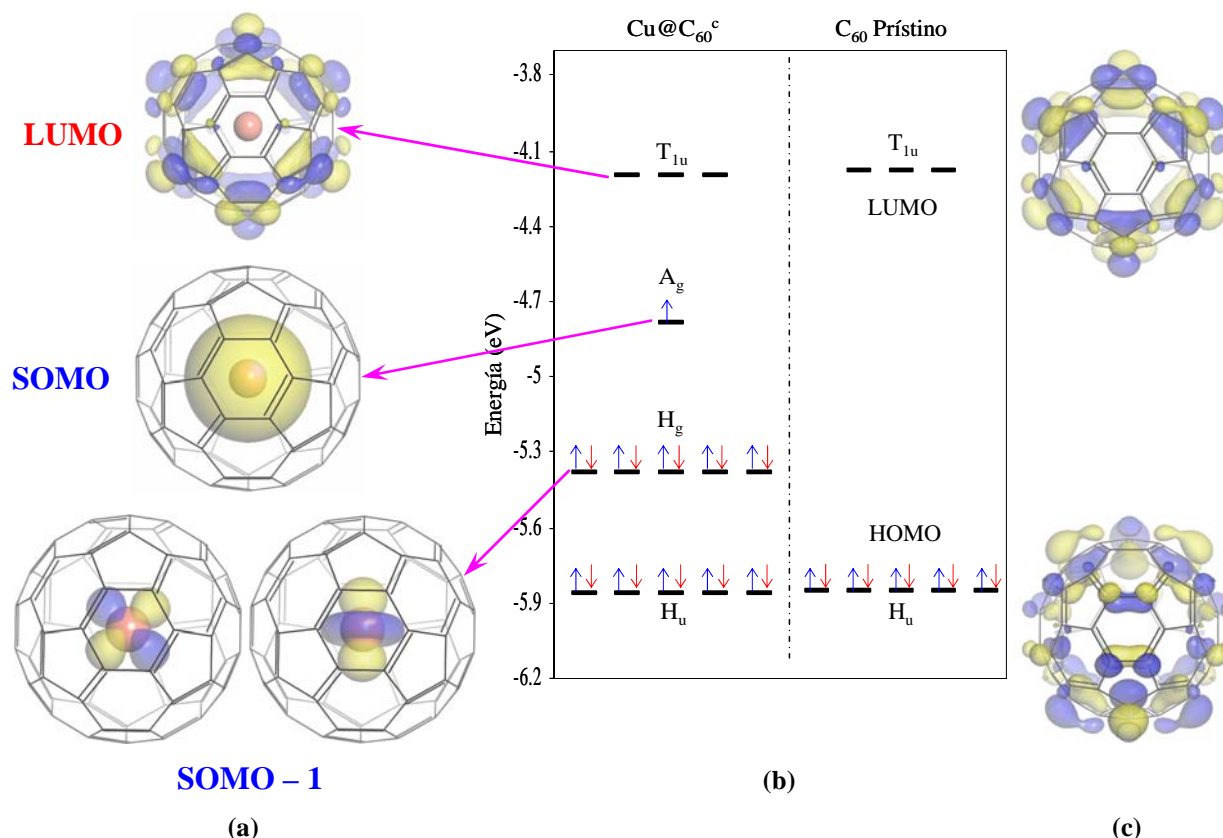


Figura 4.8. (a) Representación espacial de los orbitales moleculares del Cu@C₆₀^c (isosuperficie = 0.03 a.u.). Los colores amarillo y azul indican las zonas positivas y negativas, respectivamente, de las funciones de onda de los orbitales. (b) Niveles de energía de los orbitales moleculares del Cu@C₆₀^c y del C₆₀. Para una mejor visualización de la estructura electrónica del Cu@C₆₀^c, no se muestran las diferencias de energía existentes entre los niveles de los electrones con espín-arriba (flechas azules) y los niveles de los electrones con espín-abajo (flechas rojas). (c) Representación espacial de los orbitales HOMO y LUMO del C₆₀ (isosuperficie = 0.03 a.u.).

Aunque no se muestra en la figura 4.8(b) por quedar fuera de la escala utilizada para la energía de los orbitales (a -3.137 eV), el orbital LUMO+1 del Cu@C₆₀^c presenta la misma simetría (T_{1g}) y prácticamente la misma energía que el LUMO+1 del C₆₀ (a -3.108 eV, tampoco mostrado en la figura por la misma razón), lo que indica que el orbital LUMO+1 del Cu@C₆₀^c es el mismo que el orbital LUMO+1 del C₆₀ puro y, una vez más, reafirma el hecho de que los orbitales del fullereno y el Cu no se hibridan.

El hecho de que el átomo endoedral conserve prácticamente la misma estructura electrónica estando dentro del fullereno que cuando se encuentra libre, es más común cuando se dopa

endoedralmente al C_{60} con átomos de elementos no-metálicos (ver sección 1.2 y referencias [2,3,7,9]), sin embargo, el $Cu@C_{60}$ no es el único metalofulereo endoedral que presenta este comportamiento —por lo menos no desde un punto de vista teórico—, ya que se ha encontrado que, por ejemplo, en el $Po@C_{60}$ [102] —que además presenta la misma conformación con el endoátomo en el centro del fullereno— el polonio preserva, en cuanto a simetría, la misma estructura electrónica que cuando se encuentra libre, figura 4.9(I), y sus orbitales $6p$ sólo disminuyen un poco su energía (~ 0.25 eV) al estar encapsulados dentro del C_{60} (comparado con el valor para el átomo libre). También se ha encontrado que los orbitales atómicos del polonio y los orbitales moleculares del C_{60} tampoco se hibridan, figura 4.9(II). Además el polonio es un elemento metálico muy pesado y los átomos con estas características suelen permanecer en el centro del C_{60} . La plata es otro ejemplo de éste comportamiento ($Ag@C_{60}$) [57].

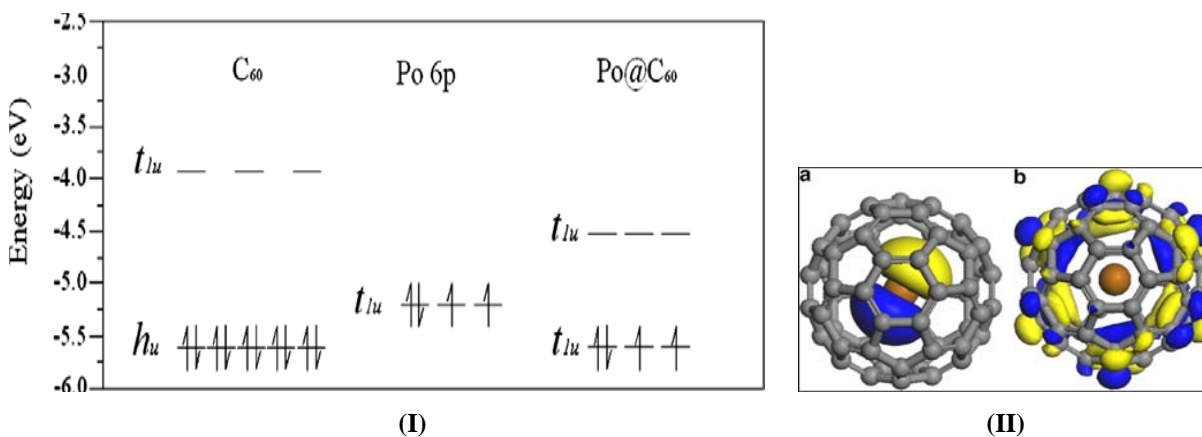


Figura 4.9. (I) Estructura electrónica del $Po@C_{60}$. Se observa que el endoátomo de Po conserva casi la misma estructura electrónica que del átomo libre. (II) Representación espacial de los orbitales HOMO (a) y LUMO (b) del $Po@C_{60}$. Se observa claramente la ausencia de hibridación entre los orbitales del fullereno y los del Po [102].

Al igual que el $Mn@C_{60}$, el $Fe@C_{60}$ y el $Co@C_{60}$: el $Cu@C_{60}$ presentará un comportamiento paramagnético por tener un electrón desapareado, y por otro lado, al ser centro-simétrico no se espera que presente un momento dipolar eléctrico mientras que los tres primeros y el $Ni@C_{60}$ seguramente si lo presentarán.

La estructura electrónica del $Cu@C_{60}$ sugiere interesantes aplicaciones, como las que se plantean para usar al $N@C_{60}$ y al $P@C_{60}$ como qubits (bits cuánticos) [113,115], por tener electrones desapareados y conservar la alta (casi esférica) simetría del C_{60} . Aunque lo mismo se podría decir del $Mn@C_{60}$, del $Fe@C_{60}$ y del $Co@C_{60}$ —que también presentan electrones desapareados—, el problema con estos tres endofulerenos es que no conservan la alta simetría del

C_{60} : esto ocasionará, entre otras cosas, una alta anisotropía de la interacción hiperfina, la cual causará problemas al momento de medir (por ESR) el estado de espín del endofulfereno [113,115]. Saber que estado de espín tiene el endofulfereno es necesario para determinar el tipo de información que contiene el qubit: ej. espín-arriba = 1, espín-abajo = 0 (valor del bit). Por otro lado, junto con la anisotropía de la interacción hiperfina, el tipo de interacción (enlace) entre los endoátomos de Mn, Fe y Co con el C_{60} , podría influir en el “tiempo de vida” que tiene el estado de espín después de ser determinado (medido), haciendo que sea más corto. Un “tiempo de vida” largo para un qubit permite hacer un mayor número de operaciones por segundo (flops) y por lo tanto, realizar una mayor número de cálculos por unidad de tiempo en una *computadora cuántica* basada en fulerenos endoedrales [113].

4.1.7 Orbitales Moleculares del $Zn@C_{60}^c$

Similar al caso del $Cu@C_{60}^c$, el orbital más alto acupado del $Zn@C_{60}^c$ presenta simetría A_g , sólo que en este caso el orbital esta completamente lleno y por lo tanto, el $Zn@C_{60}^c$ es un sistema de capa cerrada y no un radical como el $Cu@C_{60}^c$. La representación espacial del HOMO del $Zn@C_{60}^c$ muestra, como en el $Cu@C_{60}^c$, que dicho orbital se deriva únicamente del orbital 4s del endoátomo de zinc. Y nuevamente, la representación espacial del LUMO triplemente degenerado (T_{1u}) del $Zn@C_{60}^c$, así como su cercanía en energía con el orbital LUMO del C_{60} puro (sólo 0.022 eV por debajo de éste), indican que el LUMO del $Zn@C_{60}^c$ se deriva por completo del LUMO del C_{60} . Por lo anterior se deduce que, como en el caso del $Cu@C_{60}^c$, en este endofulfereno tampoco hay hibridación entre los orbitales del metal y los del C_{60} , lo que era de esperarse considerando que ambos presentan la misma estructura de mínima energía: $M@C_{60}^c$.

El orbital LUMO+1 del $Zn@C_{60}^c$ —no mostrado en la figura 4.10(b) por quedar fuera de la escala usada para la energía de los orbitales— presenta la misma forma (representación espacial) y energía (-3.136 eV) que los orbitales LUMO+1 del $Cu@C_{60}^c$ y del C_{60} , indicando que dicho orbital sólo tiene contribución del orbital LUMO+1 del fulfereno y no tiene contribución de los orbitales del zinc. Además, podemos observar que el orden, energéticamente hablando, de los orbitales que correspondían con el HOMO-1 (H_g) y el HOMO-2 (H_u) en el $Cu@C_{60}^c$ cambia en el $Zn@C_{60}^c$: ya que ahora el orbital HOMO-1 del $Zn@C_{60}^c$ es el orbital de simetría H_u —cuya forma y energía (-5.867 eV) corresponden con el orbital HOMO del C_{60} (-5.853 eV)—, mientras

que el HOMO–2 del Zn@C_{60}^c es ahora un orbital de simetría G_g —cuya forma y energía (–7.023 eV) corresponden con el orbital HOMO–1 del C_{60} (–7.011 eV)—, este último orbital no se muestra en la figura 4.10(b) por encontrarse a una energía que queda fuera de la escala usada.

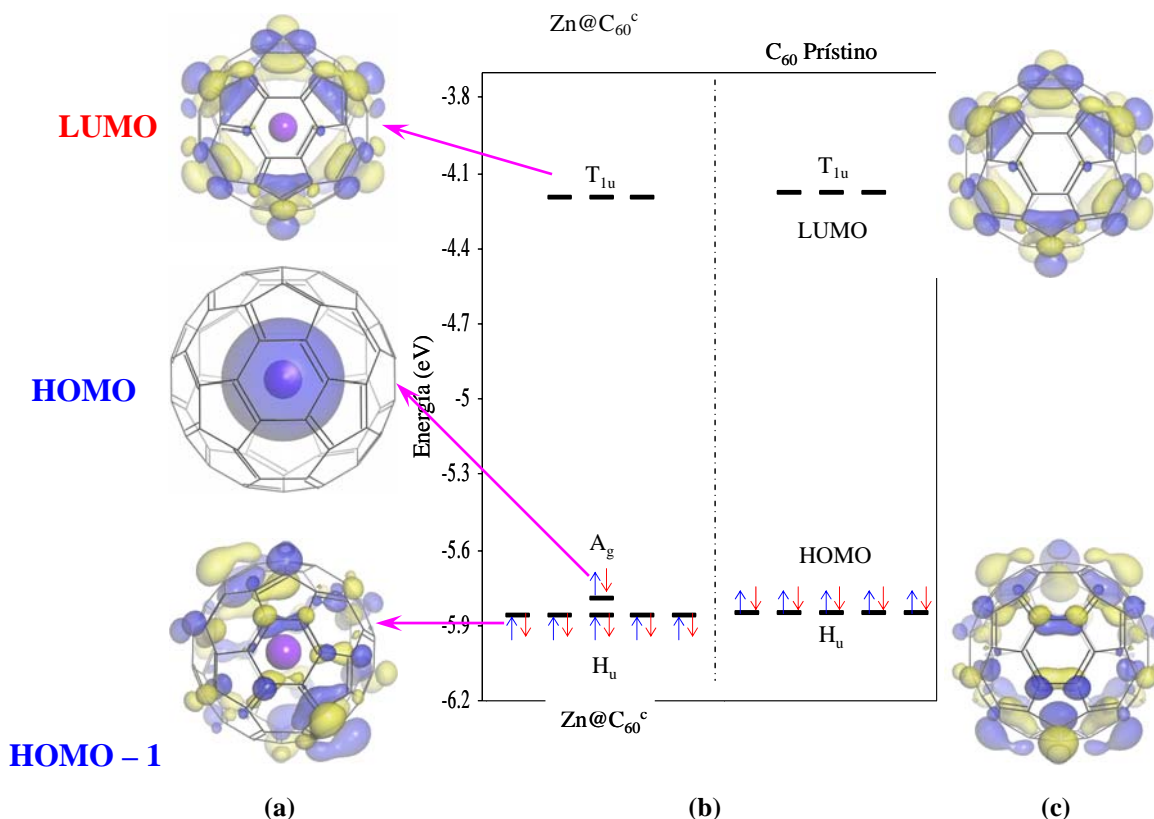


Figura 4.10. (a) Representación espacial de los orbitales moleculares del Zn@C_{60}^c (isosuperficie = 0.03 a.u.). Los colores amarillo y azul indican las zonas positivas y negativas, respectivamente, de las funciones de onda de los orbitales. (b) Niveles de energía de los orbitales moleculares del Zn@C_{60}^c y del C_{60} . En este caso no existen diferencias de energía entre los niveles de los electrones con espín-arriba (flechas azules) y los niveles de los electrones con espín-abajo (flechas rojas) del Zn@C_{60}^c . (c) Representación espacial de los orbitales HOMO y LUMO del C_{60} (isosuperficie = 0.03 a.u.).

El orbital HOMO–3 del Zn@C_{60}^c (tampoco mostrado en la figura 4.10(b)) es un orbital de simetría H_g (a –7.136 eV). Sin embargo, aunque posee la misma simetría que los orbitales $3d$ del zinc, no podemos saber con certeza, si efectivamente dicho orbital HOMO–3 corresponde a estos últimos o al orbital HOMO–2 del C_{60} —el cual también posee la misma simetría (H_g) y una energía muy cercana (de –7.124 eV), ver figura 1.4—, debido a que no incluimos en nuestros cálculos la determinación de la forma espacial de dichos orbitales por encontrarse muy por debajo de los orbitales de frontera.

Al calcular la energía de los orbitales $3d$ del átomo libre de zinc (con el mismo nivel de teoría: BPW91/DNP), encontramos que la energía de éstos es de -10.394 eV, muy por debajo de la energía del orbital HOMO-3 del Zn@C_{60} , esto parecería indicar que este último orbital no corresponde a los orbitales $3d$ del zinc sino al orbital HOMO-2 del C_{60} .

Lo anterior se justifica, en parte, al determinar la energía de los orbitales $3d$ del átomo libre de cobre (nuevamente, usando el mismo nivel de teoría: BPW91/DNP) —la cual se encuentra que es de -5.010 eV, muy cercana a la energía de los orbitales $3d$ del cobre encapsulado dentro del C_{60} (de -5.382 eV)—, ya que dicha determinación nos muestra que la energía de los orbitales del átomo libre no cambia de forma drástica al encapsularlo dentro del fullereno y, por lo tanto, debemos esperar que la energía de los orbitales $3d$ del zinc dentro del C_{60} sea cercana —tal vez un poco inferior, en analogía con el cobre— a la energía de los mismos orbitales cuando el átomo se encuentra libre (de -10.394 eV). Aquí hay que hacer notar que el hecho de que la energía de los orbitales del Cu dentro del C_{60} sea menor que la de los orbitales del átomo libre —situación que también se ha encontrado en el caso del Po@C_{60} (ver figura 4.9(I))—, nos indica que dichos orbitales son más estables dentro del fullereno que en el átomo libre. Tal estabilidad podría ser un factor importante para la aplicación, arriba mencionada, del Cu@C_{60} como qubit (bit cuántico).

El hecho de que los endoátomos de Cu y Zn prefieran ocupar la posición central dentro del fullereno en lugar de enlazarse a alguna de sus caras, podría tener relación con el hecho de que ambos átomos tienen, en su estado libre, una configuración electrónica con la capa $3d$ llena: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ y $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$, respectivamente; lo que posiblemente impida la hibridación entre los orbitales del endoátomo y los del fullereno.

4.2 Análisis de Población Electrónica

Se realizaron tres distintos tipos de análisis de población electrónica: el análisis de Mulliken (M), el análisis de Hirshfeld (H) y el análisis de Singh–Kollman (ESP). Como se mencionó en el apéndice D.4, es difícil determinar cual es el mejor análisis de población —debido a que las cargas atómicas dentro de una molécula no son una observable física—, aunque por otro lado, como se dijo en el apéndice D.4.2, el análisis de Hirshfeld ha mostrado ser mejor que otros análisis (popularmente usados) en la generación de cargas atómicas útiles para describir con

precisión las propiedades químicas del sistema. Por esta razón, este último será el análisis en que confiaremos más al analizar cuestiones como la transferencia de carga del endoátomo al fullereno o la multiplicidad de espín.

No obstante lo anterior, debido a que con el análisis de Hirshfeld —por su naturaleza basada en la partición de la densidad electrónica molecular total en dominios atómicos— no podemos determinar la ocupación de los orbitales atómicos, decidimos utilizar el análisis de Mulliken para realizar tal tarea. La determinación de la ocupación de los orbitales atómicos nos será de gran utilidad ya que puede proporcionarnos información precisa sobre que orbitales (de cada átomo) transfieren o reciben carga, además de permitirnos saber que orbitales poseen electrones (espines) desapareados.

El análisis de Singh–Kollman lo usaremos para tener un tercer punto de comparación, aunque sólo en cuanto a la generación de las cargas atómicas y a la determinación de la transferencia de carga del endoátomo al fullereno, ya que este método no puede determinar la multiplicidad de espín ni de los átomos ni de la molécula, así como tampoco puede determinar la ocupación de los orbitales atómicos (debido también a su naturaleza: basada en el ajuste de las cargas atómicas al potencial electrostático molecular).

El cálculo de los tres análisis de población se llevó a cabo considerando que los niveles electrónicos estaban ocupados sólo hasta el *Nivel de Fermi*, es decir, se poblaron sólo los orbitales de más baja energía. Esto se hizo con el fin de establecer con precisión que orbitales tienen electrones desapareados, ya que si se permite ocupación en algunos de los orbitales que se encuentran por encima del *Nivel de Fermi* (método que se conoce como *ocupación orbital térmica: thermal smearing* [128], el cual utiliza la estadística de Fermi–Dirac para determinar que orbitales están ocupados a una temperatura dada), el programa podría —y de hecho lo hace— considerar que un electrón se encuentra distribuido (“embadurnado”) entre dos o más espín-orbitales, incluso si pertenecen al mismo orbital.

Lo anterior ocasiona que, por ejemplo, en el Cu@C_{60}^c : donde encontramos que el orbital SOMO ($A_g = 4s$ del Cu) no está degenerado (sección 4.1.6); el programa considere que cada uno de los dos espín-orbitales (espín-arriba y espín-abajo) que componen a dicho orbital SOMO esté ocupado por medio electrón, tabla 4.1(a). Esto es interpretado en el análisis de población de forma tal que el “medio” espín-arriba del SOMO se cancela con el “medio” espín-abajo de si

mismo y, por lo tanto, el análisis predice que no hay electrones desapareados en el sistema: algo que es en realidad erróneo ya que es físicamente imposible tener medio electrón en un espín-orbital y medio electrón en otro. Sin embargo, el llenado térmico de los orbitales lo predice así simplemente por su naturaleza estadística: la cual considera que el electrón tiene la misma probabilidad de encontrarse en el espín-orbital “arriba” que en el espín-orbital “abajo”.

Análisis de Mulliken de los Orbitales del Endoátomo	Cu@C ₆₀ ^c			Análisis de Mulliken de los Orbitales del Endoátomo	Cu@C ₆₀ ^c		
	Espín Arriba	Espín Abajo	Espín Neto		Espín Arriba	Espín Abajo	Espín Neto
4s	0.440	0.440	0.000	4s	1.000	0.023	0.977
3d	4.991	4.991	0.000	3d	4.992	4.984	0.008
4p	0.032	0.032	0.000	4p	0.034	0.023	0.011
Análisis de Mulliken del Complejo Endoedra	Carga Total		Espín Total	Análisis de Mulliken del Complejo Endoedra	Carga Total		Espín Total
	0.000		0.000		0.004		0.996
	(a)			(b)			

Tabla 4.1. Análisis de población de Mulliken para el Cu@C₆₀^c usando: (a) ocupación orbital térmica —*thermal smearing*—, y (b) ocupación orbital de mínima energía —llenado de los orbitales hasta el *Nivel de Fermi*—.

En cambio, usando la *ocupación orbital de mínima energía* (llenado de los orbitales hasta el *Nivel de Fermi*), el análisis predice correctamente que hay prácticamente un electrón en el espín-orbital “arriba” y prácticamente cero electrones en el espín-orbital “abajo” —del mismo orbital SOMO del Cu@C₆₀^c—, tabla 4.1(b), indicando (correctamente) que el sistema tiene un electrón desapareado. Lo anterior se debe a que en el llenado hasta el *Nivel de Fermi* sólo considera que los orbitales de más baja energía se encuentran llenos y no utiliza la estadística de Fermi–Dirac, por lo que no toma en cuenta la probabilidad de haya orbitales llenos por encima de dicho Nivel ni que dos orbitales que se encuentren a la misma energía se “repartan” un solo electrón: el electrón pertenece sólo a un de los dos orbitales.

En la tabla 4.2 se resumen los resultados obtenidos de los tres análisis de población para cada una de las estructuras de mínima energía de los seis metalofulerenos endoedrales estudiados. Primero se reporta la ocupación, obtenida por medio del análisis de Mulliken, de cada orbital (y de cada espín-orbital) para cada endoátomo. Después se reportan los valores totales de carga y de espín obtenidos para el endoátomo y para el fullereno por separado, así como para el complejo endoedra en su conjunto (endoátomo + fullereno).

Análisis de Mulliken de los Orbitales del Endoátomo	Mn@C₆₀^h			Fe@C₆₀^h			Co@C₆₀^h			Co@C₆₀^P		
	Espín Arriba	Espín Abajo	Espín Neto	Espín Arriba	Espín Abajo	Espín Neto	Espín Arriba	Espín Abajo	Espín Neto	Espín Arriba	Espín Abajo	Espín Neto
1s	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.000
2s	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.000
2p	3.000	3.000	0.000	3.000	3.000	0.000	3.000	3.000	0.000	3.000	3.000	0.000
3s	1.002	1.003	-0.001	1.001	1.003	-0.002	1.001	1.002	-0.001	1.001	1.002	-0.001
3p	3.015	3.017	-0.002	3.008	3.012	-0.004	3.009	3.011	-0.002	3.009	3.011	-0.002
4s	0.118	0.107	0.011	0.116	0.097	0.019	0.123	0.113	0.010	0.124	0.117	0.007
3d	3.473	2.603	0.87	4.526	2.471	2.055	4.667	3.404	1.263	4.502	3.610	0.892
4p	0.166	0.141	0.025	0.176	0.117	0.059	0.183	0.143	0.040	0.162	0.136	0.026
Análisis Total	Carga		Spin	Carga		Spin	Carga		Spin	Carga		Spin
	M / H / ESP	M / H	M / H	M / H / ESP	M / H	M / H	M / H / ESP	M / H	M / H	M / H / ESP	M / H	M / H
Endoátomo	0.353 / 0.244 / 0.898	0.902 / 0.835		0.473 / 0.227 / 0.819	2.128 / 2.032		0.344 / 0.216 / 0.816	1.309 / 1.282		0.326 / 0.208 / 0.850	0.922 / 0.901	
Fulereo	-0.354 / -0.245 / -0.900	0.096 / 0.165		-0.468 / -0.229 / -0.817	-0.123 / -0.032		-0.339 / -0.218 / -0.817	-0.318 / -0.283		-0.320 / -0.209 / -0.851	0.080 / 0.098	
Complejo Endoedral	-0.001 / -0.001 / -0.002	0.998 / 1.000		0.005 / -0.002 / 0.002	2.005 / 2.000		0.005 / -0.002 / -0.001	0.991 / 0.999		0.006 / -0.001 / -0.001	1.002 / 0.999	
Análisis de Mulliken de los Orbitales del Endoátomo	Ni@C₆₀^h			Ni@C₆₀^P			Cu@C₆₀^c			Zn@C₆₀^c		
	Espín Arriba	Espín Abajo	Espín Neto	Espín Arriba	Espín Abajo	Espín Neto	Espín Arriba	Espín Abajo	Espín Neto	Espín Arriba	Espín Abajo	Espín Neto
1s	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.000
2s	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.000
2p	3.000	3.000	0.000	3.000	3.000	0.000	3.000	3.000	0.000	3.000	3.000	0.000
3s	1.001	1.001	0.000	1.001	1.001	0.000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	1.000
3p	3.007	3.007	0.000	3.006	3.006	0.000	3.000	3.000	0.000	3.000	3.000	0.000
4s	0.108	0.108	0.000	0.108	0.108	0.000	1.000	0.023	0.977	0.993	0.993	0.000
3d	4.528	4.528	0.000	4.537	4.537	0.000	4.992	4.984	0.008	4.997	4.997	0.000
4p	0.137	0.137	0.000	0.123	0.123	0.000	0.034	0.023	0.011	0.037	0.037	0.000
Análisis Total	Carga		Espín	Carga		Espín	Carga		Espín	Carga		Espín
	M / H / ESP	M / H	M / H	M / H / ESP	M / H	M / H	M / H / ESP	M / H	M / H	M / H / ESP	M / H	M / H
Endoátomo	0.436 / 0.175 / 0.720	0.000 / 0.000		0.450 / 0.195 / 0.768	0.000 / 0.000		-0.056 / 0.107 / 0.411	0.996 / 0.673		-0.052 / 0.123 / 0.470	0.000 / 0.000	
Fulereo	-0.438 / -0.178 / -0.723	0.000 / 0.000		-0.460 / -0.197 / -0.765	0.000 / 0.000		0.060 / -0.108 / -0.416	0.000 / 0.330		0.060 / -0.126 / -0.468	0.000 / 0.000	
Complejo Endoedral	-0.002 / -0.003 / -0.003	0.000 / 0.000		-0.010 / -0.002 / 0.003	0.000 / 0.000		0.004 / -0.001 / -0.005	0.996 / 1.003		0.008 / -0.003 / 0.002	0.000 / 0.000	

Tabla 4.2. Análisis de población de Mulliken (M), de Hirshfeld (H) y de Singh–Kollman (ESP) para los seis metalofulerenos endoedrales estudiados (con ocupación orbital de mínima energía: hasta el Nivel de Fermi).

4.2.1 Transferencia de Carga

En el caso de los endoátomos de Mn, Fe, Co y Ni los tres análisis de población muestran que hay transferencia de carga de éstos hacia el fullereno, ya que en todos los casos, los tres análisis predicen que cada endoátomo presenta carga positiva (donan carga) mientras que el C₆₀ presenta carga negativa (acepta carga). Como tendencia general para estos cuatro endofulerenos (Mn@C₆₀, Fe@C₆₀, Co@C₆₀ y Ni@C₆₀), se observa que el análisis de Hirshfeld es, de los tres análisis, el que predice un valor menor transferencia de carga, mientras que el de Singh–Kollman es el que predice un valor mayor de transferencia de carga del endoátomo al fullereno. Sin embargo, en los tres análisis el valor predicho de transferencia de carga es siempre menor a uno (menos de un electrón transferido del endoátomo al fullereno).**

Otra tendencia que podemos observar en común entre el análisis de Hirshfeld y el de Singh–Kollman es que ambos predicen un decremento del valor de transferencia de carga yendo del manganeso al níquel. El análisis de Mulliken, por otro lado, muestra un comportamiento “oscilatorio” en dicho valor para estos cuatro endoátomos, es decir: el Fe presenta mayor transferencia de carga (al fullereno) que el Mn, el Co menor transferencia de carga que el Fe y el Ni mayor transferencia de carga que el Co.

Notablemente, se observa que los tres análisis de población predicen una (muy) ligeramente mayor cantidad de carga transferida del endoátomo de níquel al fullereno, cuando dicho endoátomo se encuentra sobre una cara pentagonal (Ni@C₆₀^p) que cuando se encuentra sobre una cara hexagonal (Ni@C₆₀^h), lo que podría indicar una ligeramente mayor interacción del endoátomo de níquel con las caras pentagonales que con las hexagonales; hecho que tal vez podría relacionarse, al menos en parte, con la tendencia que tienen los átomos de níquel (ver sección 3.3.4) de “recoser” los defectos estructurales (caras pentagonales) que aparecen en la formación de nanotubos de carbono.

** Los valores fraccionarios de transferencia de carga no quieren decir que se transfieran fracciones de electrón, lo cual es físicamente imposible, más bien se relacionan con la probabilidad de encontrar al electrón (en un tiempo dado) sobre el endoátomo o sobre los átomos del fullereno [130]: esta probabilidad se relaciona con los valores de los coeficientes que multiplican a los orbitales atómicos usados en la combinación lineal para formar a los orbitales moleculares y no con la estadística de Fermi–Dirac (ya que no se está usando ocupación térmica). Dichos valores fraccionarios también se deben ligeramente al % de error del cálculo, así como al redondeo de las cifras decimales.

En el caso del cobalto sólo el análisis de Singh–Kollman predijo una tendencia similar a la del níquel. Hay que recordar que existen algunas diferencias fundamentales entre nuestros cálculos y el proceso de síntesis de nanotubos de carbono, como por ejemplo: la alta temperatura del proceso (en los cálculos del análisis de población no tomamos en cuenta el efecto de la temperatura). Probablemente, a una temperatura tan alta como la del proceso de síntesis de los nanotubos, la interacción (transferencia de carga) entre el Ni y las caras pentagonales sea mayor.

Como mencionamos en la sección 1.2.2.2, Pradeep *et al.* [22] encontraron por espectroscopia Mössbauer que el endoátomo de hierro debe tener un estado de oxidación cercano a cero, lo que concuerda con nuestros cálculos de cargas atómicas, principalmente con el análisis de Hirshfeld, el cual encuentra que el Fe endoedral tiene un estado de oxidación cercano a cero (0.227). Por otro lado, Lu *et al.* [49] encuentran (por cálculos DFT) que el Fe tiene un estado de oxidación 1+ —en el compuesto Fe@C₆₀— ya que transfiere un electrón de su orbital 4s al orbital HUMO (T_{1u}) del C₆₀; mientras que Tang *et al.* [53] reportan, en otro estudio teórico (también realizado con cálculos DFT), la existencia de una ligera transferencia de carga (0.46) del Fe al C₆₀, encontrada mediante el análisis de Mulliken.

En el caso del Cu y el Zn, mientras que los análisis de Hirshfeld y de Singh–Kollman encuentran que hay transferencia de carga del endoátomo metálico hacia el fullereno, el análisis de Mulliken muestra lo contrario, es decir, una ligera transferencia de carga del fullereno hacia el endoátomo. Sin embargo, el valor tan pequeño de transferencia de carga encontrado con los análisis de Mulliken y Hirshfeld parece indicar que realmente no hay transferencia de carga —ni del endoátomo hacia el fullereno ni viceversa— en el Cu@C₆₀ ni en el Zn@C₆₀.

Lo anterior parece estar en desacuerdo con los resultados de las mediciones por espectroscopia ESR de Huang *et al.* [17] y de Knapp *et al.* [32] (ver sección 1.2.2.5), quienes determinaron que el endoátomo de Cu debe encontrarse en un estado de oxidación 2+ (3d⁹) ya que, según ellos, transfiere dos electrones al C₆₀. Sin embargo, como mencionamos en la sección 3.2.5, Elliot *et al.* [33], después de haber realizado un estudio experimental más extenso que los hechos por Huang *et al.* y por Knapp *et al.*, dicen que el compuesto sintetizado por estos últimos, podría no ser realmente el metalofulereo endoedral Cu@C₆₀ sino un complejo de ditiocarbamato de Cu(II), ver figura 1.20. Por lo tanto, aunque los resultados experimentales de Huang *et al.* y de Knapp *et*

al. contradicen nuestros cálculos, gracias a los resultados de Elliot *et al.* —que también son experimentales—, no podemos descartar que nuestros resultados sean válidos.

Sin embargo, debido al aparente conflicto entre nuestros resultados y las mediciones experimentales de Huang *et al.* y de Knapp *et al.* —y a petición del revisor de *Theochem* (revista científica donde se publicaron algunos de los resultados del presente trabajo)—, también realizamos cálculos de optimización de la geometría molecular así como del análisis de Mulliken para el Cu@C₆₀ usando otra popular funcional de la densidad electrónica corregida por gradientes: la funcional BLYP [40,137], nuevamente con el conjunto base DNP. Los resultados que obtuvimos con este nivel de teoría (BLYP/DNP) muestran que de las tres estructuras consideradas: Cu@C₆₀^h, Cu@C₆₀^p y Cu@C₆₀^c; sólo la conformación Cu@C₆₀^c fue estable después de realizar las correspondientes optimizaciones de la geometría, mostrando nuevamente que ésta es la única geometría estable que presenta el Cu@C₆₀. El análisis de Mulliken realizado con este nivel de teoría para la conformación Cu@C₆₀^c muestra que el endoátomo de Cu tiene una carga neta de casi cero (0.045), es decir, prácticamente no hay transferencia de carga del metal al fullereno. También se encontró que el Cu presenta un electrón desapareado en su orbital 4*s*. Estos resultados se encuentran en perfecto acuerdo con los que desarrollamos inicialmente con el nivel de teoría BPW91/DNP.

En cuanto al análisis de población de los orbitales del endoátomo, encontramos que para los átomos de Mn, Fe, Co, y Ni el análisis de Mulliken muestra que hay transferencia de carga intra-atómica, es decir, los electrones del orbital 4*s* se transfieren a la capa 3*d* y también, aunque muy ligeramente, a la capa 4*p*. La transferencia de carga intra-atómica revela que hay una mayor estabilidad de los orbitales 3*d* que del orbital 4*s* cuando el átomo metálico se encuentra dentro del fullereno: tal estabilidad de los orbitales 3*d* podría deberse al hecho de que estos se hibridan con los orbitales del C₆₀ (hibridación metal–jaula), mientras que en el caso de orbital 4*s* no se observa que se dé esta hibridación.

En el caso de los átomos de Cu y Zn no se observa una transferencia de carga intra-atómica apreciable ya que el orbital 4*s* y la capa 3*d* permanecen prácticamente llenas —en el Cu el orbital 4*s* está semi-lleno y así permanece dentro del C₆₀— mientras que la capa 4*p* está prácticamente vacía. El hecho de que el orbital 4*s* y la capa 3*d* permanezcan prácticamente llenos (sin transferir sus electrones), corrobora el hecho de que los endoátomos de Cu y Zn tienen prácticamente la

misma estructura electrónica estado libres que estando dentro del fullereno, ya que no interactúan con éste ni transfiriéndole carga ni hibridando sus orbitales.

4.2.2 Multiplicidad de Espín

Tanto el análisis de Mulliken como el Hirshfeld muestran que los endofulerenos Mn@C_{60} , Fe@C_{60} , Co@C_{60} y Cu@C_{60} , tienen una población neta de espín diferente de cero, por lo que se espera que estos fulerenos endoedrales presenten un comportamiento paramagnético, el cual, será analizado con más detalle la sección 4.4 mediante el cálculo de los momentos magnéticos de cada uno de estos endofulerenos. Consistentemente con la estructura electrónica encontrada para cada uno de estos endofulerenos (figuras 4.3, 4.4, 4.5 y 4.8, respectivamente), ambos análisis encuentran que el Mn@C_{60} , el Co@C_{60} y el Cu@C_{60} tienen cada uno un electrón desapareado; mientras que el Fe@C_{60} tiene dos electrones desapareados.

Los resultados obtenidos para el Fe@C_{60} concuerdan con las mediciones por espectroscopia ESR realizadas por Churilov *et al.* [24], quienes encuentran que en el complejo de C_{60} con Fe que sintetizaron —presumiblemente el metalofulereo endoedral Fe@C_{60} — presenta una densidad de electrones desapareados, la cual muestra una señal ESR distinta de la que muestra el radical aniónico del C_{60} .

Al igual que lo observado en el análisis de la estructura electrónica del Co@C_{60} , figura 4.5, la posición del átomo endoedral (ya sea sobre una cara pentagonal o sobre una cara hexagonal) no parece afectar considerablemente los resultados obtenidos en el caso de la transferencia de carga ni de la población de espín.

Además, el análisis de Mulliken indica que el electrón desapareado del Cu@C_{60} está principalmente localizado en el orbital $4s$ del cobre, lo cual nuevamente es consistente con la estructura electrónica encontrada para el Cu@C_{60} (figura 4.8); mientras que los electrones desapareados del Mn@C_{60} , del Fe@C_{60} y del Co@C_{60} están principalmente localizados en los orbitales $3d$ del respectivo endoátomo.

A pesar de que los átomos aislados de Mn, Fe y Co tienen una alta multiplicidad de espín $(2S+1)$ —de 6 ($3d^5$), 5 ($3d^6$) y 4 ($3d^7$) respectivamente—, al encontrarse dentro del fullereno su multiplicidad disminuye considerablemente —a 2, 3 y 2 respectivamente— debido a que, como

se vio en el capítulo 3, los tres endoátomos prefieren ubicarse en posiciones fuera del centro de la estructura del C_{60} ocasionando que la simetría del sistema disminuya considerablemente —de I_h a C_{3v} y/o C_{5v} —, tal disminución en la simetría ocasiona el rompimiento de la quintuple degeneración de los orbitales $3d$ de cada endoátomo, como se puede observar en las figuras 4.1, 4.3, 4.4 y 4.5; donde no aparecen orbitales con degeneración mayor que 2 para los endofulerenos $Mn@C_{60}$, $Fe@C_{60}$ y $Co@C_{60}$. Al no haber más que orbitales moleculares doblemente degenerados o sin degeneración, es de esperarse que sólo pueda haber máximo dos electrones desapareados en estos endofulerenos.

El hecho de que el $Ni@C_{60}$ tenga una población neta de espín igual a cero es inesperado ya que por ser vecino del hierro y el cobalto, esperaríamos que tuviera un comportamiento similar, es decir, que fuera también paramagnético. Sin embargo, la población neta de espín igual a cero encontrada por los análisis de Mulliken y Hirshfeld para el $Ni@C_{60}$ es congruente con la estructura electrónica de capa cerrada que presenta dicho endofulereo, ver figura 4.7. Al igual que con el $Co@C_{60}$, la posición del átomo endoedrales de níquel (sobre una cara pentagonal o sobre una hexagonal) tampoco parece afectar considerablemente los resultados obtenidos para la transferencia de carga ni para la población de espín.

Por otro lado, tanto el análisis de Mulliken como el de Hirshfeld encuentran para el $Fe@C_{60}^h$ y el $Co@C_{60}^h$ que la pequeña población de espín que se encuentra deslocalizada sobre el fullereno, se acopla antiferromagnéticamente (espín abajo) con la población de espín localizada sobre el endoátomo (espín arriba). Un comportamiento similar se ha encontrado en estudios teóricos sobre metalofulerenos endoedrales con átomos lantánidos (específicamente $Gd@C_{60}$ y $Eu@C_{60}$) [59,136], donde también encuentran que —en la estructura de mínima energía de la molécula: $Gd@C_{60}^h$ y $Eu@C_{60}^h$ — los electrones desapareados que están deslocalizados sobre el fullereno se acoplan antiferromagnéticamente con los electrones desapareados que están localizados sobre el endoátomo, ver figura 4.6(b).

Sin embargo, en nuestro caso encontramos que hay muy poca transferencia de carga del metal al fullereno (menor a uno), mientras que en estos endofulerenos con átomos lantánidos se ha encontrado una alta transferencia de carga, siendo del orden de tres electrones transferidos del Gd al C_{60} y de dos electrones transferidos del Eu al C_{60} . En cambio, cuando el endoátomo de cobalto se encuentra sobre una cara pentagonal, la población de espín deslocalizada sobre el fullereno es

notablemente menor que cuando está sobre una cara hexagonal y no se observa acoplamiento antiferromagnético.

Finalmente, en el caso del Zn@C_{60} tanto el análisis de Mulliken como el de Hirshfeld encuentran que la población neta de espín es igual a cero y que la población de los orbitales del endoátomo de Zn es prácticamente la del átomo libre, lo que una vez más es consistente con la estructura electrónica de capa cerrada encontrada para este endofulero, figura 4.10.

4.3 Análisis de la Densidad Electrónica

4.3.1 Densidad Electrónica Total $[\rho(\mathbf{r})]$

Con el fin de establecer una relación más clara entre la geometría molecular y la distribución de carga —distribución de la densidad electrónica— entre el endoátomo y el C_{60} para cada uno de los metalofulerenos endoedrales estudiados, se hicieron mapas de contorno (ver apéndice D.7) de la densidad electrónica total $[\rho(\mathbf{r})]$ sobre un plano que corta por la mitad al C_{60} y pasa a través del átomo endoedrales.

El plano escogido para cada endofulero es el que, de acuerdo con la orientación espacial dada a dicho endofulero, corta exactamente por la mitad a la cara hexagonal (pasando entre dos vértices opuestos) del $\text{M@C}_{60}^{\text{h}}$ a la que se enlaza el endoátomo; o a la cara pentagonal (pasando entre un vértice y la arista opuesta) del $\text{M@C}_{60}^{\text{p}}$ a la que está enlazado el endoátomo, figura 4.11. En el caso del $\text{Cu@C}_{60}^{\text{c}}$ y $\text{Zn@C}_{60}^{\text{c}}$, se decidió usar el mismo plano que el usado para las estructuras del tipo $\text{M@C}_{60}^{\text{h}}$, sin embargo, debido a la alta simetría de estos endofulerenos, no se espera observar un cambio drástico en la distribución de carga con respecto a algún otro plano de la molécula.

La escala usada para “mapear” la densidad electrónica sobre el plano fue de 0.000 —valor mínimo— a 1.000 —valor máximo— unidades atómicas (a.u.) de densidad electrónica: $[e/a_0^3]$, donde e es la carga del electrón y a_0 es el radio de Bohr. Esta escala es la misma que utilizan otros trabajos teóricos sobre fulerenos endoedrales [59,102] y resulta ser muy adecuada ya que si comprendiera un intervalo mayor o menor, no se apreciarían con claridad los cambios en el valor de la densidad electrónica a lo largo del plano.

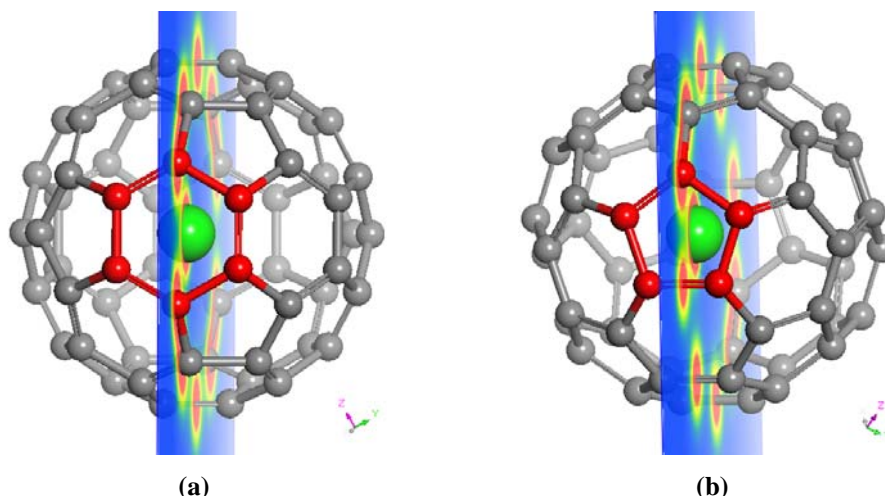


Figura 4.11. Vista semi-frontal del plano usado para realizar los mapas de contorno de la densidad electrónica total $\rho(r)$ de las estructuras del tipo **(a)** $M@C_{60}^h$ y **(b)** $M@C_{60}^p$. Ambos casos se ilustran con el átomo de cobalto endoedroal. Los átomos de carbono que forman la cara a la que se enlaza el endoátomo se resaltan en color rojo.

De manera general, y como era de esperarse, se puede observar en todos los casos (figuras 4.12, 4.14 y 4.15) una alta concentración de densidad electrónica entre átomos de carbono adyacentes (color rojizo, cercano al máximo valor usado en la escala: 1), indicando el alto grado de carácter covalente del enlace entre dichos átomos.

Por otro lado, en el caso de los metalofulerenos cuya estructura de mínima energía es aquella en la que el endoátomo se encuentra sobre una de las caras hexagonales del C_{60} ($Mn@C_{60}^h$, $Fe@C_{60}^h$, $Co@C_{60}^h$ y $Ni@C_{60}^h$), figura 4.12, se observa algo de acumulación de densidad electrónica entre el endoátomo y el fullereno que, aunque no es una acumulación tan alta como la encontrada entre dos átomos de carbono adyacentes, si es una acumulación considerable: con un valor de entre 0.5 y 0.75 en la escala utilizada (alrededor de la mitad de la cantidad de densidad electrónica que se acumula entre dos átomos de carbono).

Por lo anterior, podemos deducir que la interacción del Mn, del Fe, del Co y del Ni con el C_{60} presentará un grado considerable de carácter covalente aunque también, debido a la ligera transferencia de carga encontrada en estos metalofulerenos (tabla 4.2), dicha interacción presentará un poco de carácter iónico. El carácter covalente de la interacción de estos cuatro metales (Mn, Fe, Co y Ni) con el fullereno, es consistente con la hibridación metal–jaula encontrada en el estudio de los orbitales moleculares de los respectivos endofulerenos y, como se mencionó en la sección 1.2.1, se ha encontrado tanto teórica como experimentalmente que dicha hibridación es una característica típica de los metalofulerenos endoedrales.

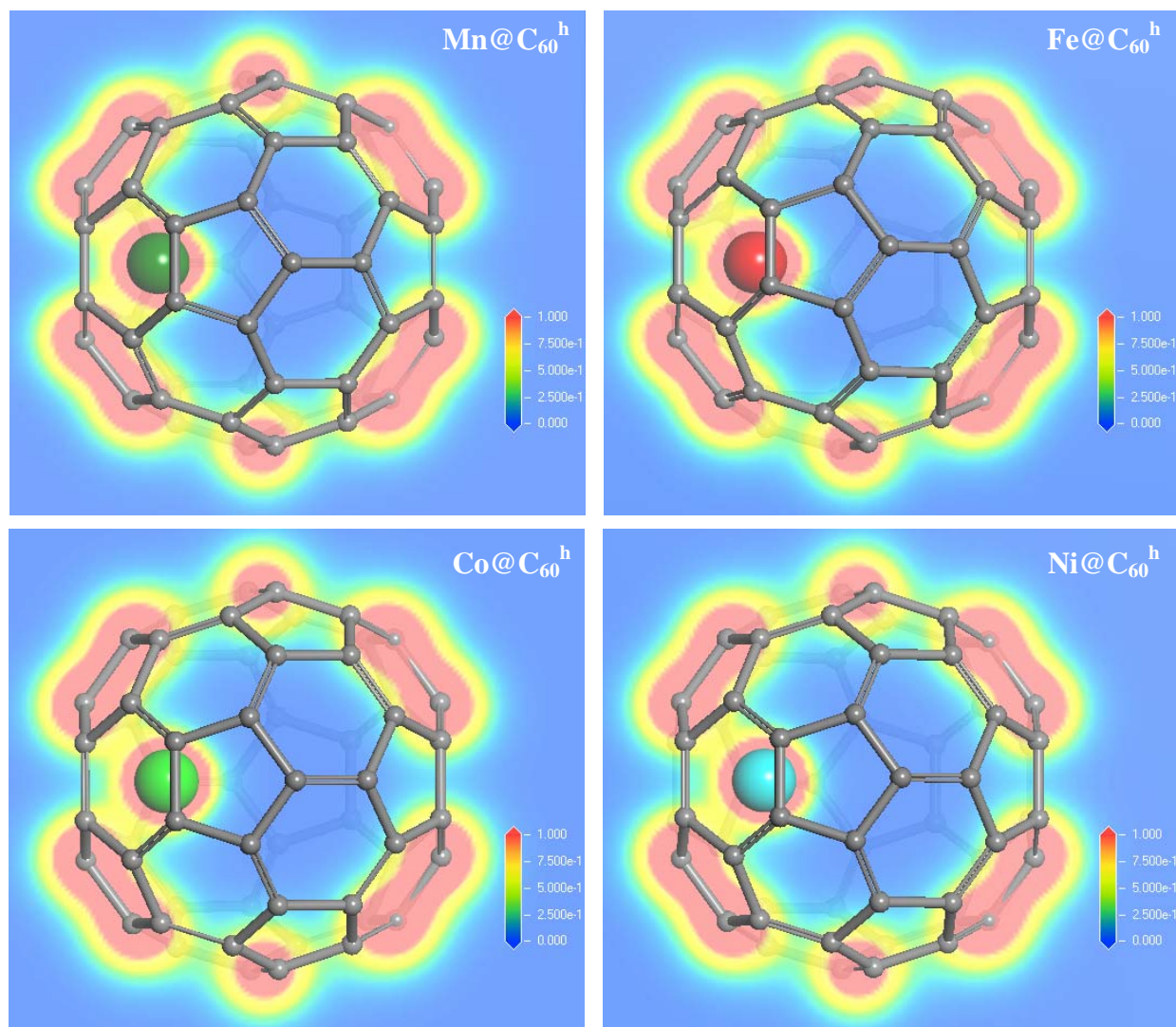


Figura 4.12. Mapas de contorno de la densidad electrónica total $\rho(r)$ sobre un plano que corta por la mitad al C_{60} y pasa a través del átomo endoedral para las estructuras del tipo $M@C_{60}^h$ ($Mn@C_{60}^h$, $Fe@C_{60}^h$, $Co@C_{60}^h$ y $Ni@C_{60}^h$). El rojo indica el valor máximo (1 a.u.) de la densidad electrónica, mientras que el azul indica el mínimo (0 a.u.).

El comportamiento de la densidad electrónica total encontrado para las estructuras del tipo $M@C_{60}^h$ con los metales de transición Mn, Fe, Co y Ni contrasta con el comportamiento encontrado por Lu *et al.* [59] para el $Gd@C_{60}$ —cuya estructura molecular de mínima energía es también del tipo $M@C_{60}^h$ —, quienes encuentran que hay muy poca acumulación de carga (densidad electrónica) entre el endoátomo de Gd y el C_{60} , figura 4.13, y por otro lado también encuentran una alta transferencia de carga (tres electrones transferidos) del Gd al C_{60} , por lo que dicen que la interacción entre estos será principalmente de tipo electrostático, es decir, el enlace entre el Gd y el fullereno es esencialmente de carácter iónico. De hecho, es común encontrar en la literatura [59,98–100,103,104,136] que la interacción entre los endoátomos de elementos

lantánidos y los fulerenos es principalmente de carácter iónico (aunque con una transferencia de carga incompleta: lo que da lugar a la hibridación metal–jaula [117–120]).

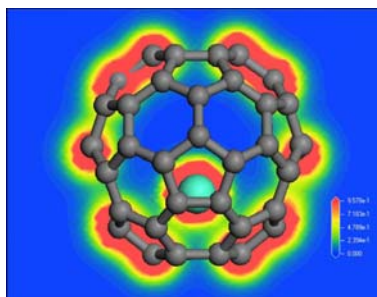


Figura 4.13. Mapa de contorno de la densidad electrónica total $\rho(r)$ sobre un plano que corta por la mitad al C_{60} y pasa a través del átomo endoedroal para el $Gd@C_{60}$ [59]. El rojo indica el valor máximo (0.9578 a.u.) de la densidad electrónica, mientras que el azul indica el mínimo (0 a.u.).

A partir de nuestros resultados y de los estudios arriba mencionados sobre metalofulerenos endoedrales con lantánidos, podemos establecer que existe una mayor tendencia de transferir carga al fulereno por parte de los lantánidos que por parte de los metales de transición $3d$ posteriores (con excepción del cobre y del zinc). Asimismo, podemos decir que existe una mayor tendencia por parte los metales de transición $3d$ posteriores (nuevamente, con excepción del cobre y del zinc) de hibridar sus orbitales con los del fulereno, que por parte de los endoátomos lantánidos.

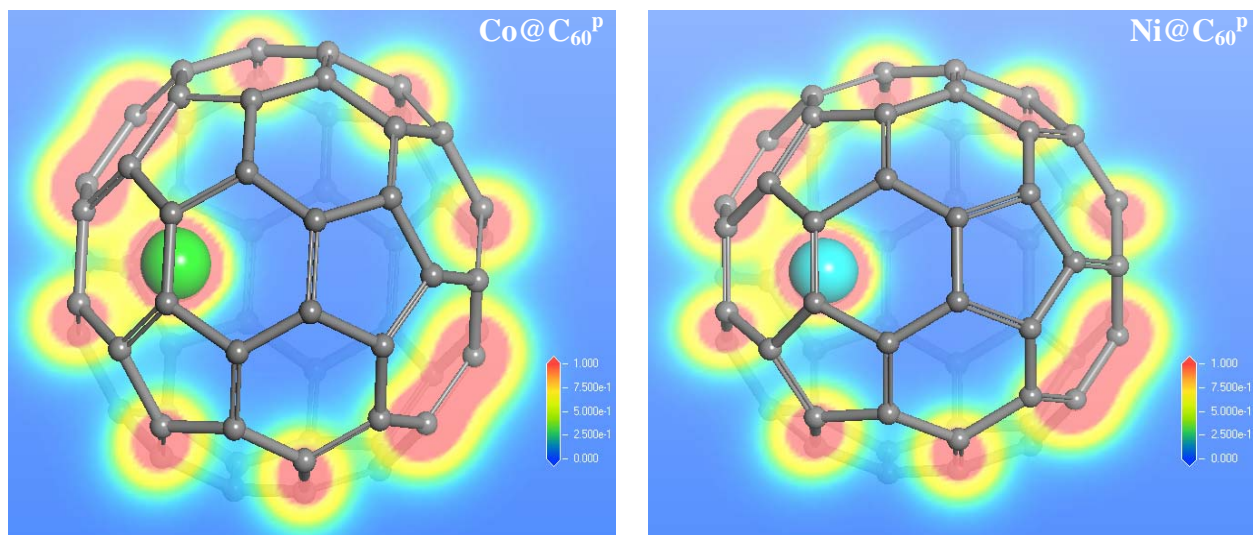


Figura 4.14. Mapas de contorno de la densidad electrónica total $\rho(r)$ sobre un plano que corta por la mitad al C_{60} y pasa a través del átomo endoedroal para las estructuras del tipo $M@C_{60}^P$ ($Co@C_{60}^P$ y $Ni@C_{60}^P$). El rojo indica el valor máximo (1 a.u.) de la densidad electrónica, mientras que el azul indica el mínimo (0 a.u.).

En el caso de las conformaciones del tipo $M@C_{60}^P$ para el $Co@C_{60}$ y el $Ni@C_{60}$, figura 4.14, se encuentra prácticamente el mismo comportamiento en la distribución de carga que el encontrado para las estructuras del tipo $M@C_{60}^h$ de los mismos endofulerenos, es decir, también se observa algo de acumulación de densidad electrónica entre el endoátomo y el fullereno, la cual es de aproximadamente la misma magnitud que la encontrada en las conformaciones $M@C_{60}^h$: de entre 0.5 y 0.75 (en la misma escala de 0 a 1). Lo anterior indica que la interacción del Co y el Ni con el C_{60} sigue siendo del mismo tipo, sin importar el cambio en la posición endoedral de dichos átomos. Hecho que ha sido constantemente encontrado a lo largo del estudio de las propiedades electrónicas del $Co@C_{60}$ y el $Ni@C_{60}$ en ambas conformaciones ($M@C_{60}^h$ y $M@C_{60}^P$).

En el caso de los metalofulerenos cuya estructura de mínima energía es aquella en la que el endoátomo prefiere ubicarse en el centro del C_{60} ($Cu@C_{60}^c$ y $Zn@C_{60}^c$), figura 4.15, observamos que prácticamente no hay acumulación de densidad electrónica entre el átomo endoedral y el fullereno. Esto nos dice que la interacción entre el Cu y el Zn con el C_{60} no es de tipo covalente. Sin embargo, debido a que tampoco se encontró transferencia de carga en estos metalofulerenos (tabla 4.2), la interacción entre los endoátomos de Cu y Zn con el C_{60} tampoco puede ser de tipo iónico. Quizá sólo exista una débil interacción electrostática de tipo repulsivo entre el fullereno y los endoátomos de Cu y Zn, la cual sería la responsable de mantener a dichos endoátomos en el centro del fullereno.

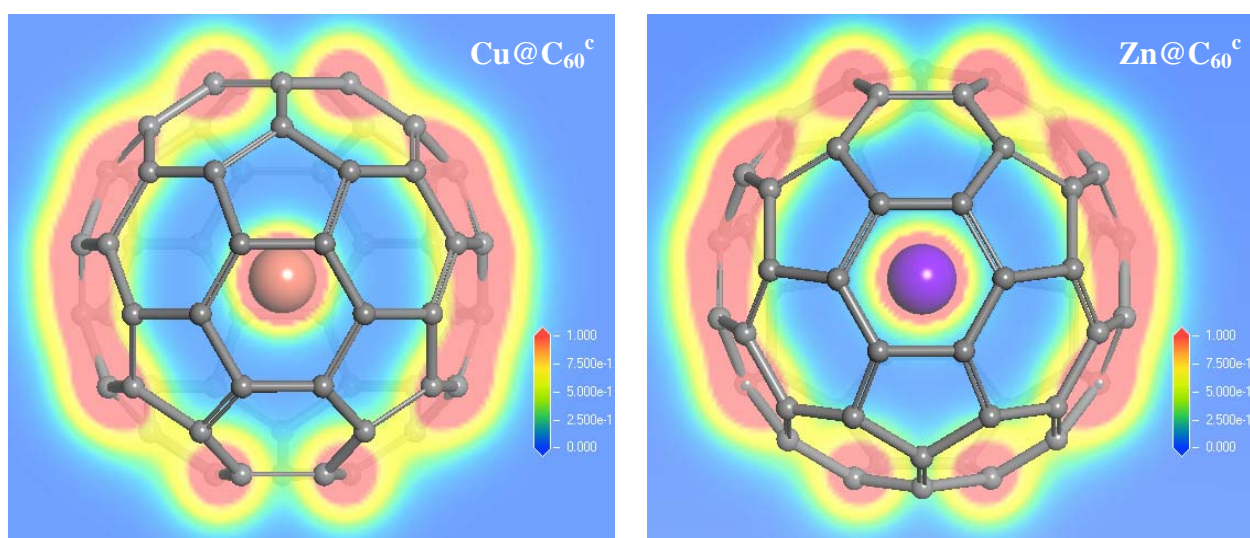


Figura 4.15. Mapas de contorno de la densidad electrónica total $\rho(r)$ sobre un plano que corta por la mitad al C_{60} y pasa a través del átomo endoedral para las estructuras del tipo $M@C_{60}^c$ ($Cu@C_{60}^c$ y $Zn@C_{60}^c$). El rojo indica el valor máximo (1 a.u.) de la densidad electrónica, mientras que el azul indica el mínimo (0 a.u.).

Por otra parte, La prácticamente nula acumulación de carga entre los endoátomos de Cu y Zn y el C₆₀ también es consistente con la ausencia de hibridación entre los orbitales del endoátomo y los del fullereno, así como con el pequeño valor transferencia de carga encontrada con el análisis de población electrónica.

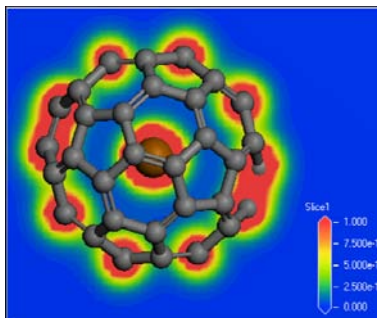


Figura 4.16. Mapa de contorno de la densidad electrónica total $\rho(r)$ sobre un plano que corta por la mitad al C₆₀ y pasa a través del átomo endoedral para el Po@C₆₀ [102]. El rojo indica el valor máximo (1 a.u.) de la densidad electrónica, mientras que el azul indica el mínimo (0 a.u.).

El comportamiento en la distribución de la densidad electrónica total encontrado para las estructuras del tipo M@C₆₀^c con Cu y Zn, es similar al comportamiento encontrado por Chi *et al.* [102] para el Po@C₆₀ —cuya estructura molecular de mínima energía es también del tipo M@C₆₀^c—. Ellos encuentran que prácticamente no hay acumulación de carga (densidad electrónica) entre el Po y en C₆₀, figura 4.16.

4.3.2 Densidad de Espín [Q(r)]

En el caso de los sistemas de capa abierta es posible definir una densidad de electrones desapareados, la cual es conocida como densidad de espín [Q(r)] y se determina restando las densidades de electrones con espín-arriba y espín-abajo (ver ecuación (40) del apéndice A.3.3). Con el fin de analizar la distribución de los electrones desapareados en los endofulerenos estudiados, calculamos la densidad de espín para éstos y la reportamos en forma de isosuperficies (ver apéndice D.7) como se muestra a continuación. En todos los casos utilizamos un isovalor de 0.017 a.u. para la densidad electrónica (de espín), el cual genera una isosuperficie de un tamaño adecuado para apreciar con claridad sobre que partes de la molécula están localizados los electrones (desapareados): un valor considerablemente mayor que éste generaría una isosuperficie demasiado pequeña, la cual no nos permitiría apreciar la deslocalización de los

electrones desapareados sobre el fullereno; por otro lado, un valor considerablemente menor generaría una isosuperficie demasiado grande, la cual cubriría gran parte del fullereno (o todo) y no nos permitiría apreciar con claridad los sitios (átomos) donde están más localizados los electrones desapareados.

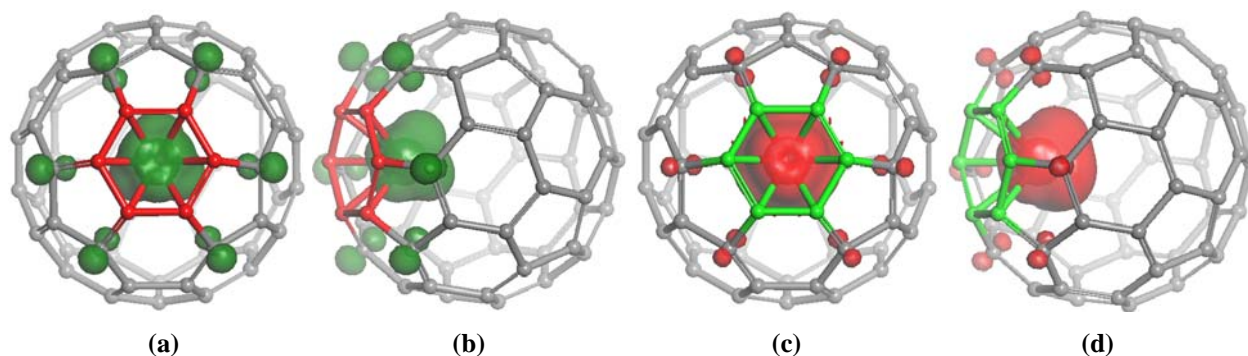


Figura 4.17. Isosuperficies (0.017 a.u.) de la densidad de espín $[Q(r)]$ para el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ (isosuperficie verde) y el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ (isosuperficie roja): (a) vista frontal y (b) vista lateral del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$. (c) vista frontal y (d) vista lateral del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$. Se resalta la cara a la que se enlaza el endoátomo: en rojo para el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ y en verde para el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$.

Las isosuperficies de la densidad de espín del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ y del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$, figura 4.17, indican que los electrones desapareados se localizan principalmente sobre el endoátomo, lo que es congruente con el análisis de población de Mulliken (tabla 4.2), el cual encuentra, por un lado, que el único electrón desapareado que posee el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ esencialmente pertenece al orbital $3d$ del manganeso; mientras que, por otro lado, encuentra que los dos electrones desapareados presentes en el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ pertenecen principalmente al orbital $3d$ del hierro.

Se observa también que las densidades de espín del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ y del $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ están ligeramente localizadas sobre los seis carbonos adyacentes a la cara hexagonal a la que se enlaza el endoátomo, específicamente sobre sus orbitales p_z (o π de antienlace). Se aprecia que dicha localización es un poco mayor en el caso del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ que en el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$, ya que en este último los lóbulos sobre los átomos de carbono son de menor tamaño que en el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$.

Por otro lado, la densidad de espín del Co@C_{60} , figura 4.18, se encuentra completamente localizada sobre el endoátomo cuando éste está enlazado a una cara hexagonal ($\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$). A su vez, en la conformación $\text{Co@C}_{60}^{\text{p}}$, la densidad de espín sigue estando casi completamente localizada sobre el cobalto y sólo se observa una pequeñísima deslocalización de ésta sobre los carbonos que ocupan el lugar de “segundos vecinos” de la cara pentagonal a la que se enlaza el endoátomo. Esto también es consistente con los resultados del análisis de Mulliken (tabla 4.2)

que indican que el único electrón desapareado que posee el endofulfereno $\text{Co}@C_{60}$ pertenece principalmente al orbital $3d$ del cobalto, independientemente de la posición que éste ocupe dentro del C_{60} (sobre una cara hexagonal o sobre una pentagonal).

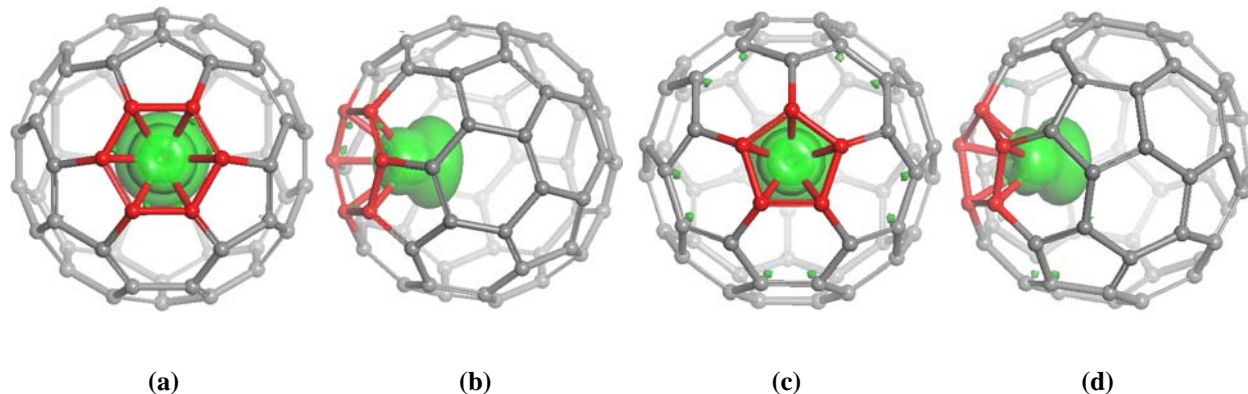


Figura 4.18. Isosuperficies (0.017 a.u.) de la densidad de espín $[Q(r)]$ para el $\text{Co}@C_{60}^h$ y el $\text{Co}@C_{60}^p$: (a) vista frontal y (b) vista lateral del $\text{Co}@C_{60}^h$. (c) vista frontal y (d) vista lateral del $\text{Co}@C_{60}^p$. Se resalta en rojo la cara a la que se enlaza el endoátomo.

En las cuatro estructuras anteriores ($\text{Mn}@C_{60}^h$, $\text{Fe}@C_{60}^h$, $\text{Co}@C_{60}^h$ y $\text{Co}@C_{60}^p$), notablemente se observa que la densidad de espín localizada sobre los endoátomos no se encuentra esféricamente distribuida sino que más bien presenta algunos lóbulos (protuberancias). Esto parece indicar que dicha densidad de espín está formada principalmente por las densidades de los orbitales $3d$ del endoátomo, hecho que estaría en acuerdo con lo encontrado por el análisis de Mulliken (tabla 4.2) para estos endofulferenos, ya que dicho análisis encuentra que los electrones desapareados se localizan principalmente en los orbitales $3d$ del respectivo átomo endoedral.

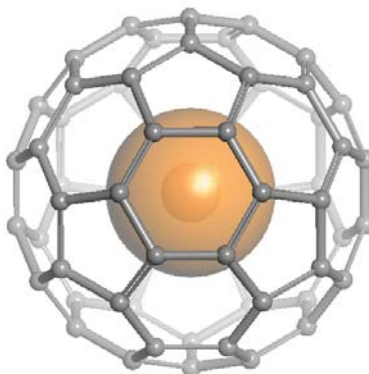


Figura 4.19. Isosuperficie (0.017 a.u.) de la densidad de espín $[Q(r)]$ para el $\text{Cu}@C_{60}^c$.

Finalmente, la isosuperficie de la densidad de espín del $\text{Cu}@C_{60}^c$ muestra que el electrón desapareado de este endofulfereno pertenece completamente al átomo de Cu endoedral y, debido a

su distribución totalmente esférica —la cual no se observa en los endoátomos de Mn, Fe y Co—, se deduce que dicho electrón se encuentra en el orbital $4s$ del cobre, tal como lo predijeron el análisis de Mulliken (tabla 4.2) y el cálculo de la estructura electrónica de este metalofulereo endoedral (figura 4.8).

4.4 Momentos Dipolares Eléctricos (μ_E) y Magnéticos (μ_M)

Debido a la asimetría existente en la distribución de la densidad electrónica de los endofulerenos en cuya estructura de mínima energía el átomo endoedral está fuera del centro del C_{60} (enlazado a una de sus caras), es de esperarse que dichos endofulerenos presenten un momento dipolar eléctrico permanente. Por otro lado, los endofulerenos que tienen electrones desapareados presentarán un momento dipolar magnético permanente. Por lo anterior, se calcularon ambos tipos de momentos dipolares para los seis metalofulerenos endoedrales estudiados, en sus respectivas estructuras de mínima energía. Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla 4.3. Los momentos dipolares eléctricos se reportan tanto en unidades atómicas (a.u.) como en Debye's, estas últimas son las unidades más comúnmente usadas para reportar los valores del momento dipolar eléctrico: tanto calculados como medidos experimentalmente.

También se reportan dos valores para los momentos dipolares magnéticos, sólo que en este caso se debe a que se calcularon de dos formas distintas: en la primera se toma en cuenta sólo la contribución de los espines lo que, como se vió en el apéndice D.5.2, es una buena aproximación cuando la molécula contiene átomos de transición de la primera fila (el cual es nuestro caso). En la segunda forma se toma en cuenta tanto la contribución de los espines como la del momento angular orbital, esto con el fin de incluir el efecto que tendrá sobre el momento magnético el hecho de que el o los electrones desapareados se localicen en un orbital s —como en el $Cu@C_{60}^c$ — o en un orbital d del endoátomo —como en el resto de los endofulerenos con espines desapareados—. Sin embargo, de acuerdo a la literatura [132], es de esperarse que con esta última forma de calcular el momento magnético se sobreestime la contribución del momento angular orbital, ya que éste siempre se reduce con respecto a su valor en el átomo metálico libre debido a la presencia de los ligandos (en nuestro caso los ligandos son los átomos de carbono que forman la cara del fullereno a la que está enlazado el endoátomo).

Fullereno	Momento Dipolar Eléctrico ^a		No. de e ⁻ desapareados ^b	Orbital en el que se localizan los e ⁻ desapareados ^c	Momento angular orbital (l)	Momento Dipolar Magnético [MB] ^d	
	[a.u.]	[Debye]				Sólo Contribución de Espín ^e	Contribución de Espín + Orbital ^f
Mn@C ₆₀ ^h	0.52670	1.3387	1	3d	2	1.73	3
Fe@C ₆₀ ^h	0.42904	1.0905	2	3d	2	2.83	5.29
Co@C ₆₀ ^h	0.50977	1.2957	1	3d	2	1.73	3
Co@C ₆₀ ^p	0.40996	1.0420	1	3d	2	1.73	3
Ni@C ₆₀ ^h	0.33878	0.8611	0	---	---	0	0
Ni@C ₆₀ ^p	0.36355	0.9240	0	---	---	0	0
Cu@C ₆₀ ^c	0.00000	0.0000	1	4s	0	1.73	1.73
Zn@C ₆₀ ^c	0.00000	0.0000	0	---	---	0	0
C ₆₀	0.00000	0.0000	0	---	---	0	0

Tabla 4.3. Momentos dipolares eléctricos y magnéticos calculados para los seis endofulerenos estudiados así como para el C₆₀.

^a Calculado con la ec. (86) —apéndice D.5.1.

^b De acuerdo a los cálculos de estructura electrónica (niveles de energía) y análisis de población (sec. 4.1 y 4.2).

^c De acuerdo al análisis de Mulliken (sección 4.2).

^d [MB] = magnetones de Bohr.

^e Calculado con la ec. (91) —apéndice D.5.2.

^f Calculado con la ec. (89) —apéndice D.5.2.

En cuanto a los valores calculados para el momento dipolar eléctrico se observa que, como era de esperarse, el Cu@C₆₀^c, el Zn@C₆₀^c y el C₆₀ no presentan momento dipolar eléctrico, al menos no en forma permanente. Por otro lado, el orden decreciente de la magnitud del momento dipolar eléctrico en el resto de los endofulerenos es (tomando en cuenta todas las conformaciones estudiadas): Mn@C₆₀^h > Co@C₆₀^h > Fe@C₆₀^h > Co@C₆₀^p > Ni@C₆₀^p > Ni@C₆₀^h.

El hecho de que el Mn@C₆₀^h y el Co@C₆₀^h tengan un momento dipolar mayor que el Fe@C₆₀^h y el Ni@C₆₀^h podría deberse a que, como se observa en el cálculo de su estructura electrónica (figura 4.1), en el Mn@C₆₀^h y el Co@C₆₀^h los orbitales de frontera están más cercanos entre sí que en el caso del Fe@C₆₀^h y el Ni@C₆₀^h. Esto ocasiona que las densidades electrónicas del Mn@C₆₀^h y del Co@C₆₀^h sean más polarizables que las del Fe@C₆₀^h y del Ni@C₆₀^h (ver apéndice D.2.1). Por otro lado, se observa que el momento dipolar del Co@C₆₀^h es ligeramente mayor que el del Co@C₆₀^p, mientras que de manera inversa, el momento dipolar del Ni@C₆₀^p es ligeramente mayor que el del Ni@C₆₀^h. Esto indica que la molécula Co@C₆₀ será ligeramente más polar cuando el endoátomo de cobalto se encuentre sobre una cara hexagonal que sobre una pentagonal, y que la molécula Ni@C₆₀ será ligeramente más polar cuando el endoátomo de níquel se encuentre sobre una cara pentagonal que sobre una hexagonal.

Ya que —como se encontró tanto en los cálculos de estructura electrónica como en los análisis de población— el Mn@C₆₀, el Fe@C₆₀ y el Co@C₆₀ (en sus dos conformaciones) tienen electrones desapareados, presentarán un comportamiento paramagnético. Sólo los endofulerenos Ni@C₆₀ (en sus dos conformaciones) y Zn@C₆₀, no presentarán un momento magnético permanente, ya que no poseen electrones desapareados.

Cuando sólo consideramos la contribución del espín al momento dipolar magnético, observamos que los momentos magnéticos del Mn@C₆₀, del Co@C₆₀ y del Cu@C₆₀ son exactamente de la misma magnitud, ya que los tres poseen un solo electrón desapareado. Sin embargo, al considerar la contribución del momento angular orbital observamos que ahora se predice que los momentos magnéticos del Mn@C₆₀ y del Co@C₆₀ son mayores que el del Cu@C₆₀, debido a que el electrón desapareado en los primeros se encuentra principalmente localizado en un orbital *3d* (según el análisis de Mulliken), mientras que en el Cu@C₆₀ dicho electrón se encuentra totalmente localizado en el orbital *4s*, cuyo valor de momento angular orbital es menor que el del *3d*.

Por otro lado, el Fe@C₆₀ es el endofulereo que presenta el momento magnético mayor de todos, independientemente de si se toma en cuenta o no la contribución del momento angular orbital. Esto se debe a que el Fe@C₆₀ es el endofulereo, de los seis estudiados, que tiene el mayor número de electrones desapareados: 2; y ambos se encuentran principalmente localizados en orbitales *3d* del hierro (nuevamente, de acuerdo al análisis de Mulliken).

4.5 Análisis de las Energías Relativas (ΔE)

4.5.1 Energías de Amarre (E_B) y de Encapsulación (E_{Enc})

En esta sección presentamos un análisis de la estabilidad termodinámica de los endofulerenos estudiados por medio del cálculo de su energía de amarre molecular (E_B) la cual —apéndice D.2.2— es muy útil en la estimación de la estabilidad termodinámica de una molécula, ya que nos da una idea del costo energético que se tendrá al formar dicha molécula a partir de los átomos libres.

Además calculamos la llamada *energía de encapsulación* (E_{Enc}) —apéndice D.2.2.1— que, en cierto sentido, puede ser interpretada como la “energía de amarre del endoátomo” ya que expresa la ganancia o pérdida de energía que tendrá el sistema por el hecho de “encapsular” al átomo metálico dentro del C_{60} . Tal energía de encapsulación puede definirse como la energía de la reacción hipotética: $M + C_{60} \rightarrow M@C_{60}$ [121,136] —ecuación (76). Ésta también nos da una idea de la viabilidad de formar al complejo endoedral a partir del átomo metálico aislado y del fullereno puro.

En la tabla 4.4, se observa que el $Mn@C_{60}$, el $Cu@C_{60}$ y el $Zn@C_{60}$ presentan una E_B cuyo valor calculado es ligeramente menor que el calculado para el C_{60} , lo que nos dice que estos tres endofulerenos son un poco menos estables que el fullereno puro. Sin embargo, debido a que la diferencia entre la E_B del C_{60} y la de los tres endofulerenos arriba mencionados es del orden de 0.1 % (o menos) en todos los casos, puede decirse que en realidad estos tres endofulerenos son prácticamente igual de estables (energéticamente) que el C_{60} .

Fullereno	Energía Total (E_T) [eV]	Energía del Átomo Metálico Aislado [eV]	Energía de Amarre Molecular (E_B) [eV]		Energía de Encapsulación (E_{Enc}) [eV] ^a
			Calculada	Experimental	
$Mn@C_{60}^h$	-93,548.218	-31,322.996	441.27355	---	0.191
$Fe@C_{60}^h$	-96,616.497	-34,390.913	442.92188	---	-0.171
$Co@C_{60}^h$	-99,856.806	-37,631.776	443.34590	---	0.383
$Co@C_{60}^p$	-99,856.554	''''''	443.09320	---	0.635
$Ni@C_{60}^h$	-103,274.007	-41,048.187	443.62387	---	-0.407
$Ni@C_{60}^p$	-103,274.133	''''''	443.74957	---	-0.533
$Cu@C_{60}^c$	-106,871.802	-44,646.617	441.27384	---	0.228
$Zn@C_{60}^c$	-110,651.437	-48,426.409	441.11938	---	0.385
C_{60}	-62,225.413	---	441.56380	416.4 – 418.8	---
			(7.36 eV / átomo de C)	(6.94 – 6.98 eV / átomo de C) ^b	

Tabla 4.4. Energías totales (E_T), energías de amarre molecular (E_B), y energías de amarre por endoátomo (E_{Enc}) calculadas para los seis endofulerenos estudiados así como para el C_{60} .

^a Calculada con la ec. (76) —apéndice D.2.2.1.

^b De referencias [54,82] (ver tabla 1.1 en sección 1.1.2).

En contraste con lo encontrado para el $Mn@C_{60}$, el $Cu@C_{60}$ y el $Zn@C_{60}$; se observa que el $Fe@C_{60}$, el $Co@C_{60}$, y el $Ni@C_{60}$ presentan una E_B que es ligeramente mayor que la del C_{60} , indicando en este caso que estos tres endofulerenos son ligeramente más estables, energéticamente hablando, que el C_{60} . Aunque también se encuentra que la diferencia entre la E_B del C_{60} y la de estos tres últimos endofulerenos es muy pequeña: de entre 0.3 % y 0.5 %; razón

por la cual en este caso también puede decirse que estos tres endofulerenos son prácticamente igual de estables que el C₆₀.

Por otro lado, el hecho de que la energía de amarre molecular sea ligeramente mayor cuando el C₆₀ está dopado endoedralmente con Fe, Co o Ni que cuando lo está con Mn, Cu o Zn —o incluso que cuando está vacío— nos habla de la conocida afinidad que tienen las estructuras tipo fullereno (como el C₆₀ y los nanotubos) por los elementos de la llamada familia del hierro (grupos 8 a 10 de la tabla periódica).

Ya que no se encontraron mediciones experimentales de las energías de amarre de los endofulerenos estudiados, sólo podemos comparar nuestro cálculo de la energía de amarre para el C₆₀ con el valor experimental reportado en la literatura. De tal comparación encontramos una diferencia del 5 % entre nuestro cálculo y el valor experimental. Si bien, tal diferencia no representa un valor tan alejado de nuestro cálculo con el experimento, si representa un por ciento de error un poco grande.

Del análisis de las energías de encapsulación podemos ver que sólo las reacciones hipotéticas: $\text{Fe} + \text{C}_{60} \rightarrow \text{Fe@C}_{60}$ y $\text{Ni} + \text{C}_{60} \rightarrow \text{Ni@C}_{60}$, resultaron ser exotérmicas, el resto fueron endotérmicas. Lo anterior parecería indicar en primera instancia que sólo son viables de ser sintetizados los endofulerenos Fe@C₆₀ y Ni@C₆₀, sin embargo, también podemos observar que todos los valores para las reacciones hipotéticas de formación son tan solo de algunas décimas de eV, lo que indica que la barrera energética para que se lleve a cabo la formación del complejo endoedral es muy baja y, por lo tanto, fácilmente superable. Además, no hay que olvidar que estas reacciones de formación son sólo hipotéticas, por lo que no necesariamente representan el proceso real de formación de los endofulerenos.

Un comportamiento similar fue observado teóricamente en el caso del endofulereo C@C₆₀ [13], donde los autores dicen que el proceso de formación de este endofulereo es casi “termoneutral” ya que encuentran que su energía de formación es de 0.38 kcal/mol (~ 0.099 eV).

Por otro lado, se ha encontrado teóricamente que en el caso de otros metalofulerenos endoedrales como el Eu@C₆₀, el Gd@C₆₀, el Po@C₆₀ y el La@C₆₀, la energía de amarre del endoátomo es del orden de algunos eV: 3 eV, 3.77 eV, 4.29 eV y 2.65 eV, respectivamente [59,102,136]. Hay que hacer notar que, con excepción del polonio, el resto de estos endoátomos transfieren una considerable cantidad de carga al C₆₀, en contraste con lo que sucede con los seis

endofulerenos que nosotros estudiamos, en los cuales la transferencia de carga del metal al fullereno es muy pequeña: menor a uno en todos los casos (tabla 4.2).

4.5.2 Gaps HOMO–LUMO (E_G)

En cuanto al cálculo de los *gaps* HOMO–LUMO (o SOMO–LUMO), de manera general, podemos ver que todos los valores de E_G de los fulerenos endoedrales estudiados son, en mayor o menor grado, más pequeños que el del C_{60} (tabla 4.5), esto indica que todos los fulerenos endoedrales estudiados son relativamente más reactivos que el C_{60} . Notablemente, en el caso del $Mn@C_{60}^h$ y del $Co@C_{60}^h$, el valor calculado del *gap* es considerablemente bajo, lo que implica una gran reactividad química de estos endofulerenos comparados con el C_{60} puro. Por otro lado, el valor del *gap* del $Zn@C_{60}^c$ es el más cercano al del C_{60} —tan sólo 0.08 eV por debajo de éste—, lo que implica que la presencia del endoátomo de Zn prácticamente no afecta la reactividad química del fullereno.

Fullereno	HOMO (SOMO) [eV]	LUMO [eV]	Gap HOMO–LUMO (E_G) [eV]	
			Calculado	Experimental
$Mn@C_{60}^h$	-4.366	-4.228	0.138	---
$Fe@C_{60}^h$	-5.062	-4.217	0.845	---
$Co@C_{60}^h$	-4.382	-4.223	0.159	---
$Co@C_{60}^p$	-4.844	-4.178	0.666	---
$Ni@C_{60}^h$	-4.992	-4.207	0.785	---
$Ni@C_{60}^p$	-5.249	-4.171	1.078	---
$Cu@C_{60}^c$	-4.790	-4.202	0.588	---
$Zn@C_{60}^c$	-5.795	-4.201	1.594	---
C_{60}	-5.853	-4.179	1.674	1.70 ± 0.05^a

Tabla 4.5. Energía de los orbitales HOMO (SOMO) y LUMO, y *gaps* (E_G) calculados para los seis endofulerenos estudiados así como para el C_{60} .

^aDe referencias [2,54,83] (ver tabla 1.1 en sección 1.1.2).

Sin embargo, aunque el *gap* por sí solo puede darnos una idea de la mayor o menor reactividad química que tendrá el endofullereno respecto al C_{60} , también hay que tener en cuenta que los orbitales más altos ocupados (SOMO's) de algunos de los endofulerenos estudiados ($Mn@C_{60}$, $Fe@C_{60}$, $Co@C_{60}$ y $Cu@C_{60}$) no están completamente llenos —de acuerdo a los cálculos de su estructura electrónica—, por lo que tienen la capacidad de aceptar electrones, y de hecho, deben

hacerlo con un costo energético menor que el del LUMO de los mismos endofulerenos, ya que estos orbitales se encuentran a una energía menor que este último.

Lo anterior indica que los endofulerenos con electrones desapareados (Mn@C_{60} , Fe@C_{60} , Co@C_{60} y Cu@C_{60}), deben ser más reactivos que los endofulerenos de capa cerrada (Ni@C_{60} y Zn@C_{60}). Por lo tanto, se espera que el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ sea más reactivo que el $\text{Ni@C}_{60}^{\text{h}}$, a pesar de que el *gap* del primero (0.845 eV) es mayor que el del último (0.785 eV), ya que el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ puede aceptar dos electrones en su orbital semi-ocupado, doblemente degenerado ($2E$); el cual se encuentra a una energía más baja que el LUMO del $\text{Ni@C}_{60}^{\text{h}}$ (A_1), ver figura 4.1, y por lo tanto a este último le será más difícil —energéticamente hablando— aceptar electrones que al primero.

Desde el punto de vista de la dureza y la suavidad químicas (ver apéndice D.2.1), podemos decir que la presencia de cualquiera de los seis átomos endoedrales usados “suaviza” (químicamente) al C_{60} , es decir, lo vuelve más reactivo (aunque el grado en que lo haga dependerá de cada endofulereo, como mencionamos arriba). Por lo tanto, entre mayor sea el peso molecular, será menor la dureza (ya que se incrementa el número de electrones del sistema).

Al comparar entre sí a las estructuras estudiadas para cada uno de los endofulerenos, observamos que el $\text{Zn@C}_{60}^{\text{c}}$ es el más duro (químicamente) de todos, seguido por el $\text{Ni@C}_{60}^{\text{p}}$; mientras que el $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$ y el $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$ son los endofulerenos más suaves. Notablemente se observa que tanto el Co@C_{60} como el Ni@C_{60} son más duros (i.e., menos reactivos) cuando el endoátomo se encuentra enlazado a una cara pentagonal (conformación $\text{M@C}_{60}^{\text{p}}$) que cuando está enlazado a una cara hexagonal (conformación $\text{M@C}_{60}^{\text{h}}$). Esto nuevamente nos recuerda la preferencia que tienen el cobalto y el níquel por enlazarse a los defectos (caras pentagonales) que se generan en la estructura de los nanotubos de carbono de pared simple (parientes del C_{60}) cuando éstos son sintetizados, ver sección 3.3.4 y referencia [131].

Tampoco se encontraron publicadas mediciones experimentales del *gap* de los endofulerenos estudiados, por lo que al igual que con la energía de amarre, sólo podemos comparar con el valor experimental del *gap* del C_{60} . En este caso encontramos una diferencia del 1 % entre el valor que calculamos y el encontrado experimentalmente lo que, a diferencia de la energía de amarre, indica un porcentaje de error bastante bajo.

4.5.3 Afinidades electrónicas (E_A) y Potenciales de Ionización (I_P)

Los valores tanto de potenciales de ionización como de afinidades electrónicas (teóricos) más comúnmente encontrados en la literatura corresponden a los verticales (ver apéndice D.2.3), probablemente por ser los menos costos de calcular, computacionalmente hablando. No obstante lo anterior, en este estudio se realizaron los cálculos de estas dos propiedades tanto verticales como adiabáticas, con el fin de observar que tanto cambiaban dichas propiedades al permitir que la estructura molecular se relajara (optimización de la geometría) después de quitarle o agregarle un electrón —valor adiabático—, respecto del mismo valor obtenido sin permitir tal relajamiento —valor vertical—.

Los potenciales de ionización verticales (${}^V I_P$) y las afinidades electrónicas verticales (${}^V E_A$) fueron calculados como la diferencia de energías totales entre la geometría optimizada del endofulereo neutro y su correspondiente ión —anión \rightarrow afinidad electrónica, catión \rightarrow potencial de ionización— en la geometría de equilibrio del mismo endofulereo neutro. Por otro lado, los potenciales de ionización adiabáticos (${}^A I_P$) y las afinidades electrónicas adiabáticas (${}^A E_A$) fueron calculados como la diferencia de energías totales entre la geometría optimizada del endofulereo neutro y su correspondiente ión en su propia geometría de equilibrio, es decir, en este caso también optimizamos la geometría molecular del ión.

Después de realizar todas las optimizaciones de la geometría correspondientes a los iones de cada endofulereo —tanto aniones (1 $-$) como cationes (1 $+$)—; observamos, de manera general, que ninguna estructura presentó cambios sustanciales: ya que en ningún caso el endoátomo se movió drásticamente de la posición en la que se encontraba (ni sobre las caras ni en el centro), ni tampoco el fulereo mostró alguna deformación de su geometría. Las distancias de enlace tanto C–C como M–C sólo presentaron variaciones del orden de milésimas y a lo más un par de centésimas de ángstrom, al comparar las del ión con las del endofulereo neutro: ya fuese que tales distancias de enlace se contrajeran o se expandieran según a las variaciones mencionadas.

De todo esto podemos deducir que el hecho de agregarle o quitarle un solo electrón a los endofulerenos estudiados, no repercute considerablemente en su forma y tamaño. Por lo anterior, sería de esperarse que los valores calculados, tanto adiabáticos como verticales, para los

potenciales de ionización y afinidades electrónicas no fuesen muy diferentes entre sí: y de manera general puede observarse, tabla 4.6, que así es.

Podemos observar en la tabla 4.6, que para las estructuras Zn@C_{60}^c , Cu@C_{60}^c , Ni@C_{60}^p , Ni@C_{60}^h y Co@C_{60}^p , los valores calculados para sus afinidades electrónicas tanto verticales como adiabáticas son ligeramente mayores que los calculados para las del C_{60} . Por otro lado, los valores calculados para las afinidades electrónicas vertical y adiabática del Fe@C_{60}^h son ambos ligeramente menores que los calculados para las del C_{60} .

Fulereo	Afinidad Electrónica [eV]			Potencial de Ionización [eV]		
	$^V E_A$	$^A E_A$	$^{\text{Exp}} E_A$	$^V I_P$	$^A I_P$	$^{\text{Exp}} I_P$
Mn@C_{60}^h	3.025	2.808	---	6.241	6.144	---
Fe@C_{60}^h	2.867	2.894	---	6.588	6.447	---
Co@C_{60}^h	2.838	3.044	---	6.271	6.013	---
Co@C_{60}^p	3.113	3.289	---	6.524	6.253	---
Ni@C_{60}^h	2.892	3.018	---	6.477	6.359	---
Ni@C_{60}^p	2.931	3.001	---	6.648	6.565	---
Cu@C_{60}^c	2.933	3.042	---	6.783	6.787	---
Zn@C_{60}^c	2.975	2.995	---	6.991	6.995	---
C_{60}	2.883	2.981	2.65 ± 0.05^a	7.040	6.999	7.58 ± 0.02^a

Tabla 4.6. Afinidades electrónicas experimentales, verticales y adiabáticas ($^{\text{Exp}} E_A$, $^V E_A$, $^A E_A$), y potenciales de ionización experimentales, verticales y adiabáticos ($^{\text{Exp}} I_P$, $^V I_P$, $^A I_P$) calculados para los seis endofulerenos estudiados así como para el C_{60} .

^a De referencias [2,80,81] (ver tabla 1.1 en sección 1.1.2).

Para el Co@C_{60}^h mientras que su afinidad electrónica vertical es ligeramente menor que la del C_{60} , su afinidad electrónica adiabática el ligeramente mayor que la correspondiente para el C_{60} . De forma inversa al caso del Co@C_{60}^h , para el Mn@C_{60}^h mientras que su afinidad electrónica vertical es ligeramente mayor que la del C_{60} , su afinidad electrónica adiabática el ligeramente menor. El Co@C_{60}^p es la estructura que presenta los valores más altos tanto de afinidad electrónica vertical como de adiabática. El valor menor de afinidad electrónica vertical lo presenta la estructura Co@C_{60}^h , mientras que el Mn@C_{60}^h muestra la afinidad electrónica adiabática más pequeña.

El hecho de que la afinidad electrónica del Ni@C_{60} y del Zn@C_{60} sean de valores cercanos a la del C_{60} —sólo un poco mayores—, se encuentra en buen acuerdo con los cálculos de su estructura electrónica, ya que al ser estos dos endofulerenos de capa cerrada, sólo podrán aceptar

electrones en su orbital LUMO, el cual, como puede verse en la figura 4.1, se encuentra energéticamente muy cercano al orbital LUMO del C_{60} .

En el caso del $Mn@C_{60}^h$ y del $Co@C_{60}^h$, la cercanía de los valores de su afinidad electrónica con la del C_{60} (considerando un promedio entre la vertical y la adiabática), también esta de acuerdo con los cálculos de sus *gaps* y de su estructura electrónica; ya que aunque en este caso los endofulerenos presentan orbitales semi-ocupados donde pueden aceptar electrones, estos orbitales, como se puede ver también en la figura 4.1, no se encuentran energéticamente muy por debajo del LUMO del C_{60} : ~ 0.138 y 0.159 eV por debajo, respectivamente —ya que su orbital LUMO es casi de la misma energía que el del C_{60} —; y por lo tanto, no habrá una gran diferencia energética en su capacidad para aceptar electrones respecto de la del C_{60} .

El hecho de que en la conformación $Co@C_{60}^p$ el orbital semi-ocupado se encuentre notablemente más abajo que el LUMO del C_{60} (~ 0.666 eV), concuerda en cierta manera con el hecho de que este endofulereo presente la mayor afinidad electrónica —tanto vertical como adiabática—: ya que puede aceptar electrones en un nivel energético más bajo que el C_{60} . De manera similar, en el $Cu@C_{60}$ se observa que ambas afinidades electrónicas (adiabática y vertical) son ligeramente mayores que las correspondientes al C_{60} , lo que también concuerda con el hecho de que este endofulereo también tenga un orbital semi-ocupado de energía casi tan baja como la del correspondiente al $Co@C_{60}^p$ (~ 0.588 eV).

Por otra parte, el hecho de que el valor de la afinidad electrónica que presenta el $Fe@C_{60}$ sea en ambos casos —vertical y adiabático— menor que la del C_{60} , curiosamente contrasta con lo predicho por los cálculos de sus *gap* y de su estructura electrónica, ya que dichos cálculos indican que este endofulereo puede aceptar electrones en sus niveles semi-ocupados que se encuentran a energías considerablemente más bajas que la del LUMO del C_{60} (el cual es, como bien se sabe, el nivel de más baja energía en el que el C_{60} puede aceptar electrones) y, por lo tanto, debería de tener un costo energético menor para aceptar electrones comparado con el C_{60} puro, es decir, su afinidad electrónica debería de ser notablemente mayor: incluso mayor que la afinidad electrónica del $Co@C_{60}^p$.

Sin embargo, se puede decir que, de manera general, ninguno de los endofulerenos presenta un valor de afinidad electrónica (ni adiabático ni vertical) considerablemente distinto del que presenta el C_{60} , por lo que los seis endofulerenos estudiados tendrán aproximadamente la misma

capacidad de aceptar electrones que la que tiene el C_{60} puro. Esto último contrasta con lo encontrado (teóricamente) cuando se dopa endoedralmente al C_{60} con metales alcalinos [46], donde se observa que el C_{60} incrementa su habilidad de capturar (aceptar) electrones.

En cuanto a los valores calculados para los potenciales de ionización de los seis metalofulerenos estudiados, se puede observar de forma general que, independientemente de si son verticales o adiabáticos, todos son ligeramente menores que los calculados para el C_{60} . Esto indica que todos los metalofulerenos endoedrales estudiados tienen, en mayor o menor grado, una relativamente mayor facilidad de perder electrones que el C_{60} . Lo anterior concuerda con lo observado en la estructura electrónica de cada endofulero, ya que en todos los endofulerenos el orbital más alto ocupado (o semi-ocupado) se encuentra a una energía mayor que la del HOMO del C_{60} .

De forma más específica, se puede observar que el $Zn@C_{60}^c$ presenta el potencial de ionización más cercano al del C_{60} , lo que es consistente con el hecho de que tengan un *gap* también de valor muy cercano. Por otro lado, las estructuras $Mn@C_{60}^h$ y $Co@C_{60}^h$ son las que tienen los potenciales de ionización más bajos, lo que concuerda con el hecho de que estas mismas dos estructuras son las que presentan los *gaps* más pequeños.

Además, para los metalofulerenos $Co@C_{60}$ y $Ni@C_{60}$ puede observarse que, en ambos casos, la conformación $M@C_{60}^p$ muestra un potencial de ionización ligeramente mayor que la conformación $M@C_{60}^h$, indicando que el endofulero puede ceder sus electrones con relativamente mayor facilidad, cuando el átomo endoedral se encuentra sobre una cara hexagonal que cuando se encuentra sobre una pentagonal.

El valor más alto de los potenciales de ionización de los endofulerenos del tipo $M@C_{60}^c$ comparado con los endofulerenos en los que el átomo endoedral se localiza fuera del centro del C_{60} , indica que es relativamente más difícil arrancar los electrones del endoátomo cuando éste prefiere ocupar la posición central dentro del fullereno. Esto, desde luego, tiene que ver con el hecho de que el fullereno actúe como una especie de “capa protectora” para el endoátomo central: aislándolo del medio exterior e impidiendo que interaccione con agentes externos.

4.6 Análisis del Potencial Electrostático Molecular (MEP)

El MEP (*Molecular Electrostatic Potential*, por sus siglas en inglés) puede ser usado como un índice de reactividad química que nos permite identificar los sitios sobre una molécula que serán susceptibles de recibir principalmente ataques de carácter electrofílico (apéndice D.3) [138]. Los MEP's calculados para los endofulerenos estudiados y para el C_{60} , fueron mapeados (coloreados) sobre una isosuperficie (apéndice D.7) de la densidad electrónica total, con el fin de determinar sobre cuales regiones de la superficie de cada fullereno el MEP presenta valores negativos y sobre cuales positivos: los valores más negativos del MEP indican los sitios de mayor concentración de densidad electrónica, y por lo tanto, es sobre estos sitios donde el fullereno tendrá mayor probabilidad de recibir un ataque electrofílico. En todos los casos utilizamos un isovalor de 0.017 a.u. para la densidad electrónica total, el cual genera una isosuperficie de un tamaño adecuado para poder apreciar, con la mayor claridad posible, los sitios preferenciales de ataque.

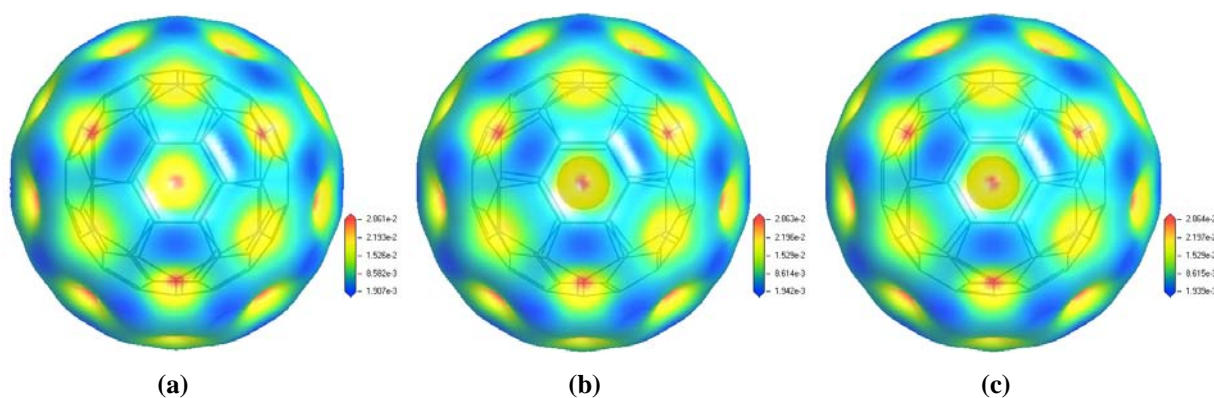


Figura 4.20. Potencial electrostático molecular (MEP) mapeado sobre una isosuperficie (0.017 a.u.) de la densidad electrónica del C_{60} (a), del $Zn@C_{60}^c$ (b) y del $Cu@C_{60}^c$ (c). Las zonas rojas muestran el valor máximo del MEP (más positivo), mientras que las azules muestran el valor mínimo del MEP (más negativo).

En la figura 4.19(a) podemos observar que para el C_{60} puro el MEP alcanza su valor más negativo (color azul fuerte) sobre los enlaces compartidos por dos caras hexagonales, indicando que es en esas regiones donde se concentra más la densidad electrónica, lo que concuerda con el hecho de que los enlaces π (enlaces dobles) del fullereno están más localizados sobre estas regiones [2,3]. Esto nos indica que es sobre estos enlaces, llamados enlaces-[6,6], donde habrá mayor probabilidad de que se lleve a cabo un ataque electrofílico, hecho que también concuerda con lo encontrado en la literatura [93].

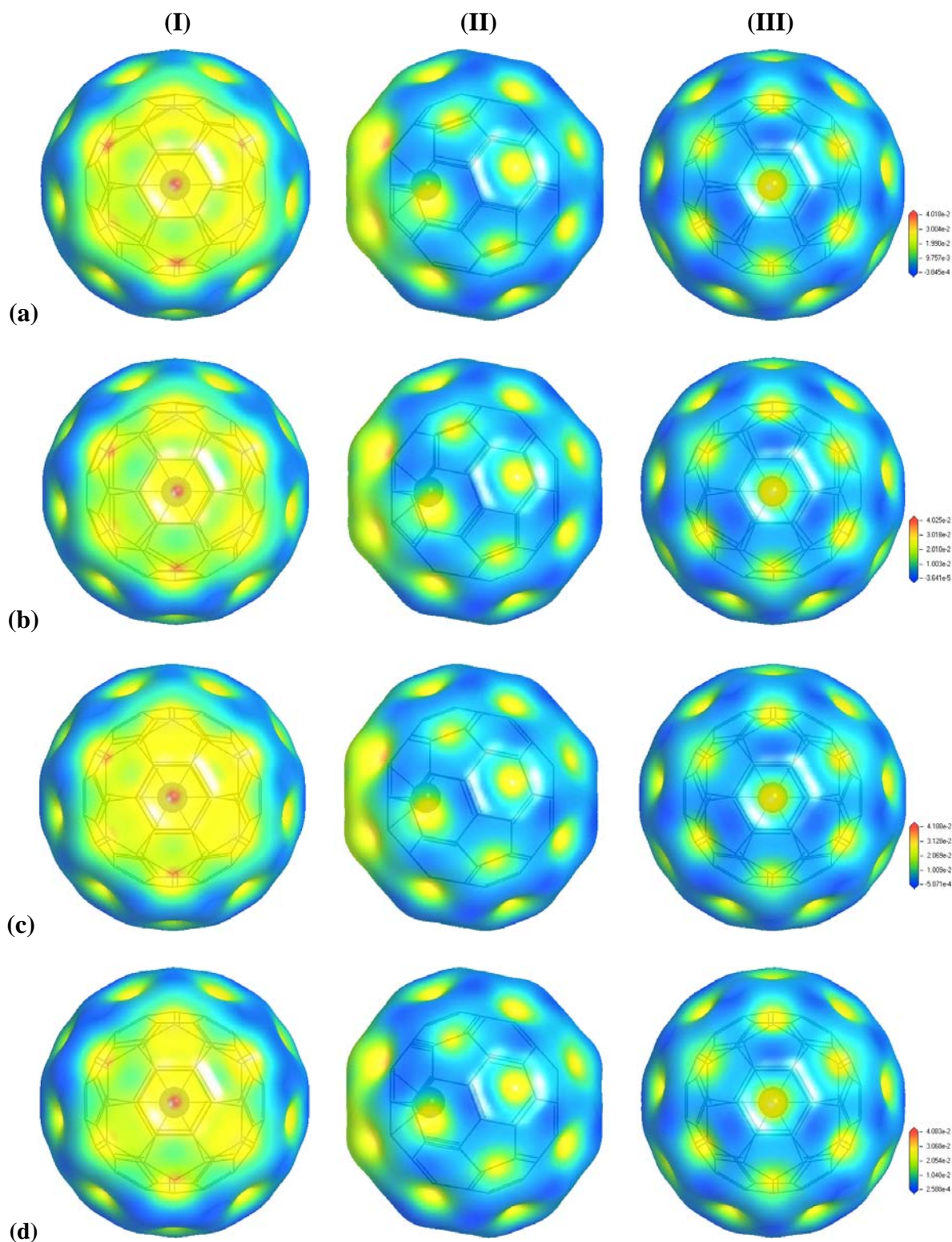


Figura 4.21. Potencial electrostático molecular (MEP) mapeado sobre una isosuperficie (0.017 a.u.) de la densidad electrónica de los endofulerenos con estructura $M@C_{60}^h$: **(a)** $Mn@C_{60}^h$, **(b)** $Fe@C_{60}^h$, **(c)** $Co@C_{60}^h$ y **(d)** $Ni@C_{60}^h$. Las zonas rojas muestran el valor máximo del MEP (más positivo), mientras que las azules muestran el valor mínimo del MEP (más negativo). **(I)** vista frontal, **(II)** vista lateral y **(III)** vista posterior —como vista frontal se tomó la cara (hexagonal) a la que está enlazado el endoátomo.

Por lo anterior, los resultados obtenidos para el potencial electrostático molecular del C_{60} nos permiten validar, en cierto grado, los cálculos que realizamos del MEP en los seis metalofulerenos endoedrales estudiados.

Un hecho notable es que, como podemos observar en las figuras 4.20(b) y 4.20(c), el MEP de las estructuras $Cu@C_{60}^c$ y $Zn@C_{60}^c$ muestra que los endoátomos de cobre y zinc no alteran en forma notable la reactividad química del C_{60} (por lo menos hacia electrófilos), ya que los valores del MEP no se ven afectados por la presencia de estos endoátomos. Esto concuerda con los cálculos de los orbitales moleculares y de análisis de población para estos dos endofulerenos, los cuales indican que el fullereno y los endoátomos (Cu y Zn) prácticamente no interaccionan.

Por otro lado, encontramos que los endoátomos de Mn, Fe, Co, y Ni causan el mismo efecto sobre el potencial electrostático del C_{60} , figuras 4.21 y 4.22, ya que en todos estos casos se observa que el valor del MEP se vuelve más positivo alrededor de la cara a la que está enlazado el endoátomo, sin importar que ésta sea una cara hexagonal o una pentagonal (esta última en el caso del Co y del Ni).

Esto nos dice que la presencia los endoátomos de Mn, Fe, Co, y Ni desfavorece el ataque electrófilico sobre y alrededor de la cara a la que dichos endoátomos están enlazados, o lo que es en cierto sentido lo mismo, favorecen el ataque nucleofílico sobre y alrededor de la cara a la que se enlazan. Sin embargo, debido a que el MEP es más útil para describir el ataque electrofílico (por su naturaleza), es técnicamente más adecuada la primer aseveración.

A partir de estos cálculos podemos ver que aunque el potencial electrostático es popularmente muy utilizado para estudiar la reactividad química de una molécula (ver apéndice D.3), en el caso de los fulerenos —por lo menos de los que estudiamos— proporciona muy poca información sobre los cambios en su reactividad derivados del dopaje endoedral. Por ello decidimos utilizar también otros índices de reactividad química: las funciones de Fukui (ver apéndice D.6); las cuales, si bien no son tan populares como el MEP, se ha encontrado que pueden proporcionar una mayor cantidad de información acerca de la reactividad y los sitios preferenciales de ataque sobre una molécula, ya que a diferencia del MEP, no sólo son adecuadas para describir ataques de carácter electrofílico, sino que también se pueden usar para describir tanto ataques de carácter nucleofílico como ataques de carácter radicalico.

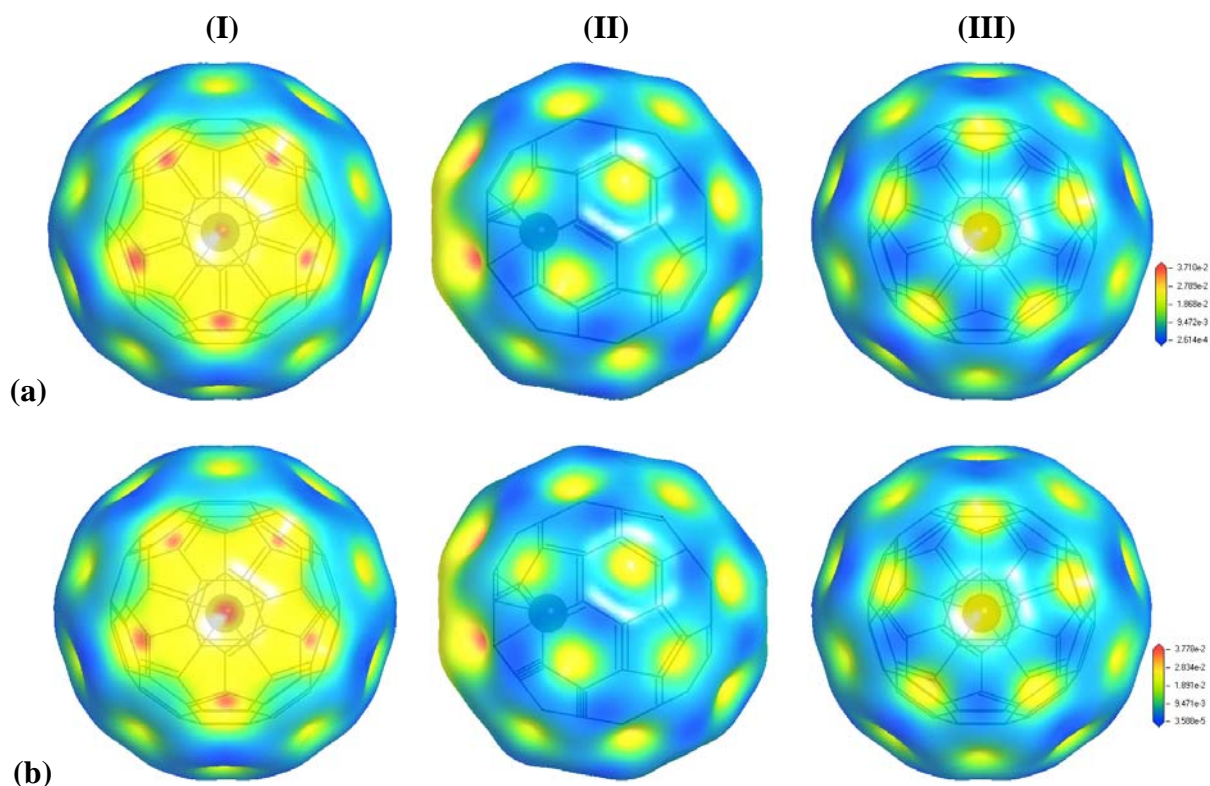


Figura 4.22. Potencial electrostático molecular (MEP) mapeado sobre una isosuperficie (0.017 a.u.) de la densidad electrónica de los endofulerenos con estructura $M@C_{60}^P$: **(a)** $Co@C_{60}^P$ y **(b)** $Ni@C_{60}^P$. Las zonas rojas muestran el valor máximo del MEP (más positivo), mientras que las azules muestran el valor mínimo del MEP (más negativo). **(I)** vista frontal, **(II)** vista lateral y **(III)** vista posterior —como vista frontal se tomó la cara (pentagonal) a la que está enlazado el endoátomo.

4.7 Análisis de las Funciones de Fukui

Las funciones de Fukui (apéndice D.6) son índices que miden la reactividad química de las distintas regiones de una molécula con respecto a sufrir un ataque nucleofílico, electrofílico o por radicales libres. Las funciones de Fukui calculadas para cada uno de los metalofulerenos endoedrales estudiados y para el C_{60} , fueron mapeadas (coloreadas) sobre una isosuperficie (ver apéndice D.7) de la densidad electrónica total, con el fin de determinar que regiones sobre la superficie de cada fullereno son más susceptibles de sufrir alguno de los tres ataques arriba mencionados. Al igual que hicimos con el potencial electrostático, en todos los casos utilizamos un isovalor de 0.017 a.u. para la densidad electrónica total, el cual genera una isosuperficie de un tamaño adecuado para poder apreciar con claridad los sitios preferenciales de ataque.

A continuación realizaremos el análisis de las funciones de Fukui para cada endofulereo y para el C_{60} . Hay que hacer notar que decidimos agrupar en cada una de las secciones siguientes a los endofulerenos de acuerdo a la similitud que presentan en cuanto a su comportamiento químico —reactividad—.

4.7.1 Reactividad del C_{60} , del $Zn@C_{60}$ y del $Cu@C_{60}$

Comenzaremos por analizar las funciones de Fukui para el C_{60} , figura 4.23: Similar a lo observado en el mapeo del MEP sobre la densidad electrónica del C_{60} (aunque con mejor definición en este caso), ver figura 4.20(a), la función de ataque electrofílico, figura 4.23(a), indica claramente (en color rojo) que la máxima susceptibilidad de dicho ataque se localiza sobre los enlaces-[6,6]; en perfecto acuerdo con lo reportado en la literatura [2,3,93].

Por otro lado, la función de ataque nucleofílico para el C_{60} , figura 4.23(b), muestra que la máxima susceptibilidad de sufrir este ataque la tienen los enlaces que forman las caras pentagonales (enlaces-[5,6]). Esto se puede entender mejor si se toma en cuenta que, como se mencionó antes, los enlaces π están más localizados entre dos caras hexagonales, por lo que los enlaces-[5,6] serán ligeramente más deficientes de electrones los enlaces-[6,6].

En cuanto a la función de ataque por radicales para el C_{60} , se observa que los sitios preferenciales son, al igual que en el caso de ataque nucleofílico, las caras pentagonales. Aunque también se observa que los enlaces-[6,6] tienen una ligeramente mayor susceptibilidad de recibir un ataque por radicales que de recibir un ataque nucleofílico, ya que dichos enlaces aparecen en color amarillo en la imagen de la función de ataque por radicales mientras que aparecen en color azul en la imagen de la función de ataque nucleofílico (en la escala usada, el color amarillo representa mayor susceptibilidad de ataque que el azul).

De lo anterior se deduce que aunque la función de ataque por radicales se calcula como el promedio entre la función de ataque electrofílico y la de ataque nucleofílico, para el caso del C_{60} dicha función de ataque por radicales se asemeja más a la de ataque nucleofílico. Esto puede explicarse con base en la gran afinidad que tiene el C_{60} por aceptar electrones comparada con su baja tendencia por donarlos [2,3], lo que debe propiciar que cualquier radical que interaccione con el C_{60} se comporte más como un donador de electrones que como un aceptor.

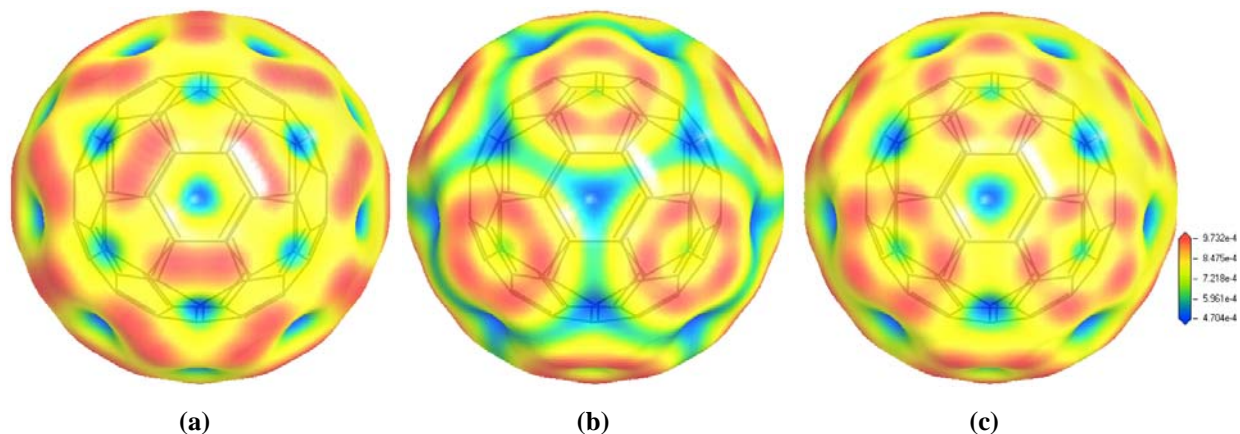


Figura 4.23. Funciones de Fukui de ataque electrofílico (a), nucleofílico (b) y por radicales (c); mapeadas sobre una isosuperficie (0.017 a.u.) de la densidad electrónica del C_{60} . Las zonas rojas muestran la máxima susceptibilidad de ataque, mientras que las zonas azules muestran la mínima susceptibilidad de ataque.

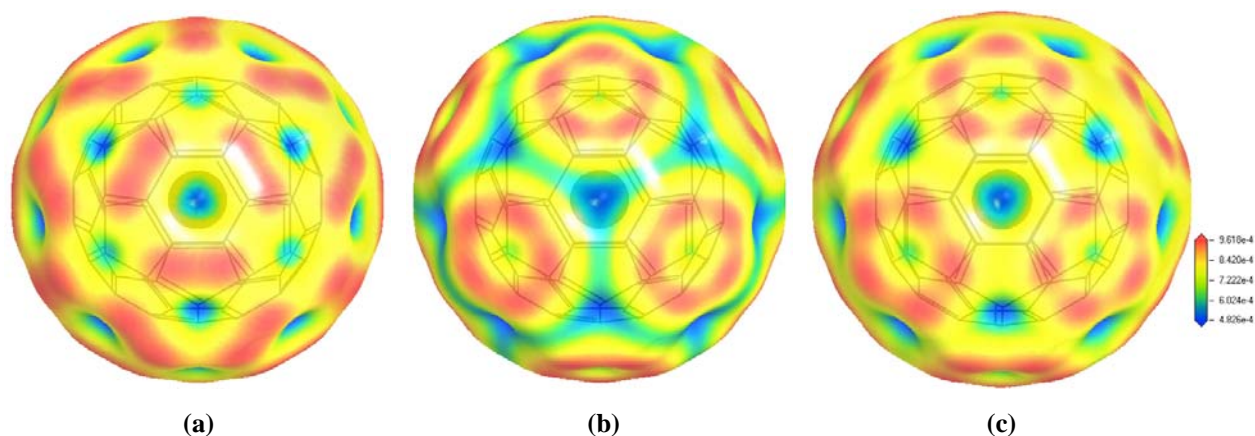


Figura 4.24. Funciones de Fukui de ataque electrofílico (a), nucleofílico (b) y por radicales (c); mapeadas sobre una isosuperficie (0.017 a.u.) de la densidad electrónica del $Zn@C_{60}^c$. Las zonas rojas muestran la máxima susceptibilidad de ataque, mientras que las zonas azules muestran la mínima susceptibilidad de ataque.

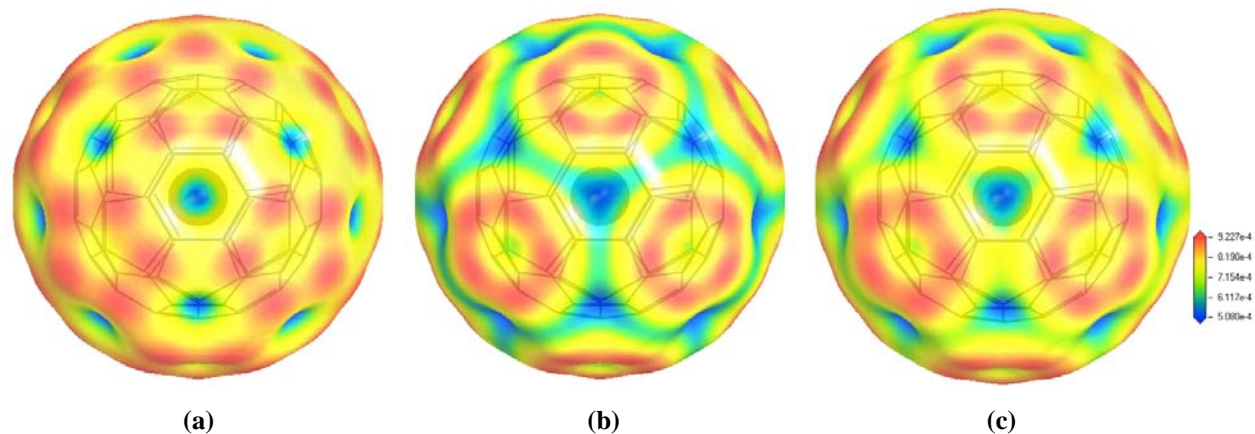


Figura 4.25. Funciones de Fukui de ataque electrofílico (a), nucleofílico (b) y por radicales (c); mapeadas sobre una isosuperficie (0.017 a.u.) de la densidad electrónica del $Cu@C_{60}^c$. Las zonas rojas muestran la máxima susceptibilidad de ataque, mientras que las zonas azules muestran la mínima susceptibilidad de ataque.

El hecho de que la mayor susceptibilidad de ataque nucleofílico y por radicales se localice sobre las caras pentagonales, es congruente con los estudios sobre reducción de fulerenos [2,3,139], donde se ha propuesto que la adición de electrones (reducción) al C_{60} se ve favorecida por la formación de un radical o un anión aromático ciclopentadienilo sobre una de sus caras pentagonales, figura 4.26.

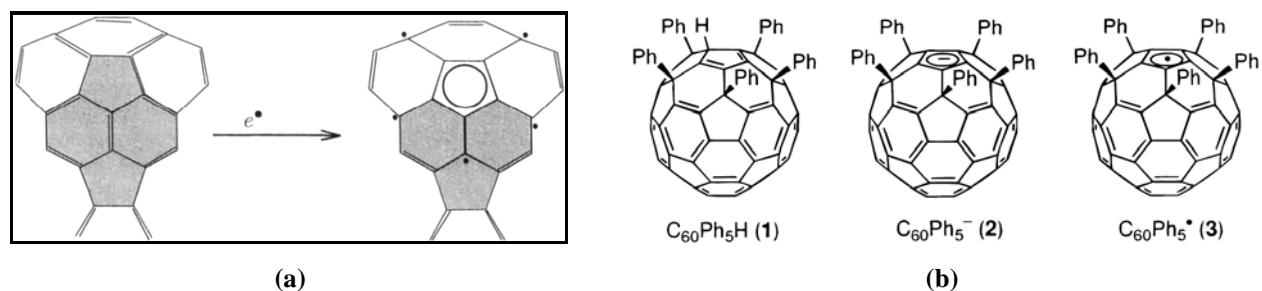


Figura 4.26. (a) Formación de un radical aromático ciclopentadienilo sobre una de las caras pentagonales del C_{60} , debido a la adición de electrones (reducción) [2]. (b) derivados del C_{60} en los que se favorece la formación de un radical (3) o un anión (2) aromático ciclopentadienilo sobre una de sus caras pentagonales [139].

Pasando al análisis de las funciones de Fukui para el $Zn@C_{60}^c$, podemos observar, figura 4.24, que este endofulereo se comporta prácticamente igual que el C_{60} ante cualquier tipo de ataque químico, ya que al igual que en éste, los sitios más susceptibles de ataque electrofílico son los enlaces-[6,6]; mientras que los sitios más susceptibles de ataque nucleofílico y radicalico son los enlaces-[5,6].

La explicación de este comportamiento debe estar relacionada con la prácticamente nula interacción que se da entre el endoátomo de zinc el fullereno, lo cual se puede ver tanto en la ausencia de hibridación entre los orbitales del Zn y los del C_{60} (ver figura 4.10) como en el diminuto valor de transferencia de carga encontrada del Zn hacia el C_{60} tanto por el análisis de Mulliken como por el de Hirshfeld (ver tabla 4.2).

Los resultados del cálculo de las funciones de Fukui para el $Zn@C_{60}^c$ corroboran las tendencias de reactividad encontradas para este endofulereo por medio de los cálculos (arriba mostrados) de su *gap* HOMO–LUMO, de su afinidad electrónica, de su potencial de ionización y de su potencial electrostático.

Algo similar a lo encontrado en el caso del $Zn@C_{60}^c$, se puede observar con la presencia del endoátomo de Cu, figura 4.25, ya que éste tampoco afecta notablemente la reactividad del C_{60} hacia nucleófilos o radicales. Sin embargo, en el caso de ataques electrofílicos se observa una

ligera pero notable reducción del valor de máxima susceptibilidad encontrado sobre los enlaces-[6,6], así como también un considerable aumento en la susceptibilidad hacia este tipo de ataque por parte de los enlaces-[5,6].

La gran similitud en el comportamiento ante nucleófilos y radicales entre del Cu@C_{60} y el C_{60} , puede explicarse con los mismos argumentos utilizados para el Zn@C_{60}^c : ausencia de hibridación metal–jaula y casi nula transferencia de carga del endoátomo al C_{60} .

Por otro lado, el ligero cambio observado en el comportamiento ante electrófilos por parte del Cu@C_{60}^c con respecto al fullereno C_{60} , podría deberse al hecho de que este endofulfereno tiene un electrón desapareado que lo vuelve un radical. Aunque tal electrón desapareado se localiza (según el análisis de Mulliken, tabla 4.2, y las representaciones espaciales de sus orbitales moleculares, figura 4.8) principalmente sobre el átomo de Cu dentro del C_{60} , por lo que no debería de interactuar con el exterior; debido a que es un electrón del orbital $4s$, el cual tiende a extenderse lejos del núcleo, dicho electrón podría ser más fácilmente cedido por el endofulfereno que los electrones del HOMO del C_{60} , lo que debe cambiar el comportamiento ante un ataque electrofílico. Esta mayor facilidad para ceder el electrón $4s$ del cobre se ve reflejada tanto en el *gap* más pequeño que tiene el Cu@C_{60}^c (0.588 eV) comparado con el C_{60} (1.7 eV), como en el ligeramente menor potencial de ionización que presenta el Cu@C_{60}^c (6.783 eV) respecto al del C_{60} (7.58 eV).

El hecho de que el MEP no prediga diferencia alguna entre el comportamiento del Cu@C_{60}^c y el del C_{60} ante un ataque electrofílico, se debe a que (apéndice D.3) el MEP no toma en cuenta cambios en la distribución de la densidad electrónica, mientras que las funciones de Fukui si lo hacen.

De todo lo anterior, podemos decir que el comportamiento químico del Zn@C_{60}^c y del Cu@C_{60}^c es esencialmente el mismo que el del C_{60} , por lo que se espera que se puedan llevar a cabo sobre estos dos endofulferenos el mismo tipo y variedad de reacciones que se han logrado hacer sobre el fullereno puro, sin que la presencia del endoátomo afecte el rendimiento o los productos de dichas reacciones. Este comportamiento se ha observado en endofulferenos en los que el átomo endoedrales prefiere ocupar la posición central del C_{60} , como el N@C_{60} y el P@C_{60} [113,115], ya que se han logrado realizar con estos endofulferenos algunas reacciones que ya se habían hecho antes con el C_{60} , y obteniendo el mismo rendimiento.

4.7.2 Reactividad del Mn@C₆₀ y del Co@C₆₀

Las funciones de Fukui calculadas para los endofulerenos con estructura Mn@C₆₀^h y Co@C₆₀^h, figuras 4.27 y 4.28, resultaron ser muy parecidas entre sí, ya que ambos endofulerenos muestran un comportamiento “anfotérico” hacia ataques electrofílicos, nucleofílicos y por radicales, es decir, los sitios preferenciales de sufrir un ataque de cualquiera de estos tres tipos, son exactamente los mismos, los cuales, como se observa en los mapeos de las funciones de Fukui sobre la densidad electrónica, se localizan principalmente sobre los átomos de carbono (coloreados en rojo) que forman la cara hexagonal a la que está enlazado el endoátomo.

Sin embargo, también se observa algo de susceptibilidad de ataque tanto sobre las caras pentagonales adyacentes a la cara hexagonal a la que está enlazado el endoátomo, como a las caras pentagonales que serían algo así como las “segundas vecinas” de dicha cara hexagonal, ya que parte dichas de caras se muestra coloreada de rojo (o naranja) y otro tanto de amarillo.

Este comportamiento “anfotérico” debe tener relación con el hecho de que estos dos endofulerenos poseen orbitales semi-ocupados (ver figuras 4.3 y 4.5) así como *gaps* SOMO–LUMO bastante pequeños comparados con el del C₆₀ (ver tabla 4.4), ya que esto les permite tener la capacidad tanto de poder aceptar un electrón en su orbital semi-ocupado como de poder donar el electrón desapareado que poseen (en su orbital semi-ocupado) con cierta facilidad. Esto debido a que el costo energético de cualquiera de ambos procesos no será muy alto considerando el valor tan bajo de su *gap*.

Por lo tanto si las funciones de Fukui pueden aproximarse como las densidades electrónicas de los orbitales de frontera (apéndice D.6) y, por otro lado, el orbital semi-ocupado de estos endofulerenos puede actuar tanto como donador que como aceptor de electrones; se puede deducir entonces que las funciones de Fukui tanto de ataque electrofílico como de ataque nucleofílico para estos dos endofulerenos, serán ambas iguales a la densidad electrónica del mismo orbital semi-ocupado: entonces ambas funciones serán idénticas y, ya que la función de ataque por radicales se obtiene como el promedio de estas dos funciones, se deduce que también la función de ataque por radicales será igual a las dos primeras.

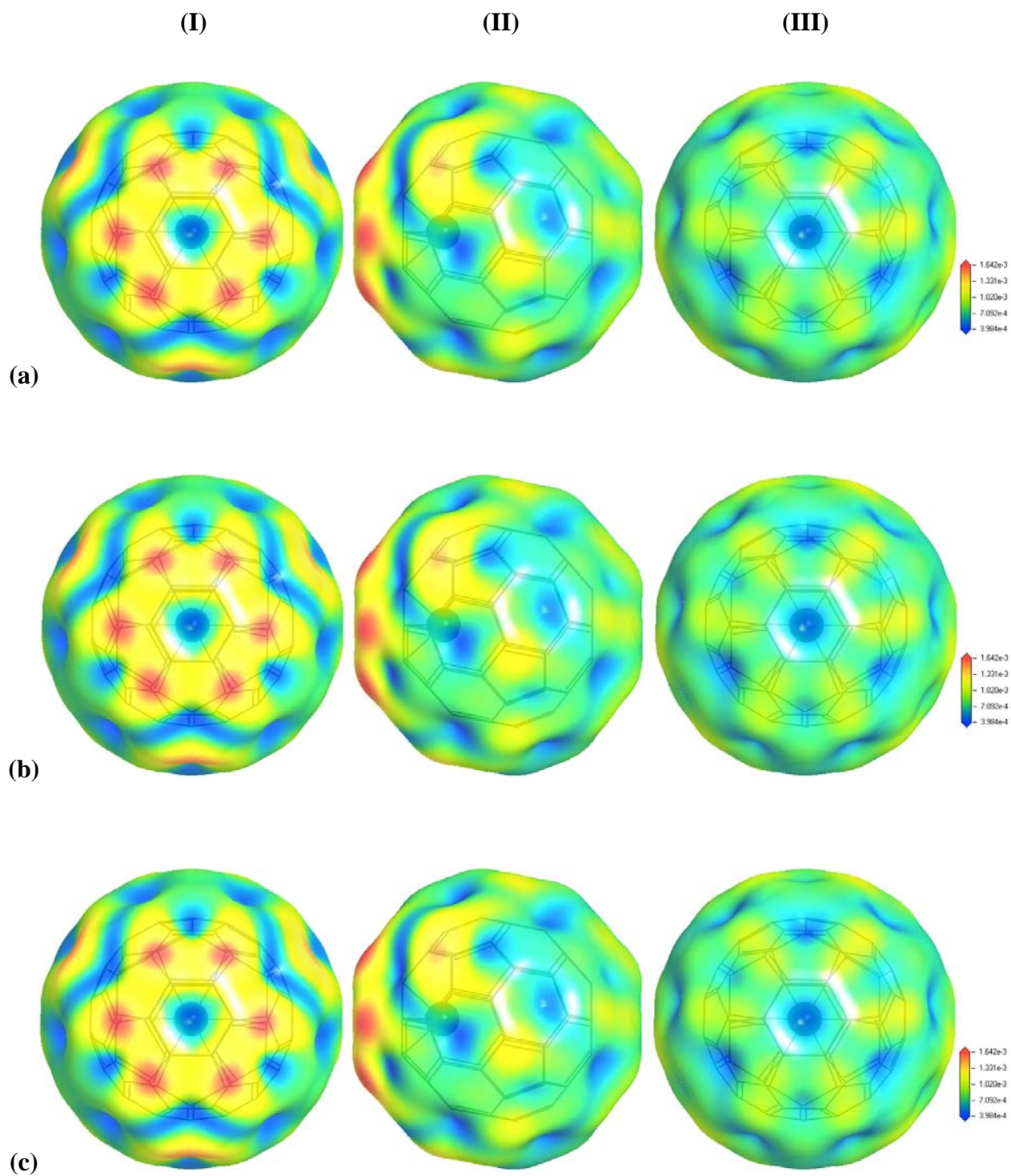


Figura 4.27. Funciones de Fukui mapeadas sobre una isosuperficie (0.017 a.u.) de la densidad electrónica del Mn@C_{60}^h : (a) función de ataque electrofílico, (b) función de ataque nucleofílico y (c) función de ataque por radicales. Las zonas rojas muestran la máxima susceptibilidad de ataque, mientras que las zonas azules muestran la mínima susceptibilidad de ataque. (I) Vista frontal, (II) vista lateral y (III) vista posterior —como vista frontal se tomó la cara (hexagonal) a la que está enlazado el endoátomo.

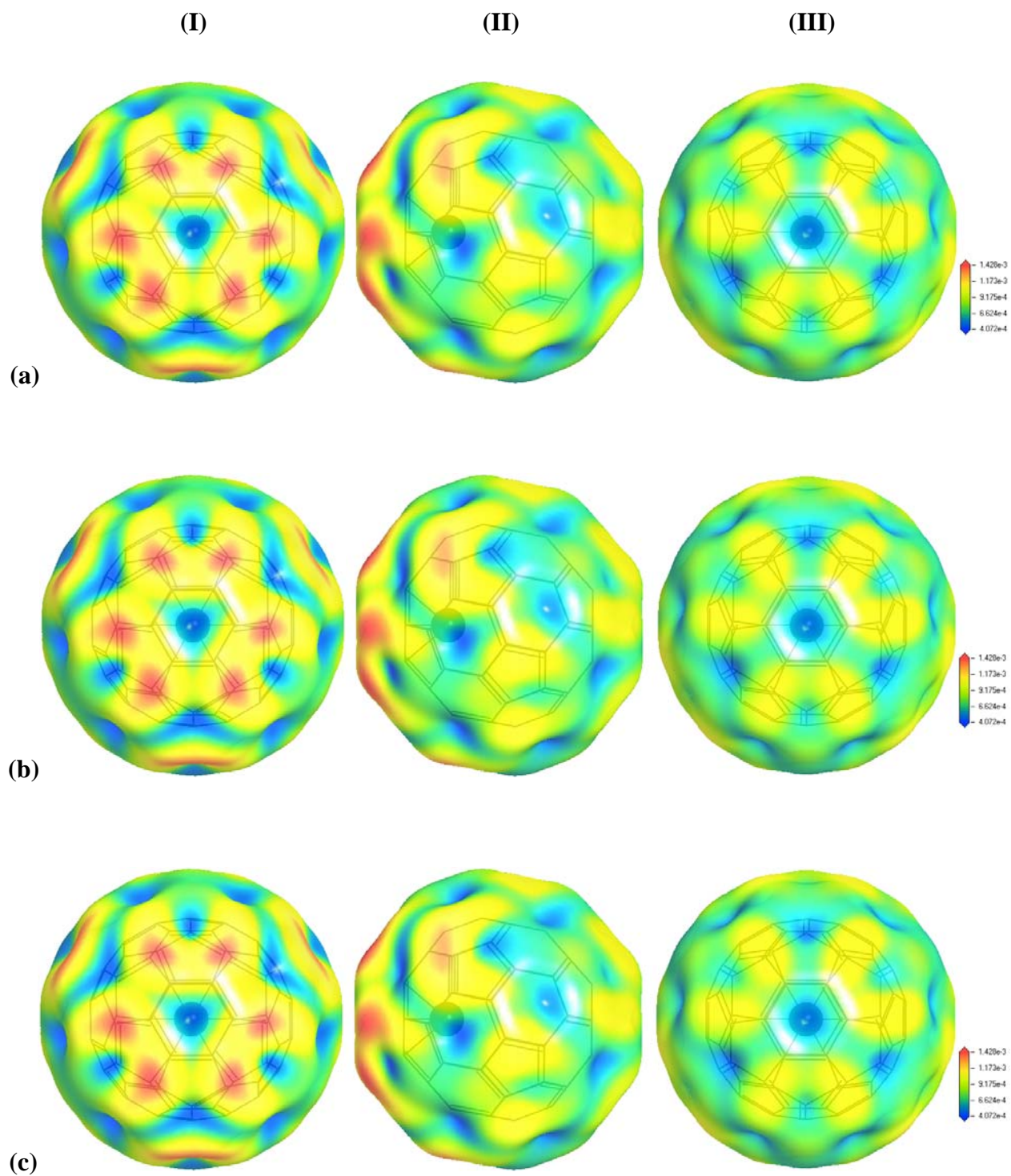


Figura 4.28. Funciones de Fukui mapeadas sobre una isosuperficie (0.017 a.u.) de la densidad electrónica del Co@C_{60}^h : (a) función de ataque electrofílico, (b) función de ataque nucleofílico y (c) función de ataque por radicales. Las zonas rojas muestran la máxima susceptibilidad de ataque, mientras que las zonas azules muestran la mínima susceptibilidad de ataque. (I) Vista frontal, (II) vista lateral y (III) vista posterior —como vista frontal se tomó la cara (hexagonal) a la que está enlazado el endoátomo.

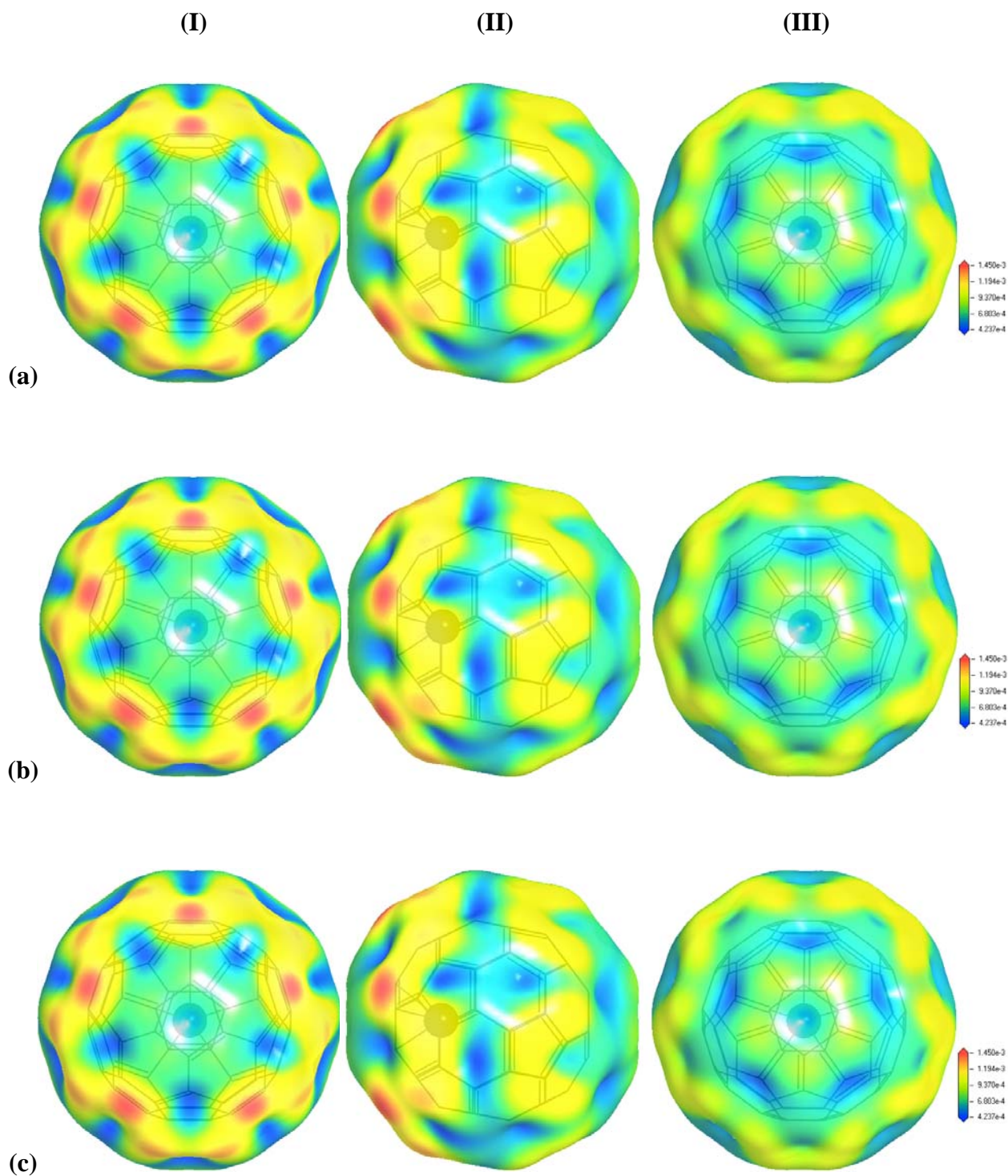


Figura 4.29. Funciones de Fukui mapeadas sobre una isosuperficie (0.017 a.u.) de la densidad electrónica del $\text{Co@C}_{60}^{\text{P}}$: (a) función de ataque electrofílico, (b) función de ataque nucleofílico y (c) función de ataque por radicales. Las zonas rojas muestran la máxima susceptibilidad de ataque, mientras que las zonas azules muestran la mínima susceptibilidad de ataque. (I) Vista frontal, (II) vista lateral y (III) vista posterior —como vista frontal se tomó la cara (hexagonal) a la que está enlazado el endoátomo.

La mayor susceptibilidad de ataque electrofílico sobre la cara hexagonal a la que se enlaza el endoátomo, es inconsistente con los resultados predichos en el cálculo del MEP para estos dos endofulerenos, ver figuras 4.21(a) y (c), ya que según estos resultados, sobre esta cara hexagonal es más positivo el MEP, por lo que sería menos probable que un electrófilo atacara sobre ésta cara. Sin embargo si lo vemos desde el punto de vista de un nucleófilo, el MEP indicaría que es sobre esta cara hexagonal donde debe atacar el nucleófilo, lo que si concuerda con lo predicho por la función de Fukui nucleofílica. El problema tal vez es que, como ya hemos mencionado, el MEP no toma en cuenta los cambios en la distribución de la densidad electrónica, lo que en cierto sentido lo hace más impreciso que las funciones de Fukui para determinar sitios reactivos.

Podemos notar además de las vistas laterales y posteriores, que el $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$ presenta ligeramente mayor reactividad sobre todas sus caras pentagonales de la que presentan las caras pentagonales del $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$. El hecho de que las caras pentagonales, sobre todo las del $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$, sean ligeramente más reactivas que las caras hexagonales, indica que la densidad electrónica transferida del metal al fullereno —que no es mucha, ver tabla 4.2— se estabiliza sobre estas caras, en acuerdo con los estudios sobre reducción de fulerenos [2,3,139] arriba mencionados (ver figura 4.26).

Cuando el Co@C_{60} se encuentra en la conformación en la que el endoátomo de cobalto se enlaza a una cara pentagonal ($\text{Co@C}_{60}^{\text{p}}$), figura 4.29, observamos que sigue presentando el mismo comportamiento “anfotérico” hacia ataques electrofílicos, nucleofílicos y radicálicos: lo que era de esperarse ya que los cálculos de la estructura electrónica para esta conformación indicaron que también posee orbitales semi-ocupados. Sin embargo, en esta conformación, la máxima susceptibilidad de ataque ya no se localiza sobre los átomos de carbono que forman la cara a que se enlaza el metal, sino que ahora se localiza sobre los átomos de carbono adyacentes a dicha cara (coloreados en rojo).

También se puede apreciar en las vistas laterales que hay cierta susceptibilidad de ataque sobre parte de las caras pentagonales adyacentes a la cara frontal —la cara pentagonal a la que está enlazado el endoátomo— y sobre las caras pentagonales “segundas vecinas” de dicha cara, ya que ambos tipos de caras se muestran coloreadas de amarillo. La comparación del MEP con las funciones de Fukui para esta conformación ($\text{Co@C}_{60}^{\text{p}}$), muestra, a grandes rasgos, las mismas discrepancias que la conformación $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$.

4.7.3 Reactividad del Fe@C₆₀ y del Ni@C₆₀

En el caso de los metalofulerenos Fe@C₆₀ y Ni@C₆₀, no se observa el comportamiento “anfotérico” que mostraron los metalofulerenos Mn@C₆₀ y Co@C₆₀, lo cual es entendible para el Ni@C₆₀ ya que, a diferencia de los otros, no tiene electrones desapareados (orbitales semi-ocupados). Sin embargo, es un tanto inesperado que el Fe@C₆₀ no presente dicho comportamiento “anfotérico”, ya que este endofulereo si tiene electrones desapareados —y de hecho más que el Mn@C₆₀ y el Co@C₆₀—.

Es difícil dar una explicación al comportamiento del Fe@C₆₀ ya que si se piensa, por un lado, que pudiera deberse a que el *gap* del Fe@C₆₀^h es bastante más grande que el del Mn@C₆₀^h y el del Co@C₆₀^h, por lo que será más difícil arrancarle electrones, entonces debería observarse un comportamiento diferente del Fe@C₆₀^h ante ataques electrofílicos. Sin embargo, el comportamiento del Fe@C₆₀^h ante electrófilos es similar al del Mn@C₆₀^h y el Co@C₆₀^h, lo que cambia es su comportamiento ante nucleófilos.

Como ya dijimos, el comportamiento ante electrófilos por parte del Fe@C₆₀^h es, a grandes rasgos, similar al de las estructuras Mn@C₆₀^h y Co@C₆₀^h, figura 4.30, ya que éste también muestra máxima susceptibilidad de ataque sobre los átomos de carbono que forman la cara hexagonal a la que está enlazado el endoátomo, así como también algo de susceptibilidad sobre parte de las caras pentagonales adyacentes y “segundas vecinas” de la cara frontal.

Curiosamente, el Ni@C₆₀^h ya no muestra la máxima susceptibilidad de ataque electrofílico sobre la cara hexagonal a la que se enlaza el níquel, figura 4.31, sino que ahora la máxima susceptibilidad de ataque se localiza principalmente sobre parte de las caras “segundas vecinas” de su cara frontal. También se observa algo de susceptibilidad sobre parte de las caras hexagonales adyacentes a la cara frontal, las cuales están coloreadas en amarillo.

Para la conformación Ni@C₆₀^p, figura 4.32, se observa que la máxima susceptibilidad de ataque electrofílico se localiza sobre los átomos de carbono adyacentes y “segundos vecinos” de la cara pentagonal a la que se enlaza el endoátomo, un tanto similar a lo encontrado para el Co@C₆₀^p, aunque en este caso el Ni@C₆₀^p presenta ligeramente más susceptibilidad de ataque sobre la cara frontal que la presentada por el Co@C₆₀^p.

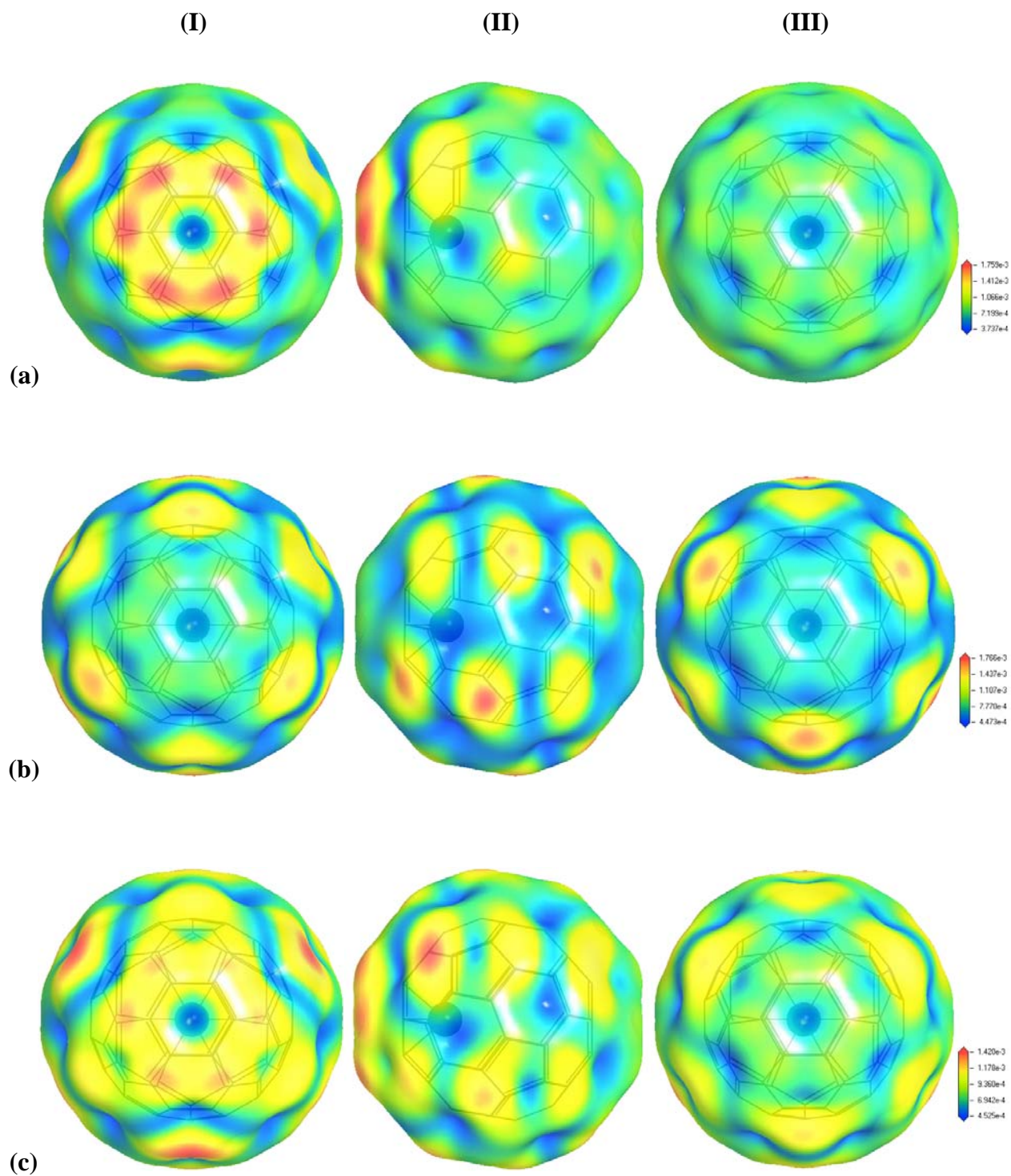


Figura 4.30. Funciones de Fukui mapeadas sobre una isosuperficie (0.017 a.u.) de la densidad electrónica del Fe@C_{60}^h : (a) función de ataque electrofílico, (b) función de ataque nucleofílico y (c) función de ataque por radicales. Las zonas rojas muestran la máxima susceptibilidad de ataque, mientras que las zonas azules muestran la mínima susceptibilidad de ataque. (I) Vista frontal, (II) vista lateral y (III) vista posterior —como vista frontal se tomó la cara (hexagonal) a la que está enlazado el endoátomo.

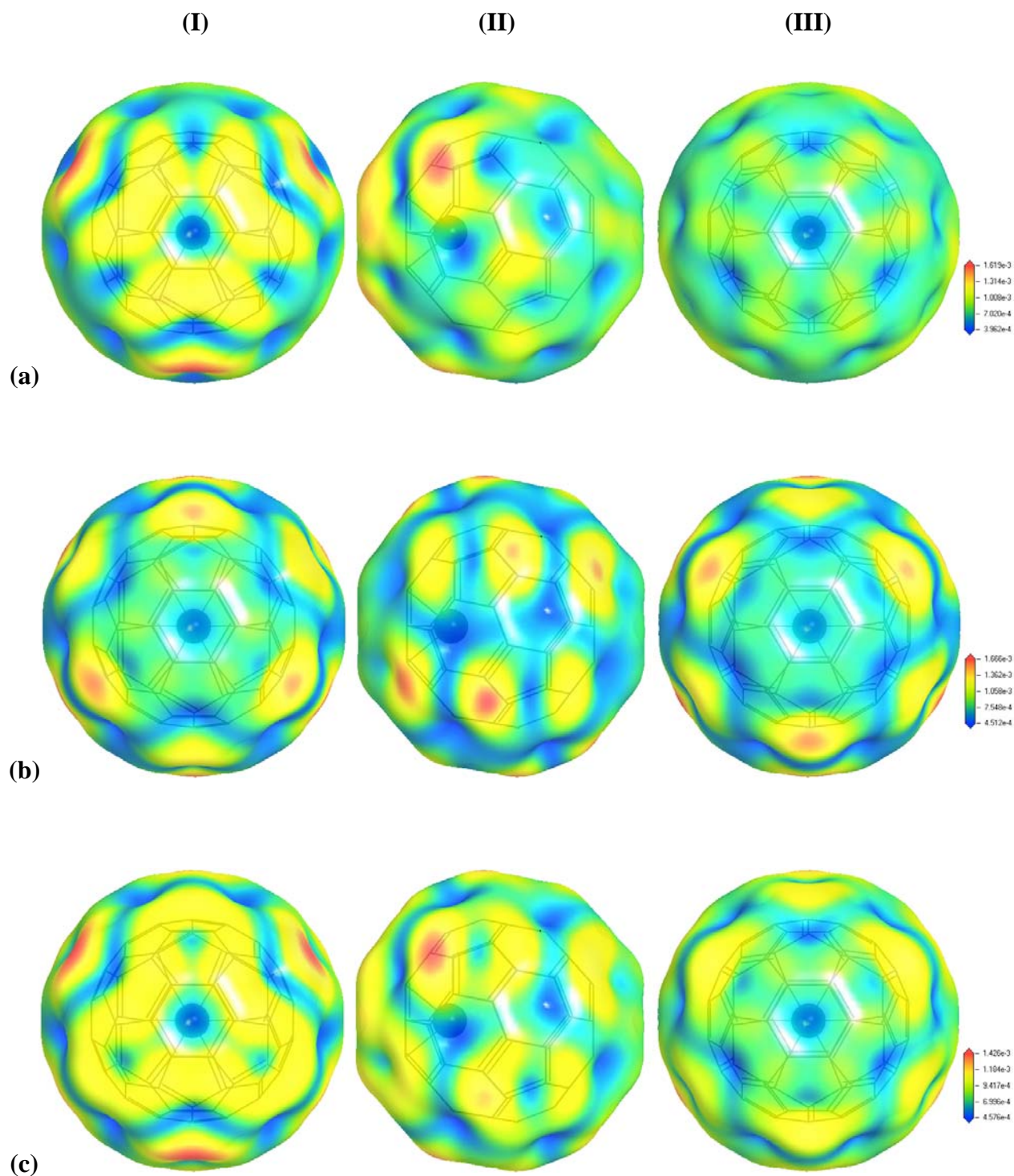


Figura 4.31. Funciones de Fukui mapeadas sobre una isosuperficie (0.017 a.u.) de la densidad electrónica del Ni@C_{60}^h : (a) función de ataque electrofílico, (b) función de ataque nucleofílico y (c) función de ataque por radicales. Las zonas rojas muestran la máxima susceptibilidad de ataque, mientras que las zonas azules muestran la mínima susceptibilidad de ataque. (I) Vista frontal, (II) vista lateral y (III) vista posterior —como vista frontal se tomó la cara (hexagonal) a la que está enlazado el endoátomo.

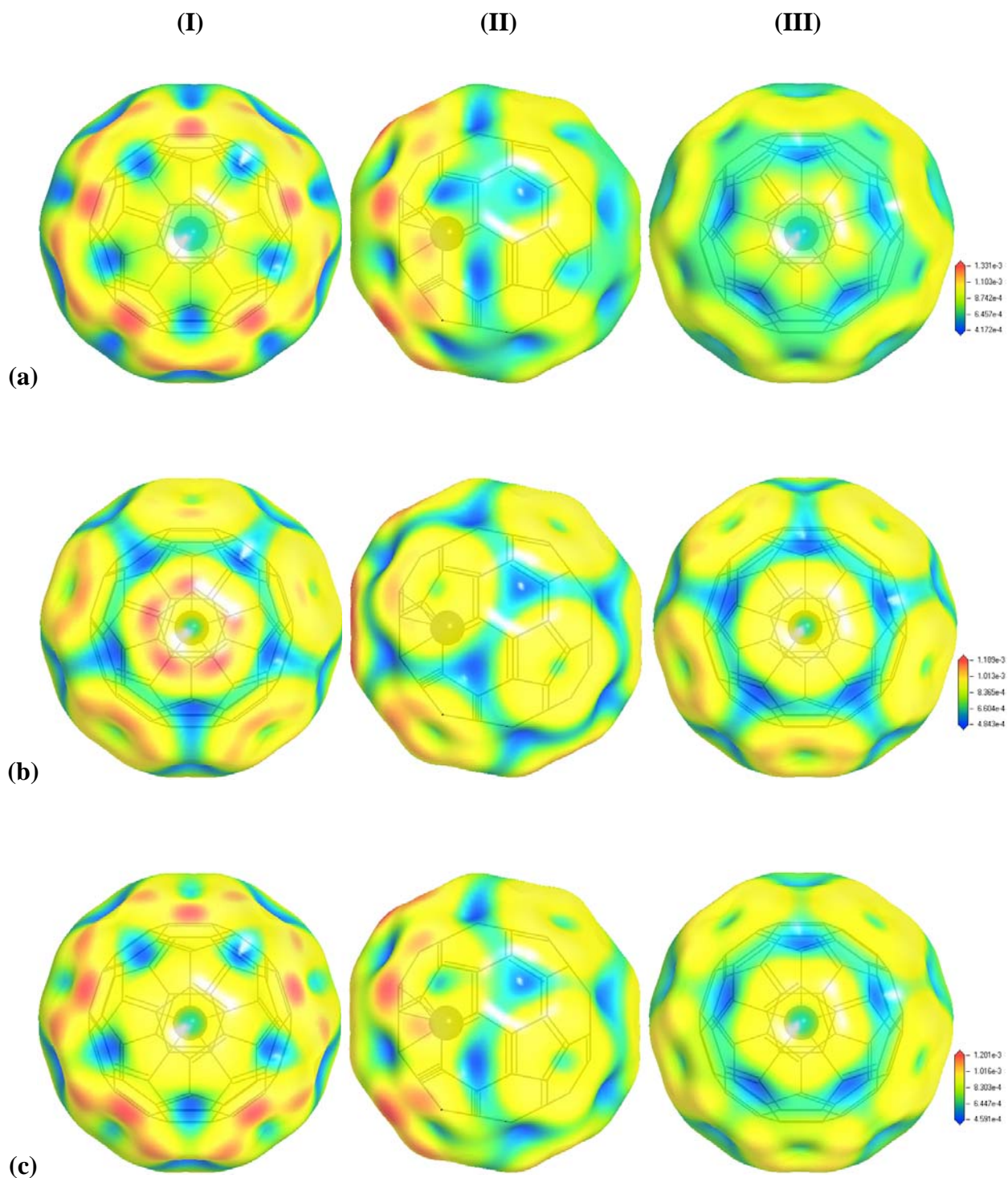


Figura 4.32. Funciones de Fukui mapeadas sobre una isosuperficie (0.017 a.u.) de la densidad electrónica del $\text{Ni@C}_{60}\text{P}$: (a) función de ataque electrofílico, (b) función de ataque nucleofílico y (c) función de ataque por radicales. Las zonas rojas muestran la máxima susceptibilidad de ataque, mientras que las zonas azules muestran la mínima susceptibilidad de ataque. (I) Vista frontal, (II) vista lateral y (III) vista posterior —como vista frontal se tomó la cara (hexagonal) a la que está enlazado el endoátomo.

Por otra parte, se observa que tanto el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ como el $\text{Ni@C}_{60}^{\text{h}}$ presentan casi la mismas regiones de susceptibilidad tanto de ataque nucleofílico como de ataque por radicales. En el caso de ataque nucleofílico, ambas estructuras muestran en sus tres vistas —frontal, lateral y posterior— que las regiones de máxima susceptibilidad de ataque se localizan sobre partes de todas sus caras pentagonales, incluso en las más alejadas de la cara frontal (lo que se aprecia en la vista posterior). Esto concuerda en parte con el comportamiento del C_{60} ante nucleófilos, la diferencia es que en el C_{60} la máxima susceptibilidad de ataque es sobre toda la cara pentagonal y no sólo sobre una parte de ella.

En el caso de ataque por radicales, se observa que la máxima susceptibilidad de ataque se localiza prácticamente en las mismas regiones que las encontradas para la máxima susceptibilidad de ataque electrofílico. Esto nos indica que, contrario a lo encontrado en el caso del $\text{Zn@C}_{60}^{\text{c}}$, del $\text{Cu@C}_{60}^{\text{c}}$ y del C_{60} , una especie radicalica que interaccione con el $\text{Fe@C}_{60}^{\text{h}}$ o con el $\text{Ni@C}_{60}^{\text{h}}$, se comportará más como un aceptor de electrones que como un donador.

En el $\text{Ni@C}_{60}^{\text{p}}$ la máxima susceptibilidad de ataque nucleofílico se encuentra sobre los enlaces que forman la cara frontal, aunque notablemente, también se observa una considerable susceptibilidad de ataque sobre todas sus caras pentagonales, ya que todas se muestran bien definidas por una coloración amarilla, y especialmente las caras pentagonales adyacentes a la cara frontal (primeras vecinas) muestran cierta coloración naranja.

Todo esto indica que mientras el Mn@C_{60} y el Co@C_{60} podrán ser funcionalizados exactamente en los mismo sitios, sin importar el tipo de especie que los ataque (electrofílica, nucleofílica o radical libre), el Fe@C_{60} y el Ni@C_{60} serán funcionalizados en sitios distintos dependiendo de la naturaleza del agente atacante: electrofilo, nucleofilo o radical libre.

De manera general, podemos decir que los endofulerenos cuya estructura de mínima energía es la que tiene al endoátomo localizado en el centro del C_{60} ($\text{M@C}_{60}^{\text{c}}$), presentan un comportamiento químico esencialmente igual al que presenta el fullereno puro. Mientras que los endofulerenos cuya estructura de mínima energía es la que tiene al endoátomo localizado fuera del centro del C_{60} ($\text{M@C}_{60}^{\text{h}}$ o $\text{M@C}_{60}^{\text{p}}$), presentan un comportamiento químico notablemente distinto del que presenta el C_{60} .

Conclusiones

Hemos estudiado la estructura, propiedades electrónicas y reactividad química de seis metalofulerenos endoedrales dopados con metales de transición 3d “posteriores” (Mn@C_{60} , Fe@C_{60} , Co@C_{60} , Ni@C_{60} , Cu@C_{60} y Zn@C_{60}), usando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), específicamente la funcional BPW91 (GGA) con el conjunto base atómico numérico DNP.

Encontramos que la estructura más estable del Mn@C_{60} y del Fe@C_{60} es aquella en la que el endoátomo se enlaza a una cara hexagonal del C_{60} ($\text{M@C}_{60}^{\text{h}}$), mientras que los endoátomos de Cu y Zn prefieren situarse en el centro de la estructura del C_{60} ($\text{M@C}_{60}^{\text{c}}$). Por otro lado, el Co@C_{60} y el Ni@C_{60} muestran dos estructuras estables: en la primera el endoátomo prefiere enlazarse a una cara hexagonal ($\text{M@C}_{60}^{\text{h}}$), mientras que en la segunda el endoátomo prefiere enlazarse a una cara pentagonal del fullereno ($\text{M@C}_{60}^{\text{p}}$).

Tanto los cálculos de las frecuencias de los modos normales de vibración molecular como las simulaciones de dinámica molecular a temperatura ambiente (300 K), corroboran que éstas son realmente las estructuras de mínima energía para cada endofulereo estudiado.

Lo orbitales HOMO, HOMO–1, LUMO y LUMO+1 del Cu@C_{60} y el Zn@C_{60} indican claramente que no hay hibridación entre los orbitales moleculares del C_{60} y los orbitales del endoátomo, mientras que los orbitales HOMO, HOMO–1, LUMO y LUMO+1 del Mn@C_{60} , del Fe@C_{60} , del Co@C_{60} y del Ni@C_{60} indican la existencia de hibridación entre los orbitales moleculares del C_{60} y los orbitales del endoátomo. También, en estos últimos cuatro metalofulerenos endoedrales se observa lo que podría ser una ruptura tipo Jahn–Teller de la triple degeneración del orbital LUMO (T_{1u}) del C_{60} .

Los análisis de población de Mulliken y Hirshfeld muestran un estado de oxidación cercano a cero para todos los metales de transición usados para dopar endoedralmente al C_{60} , y sólo una ligera cantidad de carga transferida del endoátomo al fullereno: Aunque el análisis de Singh–Kollman encuentra una mayor transferencia de carga que los dos primeros métodos, en todos los casos ésta es menor a uno, es decir, se transfiere menos de un electrón del átomo endoedral al C_{60} . Además, los endofulerenos Mn@C_{60} , Fe@C_{60} , Co@C_{60} y Cu@C_{60} presentan espines desapareados y por lo tanto tendrán un comportamiento paramagnético, mientras que los

endofulerenos Ni@C_{60} y Zn@C_{60} son sistemas de capa cerrada (no presentan espines desapareados), por lo que su comportamiento será más bien diamagnético. El hecho de que los endofulerenos Mn@C_{60} , Fe@C_{60} , Co@C_{60} y Cu@C_{60} presenten electrones desapareados los hace posibles candidatos a ser usados como qubits (bits cuánticos).

Los mapas de contorno de la densidad electrónica total corroboran tanto la existencia de hibridación entre los orbitales del endoátomo y del C_{60} en las moléculas Mn@C_{60} , Fe@C_{60} , Co@C_{60} y Ni@C_{60} ; como la ausencia de dicha hibridación entre los orbitales del endoátomo y del C_{60} en las moléculas Cu@C_{60} y Zn@C_{60} . Por otro lado, las isosuperficies de la densidad de espín muestran una mayor localización de los electrones desapareados sobre los endoátomos, lo que es consistente con los cálculos del análisis de población de Mulliken hecho para los orbitales de los endoátomos.

Las moléculas Mn@C_{60} , Cu@C_{60} y Zn@C_{60} tienen una energía amarre más baja que la del C_{60} , mientras que el Fe@C_{60} , el Co@C_{60} , y el Ni@C_{60} tienen una energía de amarre ligeramente mayor que el C_{60} , sin embargo, todos los metalofulerenos parecen tener casi la misma estabilidad que el fullereno prístino.

Las afinidades electrónicas indican que los metalofulerenos endoedrales estudiados tienen aproximadamente la misma habilidad de capturar electrones que el C_{60} . En cambio, los potenciales de ionización muestran de manera general que los seis endofulerenos presentan una relativamente mayor facilidad de perder electrones, comparados con el C_{60} .

Los *gaps* HOMO–LUMO indican un incremento —en mayor o menor grado dependiendo de cada endoátomo— en la reactividad química de los complejos endoedrales con respecto al fullereno prístino. Por otra parte, las funciones de Fukui y el potencial electrostático molecular indican que no hay diferencias significativas en los sitios preferenciales de ataque nucleofílico, electrofílico o por radicales entre el Cu@C_{60} , el Zn@C_{60} y el C_{60} prístino; mientras que, por otro lado, muestran una notable diferencia en los sitios preferenciales de ataque nucleofílico, electrofílico o por radicales sobre el Mn@C_{60} , el Fe@C_{60} , el Co@C_{60} y el Ni@C_{60} comparados con el fullereno puro.

Congresos y Publicaciones Derivados del Presente Proyecto de Investigación

- ✚ Rubén E. Estrada–Salas and Ariel A. Valladares, “DFT Studies on the Electronic Properties of Endohedral Metallofullerenes” (Poster), *4th International Congress of Nanotechnology*: San Francisco, California (2007). Organizado por la Asociación Internacional de Nanotecnología (<http://www.ianano.org>).

- ✚ Rubén E. Estrada–Salas and Ariel A. Valladares, “DFT calculations of the structure and electronic properties of late 3d transition metal atoms endohedrally doping C₆₀”, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* **869**, 1–5 (2008).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.theochem.2008.08.017>

- ✚ Rubén E. Estrada–Salas and Ariel A. Valladares, “Exploring the surface reactivity of 3d metal endofullerenes: A theoretical study”, *en preparación*.



DFT STUDIES ON THE ELECTRONIC PROPERTIES OF ENDOHEDRAL METALLOFULLERENES

Rubén E. Estrada-Salas & Ariel A. Valladares-Clemente

Departamento de Materia Condensada y Criogenia, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F., C. P. 04510

e-mail: eduardo.estrada@correo.unam.mx, valladar@servidor.unam.mx



Abstract

The endohedral metallofullerenes Mn@C₆₀, Fe@C₆₀, Cu@C₆₀, and Zn@C₆₀ were studied in gas phase via the density functional BPW91 level of theory with the DNP basis set. Both structures with Mn and Fe atoms bonding one of the hexagonal faces of the C₆₀ and both structures with Cu and Zn atoms located at the center of the C₆₀ cage were proved to be global minima on the molecular potential energy surfaces. Population Analysis, Fukui Functions, HOMO–LUMO Gaps, Binding Energies, Electron Affinities, and Ionization Potentials were calculated in order to analyze their electronic properties and chemical reactivity.

INTRODUCTION

Since the discovery of C₆₀ by Kroto et al.,¹ a number of endohedral fullerenes have been produced by various techniques.² These fullerenes have potential applications ranging from medicine to opto-electronics.³ Due to the difficulty in producing large quantities, theoretical studies have played an important role in investigating the structural and electronic properties of endohedral fullerenes.⁴

There are a few experimental and theoretical studies on Mn@C₆₀,⁵ Fe@C₆₀,⁶ Cu@C₆₀,⁷ and Zn@C₆₀.^{8,10} Also, a couple of companies have started to produce and commercialize Fe@C₆₀,⁹ Cu@C₆₀,^{8,10} and Zn@C₆₀.^{8,10}

Binding Energies (E_b) & HOMO – LUMO Gaps (E_g)

All E_b values are smaller than that of pristine C₆₀, this indicate that all endohedral metallofullerenes are slightly more reactive than C₆₀. E_g's show that all metallofullerenes seem to have almost the same stability than pristine C₆₀.

Fullerene	E _b [eV]	HOMO – LUMO		E _g [eV]	
		[eV]	[eV]	Calc.	Exp.
Mn@C ₆₀	440.99	-5.42	-4.26	1.16	---
Fe@C ₆₀	442.72	-5.10	-4.21	0.89	---
Cu@C ₆₀	441.19	-5.86	-4.66	1.20	---
Zn@C ₆₀	441.07	-5.80	-4.19	1.61	---
C ₆₀	441.33	-5.89	-4.09	1.80	1.65 ²

Electron Affinities (EA) & Ionization Potentials (I_p)

All EA values are larger than that of pristine C₆₀, while I_p's are smaller, indicating that studied metallofullerenes have slightly stronger ability to capture electrons, and also it's easier for them to lose electrons in comparison with pristine C₆₀.

Fullerene	EA [eV]			I _p [eV]		
	Vertical	Adiabatic	Exp.	Vertical	Adiabatic	Exp.
Mn@C ₆₀	3.03	2.81	---	6.24	6.14	---
Fe@C ₆₀	2.87	2.89	---	6.59	6.45	---
Cu@C ₆₀	2.93	3.04	---	6.78	6.79	---
Zn@C ₆₀	2.98	2.99	---	6.99	6.99	---
C ₆₀	2.88	2.98	2.65 ± 0.05 ²	7.04	6.99	7.58 ± 0.02 ²

Mulliken (M) & Hirshfeld (H) Population Analysis

Both analyses find charge transfer from Mn, Fe, and Cu to C₆₀. Because of the very small value of the charge transfer in Zn@C₆₀, it seems that there's no appreciable charge transfer from Zn to C₆₀.

Orbitals in metal	Mn@C ₆₀			Fe@C ₆₀		
	Spin up	Spin Down	Net Spin	Spin up	Spin Down	Net Spin
4s	0.112	0.112	0.000	0.117	0.098	0.019
3d	3.048	3.048	0.000	4.556	2.431	2.124
4p	0.151	0.151	0.000	0.178	0.117	0.061
Total	Charge (M/H)	Spin (M/H)		Charge (M/H)	Spin (M/H)	
Metal	0.346 / 0.238	0.0 / 0.0		0.479 / 0.234	2.199 / 2.105	
Fullerene	0.0 / 0.0	0.0 / 0.0		0.0 / 0.0	2.056 / 2.059	

Only Fe@C₆₀ has no zero net spin population and therefore is the unique studied metallofullerene that is paramagnetic. The fact that Mn@C₆₀ has zero net spin population was unexpected. We would hope it had a similar behavior than Fe@C₆₀. This may be explained by the intra-atomic charge transfer found by Mulliken analysis. Since this could be caused by a strong ligand field due to the C₆₀ giving as result the pairing of all electrons in Mn atom.

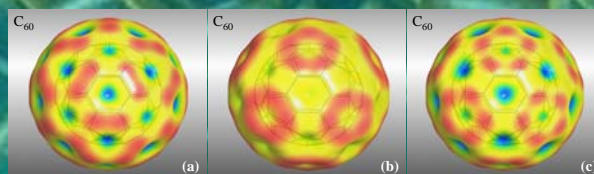
Orbitals in metal	Cu@C ₆₀			Zn@C ₆₀		
	Spin up	Spin Down	Net Spin	Spin up	Spin Down	Net Spin
4s	0.440	0.440	0.000	0.990	0.990	0.000
3d	4.991	4.991	0.000	4.997	4.997	0.000
4p	0.032	0.032	0.000	0.037	0.037	0.000
Total	Charge (M/H)	Spin (M/H)		Charge (M/H)	Spin (M/H)	
Metal	0.074 / 0.196	0.0 / 0.0		-0.048 / 0.128	0.0 / 0.0	
Fullerene	0.0 / 0.0	0.0 / 0.0		0.0 / 0.0	0.0 / 0.0	

Fukui Functions

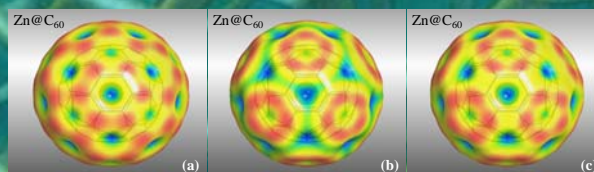
Fukui functions [f(r)] are chemical reactivity indexes that measure the reactivity of regions of a molecule with respect to electrophilic, nucleophilic or radical attack. They are defined as the functional derivative of the chemical potential [μ] with respect to the external potential [v(r)] or, equivalently, the functional derivative of the electron density [ρ(r)] with respect to the number of electrons [N]:

$$f(r) = \left[\frac{\delta\mu}{\delta v(r)} \right]_N = \left[\frac{\delta\rho(r)}{\delta N} \right]_v$$

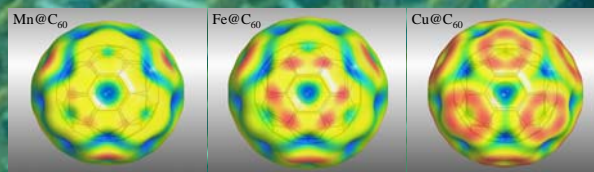
The figures below show electrophilic (a), nucleophilic (b), and radical (c) Fukui functions mapped onto an isosurface of the total electron density of the fullerenes; red zones show the highest susceptibility to attack, blue zones show the lowest one:



In pristine C₆₀, the highest susceptibility to electrophilic attack is located on the bonds shearing by two hexagonal faces,² while pentagonal faces are preferred by nucleophilic reagents and radicals. This contrasts to the fact that electron density is higher on the hexagonal faces than the pentagonal ones, and therefore pentagonal faces can accept electron density from nucleophiles and radicals.²



Zn@C₆₀ has a similar behavior than pristine C₆₀, which could be due to the insignificant charge transfer from Zn atom to the fullerene cage.



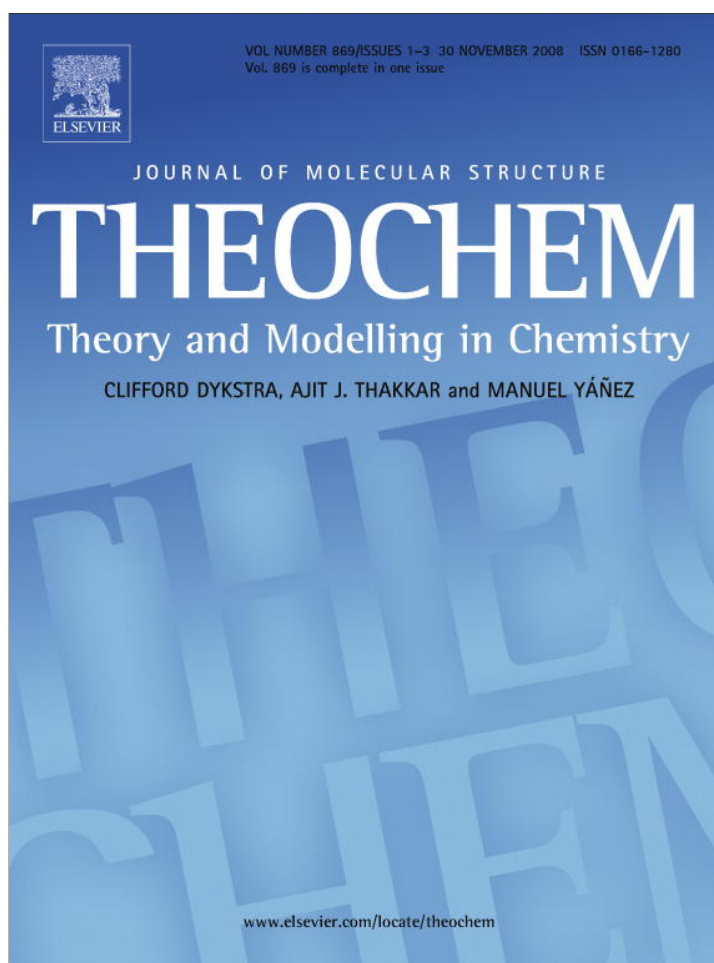
Mn@C₆₀, Fe@C₆₀, and Cu@C₆₀ present an "amphoteric" behavior to nucleophilic, electrophilic or radical attack. These three metallofullerenes show the highest susceptibility to attack on the pentagonal faces. Mn@C₆₀ and Fe@C₆₀ also show susceptibility to attack on the hexagonal face bonding by the metal atom.

References

1. H. Kroto, et al. (1985) Nature 318, 162.
2. (a) M. Dresselhaus, et al. (1996) Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press, USA; (b) K. Kadish, et al. (2000) Fullerenes, Chemistry, Physics, and Technology, John Wiley & Sons, USA; (c) R. Taylor, et al. (1993) Nature 363, 685.
3. (a) S. Nagase, et al. (1997) J. Mol. Struct. (Theochem) 398-399, 221. (b) R. Tellgmann, et al. (1996) Nature 382, 407. (c) A. Gromov, et al. (2002) Current Appl. Phys. 2, 51. (d) S. Guha, et al. (2005) Coor. Chem. Rev. 249, 1111.
4. (a) R. Darzynkiewicz, et al. (1997) J. Phys. Chem. A, 101, 7141. (b) M. Stener, et al. (1999) Chem. Phys. Lett., 309, 129. (c) S. Erkoç, et al. (2003) J. Mol. Struct. (Theochem), 634, 195. (d) H. Shimotani, et al. (2004) J. Am. Chem. Soc., 126, 364.
5. (a) Y. Basir, et al. (1995) Chem. Phys. Lett. 243, 45. (b) J. Lu, et al. (1999) Mod. Phys. Lett. 13, 97.
6. (a) T. Pradeep, et al. (1992a) J. Am. Chem. Soc. 114, 2272. (b) P. Byszowski, et al. (1995) J. Thermal Anal. 45, 1205. (c) E. Kowalska, et al. (1999) J. Alloys Comp. 286, 297. (d) P. Reinke, et al. (2004) Appl. Phys. Lett. 84, 4373. (e) C. Tang, et al. (2006) Chinese J. Chem. 24, 1133.
7. (a) H. Huang, et al. (2004) Chem. Commun. 2004, 1206. (b) C. Knapp, et al. (2005) Magn. Reson. Chem. 43, S199.
8. (a) S. Varganov, et al. (2000) J. Struct. Chem. 41, 687. (b) M. Avramov-Ivic, et al. (2000) Trends Adv. Mater. Process. Mater. Sci. Forum 352, 135. (c) L. Matija, et al. (2003) Contemp. Stud. Adv. Mater. Process. Mater. Sci. Forum 413, 53.
9. (a) <http://www.nsti.org/press/PRshow.html?id=1508>; (b) <http://www.jenlaurltd.com>
10. <http://www.mercorp.com>



Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>

Exploring the surface reactivity of 3d metal endofullerenes: A theoretical study

Rubén E. Estrada-Salas, Ariel A. Valladares

Departamento de Materia Condensada y Criogenia, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F., C. P. 04510, México

E-mail addresses: eduardo.estrada@correo.unam.mx, valladar@servidor.unam.mx; Tel./fax: +52-55 5622 4636.

Abstract

Changes in the preferential sites of electrophilic, nucleophilic and radical attacks on the pristine C₆₀ surface with respect to endohedral doping with 3d transition metal atoms were studied via two useful reactivity indices, namely the Fukui functions and the molecular electrostatic potential (MEP). Both of them were calculated at the density functional BPW91 level of theory with the DNP basis set. Our results show clearly changes in the preferential reactivity sites on the fullerene surface when it's doped with Mn, Fe, Co or Ni atoms, whereas there are no significant changes in the preferential reactivity sites on the C₆₀ surface upon endohedral doping with Cu and Zn atoms. Electron affinities (E_A), ionization potentials (I_p), and HOMO–LUMO gaps (E_g) were also calculated in order to complete the study of the endofullerenes surface reactivity. These findings provide insights about endofullerene functionalization: an important issue towards their applications.

1. Introduction

There has been an increasing interest on fullerenes endohedrally doped with late 3d transition metal atoms because they constituted a new class of unconventional endofullerenes¹ which may show a paramagnetic behavior since transition metal atoms commonly have unpaired spins in their 3d shell. For this reason this new type of endofullerenes could have potential applications in diverse fields ranging from magnetic resonance imaging (MRI) to spintronics and quantum computing.^{2–6}

To the best of our knowledge, there are only a few reports on the synthesis (or attempts to synthesize) and characterization of unconventional endofullerenes with late 3d transition metal atoms (groups 7–12 of the periodic table).^{1,7–18} However, recently some companies have started to produce and commercialize some of this new endohedral metallofullerenes at very low costs^{15–19} making them so attractive materials for experimental research and industrial applications. Meanwhile, theoretical studies have an important role in investigate the structural and electronic properties of this type of endohedral fullerenes and predict their striking characteristics.^{20–31}

On the other hand, the chemical functionalization of endofullerenes is important in order to increase its water solubility (e.g., for MRI applications)⁶ as well as to be able to handle them for quantum computing or spintronics devices fabrication.⁵

In this work we study the surface reactivity of six 3d metal endofullerenes (Mn@C₆₀, Fe@C₆₀, Co@C₆₀, Ni@C₆₀, Cu@C₆₀ and Zn@C₆₀) by means of all-electron density-functional (DFT) calculations of their molecular electrostatic potentials (MEP) and their Fukui functions: two useful reactivity indices.³² For a clearly visualization of the endofullerenes surface reactivity, both the MEP and Fukui functions were mapped onto and isosurface of the total electron density of each endofullerene.

In order to predict a molecule's reactive behavior, a number of theoretical reactivity indices, obtainable from electron density $\rho(r)$, are available. One of them is the frequently used molecular electrostatic potential (MEP), $\phi(r)$, defined as the interaction energy of the molecule with a positive test charge placed at position r :^{32,33}

$$\phi(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|r-r_A|} - \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (1)$$

where the summation runs over all the nuclei A in the molecule. Due to its definition, the MEP can readily be used in the study of electrophilic attacks and can be expected to describe mainly the hard-hard interactions between the reacting systems.³² An electrophilic species will preferentially attack a molecule at sites where the MEP is most negative.³³

The Fukui function, describing the soft-soft interactions between the reagents, is defined as:³²

$$f(r) = \left[\frac{\delta\mu}{\delta\nu(r)} \right]_N = \left[\frac{\partial\rho(r)}{\partial N} \right]_v \quad (2)$$

Because of the discontinuity in Eq. (2) —the electron number N can change only by integer values—, it has been associated different physical meanings with the left and right derivatives as well as with their average value, corresponding to a reactivity index for an electrophilic attack [$f^-(r)$], a nucleophilic attack [$f^+(r)$], and a radical attack [$f^0(r)$], respectively.^{32,34}

In a previous work,³⁵ we performed full geometry optimization calculations for these six 3d metal endofullerenes considering five initial positions of the endoatom: (1) in the center of the cage, $M@C_{60}^c$; (2) on top of a hexagonal face, $M@C_{60}^h$; (3) on top of a pentagonal face, $M@C_{60}^p$; (4) on top of the bond sheared by two hexagonal faces, $M@C_{60}^{h/h}$; and (5) on top of the bond sheared by a pentagonal face and a hexagonal one, $M@C_{60}^{h/p}$.

The minimal energy structure of each endofullerene was obtained and confirmed by frequency analysis and *ab initio* molecular dynamics at room temperature: while in the minimal energy structure of $Mn@C_{60}$ and $Fe@C_{60}$ the endoatom is on top of a hexagonal face ($M@C_{60}^h$), in the minimal energy structure of $Cu@C_{60}$ and $Zn@C_{60}$ the endoatom is at the center of the C_{60} cage ($M@C_{60}^c$). The endofullerenes $Co@C_{60}$ and $Ni@C_{60}$ showed

two minimal energy structures: one with the endoatom on top of a hexagonal face ($M@C_{60}^h$), and the other with the endoatom on top of a pentagonal face ($M@C_{60}^p$).

Population analysis, molecular orbitals, electron density maps, HOMO–LUMO gaps (E_g), and binding energies (E_b) of these endofullerenes were also calculated in our previous work.³⁵

2. Calculation details

Total energy calculations were performed with the DFT-based program package *DMol3*³⁶ at the generalized gradient approximation (GGA) density functional BPW91^{37,38} level of theory with the double numerical atomic orbital basis set plus polarization functions (DNP). We choose the BPW91 functional because of its well tested good performance,^{39–42} and also because the large dimension of the systems makes the use of higher order theoretical approaches such as the second-order many-body perturbation method (MP2) or the configuration interaction (CI) method, unfeasible.⁴³

As pointed out above, for a clearly visualization of the endofullerenes surface reactivity, both the MEP and Fukui functions were mapped onto and isosurface of the total electron density of each endofullerene. We also studied the pristine C_{60} surface reactivity in order to determine the changes in the preferential reactive sites through endohedral doping. We also calculate vertical and adiabatic electron affinities, and ionization potentials for both endohedral and pristine C_{60} in order to complete the study of the endofullerenes surface reactivity.

The adiabatic ionization potential ($^A I_p$) refers to the formation of the molecular cation in its ground vibrational state and the vertical ionization potential ($^V I_p$) applies to the transition to the molecular cation without change in geometry.⁴⁴ On the other hand, the adiabatic electron affinity ($^A E_A$) is equal to the difference between the total energies of a neutral system and the corresponding anion, while the vertical electron affinity ($^V E_A$) is equal to the difference between total energies of a neutral system and

the corresponding anion in the equilibrium geometry of the neutral system. VIPs and VEAs were calculated as the total energy difference between the optimized geometry of the neutral molecule and its corresponding one electron charged ions in the equilibrium geometry of the neutral molecule. On the other hand, AIPs and AEAs were calculated as the total energy difference between the optimized geometry of the neutral molecule and its corresponding one electron charged ions in its own optimized geometry.

3. Results and Discussions

It should be noted that, for results analysis, we decided to classify in the next subsections the studied endofullerenes according to the similarity in their chemical behavior (i.e., their reactivity).

3.1. Reactivity of C_{60} , $Zn@C_{60}$ and $Cu@C_{60}$

In Fig. 1 We can observe for pristine C_{60} that both the MEP and the Fukui functions indicate that the highest susceptibility to electrophilic attack is on the double bonds sharing by two hexagonal faces ([6,6]-bonds), in agreement with the experimental findings.^{45,46,47} We can also observe for pristine C_{60} that the highest susceptibility for both nucleophilic and radical attack is on the single bonds sharing by a hexagonal face and a pentagonal one ([5,6]-bonds), which is in good agreement with the experimental studies on C_{60} electrochemical reduction, where it has proposed that the addition of electrons to the pentagonal rings is favored because it forms an aromatic cyclopentadienyl radical moiety, Fig. 2.^{45,48}

In Figs. 3 we observe that the preferential sites for electrophilic, nucleophilic and radical attacks remain practically unchanged despite the presence of the Zn endoatoms. This can be explained considering that there is practically no

interaction between the Zn endoatom and C_{60} , which can be seen in both the absence of charge transfer from Zn to C_{60} , and the lack of orbital hybridization between the Zn and C_{60} orbitals, as was found in our previous work.³⁵ All of this agrees with the fact that the calculated values for the HOMO–LUMO gap, the electron affinity, and the ionization potential of $Zn@C_{60}^c$ are practically the same that those for pristine C_{60} , table 1.

Fig. 4 shows that the presence of the Cu endoatom practically does not affect the preferential sites for both nucleophilic and radical attacks with respect to pristine C_{60} . On the other hand, whereas the MEP show no change in the preferential sites of electrophilic attack, Fig. 4(a), the electrophilic Fukui function shows a significant decrease of the susceptibility to this attack on the [6,6]-bonds and a little increase on the [5,6]-bonds, Fig. 4(b). This could be related to the fact that the Cu endoatom has one unpaired electron (i.e., is a free radical) localized in an energy level in the middle of the pristine C_{60} gap, Fig. 5,³⁵ which causes a reduction of the HOMO–LUMO gap as well as a decrease in the ionization potential of the $Cu@C_{60}^c$ with respect to those of pristine C_{60} , table 1.

In view of the above, we can say that the chemical behavior of the $Zn@C_{60}$ and $Cu@C_{60}$ will be practically the same that of pristine C_{60} , so it is expected to be carried out on these two endofullerenes the same kind and variety of reactions that have managed to do on the pure C_{60} , without the presence of the endoatom affecting the yield or type of reaction products. This behavior has also been observed in other endofullerenes where the endoatom prefers to occupy the central position of C_{60} cage, such as $N@C_{60}$ and $P@C_{60}$,^{5,53} because they have been functionalized with some of the same type of reactions used for pristine C_{60} .

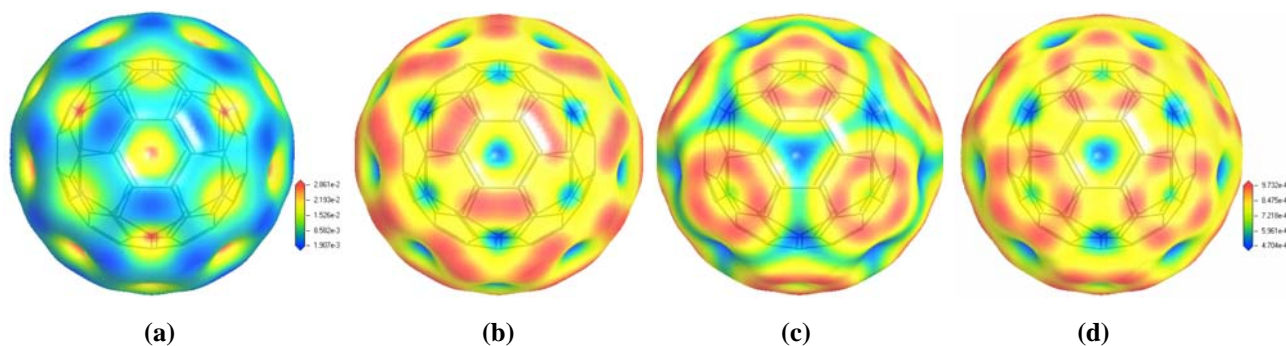


Fig. 1. Pristine C_{60} : (a) MEP, (b) electrophilic, (c) nucleophilic, and (d) radical Fukui functions mapped onto an isosurface of the total electron density (isovalence = 0.017 a.u.). For the Fukui functions red zones show the highest susceptibility to attack, while blue zones show the lowest one. For the MEP red zones show its most positive value while blue zones show its most negative one. An electrophilic species will preferentially attack at sites where the MEP is most negative.³³

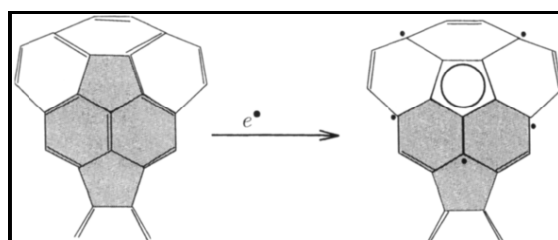


Fig. 2. Addition of an electron to a pyracylene unit (shaded) of a fullerene to give an aromatic pentagonal ring.⁴⁵

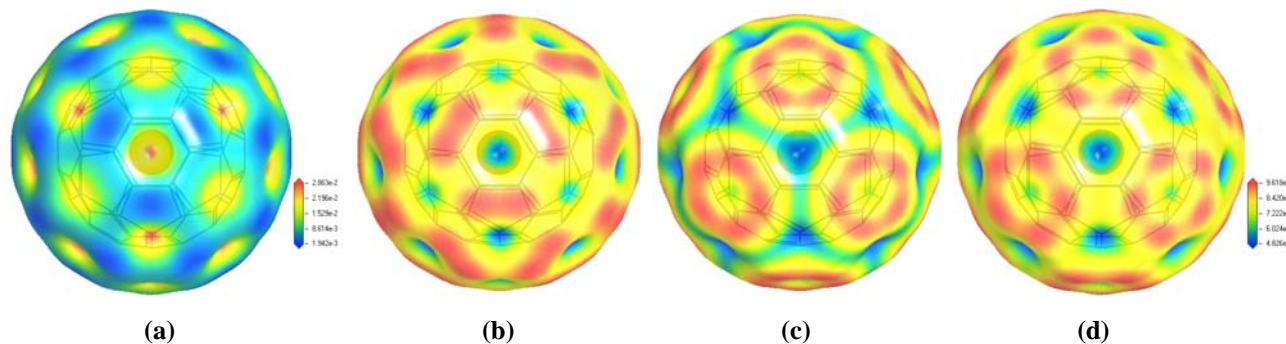


Fig. 3. $Zn@C_{60}^{\ominus}$: (a) MEP, (b) electrophilic, (c) nucleophilic, and (d) radical Fukui functions mapped onto an isosurface of the total electron density (isovalence = 0.017 a.u.). The color code is the same as for Fig. 1.

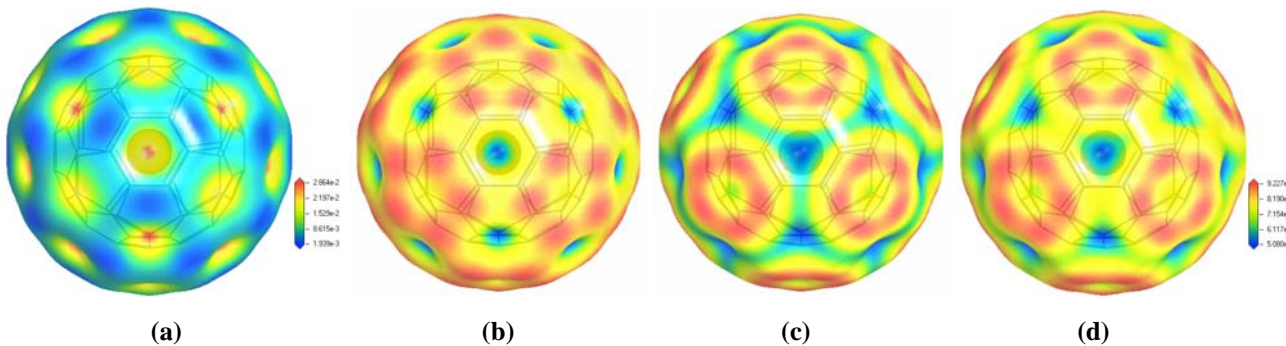


Fig. 4. $Cu@C_{60}^{\ominus}$: (a) MEP, (b) electrophilic, (c) nucleophilic, and (d) radical Fukui functions mapped onto an isosurface of the total electron density (isovalence = 0.017 a.u.). The color code is the same as for Fig. 1.

Fullerene	HOMO–LUMO Gap (E_G) [eV]		Electron Affinity [eV]			Ionization Potential [eV]		
	Calc.	Exp.	$^V E_A$	$^A E_A$	$^{Exp} E_A$	$^V I_P$	$^A I_P$	$^{Exp} I_P$
Mn@C ₆₀ ^h	0.138	---	3.025	2.808	---	6.241	6.144	---
Fe@C ₆₀ ^h	0.845	---	2.867	2.894	---	6.588	6.447	---
Co@C ₆₀ ^h	0.159	---	2.838	3.044	---	6.271	6.013	---
Co@C ₆₀ ^p	0.666	---	3.113	3.289	---	6.524	6.253	---
Ni@C ₆₀ ^h	0.785	---	2.892	3.018	---	6.477	6.359	---
Ni@C ₆₀ ^p	1.078	---	2.931	3.001	---	6.648	6.565	---
Cu@C ₆₀ ^c	0.588	---	2.933	3.042	---	6.783	6.787	---
Zn@C ₆₀ ^c	1.594	---	2.975	2.995	---	6.991	6.995	---
Pristine C ₆₀	1.674	1.70 ^a	2.883	2.981	2.65 ± 0.05 ^b	7.040	6.999	7.58 ± 0.02 ^b

Table 1. HOMO–LUMO Gaps (E_G); experimental, vertical and adiabatic electron affinities ($^{Exp}E_A$, $^V E_A$, $^A E_A$, respectively); and ionization potentials ($^{Exp}I_P$, $^V I_P$, $^A I_P$, respectively). ^a from references [45,49,50]. ^b from references [45,51,52].

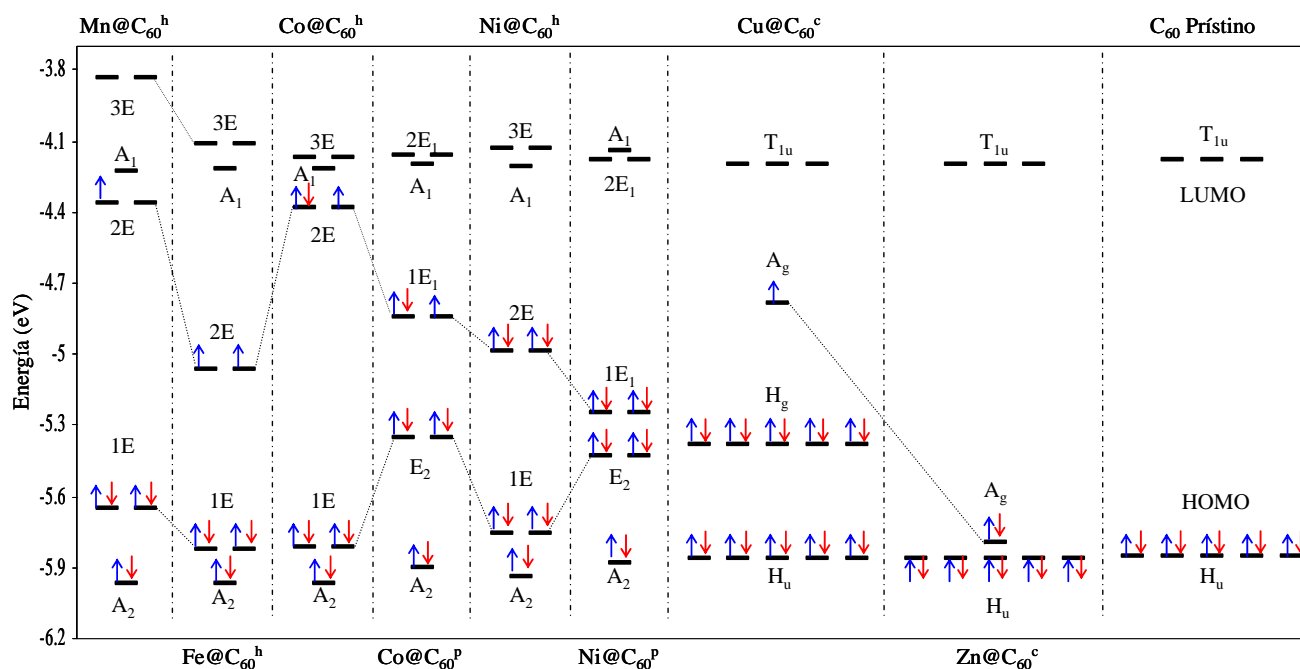


Fig. 5. Kohn–Sham electronic levels of the six studied endohedral metallofullerenes and HOMO–LUMO levels of pristine C₆₀, as predicted at the BPW91/DNP level of theory. It should be noted that there exist differences between the up- and down-spin energies, however, these differences are not illustrated in this diagram for simplicity.³⁵

3.2. Reactivity of Mn@C₆₀ and Co@C₆₀

The structures Mn@C₆₀^h and Co@C₆₀^h showed practically the same reactive behavior, Fig. 6, against electrophilic, nucleophilic and radical species, indicating an “amphoteric” behavior of these endofullerenes. The highest susceptibility to attack is on the face bonded to the endoatom.

The “amphoteric” behavior must be related to the fact that these two endofullerenes have semi-occupied orbitals (Fig. 5) as well as HOMO–LUMO gaps quite small compared with that of pristine C₆₀ (table 1), so this allows them to have the ability to accept an electron in its semi-occupied orbital as well as to donate this unpaired electron. This is because the energetic

cost of any of these processes will be neither so high nor so low considering the gaps value.

On the other hand, when the Co endoatom is on top of a pentagonal face ($\text{Co@C}_{60}^{\text{P}}$), the endofullerene still shows the “amphoteric” character against electrophilic, nucleophilic and radical attacks, which also agrees with the fact

that this endofullerene has a semi-occupied orbital (Fig. 5) as well as a HOMO-LUMO gap smaller than that of pristine C_{60} (table 1).

In this conformation, the highest susceptibility to attack is located on the adjacent carbon atoms of the pentagonal face bonded to the Co endoatom.

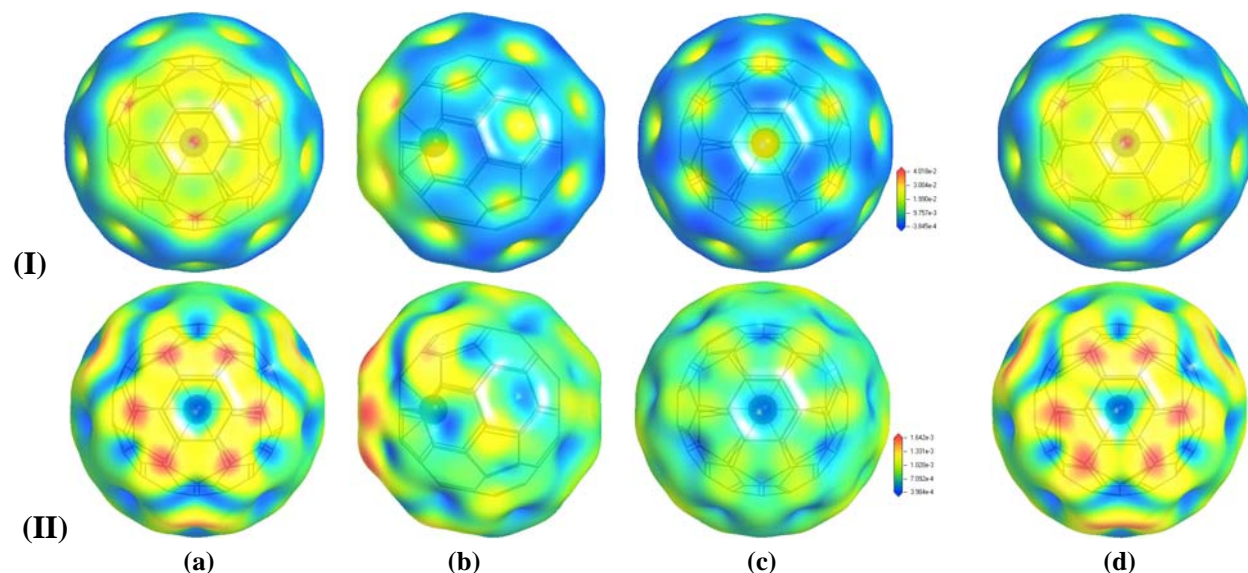


Fig. 6. $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$: (I) MEP, and (II) electrophilic Fukui function mapped onto an isosurface of the total electron density (isovalue = 0.017 a.u.): (a) Frontal view, (b) side view, and (c) rear view. We take as frontal view the hexagonal face bonded to the endoatom. The color code is the same as for Fig. 1. Nucleophilic and radical Fukui functions showed the same color mapping as electrophilic one indicating an “amphoteric” behavior of $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$. (d) $\text{Co@C}_{60}^{\text{h}}$ showed practically the same color mapping as $\text{Mn@C}_{60}^{\text{h}}$.

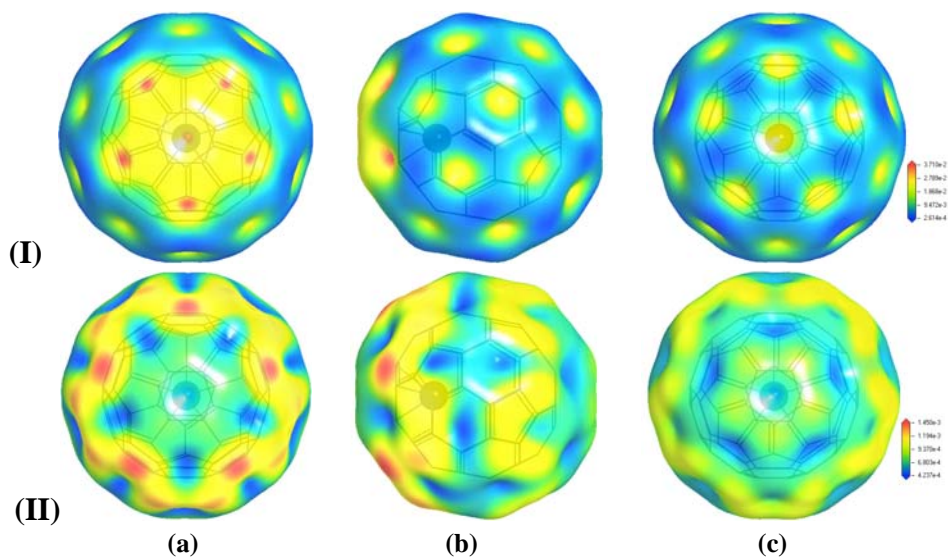


Fig. 7. $\text{Co@C}_{60}^{\text{P}}$: (I) MEP, and (II) electrophilic Fukui function mapped onto an isosurface of the total electron density (isovalue = 0.017 a.u.): (a) Frontal view, (b) side view, and (c) rear view. We take as frontal view the pentagonal face bonded to the endoatom. The color code is the same as for Fig. 1. Nucleophilic and radical Fukui functions showed the same color mapping as electrophilic one indicating an “amphoteric” behavior of $\text{Co@C}_{60}^{\text{P}}$.

3.3. Reactivity of $Fe@C_{60}$ and $Ni@C_{60}$

The endofullerenes $Fe@C_{60}$ and $Ni@C_{60}$ does not show the “amphoteric” behavior presented by the endofullerenes $Mn@C_{60}$ and $Co@C_{60}$ against electrophilic, nucleophilic and radical species. This is easy to understand in the case $Ni@C_{60}$ due to this endofullerene has no unpaired electrons, Fig. 5. However, the lack of an “amphoteric” behavior in the case of $Fe@C_{60}$ is somewhat unexpected because this endofullerene has unpaired electrons as $Mn@C_{60}$ and $Co@C_{60}$.

The electrophilic Fukui function of the $Fe@C_{60}^h$ structure is broadly similar to that of the $Mn@C_{60}^h$ and $Co@C_{60}^h$ structures, reaching its highest susceptibility to attack on the face bonded to the endoatom. However, in the case of the $Ni@C_{60}^h$ structure the highest susceptibility to electrophilic attack is now on

pentagonal faces fragments which are adjacent to the face bonded to the endoatom.

The nucleophilic Fukui function of the $Fe@C_{60}^h$ and $Ni@C_{60}^h$ structures are practically the same and both present a so different color mapping as the $Mn@C_{60}^h$ and $Co@C_{60}^h$ structures. The $Ni@C_{60}^p$ conformation does not show the “amphoteric” behavior presented by the $Co@C_{60}^p$ structure.

All of this indicates that whereas the $Mn@C_{60}$ and $Co@C_{60}$ endofullerenes could be functionalized by any kind of reagent (electrophilic, nucleophilic or radical) in the same surface sites, the $Fe@C_{60}$ and $Ni@C_{60}$ will be functionalized at different surface sites depending on the kind of reagent.

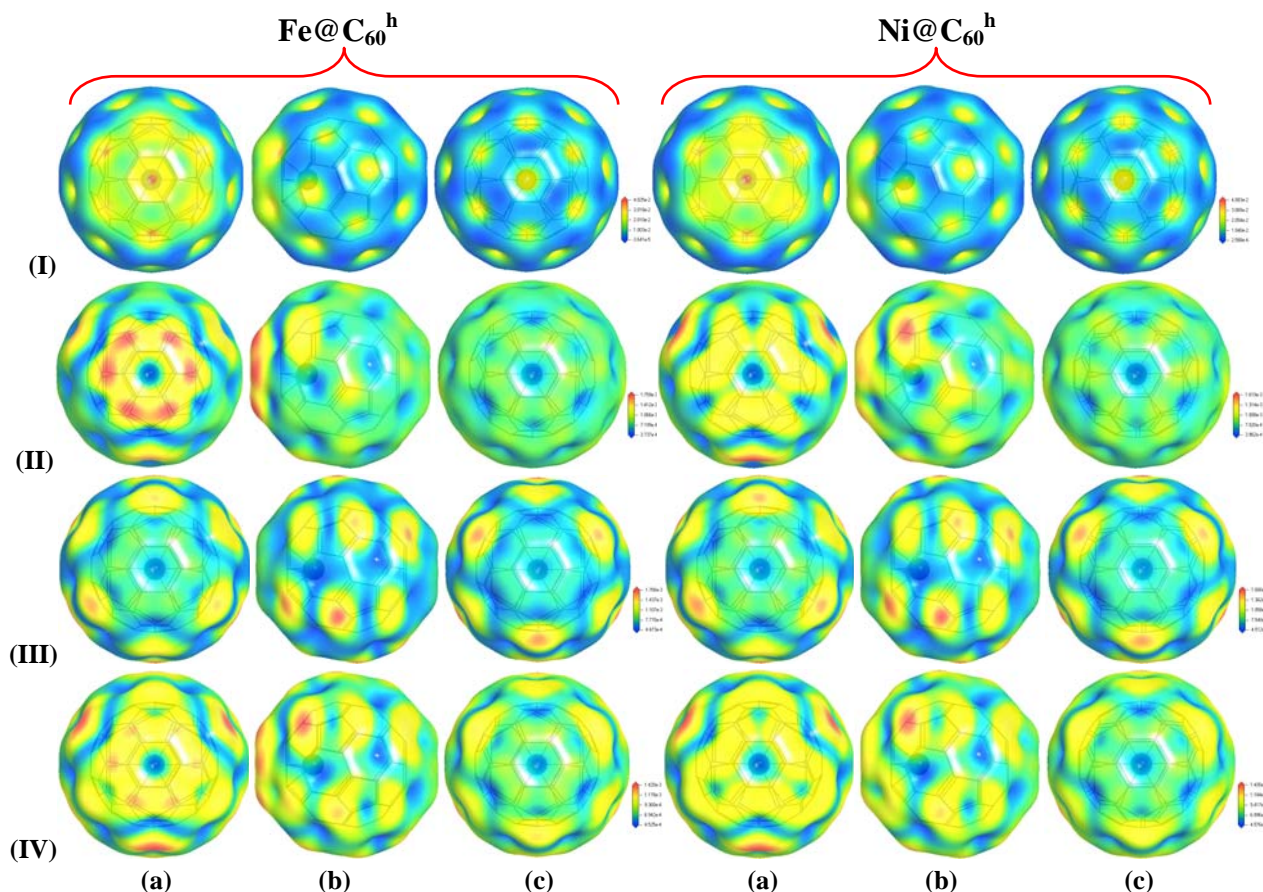


Fig. 8. $Fe@C_{60}^h$ and $Ni@C_{60}^h$: (I) MEP, (II) electrophilic, (III) nucleophilic, and (IV) radical Fukui function mapped onto an isosurface of the total electron density (isovalence = 0.017 a.u.): (a) Frontal view, (b) side view, and (c) rear view. We take as frontal view the hexagonal face bonded to the endoatom. The color code is the same as for Fig. 1.

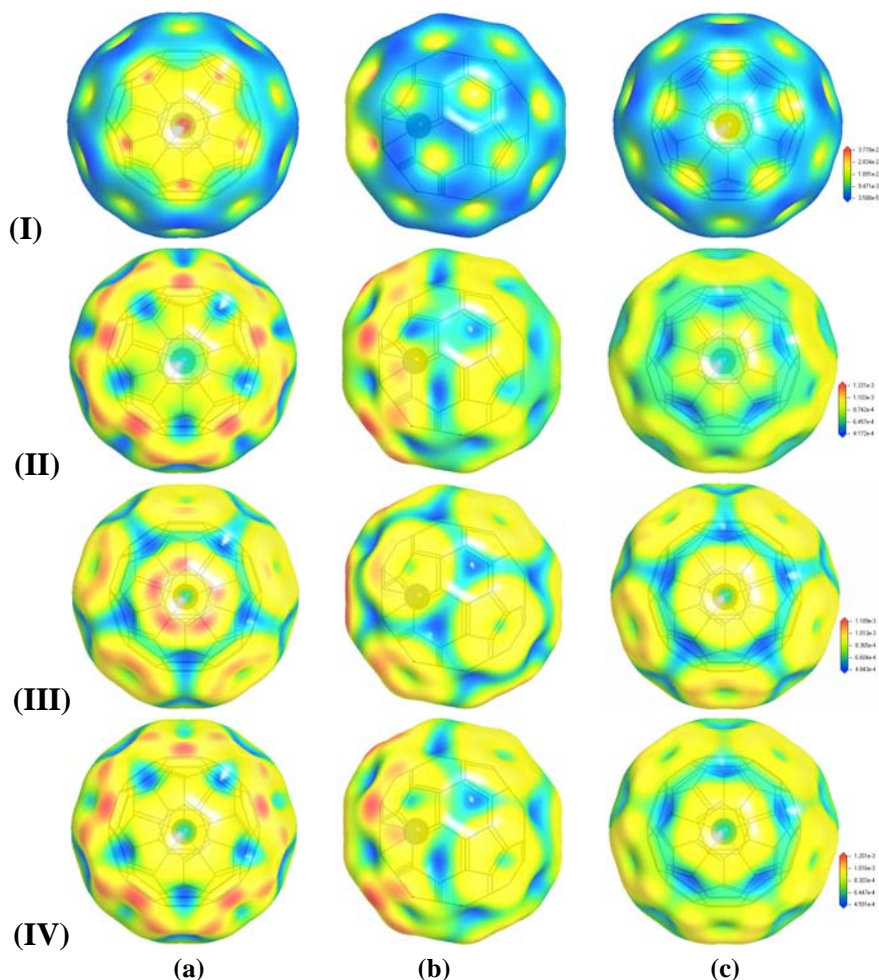


Fig. 9. Ni@C₆₀^P: **(I)** MEP, **(II)** electrophilic, **(III)** nucleophilic, and **(IV)** radical Fukui function mapped onto an isosurface of the total electron density (isovalue = 0.017 a.u.): **(a)** Frontal view, **(b)** side view, and **(c)** rear view. We take as frontal view the pentagonal face bonded to the endoatom. The color code is the same as for Fig. 1.

Conclusions

In general, we can conclude that endofullerenes whose minimal energy structure is one that has the endoatom located at the center of the C₆₀ cage (M@C₆₀^c), will show essentially the same chemical behavior as pure C₆₀. While the endofullerenes whose minimal energy structure is one that has the endoatom located outside the center of the C₆₀ cage (M@C₆₀^h or M@C₆₀^P), will show a markedly different chemical behavior as pristine C₆₀.

References

- [1] Huang, H.; Ata, M.; Yoshimoto, Y. *Chem. Commun.* **2004**, 1206.
- [2] Guha, S.; Nakamoto, K. *Coor. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1111.
- [3] Shinohara, H. *Rep. Prog. Phys.* **2000**, 63, 843.
- [4] Liu, S.; Sun, S. *J. Organometallic Chem.* **2000**, 599, 74.
- [5] Harneit, W. *Phys. Rev. A* **2002**, 65, 032322-1.
- [6] Bolskar, R.; Benedetto, A.; Husebo, L.; Price, R.; Jackson, E.; Wallace, S.; Wilson, L.; Alford, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5471.
- [7] Knapp, C.; Weiden, N.; Dinse, K. *Magn. Reson. Chem.* **2005**, 43, S199.
- [8] Elliot, B.; Yang, K.; Rao, A.; Arman, H.; Pennington, W.; Echegoyen, L. *Chem. Commun.* **2007**, 2083.
- [9] Basir, Y.; Anderson, S. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 45.
- [10] Basir, Y.; Anderson, S. *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 185/186/187, 603.
- [11] Pradeep, T.; Kulkarrii, G.; Kannan, K.; Guru Row, T.; Rao, C. N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2272.

- [12] Byszewski, P.; Kowalska, E.; Diduszko, R. *J. Thermal Anal.* **1995**, 45, 1205.
- [13] Churilov, G.; Bayukov, O.; Petrakovskaya, E.; Korets, A.; Isakova, V.; Titarenko, Y. N. *Tech. Phys.* **1997**, 42, 1111.
- [14] Reinke, P.; Eyhusen, S.; Büttner, M.; Oelhafen, P. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 4373.
- [15] Edwards, C.; Butler, I.; Qian, W.; Rubin, Y. *J. Mol. Struct.* **1998**, 442, 169.
- [16] Avramov-Ivic, M.; Matija, L.; Antonovic, D.; Loutfy, R.; Lowe, T.; Rakin, P.; Koruga, D. *Trends Adv. Mater. Process. Mater. Sci. Forum* **2000**, 352, 135.
- [17] Ivetic, M.; Mojovic, Z.; Matija, L.; *Stud. Adv. Mater. Process. Mater. Sci. Forum* **2003**, 413, 49.
- [18] Matija, L.; Avramov-Ivic, M.; Kapetanovic, V. *Contemp. Stud. Adv. Mater. Process. Mater. Sci. Forum* **2003**, 413, 53.
- [19] (a) Job, R. *Solid Metal-Carbon Matrix of Metallofullerites and Method of Forming Same*. U.S. Patent 5288342, **1994**. (b) <http://www.nsti.org/press/PRshow.html?id=1508>. (c) <http://www.jenlaur ltd.com>.
- [20] Chang, A.; Ermler, W.; Pitzer, R. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 5004.
- [21] Li, G.; Sabirianov, R.; Lu, J.; Zeng, X.; Mei, W. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 074304.
- [22] Lu, J.; Ge, L.; Zhang, X.; Zhao, X. *Mod. Phys. Lett.* **1999**, 13, 97.
- [23] Gorelik E.; Plakhtin, B. *J. Struct. Chem.* **2005**, 46, 771.
- [24] Kowalska, E.; Byszewski, P.; Dluzewski, P.; Diduszko, R.; Kucharski, Z. *J. Alloys Comp.* **1999**, 286, 297.
- [25] Tang, C.; Deng, K.; Yang, J.; Wang, X.; *Chinese J. Chem.* **2006**, 24, 1133.
- [26] (a) Maruyama, S. "FT-ICR reaction experiments and molecular dynamics simulations of precursor clusters for SWNTs" in "Perspective of fullerene nanotechnology. Part III" pp. 131–142, E. Osawa (editor), Kluwer Academic Publisher, UK (2002). (b) Yamaguchi, Y.; Maruyama, S. *Eur. Phys. J. D* **1999**, 9, 385.
- [27] Alemany, M.; Diéguez, O.; Rey, C.; Gallego, L. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 9371.
- [28] Matija, L. *Archive of Oncology* **1997**, 5, 151.
- [29] Shiga, K.; Ohno, K.; Maruyama, Y.; Kawazoe, Y.; Ohtsuki, T. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **1999**, 7, 621.
- [30] Gurin, V. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 104, 249.
- [31] Varganov, S.; Avramov, P.; Ovchinnikov, S. *J. Struct. Chem.* **2000**, 41, 687.
- [32] De Proft, F.; Martin, J.; Geerlings, P. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 400.
- [33] Levine, I. *Quantum Chemistry*, 5th ed. **2000**, Prentice Hall, New Jersey.
- [34] Parr, R.; Yang, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. **1989**, Oxford University Press, New York.
- [35] Estrada-Salas, R.; Valladares, A. *J. Mol. Struct.: Theochem* **2008**, 869, 1.
- [36] (a) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 508. (b) Delley, B. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 7756.
- [37] Becke, A. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [38] Perdew, J.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- [39] Koch, W.; Holthausen, M. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. **2001**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [40] Marlo, M.; Milman, V. *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 2899.
- [41] Tsuzuki, S.; Lüthi, H. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 3949.
- [42] Filatov, M.; Cremer, D. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 124101.
- [43] Panavello, M.; Jalbout, A.; Trzaskowski, B.; Adamowicz, L. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 442, 339.
- [44] McNaught, A.; Wilkinson, A. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology: the Gold Book*, 2nd ed. **1997**, Blackwell Science, Cambridge.
- [45] Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G.; Eklund, P.; *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. **1996**, Academic Press, San Diego.
- [46] Kadish, K.; Ruoff, R. *Fullerenes: Chemistry, physics, and technology*. **2000**, John Wiley & Sons, New York.
- [47] (a) Taylor, R.; Walton, D. *Nature* **1993**, 363, 685. (b) Taylor, R. *The chemistry of fullerenes*. **1995**, World Scientific Publishing, Singapore.
- [48] Iikura, H.; Mori, H.; Sawamura, H.; Nakamura, E. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7912.
- [49] Alemany, M.; Diéguez, O.; Rey, C.; Gallego, L. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 9371.
- [50] Haufler, R.; Wang, L.; Chibante, L.; Jin, C.; Conceicao, J.; Chai, Y.; Smalley, R. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 179, 449.
- [51] Lichtenberger, D.; Nebesny, K.; Ray, C.; Huffman, D.; Lamb, L. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 176, 203.
- [52] de Vries, J.; Steger, H.; Kamke, B.; Menzel, C.; Weisser, B.; Kamke, W.; Hertel, I. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 188, 159.
- [53] Benjamin, S.; Ardavan, A.; Briggs, G.; Britz, D.; Gunlycke, D.; Jefferson, J.; Jones, M.; Leigh, D.; Lovett, B.; Khlobystov, A.; Lyon, S.; Morton, J.; Porfyrakis, K.; Sambrook, M.; Tyryshkin, A. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, 18, S867.

Apéndice A

Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT)

A.1 La Densidad Electrónica (ρ) como Variable Fundamental del Sistema

La idea básica de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) [39,127,130,140–142] establece una relación para determinar la estructura y propiedades de un sistema atómico o molecular a partir de su densidad electrónica ($\rho(\mathbf{r}) = \rho(x,y,z)$) en el estado base, en vez de utilizar la función de onda ($\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi[(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2), \dots, (x_N, y_N, z_N)]$) total del sistema, como comúnmente se hace en la mecánica cuántica, figura A.1. Esta idea es tan antigua como la misma mecánica cuántica, sin embargo, el uso de la DFT en química computacional se ha dado con mayor interés en los últimos años, gracias a sus buenos resultados (comparados con datos experimentales) y a su bajo costo computacional.

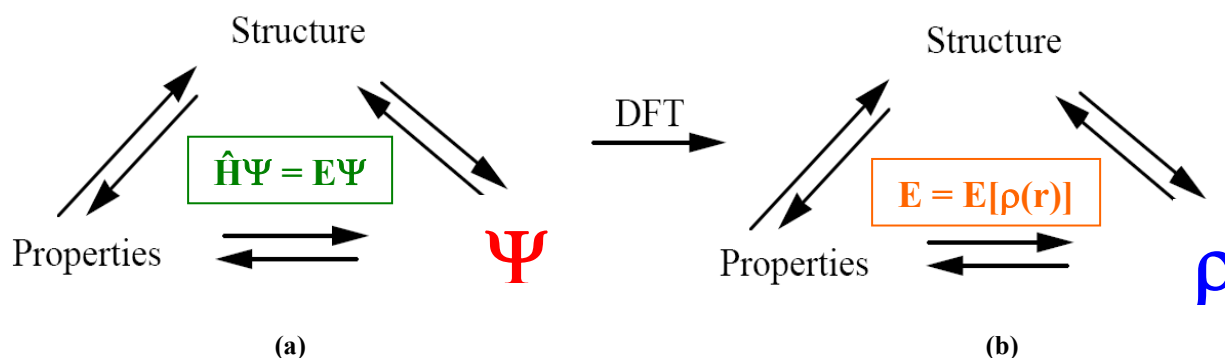


Figura A.1. (a) en la mecánica cuántica convencional se usa la función de onda (Ψ) del sistema para determinar su estructura y propiedades. (b) En el marco de la teoría de funcionales de la densidad (DFT), la estructura y propiedades del sistema se determinan a partir de la densidad electrónica (ρ) del estado base del sistema [142].

En un sistema electrónico, el número de electrones por unidad de volumen en un estado dado es la densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, de ese estado [140]. Estrictamente hablando, $\rho(\mathbf{r})$ es una densidad de probabilidad, ya que se relaciona con la interpretación físico-estadística que dio Max Born (1927) al cuadrado de la función de onda (Ψ) de una partícula como la densidad de probabilidad para la posición de dicha partícula [127,143]. Por lo anterior, $\rho(\mathbf{r})$ determina la probabilidad de encontrar a alguno de los N electrones del sistema (con espín arbitrario) dentro de un elemento de

volumen dr_1 mientras los otros $N-1$ electrones tienen posiciones y espines arbitrarios en el estado representado por la función de onda, ecuación (1), [39,140].

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (1)$$

donde x_i representa al conjunto de coordenadas de posición (r_i) y de espín (s_i) del electrón i . $\rho(r)$ es una función no-negativa que simplemente depende de tres variables (x, y, z) e integra al número total de electrones del sistema, ecuación (2), [39,140].

$$\int \rho(r) dr = N \quad (2)$$

Por otro lado, Una funcional es, a grandes rasgos, una función que depende de otra función, en vez de depender de una variable; como es el caso de la energía del sistema electrónico $E[\rho]$, ya que ésta es una función de la densidad electrónica la cual, a su vez, es una función de las coordenadas espaciales del punto en el cual se evalúa dicha densidad ($\rho(r)$).

DFT tiene una ventaja muy importante (entre otras) sobre otros métodos *ab initio*, ya que usar a la densidad electrónica en vez de usar la función de onda total del sistema en la determinación de la estructura propiedades del estado base de dicho sistema, reduce el número de variables de $3N$ a sólo 3: las coordenadas espaciales (x, y, z) del punto donde se evalúa la densidad, en vez de las coordenadas de cada una de las N partículas del sistema.

Otra importante ventaja de usar a la densidad electrónica en lugar de la función de onda, radica en que la densidad electrónica es una observable física, es decir, se puede medir experimentalmente, por ejemplo: por medio de difracción de rayos-X, dispersión de electrones, espectroscopia de momento electrónico o microscopía de barrido por tunelaje [39,144]. Esto nos da un punto real de comparación entre teoría y experimento.

El desarrollo matemático formal de la DFT está relacionado con el cálculo de variaciones (principio variacional) y requiere cierto entendimiento de física estadística ya que se está tratando con un problema de muchas partículas interactuando entre sí. Este problema es imposible de resolver en forma exacta, sin embargo, se pueden hacer buenas aproximaciones.

A.2 El Principio Variacional

El Principio Variacional de la mecánica cuántica [39,127,133,140,141], o Teorema de Variaciones, establece que dado un sistema con operador Hamiltoniano \hat{H} independiente del tiempo, y con valor propio (eigenvalor) de más baja energía E_0 ; para una función de prueba ϕ , dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporta bien y que satisface las condiciones límite del problema, se cumple que:

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0 \quad (3)$$

El eigenvalor E_0 es la energía del estado basal del sistema, valor mínimo:

$$E_0 = \int \phi_0^* \hat{H} \phi_0 d\tau \quad (4)$$

Para demostrar (3) hay que desarrollar ϕ en términos del conjunto completo de eigenfunciones (funciones propias) ortonormales y estacionarias de \hat{H} :

$$\phi = \sum_{k=0}^N C_k \Psi_k \quad (5)$$

donde N es el número de funciones propias de \hat{H} y por la condición de normalización:

$$\sum_k C_k^2 = 1 \quad (6)$$

Como las Ψ_k 's son funciones propias de \hat{H} , se cumple la ecuación de eigenvalores:

$$\hat{H} \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (7)$$

Resolviendo (7), usando notación de Dirac (notación *bracket* o *bra-ket*) por comodidad [39,127,133,140], para obtener el valor esperado de la energía encontramos que está dado por:

$$\langle E \rangle = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \left\langle \sum_{i=0}^N C_i \Psi_i \left| \hat{H} \right| \sum_{j=0}^N C_j \Psi_j \right\rangle = \sum_{i,j=0}^N C_i C_j E_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{i=0}^N |C_i|^2 E_i \quad (8)$$

ya que las funciones propias de \hat{H} son ortonormales; es decir,

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (9)$$

Finalmente llegamos a la ecuación:

$$\langle E \rangle \geq E_0 \sum_{i=0}^N |C_i|^2 = E_0 = \int \Psi_0^* \hat{H} \Psi_0 d\tau = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (10)$$

lo que también se puede expresar como:

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (11)$$

Esta ecuación es conocida como el principio variacional de Rayleigh–Ritz, y nos permite calcular un límite superior para la energía del estado base; es decir, para cualquier función de prueba ϕ dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, que se comporta bien y que satisface las condiciones límite del problema, el valor esperado de la energía siempre resultará ser mayor, o igual, que la energía del estado base y nunca se obtendrá un valor menor a éste.

A.3 Desarrollo Formal de la Teoría de Funcionales de la Densidad

A pesar de que ya existían modelos que establecían a la energía como una funcional de la densidad, como los modelos de Thomas–Fermi (TF) y Thomas–Fermi–Dirac (TFD) [39,140], no fue sino hasta 1964 que Pierre Hohenberg y Walter Kohn cambiaron la percepción que se tenía de la DFT. Ellos fueron los primeros en establecer de forma rigurosa a la densidad electrónica como una variable válida para describir al sistema y probaron que DFT era una teoría exacta para describir el comportamiento electrónico de la materia estableciendo que la energía exacta del estado base de un sistema electrónico correlacionado es una funcional de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y que esta funcional tiene su mínimo variacional cuando es evaluada para la densidad

electrónica del estado base. Lo anterior se demuestra en dos teoremas conocidos como teoremas de Hohenberg–Kohn [39,127–129,140,145].

A.3.1 Teoremas de Hohenberg – Kohn

La demostración de los teoremas de Hohenberg–Kohn se presenta a continuación [145]:

A.3.1.1 Primer Teorema: Prueba de Existencia

“El potencial externo $V_{ext}(r)$ está determinado, excepto por una constante aditiva, por la densidad electrónica $\rho(r)$.”

El primer teorema de Hohenberg–Kohn establece que:

$$\int V_{ext}(r)\rho_0(r)dr + F[\rho_0(r)] = E_0 \quad (12)$$

lo que significa que únicamente la densidad electrónica del estado base, $\rho_0(r)$, determina la energía del estado base del sistema (E_0). Ya que $\rho_0(r)$ determina el número de electrones del sistema, también determina la función de onda del estado base del sistema (Ψ_0) y por lo tanto, todas las propiedades electrónicas del sistema [140].

$F[\rho_0(r)]$ es conocida como la *funcional universal* ya que es independiente del potencial externo, es decir, es independiente del sistema atómico o molecular estudiado [39,140].

Este teorema se demuestra considerando dos sistemas de N electrones cada uno y con los siguientes Hamiltonianos:

$$\hat{H}[\rho(r)] = (T[\rho(r)] + V_e[\rho(r)]) + V_{ext}(r) \quad (13)$$

$$\hat{H}'[\rho(r)] = (T'[\rho(r)] + V'_e[\rho(r)]) + V'_{ext}(r)$$

donde suponemos que $\hat{H} \neq \hat{H}'$. T es el operador de energía cinética, V_e el operador de la energía de interacción electrón–electrón (incluye las energías coulombiana, de intercambio y de

correlación), y V_{ext} es el operador de la energía debida al potencial externo, el cual, en ausencia de campos eléctricos y/o magnéticos, es resultado únicamente de la atracción nuclear que sienten los electrones.

Se han agrupado los operadores T y V_e dentro del Hamiltoniano como $(T+V_e)$ porque son los términos que corresponden a las interacciones que se dan únicamente dentro del sistema electrónico y no dependen de agentes externos del sistema, por lo que de estos términos surge la arriba mencionada funcional universal: $F[\rho_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T+V_e | \Psi \rangle$. Asumiendo que el estado base de cada sistema es no degenerado, la energía del sistema se calcula con:

$$E_0 = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (14)$$

$$E'_0 = \int \Psi'^* \hat{H}' \Psi' dr_1 dr_2 \dots dr_N = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$$

Usando la definición de funcional universal, podemos dividir en dos partes las ecuaciones para el cálculo de las energías de los estados basales:

$$E_0 = \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr \quad (15)$$

$$E'_0 = \langle \Psi' | T' + V'_e | \Psi' \rangle + \int V'_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr$$

Si suponemos que Ψ y Ψ' generan exactamente la misma densidad electrónica aunque provengan de distintos Hamiltonianos, obtenemos la ecuación:

$$\rho(r) = \int \dots \int \Psi'(r_1, \dots, r_N)^* \Psi'(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N = \int \dots \int \Psi(r_1, \dots, r_N)^* \Psi(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N \quad (16)$$

Tomando a Ψ como función de prueba de \hat{H}' y aplicando el principio variacional:

$$E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle \quad (17)$$

$$E'_0 = \langle \Psi' | T' + V'_e | \Psi' \rangle + \int V'_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr < \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr$$

Como la funcional universal $F[\rho_0(r)] = \langle \Psi | T + V_e | \Psi \rangle$ es la misma para cualquier sistema y tenemos la restricción de que los Hamiltonianos de cada uno de los sistemas son distintos, deducimos que los potenciales externos son distintos:

$$F'[\rho_0(r)] = F[\rho_0(r)], \quad \hat{H}' \neq \hat{H} \Rightarrow V'_{ext}(r) \neq V_{ext}(r) \quad (18)$$

Por lo que en la desigualdad generada por el principio variacional podemos eliminar a la funcional universal y llegar a las desigualdades en (19):

$$E'_0 < E_0 + \int (V'_{ext}(r) - V_{ext}(r)) \rho(r) dr \quad (19)$$

$$E_0 < E'_0 + \int (V'_{ext}(r) - V_{ext}(r)) \rho(r) dr$$

Al sumar estas desigualdades obtenemos la ecuación:

$$E'_0 + E_0 < E_0 + E'_0 \quad (20)$$

La ecuación (20) es una *contradicción* que nos lleva a concluir que, como lo establecieron Hohenberg y Kohn en su teorema, la densidad electrónica determina al potencial externo, por lo que no pueden existir dos potenciales externos que generen la misma densidad electrónica y, en consecuencia, la energía del sistema es únicamente una funcional de la densidad.

A.3.1.2 Segundo Teorema: Principio Variacional

“Existe un principio variacional en términos de la densidad electrónica, el cual determina la energía y densidad electrónica del estado basal.”

El segundo teorema establece que:

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F[\rho(r)] \geq E_0 \quad (21)$$

La ecuación (21) es la expresión matemática del principio variacional para la energía del sistema como una funcional de la densidad electrónica. La densidad electrónica del estado base (de mínima energía) es obtenida a partir de este principio, es decir, se busca la densidad electrónica que minimice a la energía del sistema. Tal minimización debe estar sujeta a la restricción de que la densidad electrónica debe generar el número total de electrones del sistema (N) al ser integrada sobre todo el espacio (volumen) del sistema:

$$\frac{\partial}{\partial \rho} \left\{ E[\rho, V_{ext}] - \mu \left(\int \rho(r) d\tau - N \right) \right\} = 0 \quad (22)$$

donde el multiplicador de Lagrange (μ) asociado a la restricción arriba mencionada, es el potencial químico electrónico del sistema.

Para demostrar este teorema hay que suponer que existe una densidad electrónica de prueba $\rho'(r)$ tal que $\rho'(r) \geq 0$ y $\int \rho'(r) dr = N$. Como se demostró en el primer teorema, $\rho'(r)$ determina al potencial externo $V'_{ext}(r)$ y al Hamiltoniano del sistema, por lo que también determina a la función de onda Ψ' del sistema. Si tomamos una función de onda Ψ de prueba para un Hamiltoniano \hat{H} con potencial externo $V_{ext}(r)$ y le aplicamos el principio variacional obtendremos una ecuación como la siguiente:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \leq \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (23)$$

Desarrollando el Hamiltoniano llegamos a la siguiente funcional de la densidad electrónica y del potencial externo:

$$E_0 = E[\rho(r), V_{ext}(r)] = F[\rho_0(r)] + \int V_{ext}(r) \rho_0(r) dr \leq F[\rho'(r)] + \int V'_{ext}(r) \rho'(r) dr \quad (24)$$

Pero sabemos por el teorema anterior, que el potencial externo está determinado por la densidad, por lo que el principio variacional queda únicamente en términos de la densidad electrónica.

En resumen, los teoremas de Hohenberg y Kohn establecen que todas las propiedades del sistema definido por el potencial externo (V_{ext}), están determinadas por la densidad electrónica del estado

base ($\rho_0(\mathbf{r})$), en particular la energía del sistema, la cual es una funcional de la densidad electrónica ($E[\rho_0(\mathbf{r})]$) y alcanza su valor mínimo sí y solo sí la densidad con la que se evalúa es la densidad electrónica del estado base del sistema.

Sin embargo, se debe hacer notar que ya que la densidad electrónica del estado base es la que determina al operador Hamiltoniano, el cual caracteriza a todos los estados del sistema (estado basal y estados excitados), todas las propiedades de todos los estados están formalmente determinadas por ella. La razón por la que usualmente la teoría de funcionales de la densidad se aplica sólo a las propiedades del estado base del sistema es consecuencia del segundo teorema de Hohenberg–Kohn, ya que únicamente establece un principio variacional para la densidad electrónica del estado base, el cual no se puede extrapolar a los estados electrónicos excitados y por lo tanto no es posible determinar la energía y propiedades de dichos estados (al menos no con el método convencional de Kohn–Sham —que se verá en el siguiente apéndice—) [39].

El problema de utilizar la DFT basada en los teoremas de Hohenberg y Kohn radica en el hecho de que no nos dan la forma explícita de la funcional universal ($F[\rho(\mathbf{r})]$), por lo que es necesario realizar aproximaciones para determinarla, como la propuesta por Kohn y Sham [39,127–129,140,146].

A.3.2 Ecuaciones de Kohn – Sham

Una descripción práctica para DFT fue dada por Walter Kohn y Lu Jeu Sham en 1965 [146]. Ellos desarrollaron un esquema para expresar a la funcional universal en tres términos: La energía cinética del sistema de electrones no interactuantes $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ como una funcional del conjunto de orbitales de una partícula que reproducen la densidad exacta del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$; la energía de repulsión electrostática entre los electrones $J[\rho(\mathbf{r})]$; y la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, la que, por definición, contiene todos los términos que no se incluyen en las energías cinética $T_s[\rho(\mathbf{r})]$, de repulsión electrostática $J[\rho(\mathbf{r})]$ y de atracción nuclear $V_{ne}[\rho(\mathbf{r})]$.

Así se convierte al problema de N electrones interactuantes en un problema de N ecuaciones de una partícula, donde cada partícula se mueve en forma independiente, pero experimenta un potencial efectivo que reproduce las interacciones con las demás. Integrando esto en un esquema autoconsistente, podemos determinar $\rho_0(\mathbf{r})$. La funcional universal se escribe como:

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (25)$$

$T_s[\rho(r)]$ es el término de la energía cinética de electrones no interactuantes:

$$T_s[\rho(r)] = \sum_i^N \langle \Psi_i | -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (26)$$

La energía total del sistema se puede expresar como se muestra en (27):

$$E[\rho(r), V_{ext}(r)] = \sum_i^N \langle \Psi_i | -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r) dr \quad (27)$$

Si derivamos (25) con respecto a $\rho(r)$ (principio variacional) obtendremos:

$$\frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + V_{ext}(r) = \mu \left(\int \rho(r) d\tau - N \right) \quad (28)$$

Esta ecuación contiene al “potencial efectivo” que en realidad siente cada electrón:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + V_{xc}(r) \quad (29)$$

$V_{xc}(r)$ es el potencial que proviene de la energía de intercambio y correlación:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (30)$$

El estado base del sistema puede ser escrito como un determinante de Slater cuyos orbitales satisfacen la ecuación monoeléctronica de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) \right] \Psi_k(r) = \varepsilon_k \Psi_k(r) \quad (31)$$

Podemos construir una ecuación análoga a ésta utilizando el potencial efectivo, el cual es más exacto que utilizar sólo el potencial externo:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (32)$$

Las funciones de onda $\varphi_i(r)$ son conocidas como *orbitales de Kohn–Sham* y con ellos se obtiene $\rho(r)$ como la suma de las densidades de estos orbitales:

$$\rho(r) = \sum_{i, \text{ocupados}}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (33)$$

Se debe aclarar que (33) es válida cuando se consideran orbitales ocupados por un solo electrón (i.e., espín–orbitales). La suma de los eigenvalores ε_i de los estados ocupados no produce la energía total del sistema, por lo que ésta se obtiene como lo expresa la ecuación:

$$E = \sum_{i, \text{ocupados}}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] - \int V_{xc}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (34)$$

Las ecuaciones (29), (30), (32) y (33) son las famosas ecuaciones de Kohn – Sham y deben resolverse en forma autoconsistente (= iterativa), figura A.2.

Aunque el formalismo de Kohn y Sham es en principio exacto, su aplicación se hace inexacta porque la funcional que representa a la energía de intercambio y correlación, $E_{xc}[\rho(r)]$, es desconocida. Por esta razón hay que usar aproximaciones que la describan lo mejor posible, dependiendo del sistema.

Dos importantes aproximaciones para calcular la energía de intercambio y correlación son: La Aproximación Local de la Densidad (LDA: *Local Density Approximation*) y Aproximación No–Local de la Densidad (NLDA: *Non–Local Density Approximation*), o más propiamente: Aproximación Corregida por Gradientes (GGA: *Generalized Gradient Approximation*).

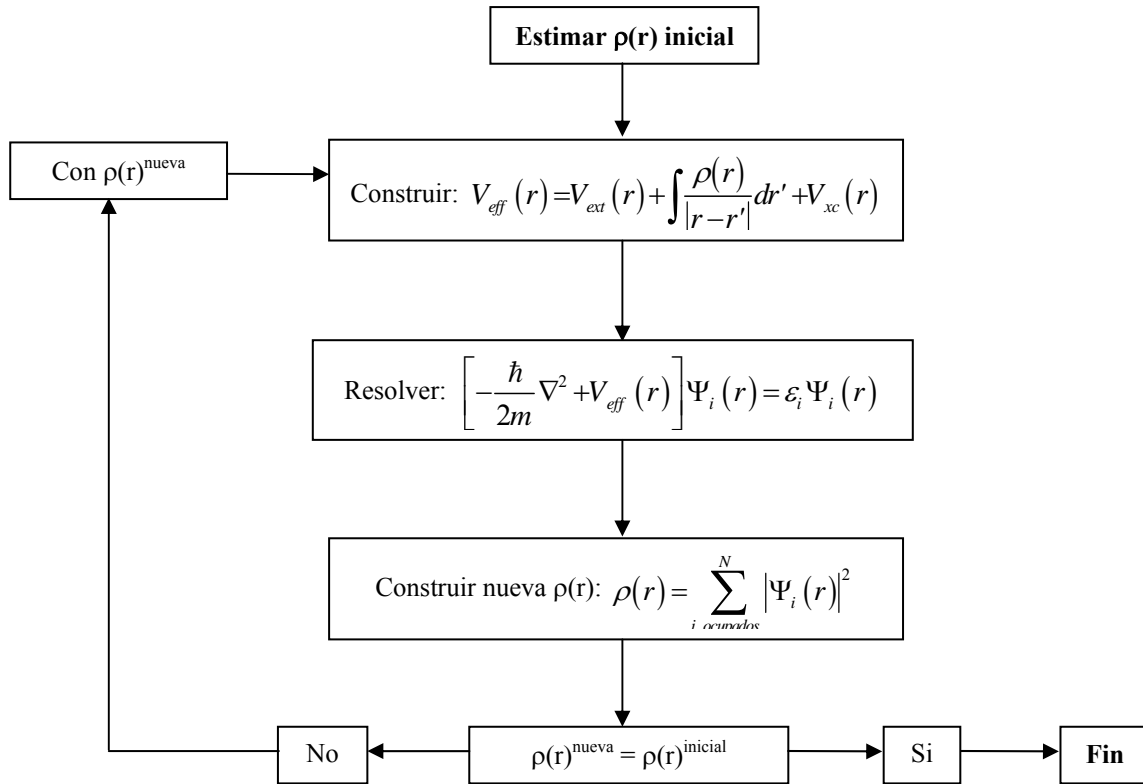


Figura A.2. Solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn–Sham.

A.3.3 Aproximación Local de la Densidad (LDA)

En la aproximación local de la densidad (LDA) [39,127–129,140], se asume que la densidad puede ser tratada localmente como la densidad de un gas uniforme de electrones (gas homogéneo), lo que quiere decir que la densidad es una función que varía muy lentamente con la posición. De ésta forma se traslada el problema de tener que aproximar la funcional de la energía total, $E[\rho(r)]$, a sólo tener que aproximar la energía de intercambio y correlación, $E_{xc}[\rho(r)]$. La energía de intercambio y correlación está dada en LDA, por la fórmula (35):

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (35)$$

donde $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ es la energía de intercambio y correlación por partícula de un gas homogéneo de electrones con densidad $\rho(r)$. Se acostumbra separar E_{xc} en una parte de intercambio E_x y una de

correlación E_c , aunque no es claro que esta suposición sea válida. Estas energías se pueden escribir en términos de las energías por partícula, ε_x y ε_c :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] = \int \varepsilon_x[\rho(r)]\rho(r)dr + \int \varepsilon_c[\rho(r)]\rho(r)dr \quad (36)$$

La energía de intercambio puede interpretarse como una reducción en la energía de repulsión coulombica clásica del sistema provocada por la separación espacial entre electrones con el mismo espín; dicha separación es ocasionada por la antisimetría espacial de la función de onda, la cual a su vez se origina por el hecho de que los electrones obedecen el *principio de exclusión* [127,133].

Dicha energía de intercambio está dada por la suma de las contribuciones de las densidades de electrones con espín α (*spin-up*), $\rho_\alpha(r)$, y espín β (*spin-down*), $\rho_\beta(r)$, ya que la interacción de intercambio involucra sólo a electrones del mismo espín.

$$E_x[\rho(r)] = E_x^\alpha[\rho_\alpha(r)] + E_x^\beta[\rho_\beta(r)] \quad (37)$$

Por otro lado, la energía de correlación es principalmente originada por las repulsiones instantáneas que se dan entre los electrones, las cuales no son contempladas en el potencial de repulsión electrostático clásico (proporcional a $1/r_{12}$), a este tipo de correlación se le conoce como correlación dinámica. Otra contribución importante a la energía de correlación, llamada correlación estática o no-dinámica, se da cuando hay varios estados del sistema con energía cercana a la del estado base [39].

Para calcular la energía de correlación se deben tomar en cuenta las interacciones entre electrones tanto con espines paralelos como con espines opuestos, ya que este tipo de interacción se debe a la carga y no al espín electrónico.

$$E_c[\rho(r)] = E_c^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha(r)] + E_c^{\beta\beta}[\rho_\beta(r)] + E_c^{\alpha\beta}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] \quad (38)$$

En LDA, la energía de intercambio (E_x) usualmente se calcula con base en el modelo del gas uniforme de electrones, y está dada por la fórmula de Dirac:

$$E_x^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \int \rho(r) \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] d^3r = -C_x \int \rho^{4/3}(r) dr \quad (39)$$

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] = -C_x \rho^{1/3}, \quad C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

Aunque en un caso más general se deben considerar también sistemas de capa abierta (sistemas con electrones desapareados, es decir, con orbitales moleculares ocupados por un solo electrón —orbitales moleculares semi-llenos o semi-ocupados—), donde las densidades $\rho_\alpha(r)$ y $\rho_\beta(r)$ son distintas. En estos sistemas, al igual que en los de capa cerrada, la densidad electrónica total ($\rho(r)$) se calcula sumando las densidades $\rho_\alpha(r)$ y $\rho_\beta(r)$, pero además aquí es posible calcular otra cantidad importante conocida como la densidad de espín ($Q(r)$) la cual se obtiene restando las densidades $\rho_\alpha(r)$ y $\rho_\beta(r)$ [140]:

$$\rho(r) = \rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r); \quad Q(r) = \rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r) \quad (40)$$

En los sistemas de capa abierta se utiliza la Aproximación Local de la Densidad de Espín (LSDA: *Local Spin Density Approximation*):

$$E_x^{LSDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_x^{LSDA}[\rho(r)] d^3r = -2^{1/3} C_x \int [\rho_\alpha^{4/3}(r) + \rho_\beta^{4/3}(r)] dr \quad (41)$$

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(r)] = -2^{1/3} C_x [\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}]$$

Ya que en los sistemas de capa cerrada $\rho_\alpha(r)$ es igual a $\rho_\beta(r)$, las ecuaciones de LSDA se reducen simplemente a las de LDA, por lo que LSDA es una aproximación más general que LDA. La aproximación LSDA también puede escribirse en términos de la densidad total $\rho(r)$ y de la polarización del espín (ζ):

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(r)] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{1/3} [(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3}] \quad (42)$$

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta}, \quad \rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$$

La energía de correlación de un gas uniforme de electrones fue determinada por David M. Ceperley y Berni J. Alder usando el método *Monte Carlo cuántico* para un gran número de distintas densidades electrónicas [147]. Para usar los resultados de Ceperley y Alder en cálculos de DFT, lo más deseable sería tener una fórmula de interpolación analítica. Una fórmula como ésta, fue construida por Seymour H. Vosko, L. Wilk y M. Nusair (VWN) [148] y es, en general, considerada como una aproximación razonable, debido a los buenos resultados obtenidos en diversos trabajos. Dicha fórmula interpola entre límites de espín no polarizado ($\zeta=0$, $\rho_\alpha=\rho_\beta$) y espín polarizado ($\zeta=1$, $\rho_\beta=0$ y $\rho_\alpha=\rho$) mediante la funcional:

$$\varepsilon_c^{VWN}(r_s, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + \varepsilon_a(r_s) \left[\frac{f(\zeta)}{f''(0)} \right] [1 - \zeta]^4 + [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\zeta) \zeta^4 \quad (43)$$

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}$$

donde r_s es el radio del volumen efectivo que contiene a un electrón. Las funcionales $\varepsilon_c(r_s, \zeta)$ y $\varepsilon_a(r_s, \zeta)$ son parametrizadas en la ecuación:

$$\varepsilon_{c/a}(x) = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right] \right\} \quad (44)$$

$$x = \sqrt{r_s} \quad , \quad X(x) = x^2 + bx + c \quad , \quad Q = \sqrt{4c - b^2}$$

A, x_0 , b , y c son constantes. A pesar de la simplicidad de las suposiciones fundamentales, los métodos basados en LDA presentan buenos resultados.

En cálculos de estructura electrónica de sólidos la aproximación LDA se ha vuelto muy exitosa, sin embargo, para moléculas hay algunos casos en los que lleva a notables desviaciones e incluso a fallas [39,127,141]. Debido a esto, se ha buscado hacer mejoras a LDA. Una de estas mejoras, como veremos en el apéndice A.3.5, consiste en tomar en cuenta los gradientes de la densidad electrónica en la energía de intercambio y correlación.

A.3.4 Aproximación de Harris

La aproximación de Harris es un método no-autoconsistente de la DFT que determina la energía del sistema vía la *funcional de Harris*, que fue desarrollada por John Harris en 1985 [149]. Dicha funcional es una linealización de las ecuaciones de Kohn–Sham, la cual asume que los átomos del sistema se comportan como fragmentos poco interactuantes y que la densidad electrónica total del sistema es igual a la suma de las densidades individuales de los fragmentos, figura A.3. La funcional de Harris posee la forma:

$$E_H[\rho(r)] = \sum_n a_n \varepsilon_n - \int \rho(r) \left[\frac{1}{2} \Phi(r) - \varepsilon_{xc}^H(\rho(r)) - \mu_{xc}^H(\rho(r)) \right] dr \quad (45)$$

$$\Phi(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr', \quad \mu_{xc}^H(\rho(r)) = \frac{d}{d\rho} [\rho(r) \varepsilon_{xc}^H(\rho(r))]$$

donde ε_n son los eigenvalores de la ecuación monoeléctronica de Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{eff}(r) - \varepsilon_n \right\} \Psi_n(r) = 0 \quad (46)$$

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \Phi(\rho(r)) + \mu_{xc}(\rho(r))$$

La funcional de Harris es muy útil para calcular computacionalmente la energía y las fuerzas interatómicas por las siguientes razones [129]:

- A diferencia de la funcional de Kohn–Sham ($E_{KS}[\rho(r)]$), la de Harris ($E_H[\rho(r)]$) está definida en términos de funciones atómicas (una combinación lineal de éstas) y puede evaluarse con cualquier densidad de referencia, la cual no necesariamente es obtenida de la ecuación de Schrödinger monoeléctronica, es decir, la densidad $\rho(r)$ dentro de la aproximación de Harris no es generada por el potencial externo y por lo tanto, no es un método autoconsistente. Además, la densidad puede tener una forma tal que permita evaluar rápidamente todas las cantidades en cuestión.

- La curvatura de $E_H[\rho(r)]$ alrededor de un punto estacionario es más pequeña que la de $E_{KS}[\rho(r)]$, figura A.4. Esto significa que, en la práctica, evaluar $E_H[\rho(r)]$ con una representación burda de la densidad inicial (densidad de prueba), da suficiente exactitud en el cálculo de la energía y densidad electrónica del estado base del sistema.
- $E_H[\rho(r)]$ es igual a $E_{KS}[\rho(r)]$ para la densidad del estado base del sistema, figura A.4.
- E_H produce un valor máximo en alguna propiedad del sistema para variaciones razonables de la densidad. Este máximo permite usar un procedimiento simple para optimizar una densidad dada.

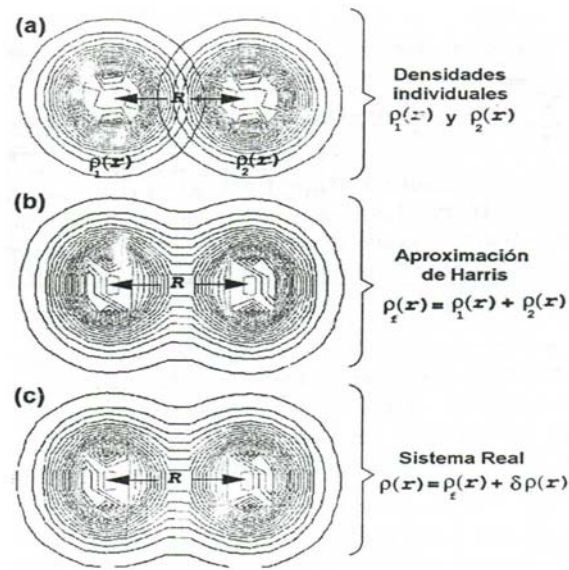


Figura A.3. Representación esquemática de la aproximación de Harris. (a) Densidades individuales de los fragmentos (átomos). (b) Aproximación de Harris. (c) Densidad del sistema real para $\delta\rho(r)$ pequeños [150].

La funcional de Harris puede ser utilizada junto con una densidad de prueba de la forma:

$$\rho(r) = \sum_i \sum_v Z_i^v \rho_i^v(|r - r_i|) \quad (47)$$

donde $\rho_i^v(|r - r_i|)$ es una densidad electrónica esféricamente simétrica centrada en el átomo (densidad atómica) y Z_i^v es un parámetro de carga que puede estar fijo o puede variar. La suma sobre las i 's se refiere a la suma sobre las densidades atómicas y la suma sobre las v 's permite dos o más funciones base de densidad por cada átomo. Si los valores de Z_i^v están fijos, la energía

y las fuerzas se determinan por una sola evaluación de la ecuación (248) y sus derivadas con respecto a las posiciones nucleares:

$$\mu_{xc}^H(\rho) \equiv \frac{d}{d\rho} [\rho \varepsilon_{xc}^H(\rho)] \quad (48)$$

Así, el paso limitante en tiempo es entonces la solución de la ecuación monoeléctronica de Schödinger (46), pero sólo una solución es necesaria para un conjunto dado de posiciones nucleares, es decir, no es autoconsistente, figura A.5, y por lo tanto no consume excesivos recursos computacionales.

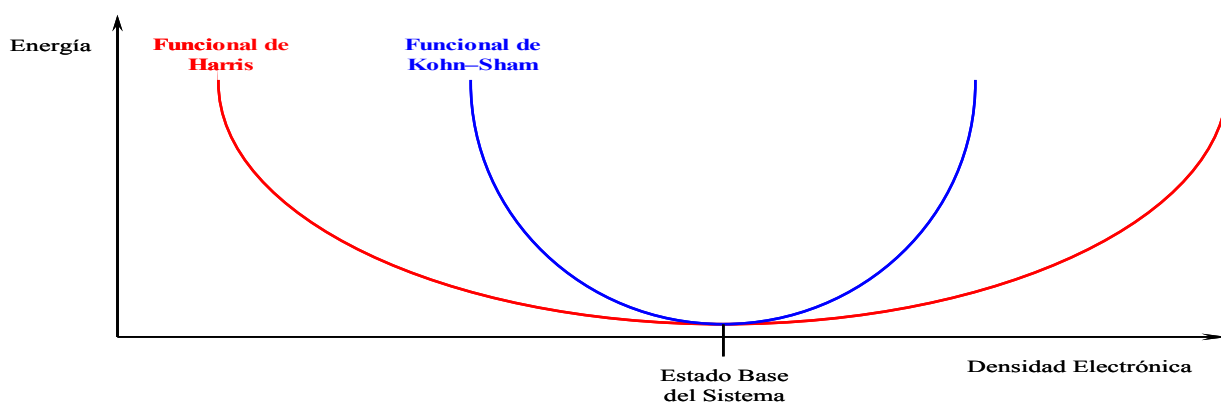


Figura A.4. Comparación entre la curvatura de la funcional de Harris (en rojo) y la de la funcional de Kohn-Sham (en azul). Se observa que ambas funcionales generan el mismo valor para la energía mínima del sistema al ser evaluadas en la densidad electrónica del estado base.

La aproximación de Harris es una forma muy útil de calcular *rápidamente* la energía y las fuerzas actuantes en un sistema poliatómico, en especial cuando se utiliza junto con LDA. Dicha aproximación es especialmente atractiva cuando se desean realizar cálculos de optimización de la geometría molecular y/o simulaciones de dinámica molecular *ab initio* [151], ya que ahorra tiempo de cómputo al no tener que realizar ciclos de autoconsistencia (ciclos iterativos) en cada paso de la optimización o de la dinámica molecular, además de que los resultados que genera para los parámetros estructurales del sistema (ej. distancias y ángulos de enlace) se comparan bastante bien con los datos experimentales [129].

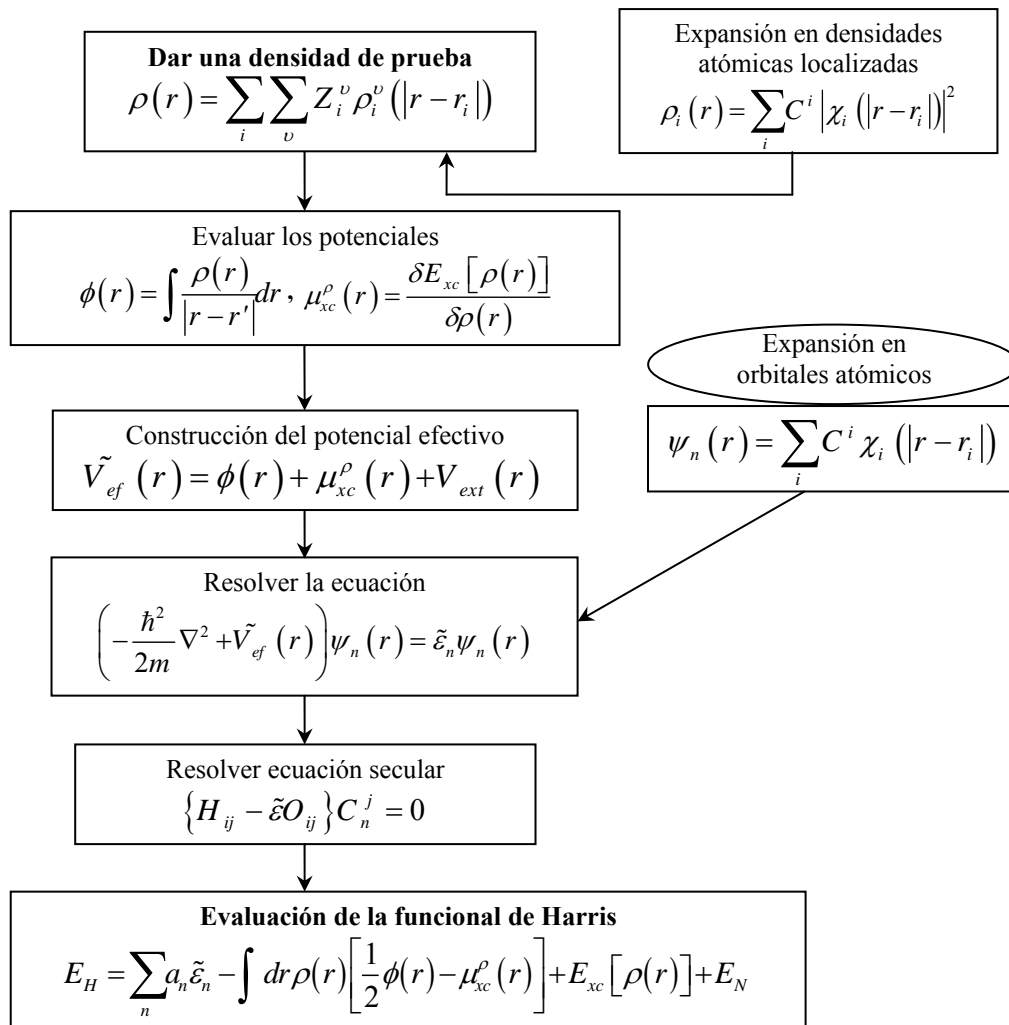


Figura A.5. Solución no-autoconsistente en la Aproximación de Harris [150].

A.3.5 Aproximación Corregida por Gradientes (GGA)

La moderada exactitud que produce LDA (o LSDA) es insuficiente para la mayoría de las aplicaciones en química, sin embargo, ésta se ve mejorada cuando se considera un gas no uniforme de electrones (gas no homogéneo), tal y como es físicamente en realidad. Esto ocasiona que las energías de intercambio y correlación dependan no sólo de la densidad electrónica, sino que también de las derivadas de la densidad electrónica, de esta forma podemos interpretar a la aproximación de densidad local como el primer término de una expansión en serie de Taylor de la densidad uniforme y esperar obtener mejores aproximaciones del funcional de intercambio y correlación al considerar más términos de la expansión [39].

No resulta extraña la dependencia de la densidad de energía cinética (ya que el término de intercambio y correlación contiene en realidad un componente de la energía cinética) respecto al gradiente de la densidad electrónica, si se toman en cuenta la interpretación que da la mecánica cuántica al momento como un gradiente con respecto a las coordenadas espaciales ($p = i\hbar\nabla = i\hbar(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$) y las expresiones con gradientes (debidos al momento) para la energía cinética en modelos ordinarios de orbitales ($T = p^2/2m = -\hbar^2\nabla^2/2m$). La energía de intercambio y correlación se expresaría entonces con la siguiente ecuación:

$$E_{xc}^{GEA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr + \int C_{xc}[\rho(r)] \frac{\nabla\rho}{\rho^{2/3}} dr + \dots \quad (49)$$

Y tomando en cuenta sistemas de capa abierta para generalizar esta ecuación llegamos a lo siguiente:

$$E_{xc}^{GEA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] dr + \sum_{\alpha, \beta} \int C_{xc}^{\alpha, \beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \frac{\nabla\rho_\alpha}{\rho_\alpha^{2/3}} \frac{\nabla\rho_\beta}{\rho_\beta^{2/3}} dr + \dots \quad (50)$$

A esta forma del funcional de la energía de intercambio y correlación se le conoce como Aproximación por Expansión en Gradientes (GEA: *Gradient Expansion Approximation*) y puede demostrarse que funciona para sistemas donde la densidad no es uniforme pero varía muy lentamente. Desafortunadamente, a primera vista la GEA no produce la mejora deseada en la exactitud si es utilizada para resolver problemas moleculares reales y frecuentemente funciona peor que la simple aproximación de densidad local. La razón de esta falla es debida a que el hueco de intercambio y correlación asociado a una funcional como la de la ecuación (50) ha perdido muchas de las propiedades que le daban al hueco de LDA un significado físico, por ejemplo, el hueco de intercambio no está restringido a ser negativo para cualquier par ($r_1; r_2$) y por lo tanto la correspondiente energía de intercambio y correlación para tal hueco será errónea.

Una forma de solucionar este problema es forzar las restricciones válidas haciendo cero los huecos de intercambio de GEA que violen el requerimiento de que deben de ser negativos en cualquier punto del espacio. Para tener el comportamiento correcto hay que truncar a los huecos de intercambio y correlación de tal forma que $h_x(r_1; r_2)$ y $h_c(r_1; r_2)$ contengan una y cero cargas electrónicas respectivamente [39].

A los métodos que contienen funcionales que incluyen gradientes de la densidad electrónica y en donde las restricciones para los huecos han sido restauradas de la forma ya mencionada, se les conoce como métodos de Aproximación Generalizada por Gradientes (GGA: *Generalized Gradient Approximation*) o métodos de Aproximación Corregida por Gradientes. Estos métodos de GGA son también llamados métodos de Aproximación No-Local de la Densidad (NLDA: *Non-Local Density Approximation*), aunque este último término se utiliza para diferenciar la aproximación local de la corregida por gradientes es, en un sentido estricto, incorrecto ya que las funcionales utilizadas en GGA sólo dependen de la densidad y de sus derivadas evaluadas en un punto dado y no sobre todo el espacio que ocupa el sistema, como lo hacen los operadores verdaderamente no-locales, por ejemplo: el operador de la energía de intercambio en el método de Hartree-Fock [39,140].

Para un sistema electrónico no homogéneo, el valor de la energía de intercambio y correlación es aproximado suponiendo una expansión que incluye a la densidad electrónica y sus derivadas (gradientes, hablando en tres dimensiones):

$$E_{xc}^{GGA} [\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} [\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla^2\rho(r), \dots] dr \quad (51)$$

Y tomando en cuenta sistemas de capa abierta:

$$E_{xc}^{GGA} [\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} [\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r), \nabla_\alpha^2\rho(r), \nabla_\beta^2\rho(r), \dots] dr \quad (52)$$

El potencial de intercambio y correlación en un punto r depende no sólo del valor de la densidad en dicho punto, sino que también de su variación cercana a r , y puede escribirse como una expansión en gradientes de orden arbitrario de la densidad electrónica:

$$V_{xc}^{GGA} [\rho(r)] = V_{xc} [\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla(\nabla\rho(r)), \dots] \quad (53)$$

Además de que no se conoce la forma exacta del funcional de intercambio y correlación, la inclusión de los gradientes de la densidad hace que la solución de las ecuaciones de la DFT sea más difícil. Al igual que en LDA, en GGA también se separa E_{xc} en E_x y E_c :

$$\begin{aligned}
 E_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla^2\rho(r), \dots] &= E_x[\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla^2\rho(r), \dots] + E_c[\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla^2\rho(r), \dots] \\
 &= \int \varepsilon_x[\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla^2\rho(r), \dots] \rho(r) dr + \int \varepsilon_c[\rho(r), \nabla\rho(r), \nabla^2\rho(r), \dots] \rho(r) dr
 \end{aligned}
 \tag{54}$$

Diversos autores han propuesto distintas aproximaciones para las funcionales de intercambio y correlación que dependen tanto de la densidad electrónica como de sus gradientes, algunas de estas aproximaciones son semiempíricas ya que contienen parámetros que son calibrados contra valores de referencia obtenidos ya sea experimentalmente o con cálculos numéricos en vez de ser derivados desde *primeros principios* (*ab initio*).

Axel D. Becke en 1988 [40] propuso una corrección a la energía de intercambio de LDA, llamada B88, B_x88, Becke88, o simplemente B; la cual es muy utilizada:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_x^{B88} &= \varepsilon_x^{LDA} + \Delta\varepsilon_x^{B88} \\
 \Delta\varepsilon_x^{B88} &= -\beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1+6\beta x(\sinh^{-1}x)} \quad ; \quad x = \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}
 \end{aligned}
 \tag{55}$$

El parámetro empírico β se determina ajustando las energías de intercambio de Hartree–Fock (que son muy próximas a las de Kohn–Sham) de varios átomos [127]. *La funcional de intercambio B88 reduce el error en la energía de intercambio por casi dos órdenes de magnitud relativo a los resultados de LSDA, por lo que representa una mejora substancial considerando que es una funcional de forma simple que contiene sólo un parámetro ajustable* [141]. John P. Perdew y Yue Wang propusieron en 1991 [41], otra funcional de intercambio (PW_x91) la cual es similar a B88:

$$\varepsilon_x^{PW91} = \varepsilon_x^{LDA} \left(\frac{1 + xa_1 \sinh^{-1}(xa_2) + (a_3 + a_4 e^{-bx^2})x^2}{1 + xa_1 \sinh^{-1}(xa_2) + a_5 x^2} \right)
 \tag{56}$$

donde a_{1-5} y b son constantes para esta funcional de intercambio, la cual es usada en conexión con la funcional PW_c91 para la energía de correlación electrónica, ver ecuación (59). Para la energía de correlación se han propuesto también muchas funcionales corregidas por gradientes,

una de las más populares fue creada por Chengteh Lee, Weitao Yang y Robert G. Parr en 1988 y es conocida como la funcional LYP [137]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{LYP} &= -a \frac{\gamma}{(1+d\rho^{-1/3})} \\ &- ab \frac{\gamma e^{-c\rho^{-1/3}}}{9(1+d\rho^{-1/3})\rho^{8/3}} \left[18(2^{2/3})C_F(\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3}) - 18\rho t_w + \rho_\alpha(2t_w^\alpha + \nabla^2\rho_\alpha) + \rho_\beta(2t_w^\beta + \nabla^2\rho_\beta) \right] \quad (57) \\ \gamma &= 2 \left[1 - \frac{\rho_\alpha^2 + \rho_\beta^2}{\rho^2} \right] \quad , \quad t_w^\sigma = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla\rho_\sigma|^2}{\rho_\sigma} - \nabla^2\rho_\sigma \right) \end{aligned}$$

donde los parámetros a , b , c , d se determinan con datos para el átomo de helio. Aunque no es muy obvio de la forma de la ecuación (57), la funcional LYP presenta problemas para predecir correlación entre electrones con espines paralelos (alineados), por ejemplo, predice una energía de correlación igual a cero para el estado triplete del He [141].

Perdew propuso en 1986 [152] una corrección a la energía de correlación de LDA conocida como P86 o P_c86:

$$\varepsilon_c^{P86} = \varepsilon_c^{LDA} + \Delta\varepsilon_c^{P86} \quad ; \quad \Delta\varepsilon_c^{P86} = \frac{e^\Phi C(\rho) |\nabla\rho|^2}{f(\zeta)\rho^{7/3}} \quad (58)$$

$$f(\zeta) = 2^{1/3} \sqrt{\left(\frac{1+\zeta}{2}\right)^{5/3} + \left(\frac{1-\zeta}{2}\right)^{5/3}} \quad , \quad \Phi = a \frac{C(\infty) |\nabla\rho|}{C(\rho)\rho^{7/6}} \quad , \quad C(\rho) = b_1 + \frac{b_2 + b_3 r_s + b_4 r_s^2}{1 + b_5 r_s + b_6 r_s^2 + b_7 r_s^3}$$

donde a y b_{1-7} son constantes numéricas. Esta funcional fue modificada en 1991 por Perdew y Wang [41] como una corrección a la energía de LSDA, y es conocida como PW_c91:

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon_c^{PW91}[\rho] &= \rho(H_0(t, r_s, \zeta) + H_1(t, r_s, \zeta)) \\ H_0(t, r_s, \zeta) &= b^{-1} f(\zeta)^3 \ln \left[1 + a \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \quad , \quad H_1(t, r_s, \zeta) = \left(\frac{16}{\pi}\right) (3\pi^2)^{1/3} [C(\rho) - c] f(\zeta)^3 t^2 e^{-dx^2/f(\zeta)^2} \\ f(\zeta) &= \frac{1}{2} \left((1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3} \right) \quad , \quad t = \left(\frac{192}{\pi^2}\right)^{1/6} \frac{|\nabla\rho|}{2f(\zeta)\rho^{7/6}} \quad , \quad A = a \left[e^{-b\varepsilon_c(r_s, \zeta)/f(\zeta)^3} - 1 \right]^{-1} \end{aligned} \quad (59)$$

donde a , b , c , d son constantes, x fue definida en la ecuación (55), $C(\rho)$ fue definida en la ecuación (58) y ζ se definió en la ecuación (42). A diferencia de la funcional LYP, *la funcional PW_c91 no presenta problemas para calcular la energía de correlación de sistemas con espines paralelos* [45,141], por lo que esta última funcional será útil en el presente trabajo ya que se espera que algunos de los átomos endoedrales, por ser metales de transición con la capa 3d semi-llena, presenten espines desapareados aun estado dentro del C₆₀.[‡]

En principio, cualquier funcional de intercambio (E_x) se puede combinar con cualquier funcional de correlación (E_c) para calcular la energía de intercambio y correlación total del sistema ($E_{xc} = E_x + E_c$) [127], aunque existen algunas combinaciones que han probado dar buenos resultados comparados con el experimento y por ello son ampliamente usadas [39]. Dos de estas combinaciones son la funcional BLYP ($B_x88 + LYP$) y la funcional BPW91 ($B_x88 + PW_c91$).

Se ha encontrado que BPW91 ($B_x88 + PW_c91$) da mejores resultados (comparados con datos experimentales) que PW91 ($PW_x91 + PW_c91$) y BLYP ($B_x88 + LYP$), para el cálculo de una variedad de propiedades moleculares [39,44,127]. Además, como mencionamos anteriormente, en el presente estudio se eligió a la funcional BPW91 no sólo por su buen desempeño [39,43–45], sino también porque el tamaño de los sistemas estudiados ($M@C_{60}$) hace imposible usar aproximaciones de más alto nivel, como el método de perturbaciones de segundo orden de Møller–Plesset (MP2) o el método de interacción de configuraciones (CI) [46]. Sin embargo, como veremos en el análisis de resultados, el nivel de teoría usado: BPW91/DNP, dio buenos resultados en comparación con los pocos datos experimentales encontrados.

[‡] Sin embargo, se debe hacer notar que, debido a la naturaleza misma de la DFT, la densidad electrónica total del estado base del sistema ($\rho_0(r)$) no depende del estado de espín total del sistema (S) —debido a que dicha densidad electrónica proviene de una función de onda total representada con un solo determinante de Slater— y por lo tanto, las ecuaciones convencionales de Kohn–Sham no pueden distinguir entre estados con diferentes valores de espín total [153], lo que podría causar problemas al determinar el estado de espín total de los endofulerenos estudiados.

Apéndice B

Funciones Base Atómicas

En la mayor parte de los métodos cuánticos de cálculo, incluida la DFT, los orbitales moleculares (ϕ_i) se expresan como una combinación lineal de orbitales atómicos (χ_j), ecuación (60). A este conjunto de orbitales atómicos se les conoce como funciones base [39,127–129,130,133,141].

$$\phi_i = \sum_j^N C_{ij} \chi_j \quad (60)$$

A su vez, cada orbital atómico (χ_j) puede expresarse como el producto de una función radial, $R_{nl}(\mathbf{r})$, por otra angular, $Y_{lm}(\theta, \phi)$, en analogía con los orbitales de los átomos hidrogenoides, ecuación (61).

$$\chi_j = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (61)$$

La parte angular, $Y_{lm}(\theta, \phi)$, por lo general es representada por un armónico esférico, mientras que para la parte radial, $R_{nl}(\mathbf{r})$, hay una mayor variedad de funciones con las que puede representarse, por ejemplo [39,127]:

- a) Funciones gaussianas (GTO: *Gaussian Type Orbitals*): $R_{nl}(r) = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2}$, donde N es el factor de normalización; α es el exponente orbital, el cual determina que tan compacta (α grande) o difusa (α pequeña) es la función; y $L=l+m+n$ se usa para clasificar a la gaussiana como función s ($L=0$), función p ($L=1$), función d ($L=2$), etc.
- b) Funciones tipo Slater (STO: *Slater Type Orbitals*): $R_{nl}(r) = N r^{n-1} e^{-\zeta r}$, donde N es el factor de normalización, n es el número cuántico principal, y ζ es el exponente orbital.
- c) Ondas planas (PW: *Plane Waves*): $R_{nl}(r) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, donde el vector \vec{k} está relacionado con el momento de la onda: $\vec{p} = \hbar \vec{k}$.
- d) Funciones base numéricas: las cuales no tienen una forma analítica sino que se evalúan resolviendo numéricamente las ecuaciones monoelectrónicas de Kohn–Sham para cada átomo del sistema, como se verá a continuación [42,128].

B.1 Funciones Base Numéricas

Este tipo de funciones base [42] son dadas como valores numéricos sobre una malla polar-esférica centrada en el átomo (*atomic-centered spherical-polar mesh*), en vez de expresarse como funciones analíticas (ejemplo: orbitales gaussianos o tipo Slater). Sin embargo, este tipo de funciones base no son del todo numéricas, ya que la porción angular de cada función esta representada por el armónico esférico, $Y_{lm}(\theta, \phi)$, apropiado para cada orbital, lo que las hace funciones semi-analíticas. Sólo la parte radial $R_{nl}(\mathbf{r})$ se obtiene integrando numéricamente las ecuaciones monoelectrónicas de Kohn–Sham para cada átomo del sistema. Los dos programas utilizados para realizar los cálculos del presente trabajo de tesis, *DMol³* y *FastStructure*, utilizan funciones base numéricas y cuentan con las siguientes opciones [128,129]:

Conjunto Base Numérico disponible en <i>DMol³</i> y <i>FastStructure</i>	Conjunto Base Gaussiano comparable en tamaño
Minimal	STO–3G
DN (<i>Double–Numeric quality basis set</i>)	6–31G
DNP (<i>Double–Numeric quality basis set plus Polarization functions</i>)	6–31G**
DND (<i>Double–Numeric quality basis set plus Polarization functions except for Hidrogen</i>)	6–31G*

Tabla B.1. Conjuntos base disponibles en el programa *DMol³* y su equivalencia con bases gaussianas [128,129].

El conjunto base Minimal utiliza una función numérica por cada orbital ocupado en el átomo libre (neutro). El conjunto base DN utiliza dos funciones numéricas por cada orbital ocupado en el átomo libre: una proveniente del átomo neutro y la otra del catión. El uso de las funciones de los orbitales ocupados del catión ayuda a describir mejor las contracciones y expansiones radiales de los enlaces [154].

DNP es un conjunto base DN con *funciones de polarización*, las cuales son funciones de orbitales con momento angular mayor que el del orbital ocupado más alto en el átomo libre, por ejemplo: para el hidrógeno, cuyo orbital más alto ocupado es un orbital tipo s , las funciones de polarización son tipo p ; mientras que para elementos como carbono, nitrógeno, oxígeno y halógenos, cuyo orbital más alto ocupado es un orbital tipo p , las funciones de polarización son tipo d . Las funciones de polarización permiten la distorsión de los orbitales atómicos por el desplazamiento de sus centros de carga (polarización del orbital), lo cual es una consecuencia de

la formación de la molécula [127]. DND es equivalente al conjunto base DNP excepto que no usa funciones de polarización p sobre los átomos de hidrógeno.

En nuestros cálculos utilizamos funciones base DNP para tener mayor exactitud, aunque hubiera sido equivalente utilizar funciones base DND ya que los sistemas que estudiamos ($M@C_{60}$) no contienen átomos de hidrógeno.

Es común separar a los electrones de cada átomo en dos grupos: los electrones de valencia, que son los que se encuentran en las capas (orbitales) más externas y se encargan de formar los enlaces con otros átomos; y los electrones de “coraza” (core) que son los que se encuentran en las más internas del átomo y no son compartidos con otros átomos para formar enlaces. En muchas ocasiones, con el propósito de reducir el tiempo de cómputo, en vez de incluir a los electrones de coraza en el cálculo de las ecuaciones monoelectrónicas de Kohn–Sham, se utilizan los llamados pseudopotenciales, los cuales remplazan las funciones base de los electrones de coraza por un potencial efectivo que modela las interacciones de estos electrones con los de valencia [127,141].

$DMol^3$ sólo cuenta con pseudopotenciales para elementos del Escandio (Sc) en adelante, sin embargo, en las moléculas estudiadas ($M@C_{60}$) la mayor parte de los átomos son de carbono, por lo que el uso de pseudopotenciales se limitaría a solamente a los endoátomos metálicos y no habría una disminución notable en el tiempo de cómputo, razón por la cual no usamos pseudopotenciales en el presente trabajo de tesis.

B.2 Radio de Corte y Malla de Integración

Dos parámetros importantes para resolver numéricamente las ecuaciones monoelectrónicas de Kohn–Sham para cada átomo del sistema, con el fin de obtener la parte radial de las funciones base atómicas, son el “radio de corte” (*radial cutoff or orbital cutoff*) y la “malla de integración” (*integration mesh or integration grid*) [128,129].

Aunque en principio, las ecuaciones de DFT (Kohn–Sham) deben de integrarse sobre todo el espacio, la densidad electrónica tiende rápidamente a cero conforme nos alejamos del núcleo atómico, por lo que en la práctica es posible limitar el rango de las integraciones con el fin de reducir el tiempo de cómputo sin impactar demasiado la exactitud de los cálculos. El *radio de corte* es precisamente este límite espacial alrededor del átomo dentro de cual las funciones de los

orbitales se hacen tender a cero, para así poder limitar el rango de las integraciones. Dicho radio de corte también es usado para restringir la interacción de cada átomo con únicamente sus vecinos más cercanos.

En principio es posible asignar una radio de corte global, el cual será usado para todos los átomos presentes en el sistema, o asignar un radio de corte específico para cada tipo de elemento presente en el sistema. Por ‘*default*’, cuando se asigna un radio de corte global, *DMol³* elige el radio de corte para el elemento más pesado presente en el sistema, sin embargo, el hecho de usar un radio de corte demasiado grande puede incrementar considerablemente el tiempo de cómputo, por lo que es conveniente asignar un radio de corte específico para cada elemento del sistema, sobre todo cuando en el sistema hay presentes muchos átomos de elementos ligeros, como el hidrógeno, los cuales no requieren de radios de corte muy extensos para obtener buenos resultados. En la figura B.1 se presentan los valores recomendados de radio de corte para cada elemento de acuerdo al nivel de exactitud que se desea alcanzar con el cálculo: burdo (*coarse*), medio (*medium*) o fino (*fine*). Generalmente, el uso de radios de corte mayores que los de calidad “fina” no produce mejoras considerables a la exactitud de los resultados obtenidos y en cambio, aumenta considerablemente el tiempo de cómputo [128].

Default Cutoff Element values (Å) for Coarse quality calculations in DMol ³																		
H (3.0)																		He (3.0)
Li (3.6)	Be (3.3)																	Ne (3.0)
Na (3.8)	Mg (3.7)																	Ar (3.2)
K (4.2)	Ca (4.2)	Sc (4.0)	Ti (3.9)	V (3.7)	Cr (3.6)	Mn (3.5)	Fe (3.5)	Co (3.4)	Ni (3.4)	Cu (3.4)	Zn (3.4)	Ga (3.5)	Ge (3.5)	As (3.4)	Se (3.3)	Br (3.3)	Kr (3.3)	
Rb (4.3)	Sr (4.4)	Y (4.2)	Zr (4.0)	Nb (3.8)	Mo (3.7)	Tc (3.6)	Ru (3.6)	Rh (3.4)	Pd (3.4)	Ag (3.4)	Cd (3.5)	In (3.6)	Sn (3.6)	Sb (3.6)	Te (3.6)	I (3.5)	Xe (3.4)	
Cs (4.5)	Ba (4.6)	La (4.3)	Hf (4.0)	Ta (3.8)	W (3.7)	Re (3.7)	Os (3.6)	Ir (3.4)	Pt (3.4)	Au (3.4)	Hg (3.5)	Tl (3.7)	Pb (3.7)	Bi (3.7)	Po (3.7)	At (3.6)	Rn (3.6)	
Fr (4.6)	Ra (4.7)	Ac (4.5)																
Default Cutoff Element values (Å) for Medium quality calculations in DMol ³																		
H (3.0)																		He (3.0)
Li (4.4)	Be (3.9)																	Ne (3.2)
Na (4.5)	Mg (4.3)																	Ar (3.3)
K (4.9)	Ca (4.8)	Sc (4.7)	Ti (4.5)	V (4.4)	Cr (4.4)	Mn (4.4)	Fe (4.3)	Co (4.1)	Ni (4.0)	Cu (4.0)	Zn (3.9)	Ga (4.2)	Ge (4.1)	As (3.9)	Se (3.8)	Br (3.7)	Kr (3.5)	
Rb (5.0)	Sr (5.0)	Y (4.8)	Zr (4.6)	Nb (4.5)	Mo (4.4)	Tc (4.4)	Ru (4.3)	Rh (4.2)	Pd (4.0)	Ag (4.0)	Cd (4.0)	In (4.4)	Sn (4.3)	Sb (4.2)	Te (4.1)	I (3.9)	Xe (3.8)	
Cs (5.1)	Ba (5.2)	La (5.0)	Hf (4.7)	Ta (4.6)	W (4.5)	Re (4.4)	Os (4.3)	Ir (4.2)	Pt (4.0)	Au (4.0)	Hg (4.1)	Tl (4.5)	Pb (4.4)	Bi (4.3)	Po (4.2)	At (4.1)	Rn (4.0)	
Fr (5.2)	Ra (5.3)	Ac (5.1)																
Default Cutoff Element values (Å) for Fine quality calculations in DMol ³																		
H (3.1)																		He (3.0)
Li (5.1)	Be (4.4)																	Ne (3.2)
Na (5.2)	Mg (4.9)																	Ar (3.5)
K (5.6)	Ca (5.5)	Sc (5.4)	Ti (5.2)	V (5.0)	Cr (4.8)	Mn (4.7)	Fe (4.6)	Co (4.5)	Ni (4.5)	Cu (4.4)	Zn (4.4)	Ga (4.8)	Ge (4.7)	As (4.4)	Se (4.2)	Br (4.0)	Kr (3.8)	
Rb (5.8)	Sr (5.8)	Y (5.6)	Zr (5.3)	Nb (5.0)	Mo (4.9)	Tc (4.8)	Ru (4.7)	Rh (4.6)	Pd (4.5)	Ag (4.5)	Cd (4.5)	In (5.0)	Sn (4.9)	Sb (4.7)	Te (4.6)	I (4.4)	Xe (4.2)	
Cs (6.1)	Ba (6.1)	La (5.8)	Hf (5.3)	Ta (5.1)	W (4.9)	Re (4.8)	Os (4.7)	Ir (4.6)	Pt (4.5)	Au (4.5)	Hg (4.6)	Tl (5.1)	Pb (5.0)	Bi (4.8)	Po (4.7)	At (4.6)	Rn (4.4)	
Fr (6.2)	Ra (6.2)	Ac (5.9)																

Figura B.1. Valores recomendados para los radios de corte (*cutoff*) de cada elemento de la tabla periódica de acuerdo a la exactitud de cálculo requerida en *DMol³* [128(b)].

La *malla de integración* [128,129] establece el número de particiones en que se dividirá espacialmente el sistema para calcular numéricamente los valores de las integrales de las

ecuaciones de DFT (Kohn–Sham). Para construir la malla de integración, primero se toma un conjunto de puntos radiales en capas concéntricas (debido a la simetría esférica del átomo) a partir del núcleo y hasta la distancia determinada por el radio de corte, figura B.2. El número de capas es una función de la carga nuclear, por lo que los elementos pesados tendrán un mayor número de puntos. En *DMol*³ el número de puntos se calcula como $14*(Z + 2)^{1/3}$, donde *Z* es el número atómico.

Un conjunto de puntos angulares es generado en cada capa (punto radial) usando la función de un armónico esférico. Este conjunto de puntos angulares también es conocido como “malla de integración angular”, mientras que al conjunto de puntos radiales se le conoce como “malla de integración radial”. El número de puntos angulares debe incrementarse a grandes radios con el fin de mantener la calidad de la integración numérica. La rapidez a la cual el número de puntos angulares se incrementa depende del elemento y del valor de la malla de integración radial.

En cuanto al radio de corte, decidimos utilizar los valores de calidad “fina” para cada átomo, es decir, de 3.7 Å para el carbono, de 4.7 Å para el manganeso, de 4.6 Å para el hierro, de 4.5 Å para el cobalto y el níquel, y de 4.4 Å para el cobre y el zinc (ver figura B.1). Para la malla de integración también usamos el valor de mayor precisión de los programas.

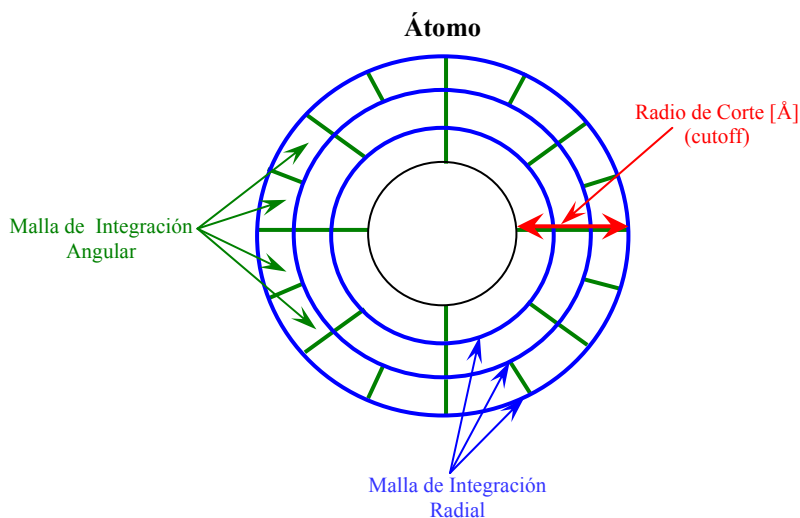


Figura B.2. Representación esquemática del radio de corte y la malla de integración usados en la integración numérica de las ecuaciones de DFT (Kohn–Sham) para obtener las funciones base atómicas.

Estructura Molecular de Mínima Energía

Es bien sabido que por naturaleza, las moléculas “prefieren” estar en su estado de mínima energía, dicha energía (molecular) es la suma de la energía electrónica más la repulsión internuclear. Para encontrar la energía mínima de una molécula hay tener en cuenta que debido a que los núcleos atómicos son mucho más masivos que los electrones, estos últimos se mueven más rápidamente que los primeros, lo que permite que los electrones se adapten casi inmediatamente a algún cambio en la posición de los núcleos (fundamento de la aproximación de Born–Oppenheimer [127,133,140,141]). Por esta razón se puede considerar a la energía molecular como una función de las posiciones (coordenadas) nucleares y, por lo tanto, para encontrar la energía mínima de la molécula tenemos que minimizar a la función que describe a dicha energía con respecto a las posiciones nucleares, es decir, tenemos que encontrar la estructura molecular para la cual la energía es mínima ya que (debido al mismo hecho de que los núcleos son más masivos que los electrones) las posiciones que ocupan los átomos dentro de la molécula, están principalmente determinadas por las coordenadas nucleares.

La energía molecular como función de las coordenadas nucleares da lo que se llama la *superficie de energía potencial* (PES: *Potential Energy Surface*) de la molécula y, dentro de la aproximación de Born–Oppenheimer, los núcleos se mueven sobre esta superficie obtenida de resolver el únicamente problema electrónico. Dicho problema electrónico se puede resolver gracias a que la misma aproximación de Born–Oppenheimer permite separar los movimientos electrónico y nuclear mientras trata a la repulsión internuclear como una constante que simplemente se adiciona a la energía obtenida de la ecuación electrónica de Schödinger para obtener la energía molecular total [127,133].

C.1 Optimización de la Geometría Molecular

Por las razones discutidas arriba, “optimizar la geometría molecular” es equivalente a “minimizar la energía molecular”, esta última es función de las coordenadas nucleares, es decir, depende de

$3N - 6$ variables, las cuales son las coordenadas espaciales (x,y,z) de los N átomos que forman la molécula menos 3 grados de libertad traslacionales y 3 rotacionales (que dejan a la energía molecular inalterada). Por lo tanto, tenemos que usar algún procedimiento (algoritmo) matemático que nos permita encontrar el mínimo de una función de varias variables [127].

A cada una de las diferentes geometrías que puede adoptar una molécula se le conoce como conformación. Debido a que los algoritmos matemáticos de búsqueda del mínimo de una función generalmente encuentran sólo un mínimo local, se debe repetir el procedimiento de búsqueda del mínimo local para cada una de las posibles conformaciones, de forma que se localice el mínimo global, figura C.1. Para moléculas grandes, puede haber demasiadas conformaciones como para que todas ellas sean examinadas en búsqueda de la conformación de mínima energía global; y es en estos casos en los que debemos usar la “intuición química” y los conocimientos previos (experimentales y teóricos) que se tengan sobre el sistema molecular estudiado, para elegir sólo aquellas conformaciones que nos serán útiles en la búsqueda de la estructura del mínimo global el cual, en principio, corresponderá con la estructura real de la molécula [127,130,141].

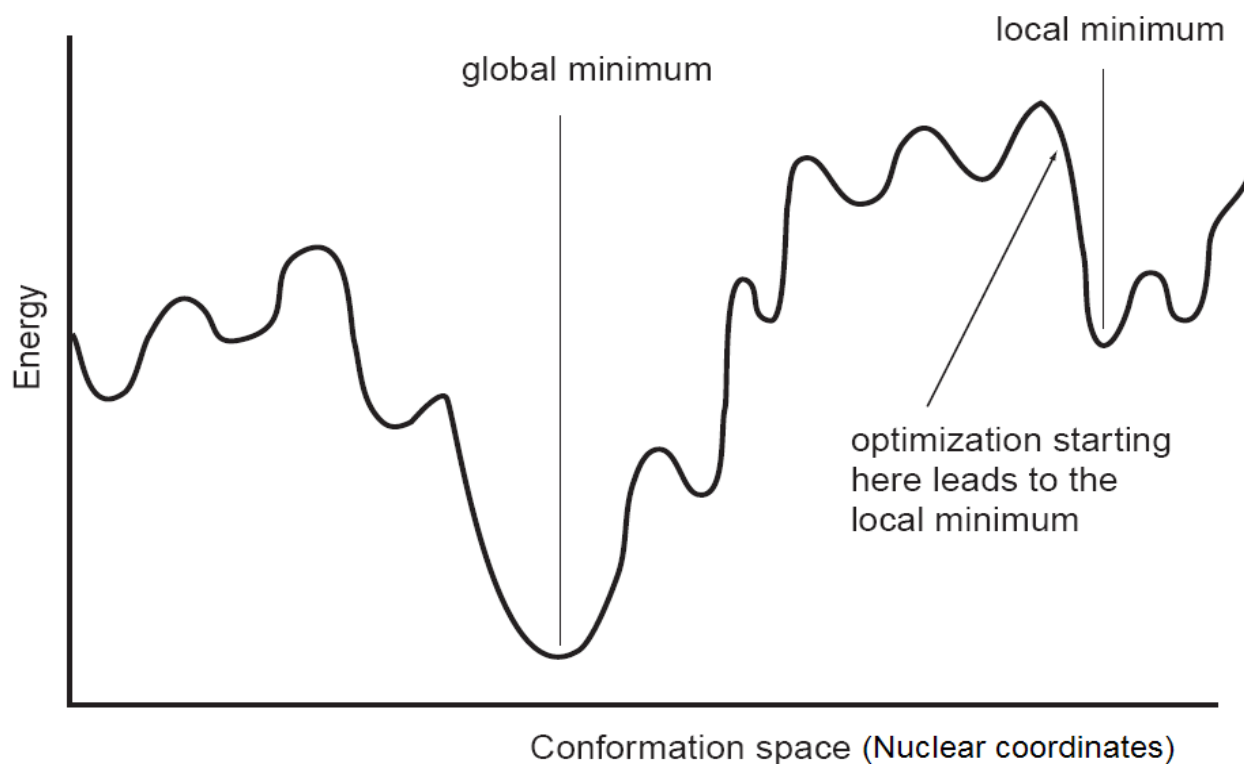


Figura C.1. Representación unidimensional de la energía de todas las posibles conformaciones de una molécula cualquiera. Dependiendo de la estructura inicial (conjunto de coordenadas nucleares), el proceso de optimización llevará a un mínimo local o al mínimo global [130].

Matemáticamente, para encontrar los puntos críticos (o estacionarios) de una función $f(x)$; máximos, mínimos, puntos de inflexión o puntos silla; ésta comúnmente se deriva y se iguala a cero ($[df(x)/dx] = 0$), pero en el caso de una función que depende de varias variables $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$, lo que se debe hacer es obtener el gradiente de la función e igualarlo a cero ($\nabla f(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0$) [155].

Algunos métodos, como el método de Newton (o Newton–Raphson), figura C.2, además de usar el gradiente de la función usan también las segundas derivadas, las cuales forman la denominada matriz *hesiana* (H) o matriz de constantes de fuerza, figura C.2(c). Sin embargo, el cálculo analítico de las segundas derivadas con un método *ab initio* autoconsistente (como el de Kohn–Sham) es computacionalmente muy costoso, por lo que comúnmente se usa una modificación del método de Newton llamada método cuasi-Newton (o pseudo-Newton), dentro del cual no se calcula la matriz hesiana directamente sino que se hace una estimación de ésta y gradualmente se mejora esta estimación usando la información del gradiente calculada en cada etapa en el ciclo de optimización [127,141].

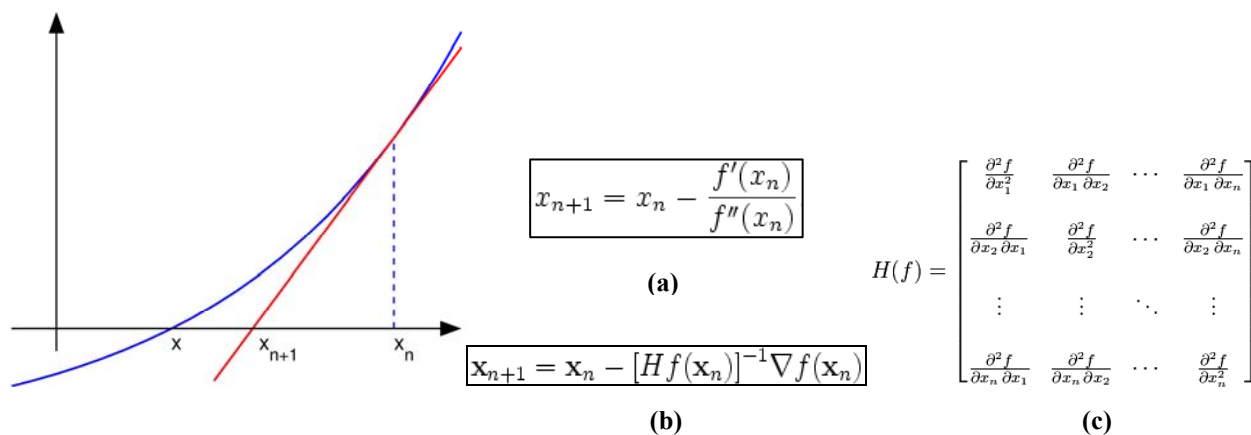


Figura C.2. El método de Newton para buscar los puntos estacionarios de una función (a) en una dimensión y (b) generalizado a n dimensiones. (c) Matriz hesiana.

Una forma de estimar las segundas derivadas (elementos de la matriz hesiana) se basa en el hecho de que éstas son constantes de fuerza, y las constantes de fuerza de tensión o flexión de algún tipo particular de longitud o ángulo de enlace se mantienen aproximadamente constantes de una molécula a otra [127], por lo que podemos usar como estimación inicial los valores conocidos de estas constantes para tipos de enlace similares a los presentes en el sistema molecular estudiado.

FastStructure y *DMol³* utilizan para realizar la minimización de la energía molecular (optimización de la geometría molecular), un método cuasi-Newtoniano propuesto por Broyden, Fletcher, Goldfarb y Shanno (comúnmente conocido como método BFGS) [128,156]. En el método BFGS de minimización se hace una estimación del inverso de la matriz hesiana (H^{-1}) a partir del gradiente de la energía (g) y de las coordenadas nucleares (x):

$$H_{i+1}^{-1} = H_i^{-1} + \frac{(x_{i+1} - x_i)^2}{(x_{i+1} - x_i)(g_{i+1} - g_i)} - \frac{(H_i^{-1}(g_{i+1} - g_i))^2}{(g_{i+1} - g_i)H_i^{-1}(g_{i+1} - g_i)} + ((g_{i+1} - g_i)H_i^{-1}(g_{i+1} - g_i))u \cdot u \quad (62)$$

$$u = \frac{(x_{i+1} - x_i)}{(x_{i+1} - x_i)(g_{i+1} - g_i)} - \frac{H_i^{-1}(g_{i+1} - g_i)}{(g_{i+1} - g_i)H_i^{-1}(g_{i+1} - g_i)}$$

Una vez que se obtiene H_{i+1}^{-1} de la ecuación (62), se inserta en la ecuación de la figura C.2(b) para obtener el nuevo conjunto de coordenadas nucleares (x_{i+2}) que serán utilizadas en el siguiente ciclo de optimización de la geometría molecular, repitiendo el proceso (iterativo) hasta encontrar la estructura de mínima energía, figura C.3.

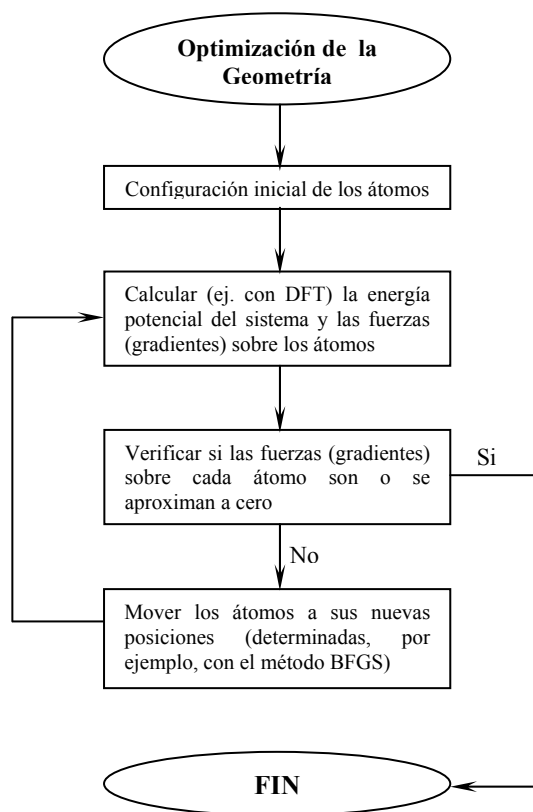


Figura C.3. Diagrama de flujo de un proceso típico de optimización de la geometría molecular.

C.2 Frecuencias de Vibración Molecular

Debido a que los métodos tipo Newton convergen cuando el gradiente (primeras derivadas) es igual a cero independientemente del valor del hesiano (segundas derivadas), ver ecuaciones de figura C.2, algunos cálculos de optimización de la geometría pueden converger en un punto estacionario que no es necesariamente un mínimo [127], ya que el gradiente también se hace cero en los demás tipos de puntos estacionarios: máximos y puntos de inflexión (en una variable) o puntos silla (en varias variables).

Para funciones que dependen de una sola variable, $f(x)$, el criterio matemático que se utiliza para determinar si un punto estacionario es máximo, mínimo o punto de inflexión, consiste en evaluar su segunda derivada: si el valor de la segunda derivada es positivo ($f''(x) > 0$), el punto estacionario corresponde a un mínimo; si es negativo ($f''(x) < 0$), corresponde a un máximo; y si es cero ($f''(x) = 0$), corresponde a un punto de inflexión [155]. En el caso de varias variables, lo que se tiene que evaluar son los eigenvalores (valores propios) de la matriz hesiana: si todos los eigenvalores son positivos, el punto estacionario corresponde a un mínimo; si todos son negativos, corresponde a un máximo; y si algunos son negativos y otros positivos, corresponde a un punto silla, figura C.4, [127,155]. Dependiendo del número de eigenvalores negativos que presente el hesiano evaluado en el punto silla, éste será de orden n , por ejemplo: si presenta un sólo eigenvalor negativo será un punto silla de primer orden, si presenta dos eigenvalores negativos será de segundo orden, etc.

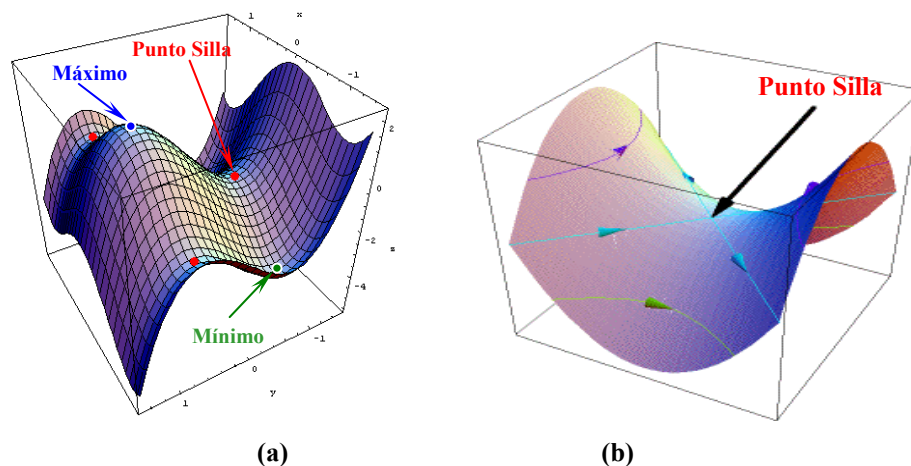


Figura C.4. (a) Puntos críticos de una función de varias variables: máximo (azul), mínimo (verde), punto silla (rojo). (b) Ilustración por separado del punto silla para una mejor visualización.

Usando la aproximación de que el movimiento vibracional de cada átomo que forma la molécula se comporta como el de un oscilador armónico (donde los enlaces equivalen a los resortes del oscilador), las frecuencias de vibración molecular se calculan a partir de los eigenvalores de la matriz hesiana ponderada por las masas atómicas [127]. Los elementos de la matriz hesiana ponderada por las masas atómicas (H_{ij}) se calculan de la siguiente forma:

$$H_{ij} = \frac{1}{(m_i m_j)^{1/2}} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right) \quad (63)$$

donde i y j van de 1 a $3N$ (N = número de átomos que forman la molécula), m_i es la masa del átomo correspondiente a la coordenada x_i , y E es la energía molecular. Los eigenvalores (λ_k) de la matriz hesiana se calculan con el conocido método de multiplicadores de Lagrange [155(b)]:

$$\det(H_{ij} - \delta_{ij} \lambda_k) = 0 \quad (64)$$

Finalmente, obtenemos los valores de cada frecuencia de vibración molecular (ν_k) dividiendo la raíz cuadrada de cada eigenvalor (λ_k) entre 2π :

$$\nu_k = \frac{\sqrt{\lambda_k}}{2\pi} \quad (65)$$

Seis de los eigenvalores λ_k obtenidos de (64) serán cero, dando lugar a seis frecuencias de valor igual a cero, las cuales corresponden a los tres grados de libertad traslacional y a los tres grados de libertad rotacional de la molécula [127].

De la ecuación (65) y de los criterios para establecer si un punto estacionario es máximo, mínimo o punto silla; podemos deducir que para una estructura molecular de mínima energía (verdadero mínimo sobre la PES, figura C.5) todas sus frecuencias de vibración serán reales, mientras que un estado de transición (que es normalmente un punto silla de primer orden sobre la PES, figura C.5) presentará una frecuencia de vibración imaginaria.

En muy raras ocasiones, será posible encontrar estados de transición con dos (punto silla de segundo orden sobre la PES, figura C.5) o más frecuencias imaginarias, sin embargo, estas estructuras tienen poca relevancia en química ya que es muy poco probable que la molécula se

encuentre en esa estructura. Este tipo de estados de transición (de segundo o mayor orden) normalmente se encuentran cuando la geometría inicial es de mayor simetría que la que debe tener el estado de transición [127,130].

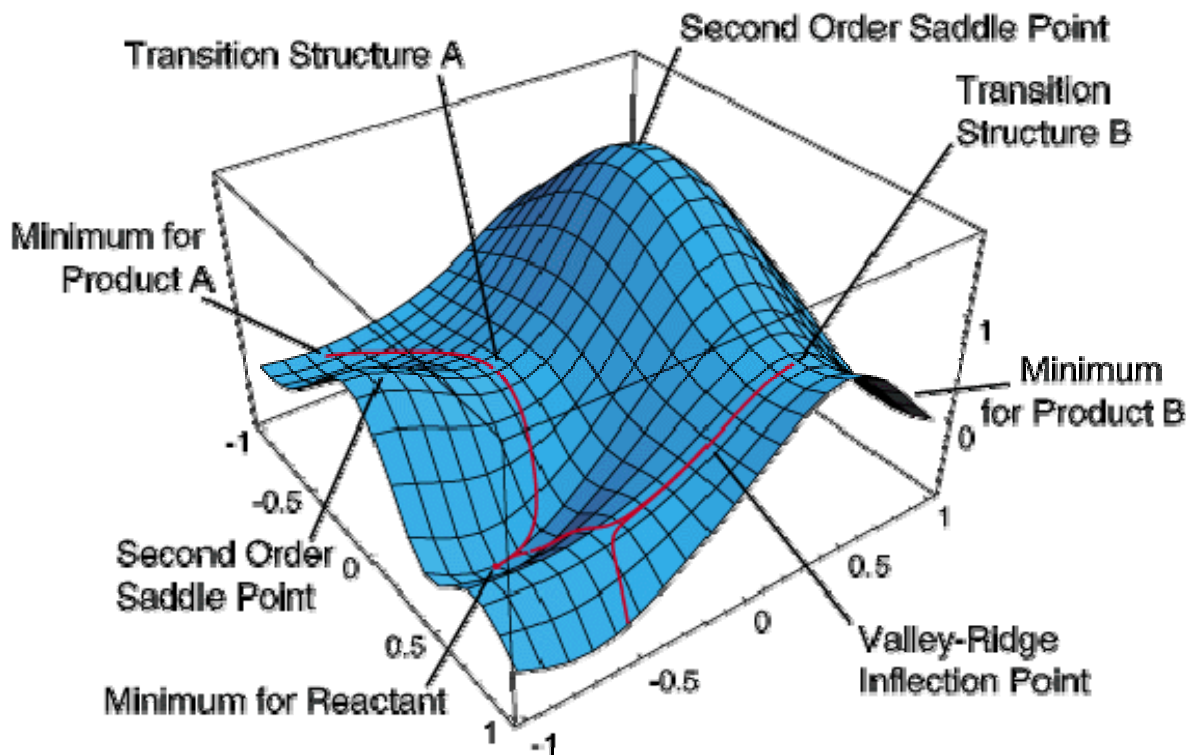


Figura C.5. Puntos críticos sobre la superficie de energía potencial molecular (PES): mínimos —reactivos y productos—, y puntos silla (*saddle points*) —estados de transición— [157].

El movimiento vibracional asociado a estas frecuencias imaginarias lleva al sistema, del estado de transición (punto silla) en el que se encuentra, hacia los reactivos en una dirección y hacia los productos en la otra —ambos mínimos sobre la PES, figura C.5. Por lo anterior, la dirección del movimiento asociado a una frecuencia imaginaria, debe corresponder con una coordenada de reacción, figura C.6 [130].

Por convención, en la mayoría de los programas de química cuántica se acostumbra reportar los valores de las frecuencias imaginarias como negativos [127]; aunque debe tomarse en cuenta que los que en realidad son negativos son los eigenvalores de la matriz hesiana asociados a dichas frecuencias y como estas últimas son proporcionales a la raíz cuadrada de tales eigenvalores, ver ecuación (64), deben tener valores imaginarios.

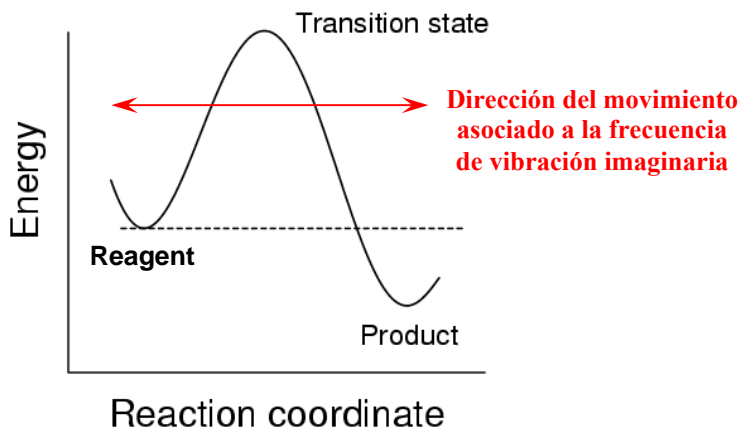


Figura C.6. Representación esquemática de la relación entre la coordenada de reacción y la dirección del movimiento asociado a la frecuencia de vibración imaginaria que presenta un estado de transición.

Por lo tanto, para asegurar que se ha encontrado una estructura molecular de mínima energía y no un estado de transición (el cual no es una estructura energéticamente estable), es esencial realizar el cálculo de las frecuencias vibracionales del punto estacionario obtenido por la optimización de la geometría. Con el fin de evitar obtener resultados erróneos, dicho cálculo de frecuencias vibracionales debe hacerse con el mismo nivel de teoría con que se realizaron las optimizaciones de la geometría molecular [127,130,141].

C.3 Dinámica Molecular

En muchas ocasiones se requiere analizar el comportamiento dinámico de un sistema molecular, es decir, se requiere saber como varían la estructura y las propiedades de dicho sistema con respecto al tiempo. Una buena aproximación para realizar esta tarea es considerar que los núcleos son lo suficientemente pesados como para comportarse como partículas clásicas, es decir, partículas que se mueven de acuerdo a las ecuaciones de Newton [127–130,141,158].

Como en cualquier sistema físico, para determinar el movimiento de los átomos como partículas clásicas, debemos tomar en cuenta tanto su energía cinética como su energía potencial. La energía cinética de los átomos está asociada a la velocidad que éstos poseen de acuerdo a la distribución de Maxwell–Boltzmann a la temperatura del sistema [127], ecuación (66). Por otro lado, la energía potencial de los átomos está asociada con las fuerzas que actúan sobre ellos, tanto las fuerzas interatómicas como las fuerzas externas al sistema atómico.

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) 4\pi v^2 \quad (66)$$

donde $f(v)$ representa la probabilidad de que una partícula (del sistema) con masa m tenga una velocidad v cuando se encuentra a una temperatura T (k_B es la constante de Boltzmann) [128(b)].

Al modelar las fuerzas interatómicas debemos incluir, en cierta forma, las interacciones no-clásicas (cuánticas) que existen en el sistema; esto puede hacerse mediante el uso de los llamados ‘campos de fuerza’ (o pseudopotenciales), los cuales describen en forma aproximada a la superficie de energía potencial molecular sobre la que se mueven los núcleos atómicos. Dichos ‘campos de fuerza’ pueden ser obtenidos por medio de parámetros ajustados con datos experimentales o con cálculos *ab initio*. Los esquemas de dinámica molecular basados en DFT se implementan esencialmente en la misma forma que los métodos convencionales basados en ‘campos de fuerza’, figura C.7. La principal diferencia es que las fuerzas interatómicas son derivadas de resolver las ecuaciones de DFT, en lugar de usar los ‘campos de fuerza’ [128(b)].

C.3.1 El *Time-step*

Para llevar a cabo un proceso de dinámica molecular, se parte de una estructura inicial (conjunto de coordenadas atómicas), la cual dejará evolucionar en el tiempo tomando en cuenta ciertos parámetros del sistema como la temperatura, la presión, el volumen, el número de partículas, etc. (ya sea que estos parámetros estén fijos o varíen). Además, se debe dividir el tiempo total que dura el proceso en pequeños intervalos, llamados ‘intervalo de tiempo’ o *time-step* (Δt), al cabo de los cuales se deben de recalcular las fuerzas interatómicas y reescalar las velocidades de los átomos con el fin de representar lo mejor posible el comportamiento real del sistema molecular a las condiciones dadas.

Por un lado, mientras más pequeño sea el *time-step* menor será el error en el cálculo de las nuevas posiciones atómicas pero mayor será el tiempo de cómputo requerido; y por otro lado, aunque un *time-step* grande reduce el tiempo de cómputo, puede causar inestabilidad en el sistema ya que los átomos se alejarán demasiado entre si causando inexactitud en la representación real de la dinámica del sistema molecular estudiado [128,130].

Otra razón para usar un *time-step* pequeño surge del algoritmo usado para integrar numéricamente las ecuaciones de movimiento (Newton) de las partículas del sistema. El algoritmo de Verlet [159] es uno de los más ampliamente usados para este fin, debido a que no es computacionalmente muy demandante. Dicho algoritmo se basa en una expansión en series de Taylor alrededor de las posiciones atómicas (r_i) con respecto al tiempo (t) [130,141,158,159]:

$$r_{i+1} = r_i + v_i (\Delta t) + \frac{1}{2} a_i (\Delta t)^2 + \frac{1}{6} b_i (\Delta t)^3 + \dots$$

$$r_{i-1} = r_i - v_i (\Delta t) + \frac{1}{2} a_i (\Delta t)^2 - \frac{1}{6} b_i (\Delta t)^3 + \dots \quad (67)$$

$$v_i = \frac{dr_i}{dt}, \quad a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2}, \quad b_i = \frac{d^3 r_i}{dt^3}$$

donde r_{i+1} son las posiciones atómicas en un instante de tiempo posterior (Δt), y r_{i-1} son las posiciones atómicas en un instante de tiempo anterior ($-\Delta t$). Sumando las series de Taylor para r_{i+1} y r_{i-1} obtendremos la ecuación (68), que utiliza el algoritmo de Verlet para calcular las posiciones atómicas del siguiente paso de simulación de la dinámica molecular (r_{i+1}) en función de las posiciones del paso actual (r_i) y del paso anterior (r_{i-1}):

$$r_{i+1} = (2r_i - r_{i-1}) + a_i (\Delta t)^2 + \dots \quad (68)$$

Debido a que una expansión en series de Taylor es sólo válida en la cercanía del punto alrededor del cual se realiza [155], mientras menor sea el Δt (*time-step*) usado, las posiciones atómicas calculadas para el siguiente paso de simulación serán más exactas.

Una “regla de dedo” establece que el *time-step* debe ser un orden de magnitud menor que la escala de tiempo del movimiento más rápido que ocurra en el sistema, por ejemplo: el periodo vibracional más corto de alguno de los enlaces presentes en la molécula. Por lo tanto, el *time-step* será del orden de femtosegundos (fs) e incluso de décimas de femtosegundo [130,141].

El programa *FastStructure* [129] —con el que realizaremos nuestras simulaciones de dinámica molecular a temperatura ambiente— usa el algoritmo de Verlet para integrar las ecuaciones de

movimiento de Newton y determina el valor del *time-step* (Δt) como la raíz cuadrada de un quinto de la masa del átomo más pequeño presente en el sistema (m_{\min}), ecuación (69).

$$\Delta t = \sqrt{\frac{m_{\min}}{5}} \quad (69)$$

La ecuación (69) tiene su origen en la aproximación del oscilador armónico que se utiliza para calcular las vibraciones de los enlaces de una molécula (ver apéndice C.2). Debido a que la frecuencia vibracional tiene unidades de s^{-1} (Hertz), su inverso nos da un período de tiempo, el cual podemos utilizar para determinar el valor del *time-step* (tomando en cuenta la “regla de dedo” arriba mencionada). Se utiliza la masa del átomo más pequeño presente en la molécula (m_{\min}) ya que éste es el que vibrará con más alta frecuencia, es decir, tendrá el movimiento más rápido en el sistema. Los *time-steps* obtenidos con la ecuación (69) tienen valores que van desde unas décimas de femtosegundo (ej. 0.45 fs para el hidrógeno) hasta unos cuantos femtosegundos (ej. 6.9 fs para el uranio), por lo que se necesitarán miles (o decenas de miles) de pasos de simulación si se desea realizar una dinámica molecular con un tiempo total del orden de pico o nanosegundos (y no se hable de simulaciones con tiempos totales del orden de segundos).

Lo anterior no representa gran problema para los métodos de simulación que usan “campos de fuerza” ya que son muy poco costosos computacionalmente, pero en el caso de la dinámica molecular basada en DFT, debido a que se realiza la optimización de la estructura electrónica (con el método de Kohn–Sham o el de Harris) después de cada paso de simulación (*time-step*) para obtener las nuevas fuerzas interatómicas, figura C.7, el tiempo total de la dinámica estará bastante limitado si no se cuenta con computadoras potentes [128(b)].

C.3.2 Ensamblés Termodinámicos

Dependiendo de que variables termodinámicas del sistema (temperatura, presión, volumen, etc.) permanecen fijas o variables, el sistema se comportará de acuerdo a alguno de los llamados ensambles termodinámicos (o ensambles estadísticos) [128,129,160], los cuales se muestran en la tabla C.1, indicando que variables termodinámicas permanecen constantes en cada ensamble.

El ensamble NVE se utiliza para simular sistemas adiabáticos, es decir, aquellos en los que no hay intercambio de energía ni de partículas con el medio, mientras que el ensamble NVT se utiliza para simular sistemas en los que la temperatura se mantiene constante, para lo cual debe haber intercambio de energía con el medio. Los ensambles NPT y NPH sólo pueden aplicarse en sistemas con condiciones periódicas (sólidos), ya que sin éstas no es posible definir fronteras para el volumen del sistema (el cual será variable durante el proceso).

Ensamble	Variables Termodinámicas Constantes
NVE (ensamble microcanónico)	Energía (E), Volumen (V) y Número de partículas (N)
NVT (ensamble canónico)	Temperatura (T), Volumen (N) y Número de partículas (N)
NPT	Temperatura (T), Presión (P) y Número de partículas (N)
NPH	Entalpía (H), Presión (P) y Número de partículas (N)

Tabla C.1. Conjunto de variables termodinámicas que permanecen constantes en cada tipo de ensamble.

DMol³ y *FastStructure* sólo cuentan con las opciones NVE y NVT, lo que no representa algún problema para nuestro estudio ya que no estamos utilizando condiciones periódicas en nuestro sistema (necesarias para usar los ensambles NPT y NPH). El ensamble que utilizaremos para estudiar es el comportamiento de los endofulerenos a temperatura ambiente será el NVT.

C.3.2.1 Control de la Temperatura

En el caso del ensamble NVE, aunque se inicia la simulación de dinámica molecular a una cierta temperatura, ésta se deja variar conforme transcurre la simulación. Sin embargo, cuando se utiliza el ensamble NVT es necesario usar algún método para controlar la temperatura del sistema, impidiendo que ésta varíe en cada *time-step* (o que varíe los menos posible). Dichos métodos son conocidos con el nombre de *termostatos* ya que adicionan o extraen energía del sistema por medio del re-escalamiento de las velocidades de los átomos (hay que recordar que la energía cinética del sistema es proporcional a estas velocidades).

Fastructure utiliza como termostato el método de “escalamiento directo de velocidades” (*direct velocity scaling*), ecuación (70), el cual permite mantener la temperatura del sistema constante debido a que adiciona o extrae energía de una forma muy eficiente, además, permite

llevarlo rápidamente a un estado de equilibrio térmico. Sin embargo, tiene el defecto de suprimir las fluctuaciones de temperatura que se dan de manera natural en los sistemas reales [128,129].

$$\left(\frac{v_{nueva}}{v_{anterior}} \right)^2 = \frac{T_{objetivo}}{T_{sistema}} \quad (70)$$

En el método de “escalamiento directo de velocidades” las velocidades de todos los átomos se ajustan uniformemente de acuerdo a la ecuación (70).

C.3.3 Dinámica Molecular de Lin – Harris

Dentro de los primeros desarrollos de un método de dinámica molecular *ab initio* se encuentra el trabajo de Car y Parrinello [161], el cual considera a la energía como función tanto de los grados de libertad de las coordenadas atómicas como de los grados de libertad de las funciones monoeléctricas [150]. Para una configuración dada de las posiciones atómicas, el método de Car–Parrinello utiliza a la funcional de Kohn–Sham para encontrar la energía del estado base correspondiente a dicha configuración, lo cual vuelve a este método computacionalmente muy demandante ya que hay que realizar varios ciclos de autoconsistencia (figura A.2) en cada paso de la dinámica molecular.

Por otro lado, Lin y Harris [151] propusieron un método alternativo al de Car–Parrinello, el cual utiliza la funcional de Harris en lugar de la Kohn–Sham para encontrar la energía del estado base correspondiente a una configuración dada de las posiciones atómicas. Debido a que la funcional de Harris no es autoconsistente (ver apéndice A.3.4), se disminuye considerablemente el tiempo de cómputo requerido para la dinámica molecular de Lin–Harris comparada con la de Car–Parrinello, aunque dicho costo computacional no llega a ser tan bajo como el de los métodos que usan ‘campos de fuerza’ (pero si se obtiene una mayor exactitud que con estos últimos). En la figura C.7 se muestra el proceso que típicamente se sigue para realizar una simulación de dinámica molecular, el cual sólo se diferenciaría en cada método (Lin–Harris, Car–Parrinello, ‘campos de fuerza’, etc.) por la forma en que se calculan las fuerzas interatómicas.

Una forma de encontrar la estructura (o estructuras) de equilibrio de un sistema atómico o molecular a una temperatura dada (o un rango de temperaturas), consiste en dejar evolucionar a

dicha molécula durante un “largo tiempo” a esa temperatura, con el fin de permitir que alcance el estado de equilibrio, es decir, el estado de mínima energía que la molécula poseerá estando a dicha temperatura [127]. Por lo anterior, la dinámica molecular puede usarse como un método alternativo para encontrar la estructura de mínima energía de una molécula, siempre y cuando el tiempo total de la dinámica sea el suficiente para que alcance el equilibrio termodinámico.

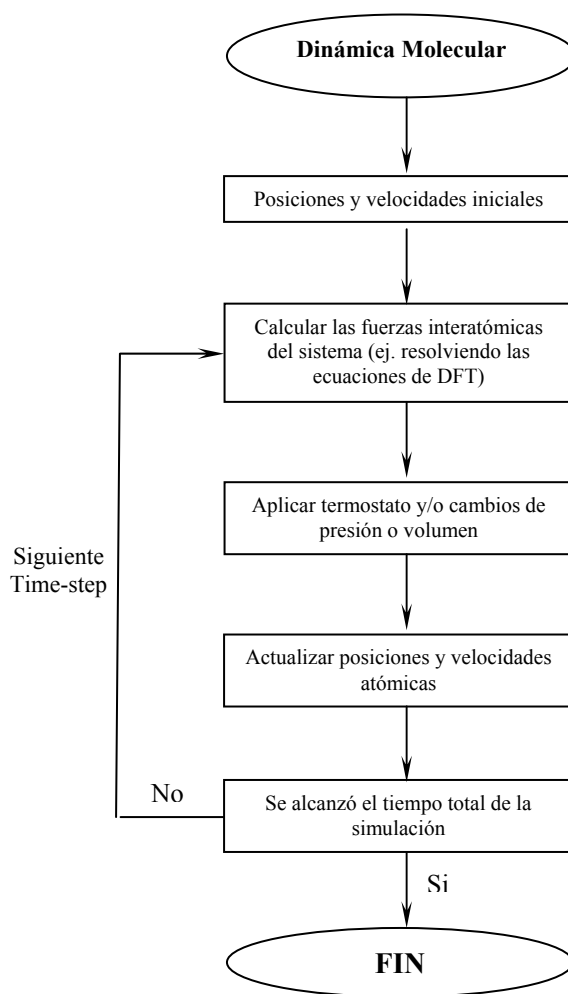


Figura C.7. Diagrama de flujo de un proceso típico de dinámica molecular.

Si la temperatura usada es baja, probablemente se encuentre una estructura molecular correspondiente a un mínimo local, por lo que si se desea encontrar la estructura correspondiente al mínimo global, se debe usar una temperatura elevada que permita a la molécula ascender por la barrera de energía potencial para alcanzar nuevas regiones de la PES que pueden contener mínimos de energía más bajos que los de la región actual [127].

Propiedades Electrónicas y Reactividad Química

Debido a que el enlace químico tiene un origen electrónico, el estudio de las propiedades de naturaleza electrónica en átomos y moléculas (ej. potenciales de ionización, afinidades electrónicas, etc.), nos permite hacer estimaciones preliminares sobre la reactividad de las especies químicas. De ahí su gran importancia [143].

D.1 Orbitales Moleculares

En general, se puede obtener información sobre el enlace químico a partir del análisis de los orbitales moleculares [121,162]. Los orbitales moleculares son, en muchos aspectos, análogos a los orbitales atómicos, ya que también están definidos por números cuánticos y cumplen con el principio de exclusión de Pauli y el principio de máxima multiplicidad de Hund [132]. Por lo anterior, podemos definir a los orbitales moleculares como regiones espaciales alrededor de una molécula en donde es posible encontrar a los electrones que pertenecen a dicha molécula, además, de acuerdo con el principio de exclusión, cada orbital molecular podrá estar ocupado por máximo dos electrones de espín opuesto.

El método más común para obtener los orbitales moleculares es el conocido ‘método de combinación lineal de orbitales atómicos’ (LCAO: *Linear Combination of Atomic Orbitals*), el cual consiste en adicionar o restar las funciones de onda (Ψ) de los orbitales atómicos para formar los llamados orbitales de enlace (*bonding*) y antienlace (*antibonding*), figura D.1. El argumento fundamental del método LCAO es que, la mayor parte del tiempo, los electrones se encontrarán más cerca de uno u otro de los núcleos atómicos y, en consecuencia, estarán “controlados” por dicho núcleo, por lo que, cuando esto suceda, el orbital molecular deberá ser aproximadamente el mismo que el orbital atómico para ese átomo. Por consiguiente, se deben combinar los dos orbitales atómicos para obtener los correspondientes orbitales moleculares que serán ocupados por los electrones que compartirán ambos átomos [132,163].

Los orbitales de enlace son de menor energía que los orbitales atómicos de los cuales fueron formados, mientras que los orbitales de antienlace son de mayor energía que estos últimos; por esta razón los electrones, que originalmente ocupaban los orbitales atómicos, preferirán ocupar el orbital de enlace. Los orbitales atómicos que contienen electrones pero que no se combinan para formar enlaces con otros átomos, se llaman orbitales de no-enlace (*non-bonding*) u orbitales *n*. Estos últimos orbitales contienen a los llamados pares electrónicos libres [132,163]. La combinación lineal no sólo se restringe a orbitales atómicos, ya que también pueden combinarse orbitales moleculares entre sí para formar nuevos orbitales moleculares (de enlace y antienlace), o pueden hacerse combinaciones entre orbitales atómicos y moleculares.

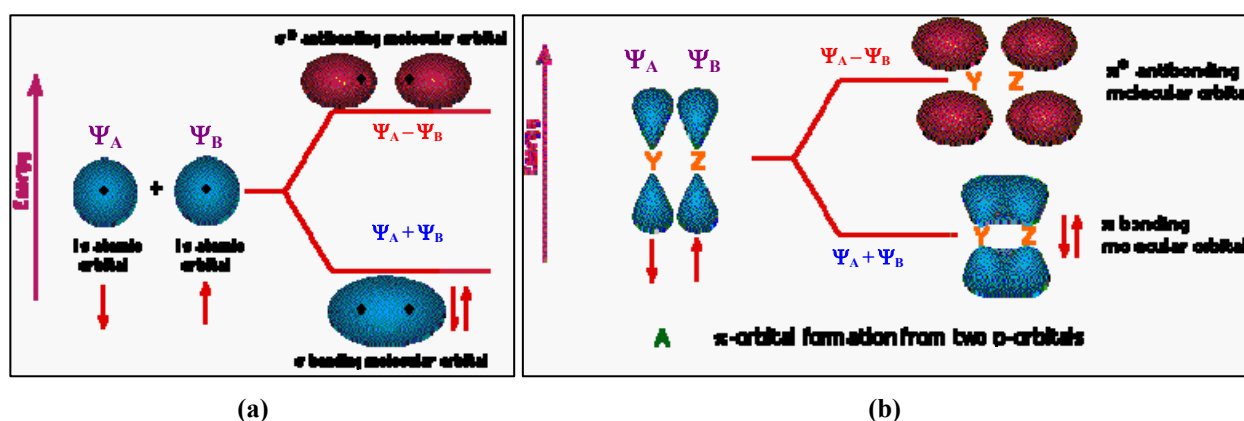


Figura D.1. Método de combinación lineal de orbitales atómicos para formar los orbitales moleculares de enlace (suma) y de antienlace (resta). (a) Ejemplo de una combinación de orbitales atómicos s para formar orbitales moleculares σ , y (b) ejemplo de una combinación de orbitales atómicos p para formar orbitales moleculares π [163].

Para saber si dos orbitales (atómicos o moleculares) pueden combinarse entre sí para dar lugar a la formación de enlaces, es necesario que ambos posean la misma simetría y que tengan energías cercanas [132]. Es necesario que ambas condiciones se cumplan, ya que aunque dos orbitales tengan la misma simetría, si sus energías son muy diferentes, no se combinarán para formar un enlace; y viceversa: si dos orbitales tienen energías muy parecidas pero no tienen la misma simetría, tampoco podrán combinarse en un orbital de enlace (ni de antienlace). La combinación (mezcla) de orbitales atómicos da origen al concepto de *hibridación* en la ‘teoría de enlace–valencia’, la cual postula que dicha hibridación de los orbitales es parte integral de la formación del enlace. Aunque este concepto no necesita considerarse de manera explícita en la ‘teoría de orbitales moleculares’, es de gran ayuda para visualizar el proceso de formación de enlaces y para explicar la orientación espacial de los enlaces en una molécula [89,132].

Por otro lado, dentro del marco de la teoría de funcionales de la densidad, *el uso de los orbitales moleculares de Kohn–Sham* (ver apéndice A.3.2) *ha sido recomendado por muchos autores [121,164] como una legítima herramienta para hacer estimaciones, interpretaciones y predicciones (al menos cualitativas) de las propiedades físicas y químicas de las moléculas.* Lo anterior es posible debido a que *el modelo de orbitales moleculares de Kohn–Sham está físicamente bien fundamentado* ya que, además de estar asociado con un potencial efectivo que incluye todos los efectos no-clásicos (cuánticos) de los electrones, ecuación (29), también es consistente con la densidad electrónica exacta del estado base de la molécula, ecuación (33). En los cálculos de las propiedades electrónicas y reactividad realizados en el presente trabajo de tesis utilizamos los orbitales moleculares de Kohn–Sham, debido al nivel de teoría usado (DFT).

D.1.1 Orbitales Moleculares de Frontera

El término de orbitales moleculares de frontera, como su nombre lo indica, se aplica a los orbitales que se encuentran en la “frontera energética” entre los orbitales ocupados y los desocupados, es decir, se aplica tanto al orbital de más alta energía que está ocupado en una molécula, mejor conocido como HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), como al orbital de más baja energía que está desocupado en una molécula, mejor conocido como LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), figura D.2(a) [127,132,165].

Cuando el sistema estudiado es de capa abierta (tiene electrones desapareados) —como los radicales libres, por ejemplo— encontramos que su orbital HOMO sólo está parcialmente ocupado, figura D.2(b), y es por eso que en este tipo de sistemas se acostumbra llamar SOMO (por sus siglas en inglés: *Semi-Occupied Molecular Orbital* o *Singly-Occupied Molecular Orbital*) al orbital más alto ocupado, o mejor dicho, semi-ocupado [166]. La presencia de electrones desapareados normalmente incrementa la reactividad de la molécula y/o le confiere propiedades magnéticas.

La importancia de los orbitales moleculares de frontera radica en que la mayoría de las propiedades físicas y químicas de una molécula están determinadas por la energía de éstos, la cual nos dice, por ejemplo, que tan fácil o difícil resultará quitarle electrones a una molécula (energía del HOMO) o, por el contrario, que tan fácil o difícil será hacer que dicha molécula

acepte electrones (energía del LUMO). De lo anterior podemos deducir que la energía del HOMO estará relacionada con el potencial de ionización (I_P) de la molécula, mientras que la energía del LUMO estará relacionada con su afinidad electrónica (E_A) —teorema de Koopmans— [128,132].

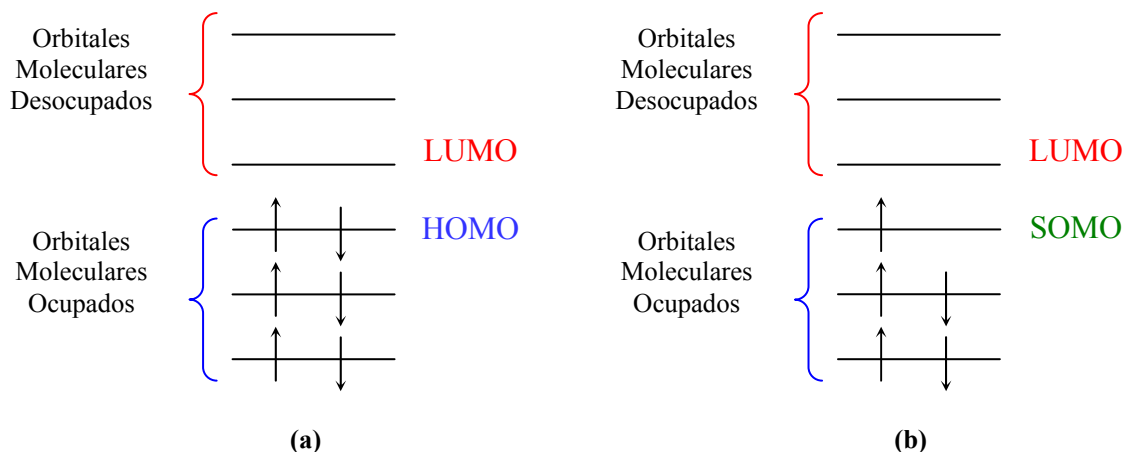


Figura D.2. (a) Orbitales moleculares de frontera para un sistema de capa cerrada: HOMO y LUMO. (b) Orbitales moleculares de frontera para un sistema de capa abierta: SOMO (HOMO semi-ocupado) y LUMO.

En ciertas ocasiones —con el fin de tener una visión más amplia de la estructura electrónica del sistema estudiado y por ende, de sus propiedades físicas y químicas— será necesario analizar algunos orbitales por encima del LUMO y/o por debajo del HOMO, energéticamente hablando. A los orbitales que están por encima del LUMO se les nombra LUMO+N, mientras que a los orbitales que están por debajo del HOMO se les nombra HOMO–N, donde N es el número de orbital contado a partir del HOMO o del LUMO. Los más comúnmente usados son el HOMO–1 y el LUMO+1, por ser los más cercanos a los de frontera. Sin embargo, en algunas ocasiones es necesario analizar orbitales aún más alejados de los de frontera, como en el estudio reportado por Wu y Lu [121], donde para observar la presencia de hibridación metal–fulereno en el $U_2@C_{60}$ tuvieron que analizar los orbitales HOMO–8 y HOMO–14 (ver figura 1.14(b)).

D.2 Energías Relativas (ΔE)

Tanto el cálculo teórico como la determinación experimental de las *energías relativas* [39] (también conocidas como *cambios de energía* [127], *diferencias de energía* [140], o *gradientes de energía* [128(b)]: ΔE) es una práctica común en la determinación de la reactividad y estabilidad termodinámica de una molécula: son parte central de cualquier estudio termoquímico.

El uso de métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT) ha sido ampliamente extendido al cálculo de dichas energías relativas, debido tanto a los buenos resultados que producen comparados con datos experimentales como a su relativamente bajo costo computacional comparado con otros métodos *ab initio* [39,127].

Sin embargo, parte del éxito de la DFT en el cálculo de energías relativas se debe, desafortunadamente, a la cancelación de errores que se da al realizar la diferencia entre las energías de los sistemas estudiados, por ejemplo, al calcular un potencial de ionización (ver apéndice D.3) parte del error generado por DFT en el cálculo de la energía de la molécula neutra se cancelará, al realizar la resta, con parte del error generado por DFT en el cálculo de la energía del catión correspondiente. Aunque se debe hacer notar que tal cancelación de errores es mayor en el marco de LDA (apéndice A.3.3) que en el de GGA (apéndice A.3.5) [140]. No obstante, lo anterior no tendrá una repercusión tan importante en los valores que se obtengan del cálculo de las energías relativas, pero sí lo tendrá cuando se deseen calcular *energías absolutas* en lugar de energías relativas, por ejemplo, cuando se desee saber el valor de las energías absolutas del HOMO y del LUMO y no sólo su diferencia (*gap*).

Entre las energías relativas más comúnmente calculadas se encuentran la brecha energética entre el HOMO y el LUMO (mejor conocida como *gap* HOMO–LUMO: E_G), la energía de amarre molecular (E_B), el potencial de ionización (I_P) y la afinidad electrónica (E_A).

D.2.1 *Gap* HOMO–LUMO (E_G)

El *gap* HOMO–LUMO (E_G) se define simplemente como la diferencia de energía entre el orbital molecular más alto ocupado (ε_{HOMO}) y el más bajo desocupado (ε_{LUMO}):

$$E_G = \varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO} \quad (71)$$

El *gap* HOMO–LUMO está relacionado con otros dos importantes conceptos en el área de la reactividad: la *dureza química* (η), y su inverso, la *suavidad química* (S). Los conceptos de dureza y suavidad fueron propuestos por Ralph Pearson en 1963 [167] con una simple regla para predecir la estabilidad de los complejos formados entre ácidos y bases de Lewis: “Los ácidos duros prefieren reaccionar con bases duros y los ácidos blandos (suaves) prefieren reaccionar con

bases blandas (suaves)”. Los ácidos y bases duros son de tamaño pequeño y con densidad electrónica poco polarizable, mientras que los ácidos y bases blandos (suaves) son de gran tamaño y su densidad electrónica es muy polarizable [132]. La dureza química (η) se puede calcular como un medio del *gap* HOMO–LUMO y a partir de ella se puede determinar la suavidad química (S) [132,168]:

$$\eta = \frac{1}{2}(\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}), \quad S = \frac{1}{2\eta} \quad (72)$$

De la ecuación (72) podemos deducir que una especie química (ácido o base) dura tendrá un *gap* HOMO–LUMO grande, figura D.3(a), mientras que una especie química blanda (suave) tendrá un *gap* pequeño [132,168], figura D.3(b). El hecho de que los orbitales desocupados se encuentren energéticamente cercanos a los orbitales ocupados en las especies blandas (suaves), es la causa de porque éstas tienen una densidad electrónica muy polarizable, ya que dicha cercanía permite a los estados excitados (orbitales desocupados) mezclarse con el estado base (orbitales ocupados) dando lugar a la polarización de la densidad electrónica de la especie [132].

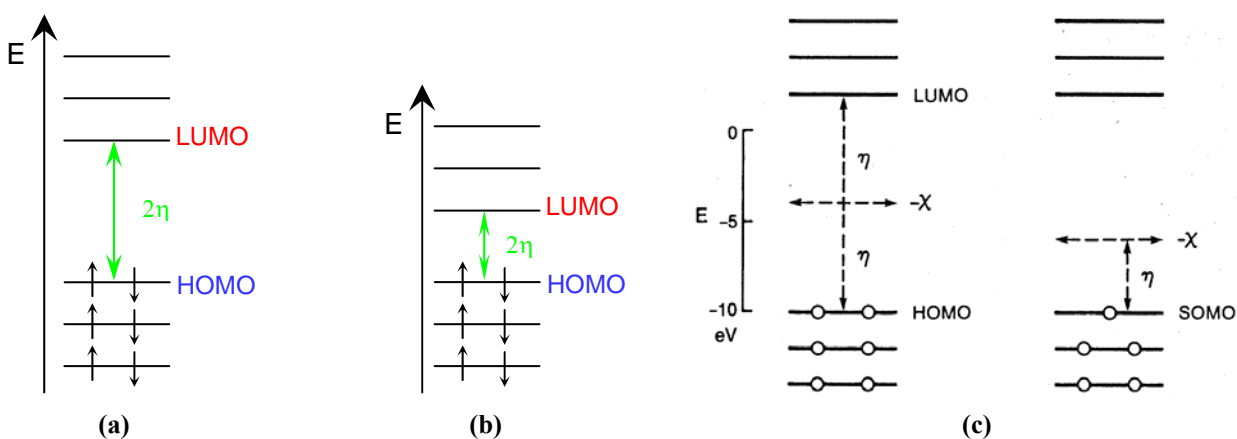


Figura D.3. (a) *gap* HOMO–LUMO de una especie química dura: de gran magnitud. (b) *gap* HOMO–LUMO de una especie química blanda (suave): de magnitud menor que la de la especie dura. (c) Comparación de la dureza (η) y la electronegatividad (χ) entre una molécula de capa cerrada y un radical (molécula de capa abierta) [169].

Como vimos en el apéndice D.1.1, las energías absolutas del HOMO (ε_{HOMO}) y del LUMO (ε_{LUMO}) están relacionadas con dos energías relativas bien conocidas (apéndices D.2.3 y D.2.4): el potencial de ionización (I_P) y la afinidad electrónica (E_A) —teorema de Koopmans—.

$$\varepsilon_{HOMO} \cong I_P, \quad \varepsilon_{LUMO} \cong E_A \quad (73)$$

Por lo que podemos calcular la dureza y la suavidad a partir del potencial de ionización y de la afinidad electrónica, simplemente sustituyendo la ecuación (73) en la ecuación (72):

$$\eta = \frac{1}{2}(E_A - I_P), \quad S = \frac{1}{2\eta} \quad (74)$$

En el caso de especies químicas que son radicales libres (*i.e.*, que tienen electrones desapareados) la dureza ya no corresponde con la mitad del valor del *gap* (ecuación (72)), figura D.3(c), por lo que la dureza de los radicales libres se debe calcular como un medio de la diferencia entre el potencial de ionización y la afinidad electrónica (ecuación (74)) [169].

La dureza y la suavidad son parámetros muy utilizados en la determinación de la reactividad de una especie química por lo que, debido a su relación con ellas (ecuación (72)), el cálculo del *gap* HOMO–LUMO es de gran importancia en estudios de reactividad química.

D.2.2 Energía de Amarre Molecular (E_B)

La energía de amarre (*binding energy*) molecular se define como de la diferencia entre la energía total de una molécula y la suma de las energías individuales de los átomos (libres) que forman a dicha molécula:

$$E_B = E_{Total}^{Molecular} - \sum_i^N E_i^{Atomica} \quad (75)$$

La energía de amarre (E_B) de una molécula es muy útil en la estimación de su estabilidad termodinámica, ya que nos da una idea del costo energético que tendremos al formar dicha molécula a partir de los átomos libres. Normalmente se reporta el valor absoluto de la diferencia de energías presentada en la ecuación (75) [53].

La energía de amarre es el equivalente opuesto de la energía de atomización, la cual está definida como la cantidad de energía necesaria para separar una molécula en los átomos que la constituyen. Por su parte, la energía de atomización está estrechamente relacionada con el calor de formación estándar (o entalpía de formación estándar: ΔH_f^0), la única diferencia es el estado de referencia (punto cero de energía) y el desprecio de los efectos vibracionales: para la energía

de atomización el estado de referencia son los átomos aislados, mientras que para el calor de formación son los elementos en su forma más estable (ej. $H_2^{(g)}$, $N_2^{(g)}$, etc.). Sin embargo, ya que las energías de disociación de las moléculas de referencia también pueden medirse, la energía de atomización se vuelve una cantidad observable experimentalmente, lo cual establece un parámetro de comparación para las energías de amarre calculadas [127,141].

D.2.2.1 Energía de Encapsulación (E_{Enc})

En el caso especial de los fullerenos endoedrales, se puede definir la llamada *energía de encapsulación* (E_{Enc}) como la energía de la reacción hipotética: $M + C_{60} \rightarrow M@C_{60}$ [121,136], que para calcularla simplemente tenemos que restar a la energía total del endofulereo, la suma de la energía total del C_{60} puro más la energía total del átomo metálico aislado:

$$E_{Enc} = E_{Total}^{M@C_{60}} - (E_{Total}^{C_{60}} + E_{Total}^M) \quad (76)$$

Esta energía nos da una idea de la viabilidad de formar el complejo endoedral, es decir, nos da una idea de su estabilidad termodinámica frente a la del átomo metálico y el fulereo separados. La energía de encapsulación en cierto sentido puede ser interpretada como la energía de amarre del endoátomo ya que expresa la ganancia o pérdida de energía que tendrá el sistema por el hecho de “encapsular” al átomo metálico dentro del C_{60} .

D.2.3 Potencial de Ionización (I_p)

El potencial de ionización (o energía de ionización) se define como la cantidad de energía necesaria para quitarle un electrón a una especie química en estado gaseoso (puede ser un átomo o una molécula) [143]. En otras palabras, el potencial de ionización (I_p) es la diferencia entre la energía de la especie neutra (E^0) y la misma especie en estado catiónico (E^+):

$$I_p = E^+ - E^0 \quad (77)$$

El I_p nos da una idea de que tan fácil o difícil será que la especie en cuestión ceda electrones a otras especies, es decir, nos da una idea de su reactividad química frente a otras especies. Los

potenciales de ionización son siempre positivos, es decir, siempre es más estable la especie neutra que la catiónica, por lo que hay que emplear energía para quitarle un electrón [143].

Al potencial de ionización arriba definido, normalmente se le conoce como primer potencial de ionización (I_p^1), figura D.4(a). Cuando, una vez ionizado el primer electrón, se extrae el segundo, a la energía de este proceso se le conoce como segundo potencial de ionización (I_p^2), figura D.4(b), y así sucesivamente.



Figura D.4. (a) Esquema de reacción cuya energía define al primer potencial de ionización. (b) Esquema de reacción cuya energía define al segundo potencial de ionización.

Cuando el primer electrón abandona a la especie química, desaparece el efecto pantalla que ejercía sobre los demás electrones, de tal forma que los electrones son atraídos con mayor fuerza por el(los) núcleo(s). Debido a ello los sucesivos potenciales de ionización son crecientes: ${}^1I_p < {}^2I_p < {}^3I_p < \dots < {}^nI_p$ [143].

En el caso específico de moléculas, se pueden determinar dos tipos distintos de potenciales de ionización: El potencial de ionización adiabático (${}^A I_p$: *Adiabatic Ionization Potential*), que se obtiene cuando la formación del catión molecular ocurre en su estado base vibracional, es decir, cuando la geometría molecular del catión corresponde a su estado de mínima energía, figura D.5. Cuando el catión es producido en su estado más estable (el cual es el caso en, por ejemplo, las técnicas de espectroscopia fotoelectrónica y espectroscopia de fotoionización), los valores obtenidos corresponden a potenciales de ionización adiabáticos [166].

El segundo tipo es el potencial de ionización vertical (${}^V I_p$: *Vertical Ionization Potential*), que se obtiene cuando la transición al catión molecular ocurre sin cambio en la geometría, es decir, cuando la estructura del catión no se relaja a estado de mínima energía sino que conserva la geometría de la molécula neutra, figura D.5. Cuando una técnica tal como el “bombardeo con electrones rápidos” (fast-electron bombardment) es usada, donde la ionización ocurre durante el periodo de colisión, por lo que el catión retiene la geometría de la molécula neutra inicial, los valores obtenidos corresponden a potenciales de ionización verticales [166].

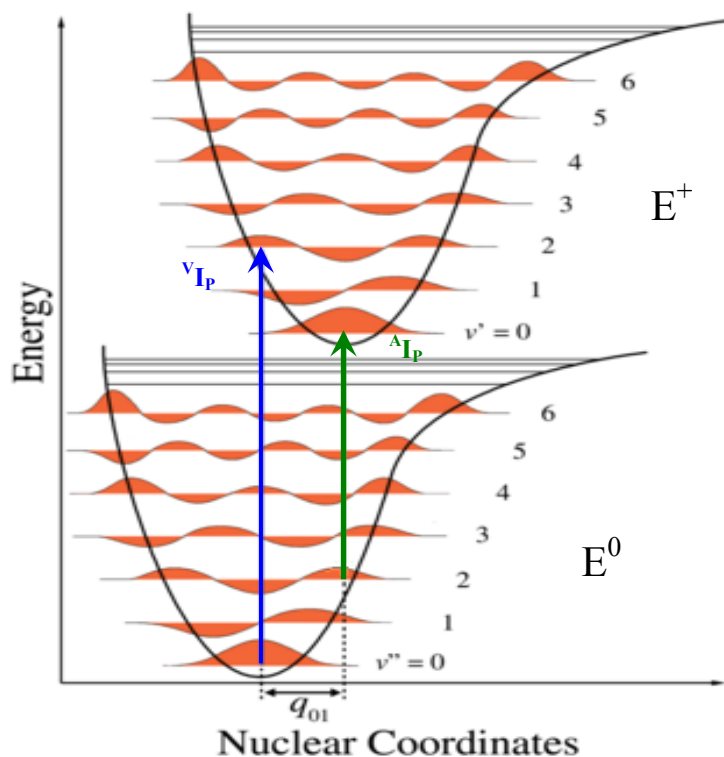


Figura D.5. En verde, el potencial de ionización adiabático (\hat{I}_P): El catión se forma en su estado vibracional más estable ($v'=0$), es decir, en su estructura de mínima energía (coordenadas nucleares = q_1). En azul, el potencial de ionización vertical ($^V I_P$): El catión conserva la geometría de la molécula neutra (coordenadas nucleares = q_0), por lo que su estado vibracional (v') no corresponde con el de mínima energía ($v'=0$).

Computacionalmente, para calcular el potencial de ionización adiabático (\hat{I}_P) primero hay que optimizar la geometría de la molécula neutra (carga total = 0), y después hay que optimizar la geometría de la molécula pero ahora suponiendo que tiene un electrón menos (carga total = +1). La diferencia entre las energías obtenidas de cada una de las optimizaciones de la geometría mencionadas arriba, será igual al potencial de ionización adiabático.

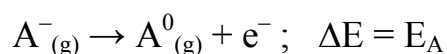
En el caso del potencial de ionización vertical ($^V I_P$), primero hay que optimizar la geometría de la molécula neutra (carga total = 0), y después hay que realizar un cálculo de “energía de punto simple” considerando que el sistema tiene un electrón menos (carga total = +1). El cálculo de “energía de punto simple” (*single-point energy*) [128,129] o cálculo de “punto simple” [127] determina la energía total del sistema en la geometría dada, es decir, sin variar las posiciones atómicas. La diferencia entre la energía obtenida de la optimización de la geometría de la molécula neutra y la obtenida del cálculo de “energía de punto simple” para el catión, será igual al potencial de ionización vertical.

D.2.4 Afinidad Electrónica (E_A)

La afinidad electrónica (E_A) o electroafinidad está relacionada con la energía del proceso de aceptación de un electrón por parte de una especie química dada (átomo o molécula). En este sentido, complementa al potencial de ionización en cuanto a que con ambos se tiene información más completa sobre la facilidad o dificultad relativas con las que la especie acepta o pierde electrones, es decir, juntos nos dan información importante sobre la reactividad de la especie en cuestión frente a otras especies. Las afinidades electrónicas son generalmente positivas [143]. Formalmente, La afinidad electrónica se define como la diferencia de energías totales entre la especie neutra (E^0) y su anión (E^-) en sus estados basales [134]:

$$E_A = E^0 - E^- \quad (78)$$

esta diferencia de energía corresponde a la liberada en la reacción de ionización del anión:



Por esta razón, también se conoce a la afinidad electrónica como el potencial de ionización cero, 0I_p . Pese a lo que podría pensarse, la afinidad electrónica de una especie neutra dista mucho de ser el proceso inverso del primer potencial de ionización de dicha especie, sin embargo, cada afinidad electrónica sucesiva guarda cierta relación con cada uno de los potenciales de ionización sucesivos, por ejemplo, la primer afinidad electrónica de la especie neutra sería el equivalente opuesto del primer potencial de ionización del anión de dicha especie; la primer afinidad electrónica del catión sería el equivalente opuesto del primer potencial de ionización de la especie neutra; etc. [143].

Al igual que con el potencial de ionización, se pueden determinar sucesivas afinidades electrónicas. Asimismo, es posible determinar afinidades electrónicas verticales y adiabáticas de manera similar a como se hace con los potenciales de ionización [166]. En este caso, el cálculo de las optimizaciones de la geometría y de la energía de punto simple (ver apéndice anterior) se hacen con el anión (carga total = -1) en lugar de catión.

D.3 Potencial Electrostático Molecular (MEP)

El hecho de que podamos considerar a una molécula como un conjunto de cargas nucleares puntuales y cargas electrónicas embebidas en una distribución continua, nos permite calcular un potencial electrostático (ϕ) para tal molécula como la suma de las contribuciones de las cargas electrónicas y de las los núcleos (α) [127,128,130,141]:

$$\phi(x_1, y_1, z_1) = \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}e}{4\pi\epsilon_0 r_{1\alpha}} - e \iiint \frac{\rho(x_2, y_2, z_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dx_2 dy_2 dz_2 \quad (79)$$

ϕ es comúnmente conocido como el *potencial electrostático molecular* —por sus siglas en inglés: *Molecular Electrostatic Potential* (MEP); o simplemente: *Electrostatic Potential* (ESP)— El valor del MEP en un punto dado representa la energía de interacción eléctrica entre la molécula y una carga de prueba de magnitud e situada en dicho punto, suponiendo que la molécula no está polarizada por dicha carga [127]: El MEP no toma en cuenta los efectos de reorganización de la densidad electrónica en la molécula, causados por la deformación que la carga de prueba ocasiona sobre dicha densidad en un sistema real, y por lo tanto, el MEP describirá principalmente interacciones de tipo “duro-duro” (ver apéndice D.2.1) entre las moléculas reactivas [138].

En el estudio de las interacciones intermoleculares, son más significativos los valores del MEP en las regiones externas a la superficie de van der Waals (vdW) de la molécula [127,130,141]. La superficie vdW de una molécula se construye modelando los átomos que forman a la molécula como esferas de radio igual al radio de van der Waals correspondiente a cada átomo. En el caso de átomos ligados (enlazados) las esferas que representan a cada átomo se traslapan, figura D.6, por lo que la superficie vdW de la molécula se definirá por las superficies de la cara externa de cada esfera atómica [127,128(b),170]. El valor del MEP fuera de la molécula (fuera de su superficie de vander Waals) puede ser positivo o negativo: una especie electrofílica atacará, preferentemente, a una molécula en los sitios en que el MEP es más negativo [127]. Por lo anterior, el MEP puede ser interpretado como un índice de reactividad química basado en la densidad electrónica —de forma similar a las funciones de Fukui (ver apéndice D.6)— que puede ser usado principalmente en el estudio de ataques de carácter electrofílico [127,138].

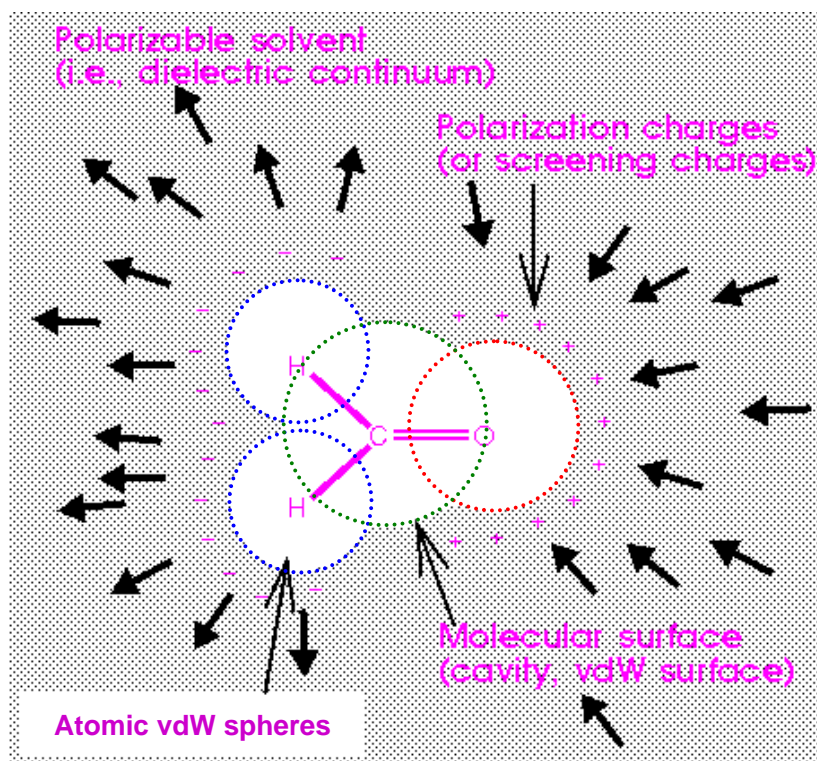


Figura D.6. Superficie de van der Waals (vdW) del formaldehído (H_2CO) construida a partir de las esferas atómicas —de radio igual al de van der Waals— del hidrógeno (azul), del carbono (verde) y del oxígeno (rojo) [128(b)]. Se observa que las esferas atómicas se traslapan debido a que los átomos están enlazados.

Mientras que por un lado, Levine [127] nos dice que el MEP no se ve afectado grandemente por la elección de la base o por la inclusión de la correlación electrónica; por otro lado, Jensen [141] nos dice que debido a que el MEP depende directamente de la función de onda, debe converger conforme el tamaño del conjunto base y la correlación electrónica se incrementen, sin embargo, en otra parte Jensen también nos dice que debido a que el potencial electrostático depende directamente de la densidad electrónica, se ha encontrado de forma general que es bastante insensible al nivel de sofisticación (nivel de teoría) usado. Aunque las aseveraciones de estos dos autores son un tanto contradictorias, ambos parecen estar de acuerdo en que el MEP es insensible al nivel de teoría usado, razón por la cual ambos aseguran que el uso de un bajo nivel de teoría (como el método de Hartree–Fock) para el cálculo del MEP da buenos resultados.

Un ejemplo de aplicación del MEP es en procesos de reconocimiento molecular tales como las interacciones enzima–sustrato y receptor–droga [127].

D.4 Análisis de Población Electrónica

El análisis de población electrónica [39,127,133], también conocido como *análisis de carga* [128(b)] o *análisis de las funciones de onda* [127,141], es útil para calcular la carga atómica —y por lo tanto, la transferencia de carga intra o interatómica (cuando ésta existe)—, el orden de enlace y la multiplicidad de espín de átomos en moléculas.

La asignación de cargas a los átomos individuales dentro de una molécula es un hecho muy cercano a la interpretación clásica muy usada en química, y bastante exitosa, en la cual se asignan estados de oxidación y valencias a cada átomo que compone una molécula [39]; éstos conceptos son muy útiles para analizar ciertas propiedades: como el carácter iónico o covalente de los enlaces, la polaridad de la molécula (o de fragmentos de ella –grupos funcionales–), su reactividad química, etc.

Sin embargo, el concepto de carga atómica dentro de una molécula es completamente artificial ya que ésta no representa una observable física [39,130], es decir, no se puede determinar experimentalmente la carga de un átomo que forma parte de una molécula y, desde un punto de vista teórico, no existe un operador matemático asociado a dicha carga atómica, por lo que no se puede calcular tal cantidad de forma directa —ni exacta— a partir de la función de onda total o de la densidad electrónica del estado base del sistema.

Es por esta última razón que se ha desarrollado una gran variedad de métodos de análisis de población electrónica; cada uno de los cuales intenta, por distintas maneras, obtener el valor más adecuado de la carga de cada átomo que compone la molécula. Aunque es también por esta última razón por la que no se puede hablar, en un sentido estricto, del “mejor” análisis de población [39]: todo dependerá de la precisión con que el método reproduzca, de forma indirecta, las mediciones experimentales de las propiedades electrónicas del sistema, así como de la validez de sus argumentos teóricos. Los métodos de análisis de población electrónica se pueden clasificar esencialmente en tres tipos [39,127,130,141,171]:

- 1) *Métodos de partición de la función de onda en términos de las funciones base.* A este tipo pertenecen, por ejemplo: el análisis de Mulliken, El análisis de Löwdin y el análisis de Weinhold (también conocido como análisis NPA: *Natural Population Analysis*).

- 2) *Métodos de partición de la densidad electrónica en dominios atómicos.* A este tipo pertenecen, por ejemplo: el análisis de Hirshfeld, el análisis de Voronoi (también conocido como análisis VDD: *Voronoi Deformation Density*) y el análisis de Bader (también conocido como análisis AIM: *Atoms-in-Molecules*).
- 3) *Métodos que ajustan las cargas atómicas al potencial electrostático molecular (MEP o ESP).* A este tipo pertenecen, por ejemplo: el análisis de Singh–Kollman, el análisis DMA (*Distributed Multipole Analysis*) y el análisis ChelpG (*CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid based method*).

DMol³ [128] cuenta con tres métodos para determinar los valores de las cargas atómicas: El análisis de Mulliken (del primer tipo) [172], el análisis de Hirshfeld (del segundo tipo) [173], y el análisis de Singh–Kollman (del tercer tipo) [174]; a este último se le conoce (dentro del programa *DMol³*) simplemente como ajuste de cargas ESP. Estos tres métodos se discutirán a continuación.

D.4.1 Análisis de Mulliken

Robert S. Mulliken desarrolló en 1955 [172] el primer método de análisis de población electrónica, el cual sigue siendo el más utilizado (aunque también muy criticado [127,141]) debido tal vez a que es muy fácil de implementar en los programas de cómputo y a que es conceptualmente fácil de entender [130]. Como mencionamos arriba, el análisis de Mulliken es un método que realiza una partición de la función de onda total del sistema en términos de las funciones base atómicas, obteniendo la carga de cada átomo con la siguiente ecuación [128(b)]:

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} \tag{80}$$

$$P_{\mu\nu} = \sum_i C_{i\mu} C_{i\nu}, \quad S_{\mu\nu} = \sum_i \chi_\mu(r_i) \chi_\nu(r_i)$$

donde $P_{\mu\nu}$ es conocida como la matriz de densidad, la cual se construye a partir de los coeficientes (C_{ij}) que multiplican a los orbitales atómicos (χ_{ij}) usados en la combinación lineal para producir a los orbitales moleculares —ver ecuación (60)—. Los valores propios de la matriz

de densidad nos dicen la probabilidad de ocupación de cada orbital, es decir, si dicho orbital está ocupado o desocupado. Por otro lado, $S_{\mu\nu}$ es conocida como la matriz de traslape, y se construye a partir del producto de los orbitales atómicos. Esta matriz nos dice que tanto se traslapan los orbitales de los diferentes átomos que forman la molécula y por lo tanto, nos puede decir si dos átomos están enlazados covalentemente o no.

Aunque el análisis de Mulliken es el esquema más comúnmente usado para calcular cargas atómicas, se ha encontrado que es fuertemente dependiente del conjunto base atómico usado [127], ya que un pequeño cambio en la base puede producir un gran cambio en las cargas netas calculadas. Otra falla se debe al hecho de que divide por igual las contribuciones del traslape entre los dos orbitales involucrados, lo cual no toma en cuenta las diferencias de electronegatividad entre los átomos que forman la molécula y, por lo tanto, puede llevar a errores en la descripción de la distribución de carga [141]. Debido a estas y otras fallas encontradas, muchos autores recomiendan el uso de métodos de análisis de población alternos con el fin de corroborar o descartar los resultados que se generen con el análisis de Mulliken.

D.4.2 Análisis de Hirshfeld

En 1977 F. L. Hirshfeld [173] propuso un método para describir la densidad de carga (densidad electrónica) de una molécula a partir de “fragmentos atómicos enlazados”, en otras palabras, el método de Hirshfeld hace una partición de la densidad electrónica de la molécula en dominios atómicos, como se mencionó arriba. Las cargas atómicas de Hirshfeld, $q(\alpha)$, se definen a partir de la densidad electrónica de deformación, $\rho_d(r)$. La densidad electrónica de deformación es la diferencia entre la densidad electrónica molecular, $\rho(r)$, y las densidades electrónicas de los átomos libres, $\rho_\alpha(r-R_\alpha)$ [128(b)]:

$$q(\alpha) = \int \rho_d(r) W_\alpha(r) dr \tag{81}$$
$$\rho_d(r) = \rho(r) - \sum_\alpha \rho_\alpha(r - R_\alpha)$$

donde el átomo α se localiza en las coordenadas R_α . $W_\alpha(r)$ es una función de peso que se define como la fracción de la densidad electrónica del átomo α en la coordenada r :

$$W_{\alpha}(r) = \rho_{\alpha}(r - R_{\alpha}) \left[\sum_{\beta} \rho_{\beta}(r - R_{\beta}) \right]^{-1} \quad (82)$$

Después de diversos estudios sobre una gran variedad de moléculas biológicas, orgánicas e inorgánicas; se ha encontrado que el análisis de Hirshfield es, por un lado, casi completamente insensible a cambios en el conjunto base atómico usado; mientras que, por otro lado, genera cargas atómicas significativamente útiles para describir con precisión las propiedades químicas de los sistemas estudiados, *mostrando incluso ser mejor para tales propósitos que otros métodos popularmente muy utilizados*, como: el análisis de Mulliken, el análisis de Weinhold (NPA) y el análisis de Bader (AIM) [171,175].

D.4.3 Análisis de Singh–Kollman

En el análisis de Singh–Kollman [174], las cargas atómicas se ajustan de forma tal que reproduzcan el potencial electrostático molecular (MEP) de acuerdo con la ecuación [128(b)]:

$$\sigma^2(q_{\alpha}) = \frac{1}{N} \sum_i w_i \left[\phi(r_i) - \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right]^2 \quad (83)$$

donde q_{α} es la carga ajustada al átomo α ; σ^2 es una función (*figure-of-merit function*) que permite ajustar las cargas atómicas por medio del método de cuadrados mínimos (*least-squares procedure*) [174(c)]; N es el número de puntos i en los cuales se evaluará el potencial electrostático molecular $\phi(r_i)$, ver ecuación (79), sobre la región espacial accesible alrededor de la molécula; y w_i es un factor de peso asociado al punto i . La carga molecular total (Q) se conserva usando un multiplicador de Lagrange (λ) [128(b),174(d)]:

$$\sigma^2((q_{\alpha}), \lambda) = \frac{1}{N} \sum_i w_i \left[\phi(r_i) - \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right]^2 - \lambda \left(\sum_{\alpha} q_{\alpha} - Q \right) \quad (84)$$

Las cargas atómicas derivadas del MEP pueden reproducir bien las propiedades de interacción intermolecular en una forma simple [128(b)], sin embargo, también pueden presentar algunas deficiencias debidas a que dependen considerablemente tanto del número (N) de puntos (i)

usados para evaluar el MEP (un menor número de puntos implica una menor precisión), como de la conformación molecular: ya que este tipo de métodos puede predecir distintos valores de carga para el mismo átomo en conformaciones moleculares diferentes [130,141].

D.5 Momentos Dipolares Moleculares

D.5.1 Momento Dipolar Eléctrico (μ_E)

El momento dipolar eléctrico (μ_E) de una molécula es un importante descriptor de la distribución de carga del estado base de dicha molécula [39]: si su valor —magnitud de su vector asociado, ver ecuaciones (85) y (86)— es cero nos indica que la densidad electrónica está uniformemente distribuida sobre la molécula; mientras que si su valor es distinto de cero nos indica que hay ciertas regiones de la molécula en las que se concentra la densidad electrónica y, por lo tanto, habrá otras regiones en la molécula que serán deficientes de electrones.

El μ_E también es de utilidad para determinar la interacción electrostática entre dos moléculas polares, es decir, que poseen un momento dipolar eléctrico permanente ($\mu_E \neq 0$ en cualquier tiempo) [39]. Por otro lado, aunque una molécula no posea un momento permanente ($\mu_E = 0$), éste puede ser inducido al aplicar un campo eléctrico que produzca la deformación (polarización) de su densidad electrónica. Tal campo eléctrico puede ser generado de diversas formas: aplicando una diferencia de potencial eléctrico, aplicando radiación electromagnética, por la interacción con otra molécula que tenga carga (catión o anión) o que sea polar permanente, etc. En mecánica cuántica, el operador asociado al momento dipolar eléctrico es [127]:

$$\hat{\mu}_E = \sum_i q_i \hat{r}_i = \mathbf{i} \hat{\mu}_x + \mathbf{j} \hat{\mu}_y + \mathbf{k} \hat{\mu}_z \quad (85)$$

$$\hat{\mu}_x = \sum_i q_i x_i, \quad \hat{\mu}_y = \sum_i q_i y_i, \quad \hat{\mu}_z = \sum_i q_i z_i$$

donde las q_i 's son cargas discretas —en el caso de moléculas tales cargas pueden ser las cargas atómicas— y r_i es el vector de posición desde el origen a la carga i -ésima. De la definición

matemática del momento dipolar eléctrico, ecuación (85), podemos deducir que éste es un vector cuya dirección apunta, por convención, hacia la parte de la molécula cuya carga es más positiva, es decir, hacia la parte que es más deficiente de electrones [176]. Para una distribución continua de carga con densidad de carga $\rho_q(r)$, el momento dipolar eléctrico se obtiene sumando los elementos infinitesimales de carga $dq_i = \rho_q(r)dr$ [127]:

$$\mu_E = \int r \rho_q(r) dr \tag{86}$$

$$r = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$$

Como se verá en el capítulo de análisis de resultados, la asimetría en la geometría molecular de mínima energía para algunos de los metalofulerenos endoedrales estudiados, sugiere que éstos presentarán un momento dipolar eléctrico permanente.

D.5.2 Momento Dipolar Magnético (μ_M)

Además de un momento dipolar eléctrico (μ_E), una molécula puede poseer también un momento dipolar magnético (μ_M), principalmente cuando dicha molécula posee electrones desapareados: en tal caso se le conoce también como momento paramagnético [132,177]. Tanto los espines como los movimientos orbitales de los electrones desapareados darán origen a momentos magnéticos permanentes en la molécula, esto debido a que los electrones son cargas eléctricas que al estar en movimiento generan un campo magnético (Ley de Ampère [178]).

Hay tres modos posibles de acoplamiento entre estos componentes: espín–espín, orbital–orbital y espín–orbital. Cuando la molécula posee elementos pesados (como lantánidos o actínidos por ejemplo) es preciso considerar los tres tipos de acoplamiento debido a los efectos relativistas que presentan dichos elementos [127,132,179]. En este caso el momento paramagnético se determina con la siguiente ecuación [132]:

$$\mu_M = g [J(J+1)]^{1/2} \tag{87}$$

donde J es el número cuántico de momento angular total, el cual depende del número cuántico de momento angular orbital total (L) y del número cuántico de momento angular de espín total (S), g es el factor de Landé para el electrón [127,132,177] (también conocido como razón giromagnética ya que es una constante de proporción entre el momento angular de espín y el momento magnético), el cual se define como:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (88)$$

En las moléculas en que el acoplamiento espín-orbital es despreciable, pero las contribuciones de espín y orbital son ambas significativas, el momento dipolar magnético se predice con la siguiente expresión [132]:

$$\mu_M = [4S(S+1) + L(L+1)]^{1/2} \quad (89)$$

Sin embargo, cuando la molécula contiene metales de transición de la primera fila (3d) —el cual es nuestro caso—, en general se puede despreciar la contribución orbital (L = 0) [132], por lo que la expresión para calcular el momento dipolar magnético se reduce a:

$$\mu_M = 2[S(S+1)]^{1/2} \quad (90)$$

A la ecuación (89) se le conoce como la fórmula *exclusivamente de espín* para el momento magnético. Debido a que S se relaciona con el número total de electrones desapareados (n) como S = n/2, la fórmula exclusivamente de espín puede simplificarse de la siguiente manera:

$$\mu_M = [n(n+1)]^{1/2} \quad (91)$$

Se ha demostrado, comparando con datos experimentales, que la fórmula exclusivamente de espín da resultados que son razonablemente aceptables [132]. Por esta razón, la utilizaremos para calcular el momento dipolar magnético de los metalofulerenos endoedrales estudiados que presenten electrones desapareados.

D.6 Funciones de Fukui: Índices de Reactividad Química

Las funciones de Fukui [128(b),140,180] son índices de reactividad química basados en la densidad electrónica que pueden darnos información importante sobre los sitios, en una molécula, que serán más susceptibles de ataque electrofílico, nucleofílico o por radicales libres. Por lo anterior, *las funciones de Fukui proporcionan mayor información sobre la reactividad química de una molécula que el potencial electrostático molecular* (MEP) —apéndice D.3—, ya que este último describe principalmente ataques de carácter electrofílico [138].

Por otro lado, a diferencia del MEP que describe interacciones de tipo “duro–duro” entre las moléculas reactivas (apéndice D.3), las funciones de Fukui describen interacciones de tipo “suave–suave” entre dichas moléculas [138]; debido a que tales funciones son sensibles a la deformación de la densidad electrónica causada por la variación en el número total de electrones del sistema, ec. (92).

Una función de Fukui ($f(r)$) se define como la derivada del potencial químico electrónico (μ) con respecto al potencial externo ($v(r)$) o, equivalentemente, como la derivada de la densidad electrónica ($\rho(r)$) con respecto al número total de electrones del sistema (N) [140]:

$$f(r) = \left[\frac{\delta\mu}{\delta v(r)} \right]_N = \left[\frac{\partial\rho(r)}{\partial N} \right]_v \quad (92)$$

La igualdad entre las derivadas que aparecen en la ecuación (92) se obtiene aplicando las relaciones de Maxwell y las transformaciones de Legendre en el marco de la teoría de funcionales de la densidad [181]. Observando la primera igualdad en (92), $f(r) = [\delta\mu/\delta v(r)]_N$, podemos deducir que la función de Fukui es una medida de que tan sensible es el potencial químico de un sistema respecto a perturbaciones externas en un punto en particular [140].

El cambio en el número de electrones sólo puede darse de forma discreta, es decir, N sólo puede variar por números enteros ya que no es posible quitar o agregar fracciones de electrón al sistema. Por esta razón, la función $f(r) = [\partial\rho(r)/\partial N]_v$ será discontinua y presentará un valor al acercarnos por la derecha, otro al acercarnos por la izquierda, y un valor promedio. Consecuentemente habrá tres distintos índices [140,138]:

$$f^+(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_v^+ \quad (\text{Derivada conforme } N \text{ se incrementa de } N_0 \text{ a } N_0 + \delta) \quad (93)$$

$$f^-(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_v^- \quad (\text{Derivada conforme } N \text{ se incrementa de } N_0 - \delta \text{ a } N_0) \quad (94)$$

$$f^0(r) = \frac{1}{2} [f^+(r) + f^-(r)] \quad (\text{Promedio de las derivadas por la izquierda y por la derecha}) \quad (95)$$

Suponiendo que el único cambio en la estructura electrónica es la adición de δ electrones para generar una densidad electrónica normalizada $\rho_\delta(r)$ en la capa externa —de electrones— del átomo o molécula sin alterar sus capas internas (suposición de “frozen core”), encontramos que la segunda igualdad en (91), $f(r) = [\partial \rho(r)/\partial N]_v$, está relacionada con la densidad electrónica del átomo o molécula en su “frontera”, es decir, su región de valencia [140]:

$$f(r) = \left[\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right]_v = \rho_\delta(r) \quad (96)$$

Por lo tanto, la ecuación (95) nos permite aproximar a los índices de Fukui como las densidades electrónicas de los orbitales moleculares de frontera (ver apéndice D.1.1) [140]:

$$f^+(r) \approx \rho_{LUMO}(r) \quad (\text{Mide la reactividad hacia una especie nucleofílica}) \quad (97)$$

$$f^-(r) \approx \rho_{HOMO}(r) \quad (\text{Mide la reactividad hacia una especie electrofílica}) \quad (98)$$

$$f^0(r) \approx \frac{1}{2} [\rho_{LUMO}(r) + \rho_{HOMO}(r)] \quad (\text{Mide la reactividad hacia un radical libre}) \quad (99)$$

Debido a las aproximaciones mostradas en las ecuaciones (97), (98) y (99), las funciones de Fukui también son llamadas “funciones de frontera” [182]: por su relación con los orbitales de frontera (HOMO y LUMO).

Aunque las funciones de Fukui representan una visión simplificada de la reactividad química [140], son de gran utilidad ya que nos permiten determinar con buena precisión (al menos

cuantitativamente) las regiones, en una molécula, que serán más susceptibles reaccionar con un electrofílico, un nucleofílico o un radical libre. Por otro lado, las funciones de Fukui son los índices de reactividad química que surgen de manera natural de la teoría de funcionales de la densidad [140], de ahí la importancia de su uso cuando la reactividad de un sistema molecular se estudia en el marco de esta teoría, el cual es el caso del presente trabajo de tesis.

D.7 Visualización de las Propiedades Electrónicas: Isosuperficies y Mapas de Contorno

Algunas propiedades moleculares, como la densidad electrónica $\rho(r)$, el potencial electrostático molecular (MEP), las funciones de Fukui $f(r)$, los orbitales moleculares, etc. pueden ser visualizadas por medio de isosuperficies o mapas de contorno [127,130]:

En un mapa de contorno (ej. figura D.7) se muestran curvas que indican un valor constante de la propiedad que se está visualizando sobre un plano particular que atraviesa a la molécula. Estos mapas de contorno son análogos a los mapas geográficos en donde también se utilizan curvas (llamadas curvas de nivel) para indicar, por ejemplo, regiones que se encuentran a la misma altura sobre el nivel del mar. También es posible utilizar colores en lugar de las curvas para indicar las regiones de valor constante de la propiedad visualizada, en tal caso se puede decir que la propiedad está “coloreada” (en lugar de “mapeada”) sobre la superficie de la molécula.

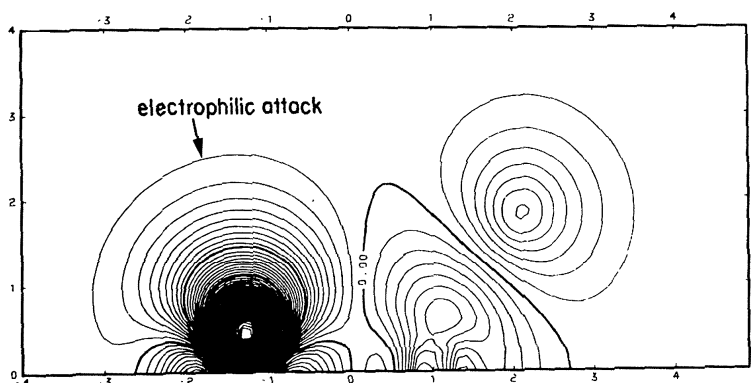


Figura D.7. Mapa de contorno de la función de Fukui de ataque electrofílico ($f^-(r)$) sobre el plano molecular del formaldehído (H_2CO) [140]. Debido a que el valor máximo de $f^-(r)$ se localiza sobre el átomo de oxígeno, éste será el lugar más susceptible de sufrir un ataque electrofílico.

Una isosuperficie (ej. Figura D.8(I)) es, como su nombre lo indica, una superficie en el espacio tridimensional alrededor de la molécula, sobre la cual el valor de la propiedad visualizada es constante. Normalmente se utilizan las unidades atómicas (a.u.: *atomic units*) correspondientes a la propiedad visualizada tanto en los mapas de contorno como en las isosuperficies.

En ocasiones resulta conveniente hacer una combinación de ambas técnicas de visualización, es decir, hacer un mapa de contorno de cierta propiedad sobre la isosuperficie de otra propiedad, como se ilustra en el ejemplo de la figura D.8(II). Esto con el fin de tener una mejor visualización de cómo varía la propiedad mapeada sobre las diferentes regiones espaciales de la molécula, o para correlacionar la propiedad mapeada con la propiedad representada por la isosuperficie.

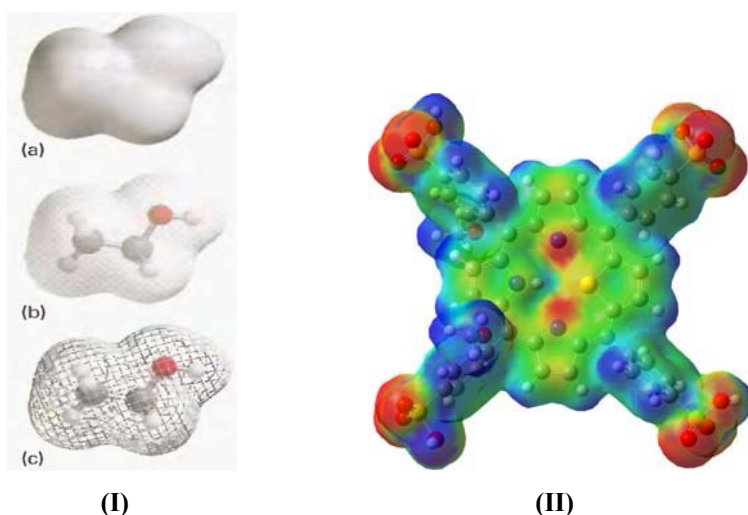


Figura D.8. (I) Distintas representaciones de una isosuperficie de la densidad electrónica del etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): (a) superficie sólida, (b) superficie transparente, y (c) malla de superficie [183]. **(II)** Potencial electrostático molecular (MEP) mapeado (o coloreado) sobre una isosuperficie de la densidad electrónica de la 21-Tiaporfirina, un potencial agente anti-cancerígeno. El color rojo indica el valor mínimo (negativo) y el azul el valor máximo (positivo) del potencial electrostático [184].

La representación por medio de mapas de contorno e isosuperficies será de utilidad en el análisis de las propiedades electrónicas así como de la reactividad química de los metalofulerenos endoedrales estudiados en el presente trabajo de tesis.

Referencias

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R. E. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene", *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, "Science of fullerenes and carbon nanotubes", *Academic Press*, San Diego (1996).
- [3] K.M. Kadish and R.S. Ruoff, "Fullerenes. Chemistry, physics, and technology", *John Wiley & Sons*, New York (2000).
- [4] J.R. Heath, S.C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto, F.K. Tittel, and R.E. Smalley, "Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells", *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7779 (1985).
- [5] V.P. Bubnov, E.E. Laukhina, I.E. Kareev, V.K. Koltover, T.G. Prokhorova, E.B. Yagubskii, and Y.P. Kozmin, "Endohedral metallofullerenes: A convenient gram-scale preparation", *Chem. Mater.* **14**, 1004 (2002).
- [6] A.V. Eletskii, "Endohedral structures", *Physics ± Uspekhi* **43**, 111 (2000).
- [7] H. Shinohara, "Endohedral metallofullerenes", *Rep. Prog. Phys.* **63**, 843 (2000).
- [8] S. Liu and S. Sun, "Recent progress in the studies of endohedral metallofullerenes", *J. Organometallic Chem.* **599**, 74 (2000).
- [9] S. Guha, K. Nakamoto, "Electronic structures and spectral properties of endohedral fullerenes", *Coor. Chem. Rev.* **249**, 1111 (2005).
- [10] S. Nagase, K. Kobayashi, and T. Akasaka, "Recent progress in endohedral dimetallofullerenes", *J. Mol. Struct. (Theochem)* **398-399**, 221 (1997).
- [11] Ş. Erkoç and L. Türker, "Structural and electronic properties of endofullerenes X@C₆₀", *J. Mol. Struct. (Theochem)* **634**, 195 (2003).
- [12] H. Shimotani, T. Ito, Y. Iwasa, A. Taninaka, H. Shinohara, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata, "Quantum chemical study on the configurations of encapsulated metal ions and the molecular vibration modes in endohedral dimetallofullerene La₂@C₈₀", *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 364 (2004).
- [13] X.Y. Ren, Z.Y. Liu, M.Q. Zhu, and K.L. Zheng, "DFT studies on endohedral fullerene C@C₆₀: C centers the C₆₀ cage", *J. Mol. Struct.* **710**, 175 (2004).
- [14] R. Tellgmann, N. Krawez, S.H. Lin, I.V. Hertel, and E.E.B. Campbell, "Endohedral fullerene production", *Nature* **382**, 407 (1996).
- [15] (a) C.M. Edwards, I.S. Butler, W. Qian, Y. Rubin, "Pressure-tuning vibrational spectroscopic study of (η⁵-C₅H₅)Co(C₆₄H₄). Can endohedral fullerenes be formed under pressure?", *J. Mol. Struct.* **442**, 169 (1998);
(b) <http://siggy.chem.ucla.edu/research%20description/research.html>.
- [16] (a) R.C. Job, "Solid Metal-Carbon Matrix of Metallofullerites and Method of Forming Same", *U.S. Patent 5288342*, February 22 (1994); (b) <http://www.nsti.org/press/PRshow.html?id=1508>;
(c) <http://www.jenlaurtld.com>.

- [17] H. Huang, M. Ata, and Y. Yoshimoto, “Cu@C₆₀ formation in rf-plasma and ring-current induced magnetism of C₆₀”, *Chem. Commun.* **2004**, 1206 (2004).
- [18] http://homepage.mac.com/jschrier/endofullerenes_table.html.
- [19] Y.J. Basir, S.L. Anderson, “Interaction of Mn⁺ and Mn₂⁺ with C₆₀. Exohedral and endohedral metal–fullerene bonding”, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 45 (1995).
- [20] Y.J. Basir, S.L. Anderson, “Transition–Metal C₆₀ Bonding by Guided Ion Beam Scattering”, *Int. J. Mass Spectrom.* **185/186/187**, 603 (1999).
- [21] N.V. Bulina, É.A. Petrakovskaya, A.S. Fedorov, and G.N. Churilov, “Synthesis and study of manganese-containing endohedral fullerenes”, *Phys. Solid State* **49**, 599 (2007).
- [22] (a) T. Pradeep, G.U. Kulkarrii, K.R. Kannan, T.N. Guru Row, and C.N.R. Rao, “A novel Fe@₆₀ adduct in the solid state”, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 2272 (1992); (b) T. Pradeep, G.U. Kulkarrii, K.R. Kannan, N.Y. Vasanthacharya, T.N. Guru Row, and C.N.R. Rao, “Investigations of iron adducts of C₆₀: Novel FeC₆₀ in the solid state with Fe inside the C₆₀ cage”, *Indian J. Chem.* **31 A&B**, F17 (1992).
- [23] P. Byszewski, E. Kowalska, and R. Diduszko, “Thermal properties of Fe-fullerene systems. Is reaction C₆₀+Fe → Fe@C₆₀ in solid state possible?”, *J. Thermal Anal.* **45**, 1205 (1995).
- [24] G.N. Churilov, O.A. Bayukov, É.A. Petrakovskaya, A.Ya. Korets, V.G. Isakova, and Ya.N. Titarenko, “Synthesis and study of iron-containing fullerene complexes”, *Tech. Phys.* **42**, 1111 (1997).
- [25] H. Lange, A. Huczko, K. Noworyta, and P. Byszewski, “Carbon-iron arc plasma: Characterization and novel applications”, *Czechoslovak J. Phys.* **49**, 933 (1999).
- [26] P. Reinke, S. Eyhusen, M. Büttner, and P. Oelhafen, “Interaction of Fe⁺ with the C₆₀ surface: A study about the feasibility of endohedral doping”, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4373 (2004).
- [27] (a) S. Biri, A. Valek, E. Takács, B. Radics, J. Pálinkás, J. Karácsony, L. Kenéz, A. Kitagawa, and M. Muramatsu, “Developments and plasma studies at the ATOMKI-ECRIS”, *AIP Conf. Proc.* **749**, 67 (2005); (b) http://www.atomki.hu/ar2004/7_develop/d12.pdf; (c) É. Fekete, S. Biri, and I. Iván, “Investigation of iron-fullerene mixture plasmas in ECR discharge”, *Fuller. Nanotubes Carbon Nanostruct.* **15**, 249 (2007).
- [28] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [29] D.S. Bethune, “Carbon and metals: a path to single-wall carbon nanotubes”, *Physica B* **323**, 90 (2002).
- [30] (a) S. Maruyama, “FT-ICR reaction experiments and molecular dynamics simulations of precursor clusters for SWNTs”, in ‘Perspective of fullerene nanotechnology. Part III’ pp. 131–142, E. Osawa (editor), *Kluwer Academic Publisher*, UK (2002); (b) Y. Yamaguchi and S. Maruyama, “A molecular dynamics study on the formation of metallofullerene”, *Eur. Phys. J. D* **9**, 385 (1999).
- [31] B. Bokhonov and M. Korchagin, “The formation of graphite encapsulated metal nanoparticles during mechanical activation and annealing of soot with iron and nickel”, *J. Alloys Comp. J. Alloys Comp.* **333**, 308 (2002).
- [32] C. Knapp, N. Weiden, and K.P. Dinse, “Comparative EPR study of Cu@C₆₀ and N@C₆₀ endofullerenes”, *Magn. Reson. Chem.* **43**, S199 (2005).

- [33] (a) B. Elliot, K. Yang, A.M. Rao, H.D. Arman, W.T. Pennington, and L. Echegoyen, “A reassignment of the EPR spectra previously attributed to Cu@C₆₀”, *Chem. Commun.* **2007**, 2083 (2007);
(b) <http://www.rsc.org/Publishing/Journals/CC/article.asp?doi=b700320j>.
- [34] M. Ivetic, Z. Mojovic, and L. Matija, “Electrical conductivity of fullerene derivatives”, *Stud. Adv. Mater. Process. Mater. Sci. Forum* **413**, 49 (2003).
- [35] M. Avramov-Ivic, L.R. Matija, D. Antonovic, R.O. Loutfy, T. Lowe, P. Rakin, and D. Koruga, “The electrochemical behaviour of carbon dust, metals and fullerenes presents in carbon soot”, *Trends Adv. Mater. Process. Mater. Sci. Forum* **352**, 135 (2000).
- [36] L.R. Matija, M. Avramov-Ivic, and V. Kapetanovic, “Different aspects of electrochemical investigations of carbon soot containing endohedral fullerenes and C₆₀ molecules in neutral and alkaline electrolytes”, *Contemp. Stud. Adv. Mater. Process. Mater. Sci. Forum* **413**, 53 (2003).
- [37] S.K. Saha, D.P. Chowdhury, S.K. Das, and R. Guin, “Encapsulation of radioactive isotopes into C₆₀ fullerene cage by recoil implantation technique”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **243**, 277 (2006).
- [38] <http://www.mercorp.com>.
- [39] W. Koch and M.C. Holthausen, “A chemist's guide to density functional theory”, 2nd ed. Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- [40] (a) A.D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988); (b) A.D. Becke, “A Multicenter Numerical Integration Scheme for Polyatomic Molecules”, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988).
- [41] (a) J.P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Phys. Rev. B*, **45**, 13244 (1992); (b) J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of GGA for exchange and correlation”, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [42] (a) B. Delley, “An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules”, *J. Chem. Phys.*, **92**, 508 (1990); (b) B. Delley, “From molecules to solids with the DMol³ approach”, *J. Chem. Phys.*, **113**, 7756 (2000).
- [43] M. Marlo and V. Milman, “Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals”, *Phys. Rev. B* **62**, 2899 (2000).
- [44] S. Tsuzuki and H.P. Lüthi, “Interaction energies of van der Waals and hydrogen bonded systems calculated using density functional theory: Assessing the PW91 model”, *J. Chem. Phys.* **114**, 3949 (2001).
- [45] M. Filatov and D. Cremer, “Calculation of spin-densities within the context of density functional theory. The crucial role of the correlation functional”, *J. Chem. Phys.* **123**, 124101 (2005).
- [46] M. Panavello, A.F. Jalbout, B. Trzaskowski, and L. Adamowicz, “Fullerene as an electron buffer: Charge transfer in Li@C₆₀”, *Chem. Phys. Lett.* **442**, 339 (2007).
- [47] A.H.H. Chang, W.C. Ermler, and R.M. Pitzer, “The ground and excited states of C₆₀M and C₆₀M⁺ (M=O, F, K, Ca, Mn, Cs, Ba, La, Eu, U)”, *J. Chem. Phys.* **94**, 5004 (1991).
- [48] (a) R.F. Sabirianov, G.P. Li, J. Lu, W.N. Mei, and X.C. Zeng, “Electronic and magnetic properties of endohedrally doped fullerene Mn@C₆₀: An all electron theoretical study”, *APS March Meeting* (2007):

- <http://meetings.aps.org/link/BAPS.2007.MAR.K1.97>; (b) G.P. Li, R.F. Sabirianov, J. Lu, X.C. Zeng, and W.N. Mei, “Electronic and magnetic properties of endohedrally doped fullerene Mn@C₆₀: A total energy study”, *J. Chem. Phys.* **128**, 74304 (2008).
- [49] J. Lu, L. Ge, X. Zhang, and X. Zhao, “Electronic structures of endohedral Sr@C₆₀, Ba@C₆₀, Fe@C₆₀ and Mn@C₆₀”, *Mod. Phys. Lett.* **13**, 97 (1999).
- [50] E.V. Gorelik and B.N. Plakhtin, “Splitting of the d^N atomic states in icosahedral 3d metal endofullerenes M@C₆₀”, *J. Struct. Chem.* **46**, 771 (2005).
- [51] E. Kowalska, P. Byszewski, P. Dluzewski, R. Diduszko, and Z. Kucharski, “Fe:C₆₀ bonds and structure analyzed by computational chemistry methods”, *J. Alloys Comp.* **286**, 297 (1999).
- [52] A.L. Chistyakov and I.V. Stankevich, “Endohedral analogs of ferrocene: ab initio theoretical predictions”, *J. Organometallic Chem.* **599**, 18 (2000).
- [53] C.M. Tang, K.M. Deng, J.L. Yang, and X. Wang, “Geometric and electronic properties of metallofullerene Fe@C₆₀”, *Chinese J. Chem.* **24**, 1133 (2006).
- [54] M.M.G. Alemany, O. Diéguez, C. Rey, and L.J. Gallego, “A density-functional study of the structures and electronic properties of C₅₉Ni and C₆₀Ni clusters”, *J. Chem. Phys.* **114**, 9371 (2001).
- [55] L. Matija, “Endohedral fullerenes: Biomedical approach”, *Archive of Oncology* **5**, 151 (1997).
- [56] K. Shiga, K. Ohno, Y. Maruyama, Y. Kawazoe, and T. Ohtsuki, “Ab initio molecular dynamics in an all-electron mixed-basis approach: application to atomic insertions to C₆₀”, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **7**, 621 (1999).
- [57] V.S. Gurin, “Endofullerenes with small silver and copper clusters”, *Int. J. Quantum Chem.* **104**, 249 (2005).
- [58] S.A. Varganov, P.V. Avramov, and S.G. Ovchinnikov, “Ab initio calculations of the endo- and exohedral complexes of fullerene C₆₀ with Zn atoms”, *J. Struct. Chem.* **41**, 687 (2000).
- [59] J. Lu, W.N. Mei, Y. Gao, X. Zeng, M. Jing, G. Li, R. Sabirianov, Z. Gao, L. You, J. Xu, D. Yu, and H. Ye, “Structural and electronic properties of Gd@C₆₀: All-electron relativistic total-energy study”, *Chem. Phys. Lett.* **425**, 82 (2006).
- [60] N. Taniguchi, “On the basic concept of ‘Nano-Technology’”, *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II*, Japan Society of Precision Engineering (1974).
- [61] (a) K.E. Drexler, “Engines of creation: The coming era of Nanotechnology”, *Anchor Books*, New York (1986); (b) K.E. Drexler, “Nanosystems: Molecular machinery, manufacturing and computation”, *John Wiley & Sons*, New York (1992).
- [62] (a) R.P. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom”, *John Wiley & Sons*, New York (1961); (b) <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>.
- [63] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman, “Solid C₆₀: A new form of carbon”, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [64] H.W. Kroto, “The stability of the fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70”, *Nature* **329**, 529 (1987).
- [65] T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.J. Klein, and G.E. Hite, “Elemental carbon cages”, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 1113 (1988).

- [66] S. Nagase, K. Kobayashi, and T. Akasaka, “Unconventional cage structures of endohedral metallofullerenes”, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **461-462**, 97 (1999).
- [67] L. Dunsch and S. Yang, “The recent state of endohedral fullerene research”, *Electrochem. Soc. Interface* **15**, 34 (2006).
- [68] C.R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, and H. Shinohara, “C₆₆ fullerene encaging a scandium dimer”, *Nature* **408**, 426 (2000).
- [69] (a) H. Kato, T. Taninaka, T. Sugai, and H. Shinohara, “Structure of a missing-caged metallofullerene: La₂@C₇₂”, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7782 (2003); (b) Z.Q. Shi, X. Wu, C.R. Wang, X. Lu, and H. Shinohara, “Isolation and characterization of Sc₂C₂@C₆₈: A metal-carbide endofullerene with a non-IPR carbon cage”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 2107 (2006).
- [70] R.D. Johnson, G. Meijer, and D.S. Bethune, “C₆₀ has icosahedral symmetry”, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 8983 (1990).
- [71] R.D. Johnson, D.S. Bethune, and C.S. Yannoni, “Fullerene structure and dynamics: A magnetic resonance potpourri”, *Acc. Chem. Res.* **25**, 169 (1992).
- [72] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, and D.R.M. Walton, “Crystal structure and bonding of ordered C₆₀”, *Nature* **353**, 147 (1991).
- [73] (a) J.G. Hou, Y. Jinlong, W. Haiqian, L. Qunxiang, Z. Changgan, Y. Lanfeng, W. Bing, D.M. Chen, and Z. Qingshi, “Topology of two-dimensional C₆₀ domains”, *Nature* **409**, 304 (2001); (b) X. Lu, M. Grobis, K.H. Khoo, S.G. Louie, and M.F. Crommie, “Spatially mapping the spectral density of a single C₆₀ molecule”, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 096802-1 (2003); (c) M. Grobis, X. Lu, K.H. Khoo, S.G. Louie, and M.F. Crommie, “Energy resolved imaging of fullerene molecular orbitals”, *AIP Conf. Proc.* **696**, 20 (2003).
- [74] C. Piskoti, J. Yarger, and A. Zettl, “C₃₆, a new carbon solid”, *Nature* **393**, 771 (1998).
- [75] S. Nagase, K. Kobayashi, and T. Akasaka, “A theoretical study of C₈₀ and La₂@C₈₀”, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 230 (1995).
- [76] M.M. Alvarez, E.G. Gillan, K. Holczer, R.B. Kaner, K.S. Min, and R.L. Whetten, “Lanthanum carbide (La₂C₈₀): A soluble dimetallofullerene”, *J. Phys. Chem.* **95**, 10561 (1991).
- [77] L. Türker, “Endohedrally Be, C, Si, and Ge doped C₈₀ – AM1 treatment”, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **626**, 203 (2003).
- [78] M.R. Pederson and N. Laouini, “Covalent container compound: Empty, endohedral, and exohedral C₂₈ complexes”, *Phys. Rev. B* **48**, 2733 (1993).
- [79] T. Guo, M.D. Diener, Y. Chai, J.M. Alford, R.E. Haufler, S.M. McClure, T.R. Ohno, J.H. Weaver, G.E. Scuseria, and R.E. Smalley, “Uranium stabilization of C₂₈: A tetravalent fullerene”, *Science* **257**, 1661 (1992).
- [80] D.L. Lichtenberger, K.W. Nebesny, C.D. Ray, D.R. Huffman, and L.D. Lamb, “Valence and core photoelectron spectroscopy of C₆₀, Buckminsterfullerene”, *Chem. Phys. Lett.* **176**, 203 (1991).
- [81] J. de Vries, H. Steger, B. Kamke, C. Menzel, B. Weisser, W. Kamke, and I.V. Hertel, “Single-photon ionization of C₆₀⁻ and C₇₀⁻ fullerene with synchrotron radiation: Determination of the ionization potential of C₆₀”, *Chem. Phys. Lett.* **188**, 159 (1992).

- [82] H.S. Chen, A.R. Kortan, R.C. Haddon, M.L. Kaplan, C.H. Chen, A.M. Mujsce, H. Chou, and D.A. Fleming, "Reactivity of C₆₀ in pure oxygen", *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2956 (1991).
- [83] R.E. Haufler, L.S. Wang, L.P.F. Chibante, C.M. Jin, J. Conceicao, Y. Chai, and R.E. Smalley, "Fullerene triplet state production and decay: R2PI probes of C₆₀ and C₇₀ in a supersonic beam", *Chem. Phys. Lett.* **179**, 449 (1991).
- [84] R.C. Haddon, L.E. Brus, and K. Raghavachari, "Electronic structure and bonding in icosahedral C₆₀", *Chem. Phys. Lett.* **125**, 459 (1986).
- [85] R.C. Haddon, "Electronic structure, conductivity and superconductivity of alkali metal doped (C₆₀)", *Acc. Chem. Res.* **25**, 127 (1992).
- [86] F. Rioux, "Quantum mechanics, group theory, and C₆₀", *J. Chem. Ed.* **71**, 464 (1994).
- [87] (a) J.N. O'Shea, "Molecular orbitals tell the story", *Science* **310**, 453 (2005); (b) R. Yamachika, M Grobis, A. Wachowiak, and M.F. Crommie, "Controlled atomic doping of a single C₆₀ molecule", *Science* **304**, 281 (2004).
- [88] Q. Xie, E. Perez-Cordero, and L. Echegoyen, "Electrochemical detection of C₆₀⁶⁻ and C₇₀⁶⁻: Enhanced stability of fullerides in solution", *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3978 (1992).
- [89] (a) L.G. Wade, "Organic chemistry", 5th ed. *Prentice Hall*, Walla Walla (2003); (b) P.Y. Bruice, "Organic Chemistry", 4th ed. *Prentice Hall*, Lebanon (2005).
- [90] R.C. Haddon, "π-electrons in three dimensions", *Acc. Chem. Res.* **21**, 243 (1988).
- [91] J.M. Hawkins, S. Loren, A. Meyer, and R. Nunlist, "²D nuclear magnetic resonance analysis of osmylated C₆₀", *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7770 (1991).
- [92] R.C. Haddon, L.E. Brus, and K. Raghavachari, "Rehybridization and π-orbital alignment: the key to the existence of spheroidal carbon clusters", *Chem. Phys. Lett.* **131**, 165 (1986).
- [93] (a) R. Taylor and D.R.M. Walton, "The chemistry of fullerenes", *Nature*, **363**, 685 (1993); (b) R. Taylor, "The chemistry of fullerenes", *World Scientific Publishing*, Singapore (1995).
- [94] D.M. Cox, D.J. Trevor, K.C. Reichman, and A. Kaldor, "C₆₀La: A deflated soccer ball?", *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2457 (1986).
- [95] F.D. Weiss, J.L. Elkind, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, "Photophysics of metal complexes of spheroidal carbon shells", *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4464 (1988).
- [96] E.W. Godly and R. Taylor, "Nomenclature and terminology of fullerenes: A preliminary study", *Pure Appl. Chem.* **69**, 1411 (1997).
- [97] A. Weidinger, M. Waiblinger, B. Pietzak, and T. Almeida-Murphy, "Atomic nitrogen in C₆₀: N@C₆₀", *Appl. Phys. A* **66**, 287 (1998).
- [98] (a) E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Inakuma, and H. Shinohara, "Determination of the cage structure of Sc@C₈₂ by synchrotron powder diffraction", *Chem. Phys. Lett.* **298**, 79 (1998); (b) M. Takata, B. Umeda, E. Nishibori, M. Sakata, Y. Saito, M. Ohno, and H. Shinohara, "Confirmation by X-ray diffraction of the endohedral nature of the metallofullerene Y@C₈₂", *Nature* **377**, 46 (1995).

- [99] E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Tanaka, M. Hasegawa, and H. Shinohara, “Giant motion of La atom inside C₈₂ cage”, *Chem. Phys. Lett.* **330**, 497 (2000).
- [100] T. Akasaka, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Wälchli, K. Yamamoto, H. Funasaka, M. Kako, T. Hoshino, and T. Erata, “¹³C and ¹³⁹La NMR studies of La₂@C₈₀: First evidence for circular motion of metal atoms in endohedral dimetallofullerenes”, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1643 (1997).
- [101] I.B. Dunlap, J.L. Ballester, and P.P. Schmidt, “Interactions between C₆₀ and endohedral alkali atoms”, *J. Phys. Chem.* **96**, 9781 (1992).
- [102] M. Chi, P. Han, X. Fang, W. Jia, X. Liu, and B. Xu, “Density functional theory of polonium-doped endohedral fullerenes Po@C₆₀”, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **807**, 121 (2007).
- [103] Y. Miyake, S. Suzuki, Y. Kojima, K. Kikuchi, K. Kobayashi, S. Nagase, M. Kainosho, Y. Achiba, Y. Maniwa, and K. Fisher, “Motion of scandium ions in Sc₂C₈₄ observed by ⁴⁵Sc solution NMR”, *J. Phys. Chem.* **100**, 9579 (1996).
- [104] W. Sato, K. Sueki, K. Kikuchi, K. Kobayashi, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Nakahara, Y. Ohkubo, F. Ambe, and K. Asai, “Novel dynamic behavior of Ce@C₈₂ at low temperature”, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 133 (1998).
- [105] Y.S. Li and D. Tománek, “How free are encapsulated atoms in C₆₀?”, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 453 (1994).
- [106] R.D. Bolskar, A.F. Benedetto, L.O. Husebo, R.E. Price, E.F. Jackson, S. Wallace, L.J. Wilson, J.M. Alford, “First soluble M@C₆₀ derivatives provide enhanced access to metallofullerenes and permit in vivo evaluation of Gd@C₆₀[C(COOH)₂]₁₀ as a MRI contrast agent”, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5471 (2003).
- [107] T. Da Ros and M. Prato, “Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives”, *Chem. Commun.* **1999**, 663 (1999).
- [108] D.W. Cagle, T.P. Thrash, M. Alford, L.P.F. Chibante, G.J. Ehrhardt, and L.J. Wilson, “Synthesis, characterization, and neutron activation of holmium metallofullerenes”, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8043 (1996).
- [109] E.E.B. Campbell, M. Fanti, I.V. Hertel, R. Mintzer, and F. Zerbetto, “The hyperpolarisability of an endohedral fullerene: Li@C₆₀”, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 131 (1998).
- [110] J.R. Heflin, D. Marciu, C. Figura, S. Wang, P. Burbank, S. Stevenson, and H.C. Dorn, “Enhanced nonlinear optical response of an endohedral metallofullerene through metal-to-cage charge transfer”, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2788 (1998).
- [111] S. Kobayashi, S. Mori, S. Iida, H. Ando, T. Takenobu, Y. Taguchi, A. Fujiwara, A. Taninaka, H. Shinohara, and Y. Iwasa, “Conductivity and field effect transistor of La₂@C₈₀ metallofullerene”, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8116 (2003).
- [112] N. Hiroshiba, K. Tanigaki, R. Kumashiro, H. Ohashi, T. Wakahara, and T. Akasaka, “C₆₀ field effect transistor with electrodes modified by La@C₈₂”, *Chem. Phys. Lett.* **400**, 235 (2004).
- [113] W. Harneit, “Fullerene-based electron-spin quantum computer”, *Phys. Rev. A* **65**, 032322-1 (2002).
- [114] X.H. Zeng, Q. Bi, G.C. Guo, and H.E. Ruda, “Decoherence free in subspace using Na@C₆₀ as quantum qubit”, *Phys. Lett. A* **313**, 21 (2003).
- [115] S.C. Benjamin, A. Ardavan, G.A.D. Briggs, D.A. Britz, D. Gunlycke, J. Jefferson, M.A.G. Jones, D.F. Leigh, B.W. Lovett, A.N. Khlobystov, S.A. Lyon, J.J.L. Morton, K. Porfyrakis, M.R. Sambrook, and A.M. Tyryshkin, “Towards a fullerene-based quantum computer”, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, S867 (2006).

- [130] D. Young, “Computational chemistry: A practical guide for applying techniques to real-world problems”, *John Wiley & Sons*, New York (2001).
- [131] (a) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, Ch. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, and R.E. Smalley, “Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes”, *Science* **273**, 483 (1996); (b) Y.H. Lee, S.G. Kim, and D. Tománek, “Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes: An *ab initio* study”, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2393 (1997); (c) A.N. Andriotis, M. Menon, and G. Froukakis, “Catalytic action of Ni atoms in the formation of carbon nanotubes: A molecular dynamics study”, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3193 (2000); (d) F. Banhart, J.-C. Charlier, and P.M. Ajayan, “Dynamic behavior of nickel atoms in graphitic networks”, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 686 (2000).
- [132] J.E. Huheey, E.A. Keiter, and R.L. Keiter, “Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity”, 4th ed. *Oxford University Press*, New York (1993).
- [133] A. Szabo and N.S. Ostlund, “Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory”, *McGraw-Hill*, USA (1989).
- [134] (a) G. Lu, Y. Yuan, K. Deng, H. Wu, J. Yang, and X. Wang, “Density-functional energetics and frontier orbitals analysis for the derivatives of the nonclassical four-membered ring fullerene C₆₂”, *Chem. Phys. Lett.* **424**, 142 (2006); (b) D. Changgeng, Y. Jinlong, H. Rongsheng, and W. Keli, “Formation mechanism and structural and electronic properties of metal-substituted fullerenes C₆₉M (M=Co, Rh, and Ir)”, *Phys. Rev. A* **64**, 043201 (2001); (c) D. Changgeng, Y. Jinlong, C. Xiangyuan, and W. Keli, “DFT investigation of the geometrical and electronic structures of C₃₅X (X = B, N and Si) clusters”, *Eur. Phys. J. D* **11**, 123 (2000).
- [135] C.C. Chancey and M.C.M. O’Brien, “The Jahn–Teller effect in C₆₀ and other icosahedral complexes”, *Princeton University Press*, Princeton (1997).
- [136] S. Suzuki, M. Kushida, S. Amamiya, S. Okada, and K. Nakao, “Density functional study on geometry and electronic structure of Eu@C₆₀” *Chem. Phys. Lett.* **327**, 291 (2000).
- [137] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, “Development of the Colle-Slavetti correlation-energy formula into a functional of the electron density”, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [138] F. De Proft, J.M.L. Martin, and P. Geerlings, “Calculation of molecular electrostatic potentials and Fukui functions using density functional methods”, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 400 (1996).
- [139] H. Iikura, H. Mori, H. Sawamura, and E. Nakamura, “Endohedral homoconjugation in cyclopentadiene embedded in C₆₀. Theoretical and electrochemical evidence”, *J. Org. Chem.* **62**, 7912 (1997).
- [140] R.G. Parr and W. Yang, “Density–functional theory of atoms and molecules”, *Oxford University Press*, New York (1989).
- [141] F. Jensen, “Introduction to computational chemistry”, 1st & 2nd eds. *John Wiley & Sons*, West Sussex (1999 y 2007).
- [142] P. Geerlings, and F. De Proft, “Chemical reactivity as described by quantum chemical methods”, *Int. J. Mol. Sci.* **3**, 276 (2002).
- [143] D. Cruz–Garriz, J.A. Chamizo y A. Garriz, “Estructura atómica. Un enfoque químico”, *Addison–Wesley Iberoamericana*, Wilmington (1991).

-
- [144] (a) G. Eickerling, R. Mastalerz, V. Herz, W. Scherer, H.-J. Himmel, and M. Reiher, “Relativistic effects on the topology of the electron density”, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 2182 (2007); (b) J. Itatani, J. Levesque, D. Zeidler, H. Niikura, H. Pépin, J.C. Kieffer, P.B. Corkum, and D.M. Villeneuve, “Tomographic imaging of molecular orbitals”, *Nature* **432**, 867 (2004); (c) C.J. Humphreys, “Electrons seen in orbit”, *Nature* **401**, 21 (1999); (d) J.M. Zuo, M. Kim, M. O’Keeffe, and J.C.H. Spence, “Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu₂O”, *Nature* **401**, 49 (1999).
- [145] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [146] W. Kohn and L.J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- [147] D.M. Ceperley and B.J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method”, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [148] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis”, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [149] J. Harris, “Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments”, *Phys. Rev. B* **31**, 1770 (1985).
- [150] F. Álvarez, “Propiedades topológicas, electrónicas y ópticas de silicio amorfo puro y contaminado”, Tesis Doctoral, *Posgrado en Ciencias Físicas – UNAM*, México (2002). Asesor: Dr. Ariel A. Valladares Clemente.
- [151] Z. Lin and J. Harris, “A localized-basis scheme for molecular dynamics”, *J. Phys. Condens. Matter*, **4**, 1055 (1992).
- [152] (a) J.P. Perdew, “Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986); (b) J.P. Perdew, “Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas”, *Phys. Rev. B* **34**, 7406 (1986).
- [153] I.G. Kaplan, “Problems in DFT with the Total Spin and Degenerate States”, *Int. J. Quantum Chem.* **107**, 2595 (2007).
- [154] B. Delley, “DMol methodology and applications”, in ‘Density functional methods in chemistry’ pp. 101–107, J. Labanowski and J. Andzelm (editors), *Springer-Verlag*, New York (1991).
- [155] (a) M. Spivak, “Calculus”, 2nd ed. *W.A. Benjamin, Inc.*, New York (1996); (b) J.E. Marsden and A. Tromba, “Vector calculus”, 5th ed. *W.H. Freeman and Company*, New York (2003).
- [156] (a) C.G. Broyden, “The convergence of a class of double-rank minimization algorithms”, *J. Inst. Math. Appl.* **6**, 76 (1970); (b) R. Fletcher, “A new approach to variable metric algorithms”, *Comput. J.* **13**, 317 (1970); (c) D. Goldfarb, “A family of variable metric updates derived by variational means”, *Math. Comput.* **24**, 23 (1970); (d) D.F. Shanno, “Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization”, *Math. Comput.* **24**, 647 (1970).
- [157] <http://www.chem.wayne.edu/~hbs/chm6440/PES.html>.
- [158] F. Ercolessi, “A molecular dynamics premier”, *Spring College in Computational Physics*, ICTP, Trieste, June 1997.
-

- [159] (a) L. Verlet, “Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules”, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967); (b) L. Verlet, “Computer "experiments" on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions”, *Phys. Rev.* **165**, 201 (1967).
- [160] R.K. Pathria, “Statistical mechanics”, 2nd ed. *Butterworth Heinemann*, London (1996).
- [161] R. Car and M. Parrinello, “Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory”, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [162] R. Hoffmann, “Interaction of orbitals through space and through bonds”, *Acc. Chem. Res.* **4**, 1 (1971).
- [163] <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/intro3.htm#strc8>.
- [164] (a) W. Kohn, A.D. Becke, and R.G. Parr, “Density functional theory of electronic structure”, *J. Phys. Chem.* **100**, 12974 (1996); (b) E.J. Baerends and O.V. Gritsenko, “A quantum chemical view of density functional theory”, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5383 (1997); (c) R. Stowasser and R. Hoffmann, “What do the Kohn–Sham orbitals and eigenvalues mean?” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3414 (1999); (d) E.J. Baerends, “Perspective on "Self-consistent equations including exchange and correlation effects"”, *J. Theor. Chem. Acc.* **103**, 265 (2000).
- [165] G. Klopman, “Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions”, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 223 (1968).
- [166] (a) A.D. McNaught and A. Wilkinson, “IUPAC compendium of chemical terminology – The Gold Book”, *Blackwell Science*, Cambridge (1997); (b) <http://goldbook.iupac.org>.
- [167] R.G. Pearson, “Hard and soft acids and bases”, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- [168] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, “Conceptual density functional theory”, *Chem. Rev.* **103**, 1793 (2003).
- [169] R.G. Pearson, “Electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory”, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **83**, 8440 (1986).
- [170] D.C. Whitley, “Van der Waals surface graphs and molecular shape”, *J. Math. Chem.* **23**, 377 (1998).
- [171] C. Fonseca-Guerra, J.W. Handgraaf, E.J. Baerends, and F.M. Bickelhaupt, “Voronoi deformation density (VDD) charges: Assessment of the Mulliken, Bader, Hirshfeld, Weinhold, and VDD methods for charge analysis”, *J. Comput. Chem.* **25**, 189 (2004).
- [172] R.S. Mulliken, “Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions”, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [173] F.L. Hirshfeld, “Bonded-atoms fragments for describing molecular charge densities”, *Theor. Chim. Acta B* **44**, 129 (1977).
- [174] (a) C.U. Singh and P.A. Kollman, “An approach to computing electrostatic charges for molecules”, *J. Comput. Chem.* **5**, 129 (1984); (b) K.M. Merz, “Analysis of a large data base of electrostatic potential derived atomic charges”, *J. Comput. Chem.* **13**, 749 (1992); (c) C.I. Bayly, P. Cieplak, W.D. Cornell, and P.A. Kollman, “A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model”, *J. Phys. Chem.* **97**, 10269 (1993); (d) G. Bakalarski, P. Grochowski, J.S. Kwiatkowski, B. Lesyng, and J. Leszczynski, “Molecular and electrostatic properties of the N-methylated nucleic acid bases by density functional theory”, *Chem. Phys.* **204**, 301 (1996).

- [175] (a) R.F. Nalewajski, “Hirshfeld analysis of molecular densities: Subsystem probabilities and charge sensitivities”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1710 (2002); (b) F. De Prof., C. van Alsenoy, A. Peeters, W. Langenaeker, and P. Geerlings, “Atomic charges, dipole moments and Fukui functions using the Hirshfeld partitioning of the electron density”, *J. Comput. Chem.* **23**, 1198 (2002); (c) P. Balanarayan and S.R. Gadre, “Atoms-in-molecules in momentum space: A Hirshfeld partitioning of electron momentum densities”, *J. Chem. Phys.* **124**, 204113 (2006).
- [176] G.W. Castelan, “Fisicoquímica”, 2^{da} ed. *Addison-Wesley Iberoamericana*, México (1987).
- [177] P.W. Atkins and R.S. Friedman, “Molecular Quantum Mechanics”, 3rd ed. *Oxford University Press*, Oxford (1997).
- [178] D. Halliday, R. Resnick and K.S. Krane, “Física, Vol. 2”, 4^a ed. *Compañía Editorial Continental S.A.*, México (1993).
- [179] (a) K. Balasubramanian, “Relativistic effects in chemistry, part. A” *John Wiley & Sons, Inc.*, New York (1997); (b) K.G. Dyall and K. Fægri, “Introduction to relativistic quantum chemistry”, *Oxford University Press*, New York (2007).
- [180] (a) R.G. Parr and W. Yang, “Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity” *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049 (1984); (b) K. Fukui, “Role of frontier orbitals in chemical reactions” *Science* **218**, 747 (1982).
- [181] R.F. Nalewajski and R.G. Parr, “Legendre transforms and Maxwell relations in density functional theory” *J. Chem. Phys.* **77**, 399 (1982).
- [182] K.H. Lee, Ch. Lee, J. Kang, S.S. Park, J. Lee, S.K. Lee, and D.K. Bohme, “Preferential site of attack on fullerene cations: Frontier orbitals and rate coefficients”, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 11730 (2006).
- [183] P.W. Atkins and J. de Paula, “Physical Chemistry”, 8th ed. *Oxford University Press*, New York (2006).
- [184] <http://www.gaussian.com>.