



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO TEÓRICO DE LAS NANOESTRUCTURAS DE
CUASI-FULERENOS C_{n-q} ($n=20, 23, 42, 48, 60$)”**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

ING. CHRISTIAN ALEJANDRO CELAYA LÓPEZ

TUTOR PRINCIPAL:

DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. JESÚS MUÑIZ SORIA
INSTITUTO DE ENERGRÍAS RENOVABLES

DRA. ANA MARÍA MARTÍNEZ VÁZQUEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

México, D.F.

Enero 2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A mis padres..... Por apoyarme siempre en mis estudios y por el amor incondicional que me han brindado, su cariño ha sido mi principal motivación de seguir adelante.

A toda mi familia y amigos, por compartir agradables momentos durante esta etapa de mi vida, su incondicional apoyo es y será siempre fundamental.

A mi asesor, el Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas por la dirección de la tesis e invaluable apoyo durante todo el trabajo de maestría.

Al Dr. Jesús Muñoz Soria, por su continuo apoyo en la dirección de esta tesis y por sus invaluable consejos durante todos estos años de trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada para la realización de este trabajo. El apoyo se encuentra con el número de becario 307823.

Al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado, PAEP - UNAM, por los apoyos brindados a lo largo de este proyecto.

A la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico, DGSCA - UNAM, por el tiempo de cómputo brindado.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo técnico otorgado durante la realización de este trabajo.

A mis sinodales; los Drs. Miguel Castro, Roberto Salcedo, Bertha Molina y Gerardo Fonseca, quienes amablemente participaron en la revisión de esta tesis.

¡GRACIAS TOTALES!

RESUMEN

En este trabajo, se presenta una serie de nuevas estructuras alotrópicas de carbono; estudiadas a través cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Los sistemas propuestos fueron optimizados con el siguiente nivel de teoría: B3LYP/6-31G(d,p). Se obtuvieron cinco cúmulos de jaula cerrada no convencionales, C_{n-q} ($n=20, 23, 42, 48, 60$). La configuración espacial que presentan estos cúmulos son conocidos en la literatura como “Cuasi-Fulerenos”. Para estudiar la estabilidad estructural, se calcularon las energías de formación de cada sistema, los resultados obtenidos nos muestran que los sistemas son termodinámicamente estables. El grado de deslocalización de electrones en el centro así como en los anillos característicos de cada estructura fueron analizados utilizando el cómputo de los desplazamientos químicos independientes del núcleo (NICS), el cual es un indicativo de la estabilidad estructural en los cúmulos. Se calcularon parámetros empíricos químicos tal como la energía de ionización (EI), afinidad electrónica (AE), potencial químico (μ) y dureza química (η); con el objetivo de estudiar la química de los nuevos cúmulos.

Los cuasi-fulerenos posteriormente fueron dopados con átomos de metales de transición $M@C_{n-q}$ ($M=Sc, Ti, Cr, V, Mn$), con la finalidad de encontrar la formación de nuevos compuestos estables. En la mayoría de los casos, los sitios más favorables para la interacción $M@C_{n-q}$ se encuentran en los puntos cercanos a los anillos aromáticos. La estabilidad energética para que los átomos M puedan ser encapsulados por los cúmulos C_{n-q} , es por medio de las energías de interacción. Las brechas de energía HOMO-LUMO, generadas por estos nuevos compuestos muestran propiedades electrónicas de semiconductores (1eV-3eV). Se plantearon una serie de compuestos inorgánicos denominados POMs, para estudiar su interacción con los cúmulos $C_{(42, 48, 60)-q}$. Las interacciones muestran una transferencia de carga por parte del POM hacia los cuasi-fulerenos, lo que indica la tendencia de estas moléculas para aceptar electrones.

La versatilidad que presentan este tipo de moléculas para encapsular e interactuar con sistemas metálicos, hacen atractivo su estudio hacia futuras aplicaciones en el almacenamiento de energía.

INTRODUCCIÓN	1
1. CAPÍTULO 1 “CUASI-FULERENOS”	4
1.1 Fullerenos	4
1.2 Fullerenos Endoedrales	5
1.3 Metalofullerenos Endoedrales	6
1.4 Cuasi-Fullerenos	8
1.5 Antecedentes Experimentales	11
1.6 Posibles Aplicaciones	14
2. CAPÍTULO 2 “MÉTODOS COMPUTACIONALES”	15
2.1 Antecedentes Implementados para el estudio de Cuasi-Fullerenos	15
2.2 Métodos Computacionales Usados	16
3. CAPÍTULO 3 “CUASI-FULERENOS BAJO ESTUDIO”	19
3.1 C_{20-q} y C_{20}	
3.1.1 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO de C_{20-q}	22
3.1.2 Aromaticidad en C_{20-q} y C_{20}	24
3.1.3 Superficie de potencial electrostático (PES) del C_{20-q} y C_{20}	26
3.2 C_{23-q}	
3.2.1 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO de C_{23-q}	28
3.2.2 Aromaticidad en C_{23-q}	29
3.2.3 Superficie de potencial electrostático (PES) del C_{23-q}	31
3.3 C_{42-q} y C_{42}	
3.3.1 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO de C_{42-q}	34
3.3.2 Aromaticidad en C_{42-q} y C_{42}	35
3.3.3 Superficie de potencial electrostático (PES) del C_{42-q} y C_{42}	38
3.4 C_{48-q} y C_{48}	
3.4.1 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO de C_{48-q}	41
3.4.2 Aromaticidad en C_{48-q} y C_{48}	42
3.4.3 Superficie de potencial electrostático (PES) del C_{48-q} y C_{48}	44
3.5 C_{60-q} y C_{60}	
3.5.1 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO de C_{60-q}	47
3.5.2 Aromaticidad en C_{60-q} y C_{60}	48
3.5.3 Superficie de potencial electrostático (PES) del C_{60-q} y C_{60}	50

4. CAPÍTULO 4 “ESTUDIO TEÓRICO DE LOS COMPLEJOS M@C_{n-q} (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn)”	52
4.1 M@C _{20-q}	
4.1.1 Análisis de cargas NBO para M@C _{20-q}	54
4.1.2 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO para M@C _{20-q}	55
4.2 M@C _{23-q}	
4.2.1 Análisis de cargas NBO para M@C _{23-q}	59
4.2.2 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO para M@C _{23-q}	60
4.3 M@C _{42-q}	
4.3.1 Análisis de cargas NBO para M@C _{42-q}	63
4.3.2 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO para M@C _{42-q}	64
4.4 M@C _{48-q}	
4.4.1 Análisis de cargas NBO para M@C _{48-q}	68
4.4.2 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO para M@C _{48-q}	69
4.5 M@C _{60-q}	
4.5.1 Análisis de cargas NBO para M@C _{60-q}	73
4.5.2 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO para M@C _{60-q}	74
5. CAPÍTULO 5 “NUEVOS COMPUESTOS CON POLIOXOMETALATOS – CUASI-FULERENOS”	77
5.1 Polioxometalatos (POMs)	77
5.2 Nuevos Polioxometalatos propuestos	79
5.3 Interacción propuestas de POMs Keggin– Cuasi-fulerenos	80
5.4 Parámetros estructurales [PdW ₁₂ O ₄₀] ⁻²	82
5.5 Interacción de PdW ₁₂ O ₄₀ _2Na – Cuasi-fulerenos	83
5.6 Primera aproximación PdW ₁₂ O ₄₀ _2Na – Capa de grafeno.	85
6. CONCLUSIÓN	88
7. REFERENCIAS	89
8. APÉNDICE	94
A.1.1 Energía de los O.M. para los sistemas M@ _{20-q} (M=Sc, Ti, V, Cr)	
A.1.2 Energía de los O.M. para los sistemas M@ _{23-q} (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn)	
A.1.3 Energía de los O.M. para los sistemas M@ _{42-q} (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn)	
A.1.4 Energía de los O.M. para los sistemas M@ _{48-q} (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn)	
A.1.5 Energía de los O.M. para los sistemas M@ _{60-q} (M=Sc, Ti, V, Cr, Mn)	
A.2.1 Ecuación de Schrödinger	

- A.2.2 Aproximación Born-Oppenheimer
- A.2.3 Teorema Variacional
- A.2.4 Métodos de Estructura electrónica
- A.2.5 Método del Funcional de la Densidad (DFT)
 - A.1.5.1 Teorema de Hohenberg-Kohn
 - A.1.5.2 Método de Kohn-Sham
- A.2.6 Funcionales usados en el presente estudio teórico
 - A.2.6.1 Funcional B3LYP
 - A.2.6.2 Funcional PBE
- A.2.7 Pseudopotencial LANL2DZ
- A.2.8 Función base 6-31G(d,p)
- A.2.9 Método NICS
- A.2.10 Método NBO

INTRODUCCIÓN

El átomo de carbono es el sexto elemento de la tabla periódica cuya configuración electrónica es $[\text{He}] 2s^2 2p^2$, la pequeña diferencia energética entre los orbitales atómicos $2s$ y $2p$ da la posibilidad de que las funciones de onda de estos orbitales puedan mezclarse para formar nuevos orbitales atómicos híbridos sp^3 , sp^2 y sp^1 [1]. Mediante las hibridaciones se pueden generar enlaces sencillos, dobles y triples, dándole la versatilidad de crear estructuras alotrópicas de diferentes dimensiones (3D, 2D y 1D). Estas dependen del grado de hibridación, ya que las formas alotrópicas de carbono presentan diferentes características estructurales, por ejemplo, para una cadena lineal corresponde la hibridación sp^1 (Carbyne), para estructuras planas sp^2 (Grafeno) y en el caso de geometrías en tres dimensiones es sp^3 (Diamante) [2-4].

Las formas alotrópicas del carbono han sido ampliamente estudiadas en las áreas de la biología, medicina, producción de energía y la conservación del medio ambiente [5]. Durante un largo tiempo se consideró que el carbono puro, a temperatura y presión ambientales, existía en dos tipos de materiales: el grafito y el diamante. No es frecuente que existan materiales con características muy distintas formadas por el mismo elemento químico como lo es el carbono [5,6].

En décadas recientes, nuevas formas alotrópicas han sido descubiertas en su forma estable de mínima energía; en 1991 se encontró una forma alotrópica del carbono denominada nanotubos, su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma, cuya pared es una malla de agujeros hexagonales [7]. Dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distinto diámetro y geometría interna. Son muy destacables por sus propiedades eléctricas y mecánicas. Algunos nanotubos presentan la peculiaridad de tener características de metales o de semiconductores [5].

En años recientes, otra estructura alotrópica del carbono fue sintetizada con propiedades muy interesantes denominada grafeno. El grafeno es una estructura obtenida a partir del aislamiento de una lámina de grafito, donde los átomos están unidos por enlaces covalentes híbridos sp^2 , los cuales forman una estructura hexagonal [5,8]. El grafeno es un semiconductor que puede operar a escala nanométrica y a temperatura ambiente, con propiedades que ningún otro semiconductor ofrece. Las aplicaciones más prometedoras que tiene este material es la fabricación de dispositivos electrónicos mucho más pequeños que con cualquier otro material que existe en la actualidad [8].

En el año de 1985 se encontró otra forma más estable del carbono a parte del diamante y el grafito, conocido como fullereno [10]. El fullereno es una molécula formada por átomos de carbono (C_n) y presentan una alta simetría, son estructuras cerradas conformados por anillos en forma de pentágonos y hexágonos a modo de “nano-balones” de fútbol. El hallazgo del fullereno se produjo al irradiar un disco de grafito con un láser y mezclar el

vapor de carbono resultante mediante una corriente de helio. El residuo encontrado en esta síntesis, fueron cúmulos en forma de jaulas construidos por sesenta átomos de carbono (C_{60}) [10,11]. Debido al descubrimiento del fulereno, los científicos Curl, Kroto y Smalley recibieron el premio nobel de química en 1996 [11].

Cabe mencionar que la idea básica de una estructura de carbono en forma de jaula fue considerada de manera teórica en 1966 por el científico David E.H. Jones, que sugirió la existencia de moléculas huecas gigantes [6]. Sin embargo, la primera publicación del fulereno C_{60} fue realizada por E. Osawa en 1970, donde se inspiró en un balón de fútbol para estudiar la molécula en forma de jaula. Los primeros cálculos para determinar la estabilidad química, se realizaron con métodos de Hückel, prediciendo correctamente los sistemas π de la molécula C_{60} [12]. Estos antecedentes muestran que mediante la combinación de los diferentes estados de hibridación es posible proponer modelos teóricos de formas alotrópicas que presentan características únicas.

Recientemente, se han sintetizado una gran cantidad de fulerenos C_{20} , C_{32} , C_{44} , C_{50} , C_{58} , C_{70} , C_{240} , C_{540} , C_{960} , que son más difíciles de obtener que el C_{60} ; estos han llamado enormemente la atención en la comunidad científica [13]. Por ello, para crear una clasificación generalizada de estas estructuras, en la literatura se describe a los fulerenos como poliedros cerrados en forma de jaulas elaborados con átomos de carbono con n -tres coordenadas, conteniendo anillos de 12 pentágonos y anillos hexagonales (h) [$h=(n/2-10)$], donde $n \geq 20$. Esta nomenclatura está descrita por [$C_n - I_h$] donde n es el número de átomos de carbono que lo conforman, I_h hace referencia al grupo de simetría a la que pertenece cada fulereno [6,13].

Las formas cerradas y altamente simétricas de los fulerenos les conceden propiedades químicas y físicas muy interesantes. Entre las principales aplicaciones que se han encontrado para los fulerenos están: lubricantes, catalizadores, semiconductores, fotodetectores de rayos X, telecomunicaciones, recolectores radicales libres y en combinación con materiales híbridos son empleados en la nanofarmacología [6, 13, 14].

Hoy en día existen una gran cantidad de investigaciones de moléculas esferoides y nanoestructuras de carbono; actualmente podemos encontrar modernas técnicas de síntesis química para diseñar nuevos materiales controlando los parámetros estructurales. En contraste con los nanotubos y el grafeno, existen cuatro principales estructuras alotrópicas derivadas del fulereno [14].

- 1.- Fulerenos-Endoedrales: son fulerenos que contienen un átomo, ion o cúmulo (X) encerrados en el fulereno o jaula, descritos por su forma general como $X@C_n$.
- 2.- Fulerenos- Exohedrales: son fulerenos con aductos (átomo, molécula o grupo funcional) situado en el exterior del fulereno o jaula.
- 3.- Fulerenos- Jaulas Abiertas: se refieren a fulerenos en los que se elimina uno o más enlaces para ser expuestos químicamente mediante un orificio en la estructura de jaula.
- 4.- Fulerenos- Heteros: son fulerenos en los que se sustituyen uno o más átomos de carbono, reemplazando por otros elementos; los átomos más prometedores son nitrógeno o boro en lugar de átomos de carbono.

Actualmente se está estudiando una nueva clase de cúmulos de carbono con estructuras en forma de jaulas, que son el resultado del proceso de síntesis de los fullerenos. Las principales características de estas estructuras son que se conforman por anillos distintos a los pentágonos y hexágonos que se encuentran en la definición del fullereno. A esta nueva clase de forma alotrópica de carbono se le conoce como Cuasi-Fulerenos, debido a que solo se ha reportado la conformación de estos cúmulos en espectros de masa, sin embargo, no se ha predicho de manera satisfactoria su estructura electrónica, así como las posibles aplicaciones que puedan tener [15,16].

En este trabajo se proponen una serie de Cuasi-Fulerenos para ser estudiados a nivel de su estructura electrónica, con la finalidad de predecir las propiedades electrónicas, catalíticas y ópticas de estos compuestos. Se estudió la formación de estas estructuras como Cuasi-Fulerenos-Endoedrales añadiendo metales de transición ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$), con el objetivo de analizar las características químicas que presentan.

En la primera parte del presente trabajo se dará una definición de los cuasi-fullerenos, así como los antecedentes experimentales y teóricos que se encuentran en la literatura, además de sus posibles aplicaciones; en el segundo capítulo se describen las propiedades de los compuestos bajo estudio; en el tercer capítulo se detallan los métodos computacionales que se utilizan para el estudio de su estructura electrónica; en el cuarto capítulo se presentan las interacciones intramoleculares de los cuasi-fullerenos con los metales de transición, mencionados en el párrafo anterior en el quinto capítulo se reporta una fase de estos cúmulos en interacción con Polioxometalatos (POMs) como una primera aproximación en el estudio de nuevos materiales híbridos, en el sexto capítulo se presentan las conclusiones generales acerca del trabajo.

Capítulo 1

Cuasi-Fulerenos

1.1 Fulerenos

En 1985, Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley [10] reportaron una nueva forma alotrópica del carbono que constaba de un cúmulo de sesenta átomos (C_{60}) con forma de balón de fútbol denominados “Buckminsterfullerene” acuñado en honor al arquitecto Richard Buckminster Fuller, diseñador del domo geodésico [7,13].

El fullereno C_{60} es la tercera forma alotrópica de carbono encontrada, cuya estructura molecular en forma de un icosaedro compuesta por doce anillos pentagonales y veinte anillos hexagonales, con un grupo de simetría I_h es reportada como una molécula completamente esférica. Cada anillo pentagonal está rodeado únicamente por seis anillos hexagonales, a este tipo de arreglo atómico se le conoce como la “regla del pentágono aislado” (IPR, por sus siglas en inglés), lo cual forma la estructura más estable [7,17,18]. La representación molecular se presenta en la figura 1.1.

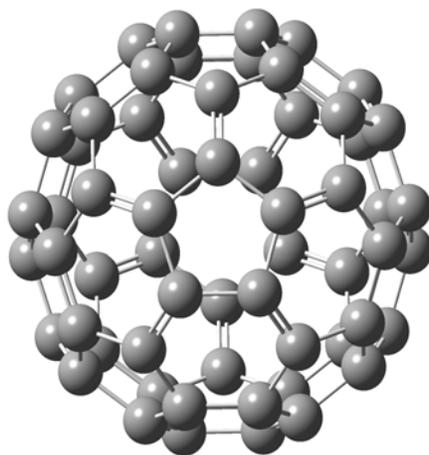


Figura 1. 1 Representación molecular del I_h-C_{60}

Por definición, un fullereno es considerado una molécula con forma de jaula cerrada, compuesta únicamente por anillos hexagonales y necesariamente doce pentagonales, esta es la condición fundamental para que una molécula de jaula cerrada sea considerada un fullereno [17,18]. A pesar que la IPR ayuda a predecir geometrías estables; en trabajos teóricos y experimentales se han encontrado fulerenos que rompen esta regla, ya que se vuelven estables al estar dopados endoedralmente [2,3].

Una de las principales características de los fulerenos es la geometría curva que presenta en su estructura, debido a que sus átomos están enlazados por tres átomos vecinos mediante la hibridación del orbital de tipo sp^2 , formando así enlaces σ y π resonantes, gracias a los cuales las estructuras de jaula cerrada (fulerenos) son moléculas aromáticas [19]. Además la curvatura que presentan los fulerenos se debe a la mezcla entre los estados de hibridación sp^2 y sp^3 , mediante el análisis de resonancia magnética nuclear al C_{60} (NMR, por sus siglas en inglés), se encontró que los orbitales π poseen un 3% de carácter s. Además se ha detectado teóricamente que en la mezcla de los estados de hibridación participa un 10% de orbitales sp^3 y 90% de orbitales sp^2 ; lo que origina que se forme un ángulo característico entre los enlaces σ y π , conocido como ángulo de piramidalización ($\theta_{\sigma\pi}$) [19-21]. La figura 1.2 muestra el modelo de la mezcla de hibridación $sp^2 + sp^3$.

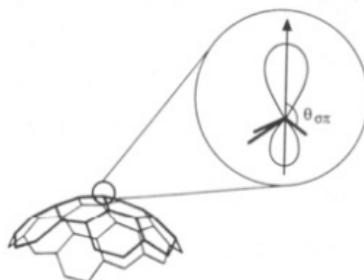


Figura 1. 2 Ángulo de piramidalización $\theta_{\sigma\pi}$

Gracias a los efectos de estabilidad estructural que se tienen con la IPR (aromaticidad en los anillos hexagonales) y la curvatura del fullereno, estas moléculas presentan características de reactividad química únicas [7,13]. Se ha reportado que mediante la adición, coordinación, sustitución e interacción con átomos o moléculas, los fulerenos pueden formar compuestos de mayor estabilidad y propiedades electrónicas interesantes. Entre los compuestos interesantes que se pueden formar se encuentran los fulerenos endoedrales (FE) [7,22,23].

1.2 Fulerenos Endoedrales

Debido a la geometría hueca que presentan los fulerenos, se ha propuesto que estas moléculas tengan la capacidad de encapsular átomos o moléculas en su interior; a esta nueva clase de compuestos se le conoce como Fulerenos Endoedrales (FE) [7]. Los primeros reportes experimentales sobre fulerenos endoedrales datan desde los primeros procesos de síntesis del C_{60} , en los cuales se encontró la formación de compuestos $La@C_{60}^+$ y otros cúmulos endoedrales, estos cúmulos fueron identificados en los espectros de masa. La formación de este tipo de compuestos indica una estabilidad extra que presentan los fulerenos al capturar o contaminarse de algún átomo o molécula. La figura 1.3 ilustra la representación molecular de un FE ($Sc_3N@C_{80}$) [24].

Una gran cantidad de trabajos teóricos y experimentales han abordado las distintas especies químicas que se forman en los compuestos endoedrales. Hoy en día se sabe que los grandes fulerenos $C_n \geq 60$, debido a sus dimensiones, tienen la capacidad de poder encapsular átomos, iones, moléculas pequeñas y cúmulos metálicos [24]. La formación de estos compuestos se puede clasificar como: (a) FE del tipo: $M@C_{2n}$ (M =metal, gas noble, molécula pequeña y $60 \leq 2n \leq 88$); (b) FE con nitratos metálicos $M_3N@C_{2n}$ (M =metal y $68 \leq 2n \leq 96$); (c) FE con óxidos metálicos $M_2C_2@C_{2n}$, $M_3C_2@C_{2n}$, $M_4C_2@C_{2n}$ y $M_3CH@C_{2n}$ (M = metal y $68 \leq 2n \leq 92$) y (d) FE con sulfuros metálicos $M_2S@C_{2n}$ (M = metal y $68 \leq 2n \leq 92$). Esta es la más reciente clasificación de las familias de los FE [25]; sin embargo, debido al amplio campo de investigación la clasificación puede ser modificada a futuro.

Actualmente la investigación de los compuestos de FE es de gran importancia para el campo de la nanotecnología, ya que entender cómo se ven modificadas las propiedades físicas y químicas en estas moléculas, ayuda a poder encontrarles potenciales aplicaciones en diversos campos de la ingeniería de materiales, como lo son: (i) aplicaciones biomédicas como un agente de contraste en resonancia magnética; (ii) en medicina, las nanopartículas de $[Gd@C_{82}(OH)_{22}]$ ayudan en la actividad antitumoral; (iii) aplicaciones en celdas fotovoltaicas orgánicas, algunos compuestos son buenos aceptadores de electrones; (iv) en fabricación de dispositivos electrónicos, ya que algunos FE presentan propiedades de ser buenos semiconductores [24,25].

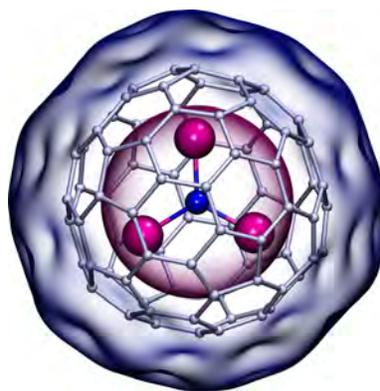


Figura 1. 3 Representación molecular del Fulereo Endoedral ($Sc_3N@C_{80}$).

1.3 Metalofulerenos Endoedrales

Como se mencionó anteriormente los fulerenos que contienen átomos o moléculas en su interior son llamados FE. Sin embargo, en algunos casos donde los fulerenos encapsulan átomos metálicos o cúmulos metálicos son conocidos como metalofulerenos endoedrales (FEMs). En años recientes estos compuestos han llamado enormemente la atención debido a que el rendimiento de producción de FEMs es en general mayor que el FE [25,26].

Una de las principales características que se observa en la formación FEMs es la tendencia de los átomos metálicos al transferir carga electrónica al fullereno que lo encapsula. Esto sucede con los metales alcalinos, donde se observa una transferencia de carga de los electrones de valencia del metal hacia el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO, por sus siglas en inglés). Sin embargo, en el caso de átomos de metales de transición y tierras raras, se reporta transferencia de carga parcial del átomo al fullereno. La transferencia de carga parcial de los FEMs se explica mediante la teoría de hibridación por parte de los orbitales atómicos del metal y los orbitales moleculares del fullereno conocida como “hibridación metal-jaula” [27,28].

En trabajos teóricos, se ha reportado que la formación de enlace en los FEMs se debe a la contribución de los orbitales moleculares π del fullereno, con los orbitales atómicos. Para el caso de los metales de transición (átomos del bloque *d*) los enlaces se generan por la participación de los orbitales atómicos *d* y en ocasiones contribuyen los orbitales *s* y *p*, los cuales se mezclan y forman los orbitales moleculares característicos de los FEMs. Para el caso de los átomos de la serie de lantánidos (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), se ha observado que los orbitales atómicos *f* tienen poca participación en la hibridación del enlace, por lo tanto, el porcentaje de hibridación entre los orbitales moleculares π y los orbitales atómicos de la serie de lantánidos es muy pequeño. Por otro lado, se ha observado que los orbitales atómicos *s* en la mayoría de los compuestos FEMs son los que contribuyen en mayor medida a la transferencia de carga [23,22].

En la figura 1.4 se presenta un resumen detallado de los trabajos elaborados con el compuesto $M@C_{60}$, los cuales han sido ampliamente estudiados con gran variedad de trabajos tanto teóricos, como experimentales. Estos aportes han ayudado a conocer de mejor manera las propiedades químicas y físicas de estos compuestos. Una de las principales ventajas que se tiene al estudiar los FEMs a nivel de su estructura electrónica, es la reproducción de las propiedades electrónicas que se observan en los laboratorios [24].

En años recientes se ha predicho mediante métodos de estructura electrónica la posible formación de compuestos FEMs. Debido al tamaño de los fulerenos con los que se trabaja ($C_n \geq 60$), se tiene una alta capacidad de encapsular cualquier tipo de átomo o cúmulos metálicos. Sin embargo, existen pocos trabajos en los que se estudie el encapsulamiento de átomos en pequeños fulerenos ($C_n \leq 60$), a nivel de su estructura electrónica. En la tabla 1.1 se reporta un resumen de los FEMs que han sido sintetizados en laboratorios [24].

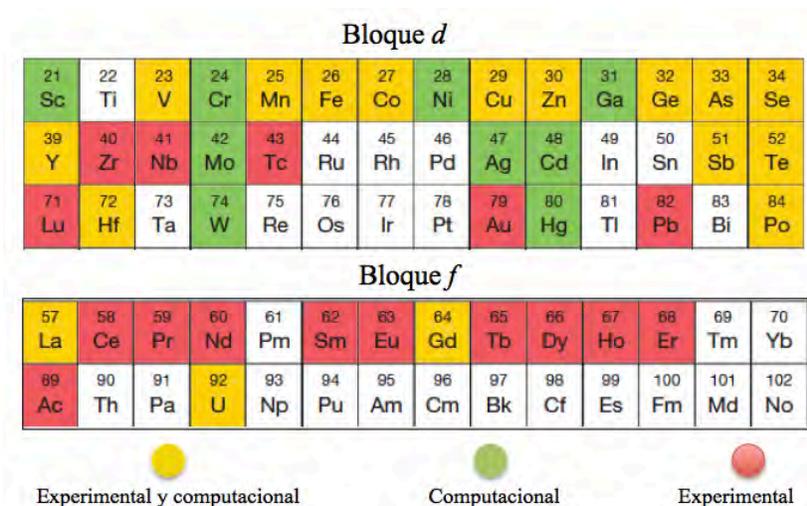


Figura 1. 4 Resumen de trabajos del $M@C_{60}$ realizados; experimental y computacional (amarillo), computacional (verde) y experimental (rojo) [24].

Tabla 1.1 FEMs reportados que han sido sintetizados [29].

Fulerenos	Metal
C_{28}	Hf, Ti, U, Zr
C_{36}	U
C_{44}	K, La, U
C_{48}	Cs
C_{50}	U
C_{60}	Li, K, Ca, Co, Y, Cs. Ba, Rb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, U
C_{70}	Li, Ca, Y, B, La, Ge, Gd, Lu, U
C_{72}	U
C_{74}	Sc, La, Gd, Lu
C_{76}	La
C_{80}	Ca, Sr, Ba
C_{82}	Ca, Sc, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Tm, Lu
C_{84}	Ca, Sc, Sr, Ba, La

El estudio de nuevos FEMs a partir de pequeños fulerenos, abre un nuevo campo de investigación para nuevos compuestos con propiedades únicas; ya que a medida que se reduce el tamaño del fullereno, se reducen los tipos de átomos que pueden ser encapsulados. Por lo tanto, conocer las diferentes propiedades físicas y químicas de estos tipos de compuestos a nivel de su estructura electrónica, ayudará a entender de mejor manera la estabilidad que puedan tener y encontrar aplicaciones potenciales.

1.4 Cuasi-Fulerenos

Las estructuras cerradas en forma de jaula, se caracterizan por tener tres coordenadas de átomos de carbono, tales como son los nanotubos y fulerenos. Estas fases alotrópicas se derivan de la combinación de los estados de valencia sp^2 - sp^3 y forman un ángulo promedio de 101.6° en los átomos vecinos (para la mayoría de los fulerenos). Esta versatilidad del carbono proporciona una amplia variedad de estructuras alotrópicas que pueden ser estudiadas, la figura 1.5 explica la posibilidad de generar enlaces sencillos y dobles, de acuerdo a la configuración espacial que se proponga; gracias a esto es posible estudiar estructuras de carbono en diferentes dimensiones (1D, 2D y 3D), donde las geometrías 3D presentan un alto grado de isomería [1].

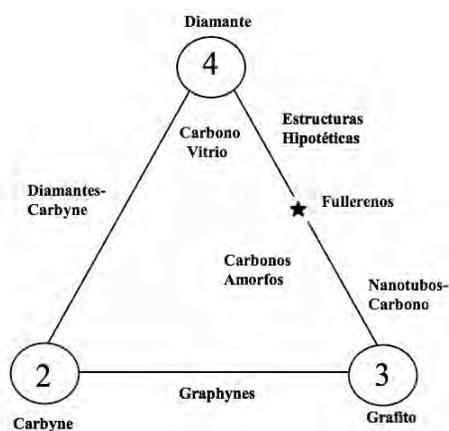


Figura 1. 5 Esquema de la clasificación estructural de materiales de carbono por el número de átomos vecinos (2, 3 y 4), con el cual los átomos forman enlaces covalentes [1].

Para entender la formación de nanoestructuras de carbono, se ha propuesto un modelo a partir de capas de carbono, las cuales al sufrir modificaciones pueden formar estructuras como es el caso de fulerenos y nanotubos; la figura 1.6 ilustra de manera general este concepto [8,9].

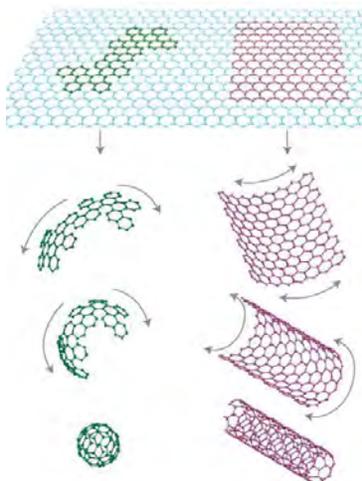


Figura 1. 6 Modelo a partir de una capa de grafeno. Se construyen otros materiales de carbono como son los fulerenos y los nanotubos de carbono

Como se muestra en la figura 1.6, las formas alotrópicas de carbono actualmente conocidas pueden ser construidas a partir de una capa de grafeno. Con base a este simple esquema se han propuesto modelos teóricos a partir de nuevas configuraciones de capas de carbono llamadas *graphine* [4], esta estructura consiste en una capa de átomos de carbono que combina los estados de hibridación $sp^1 + sp^2$ formando una estructura diferente al grafeno, en la cual domina solo la hibridación sp^2 . Con esta nueva forma alotrópica es posible proponer otras geometrías de carbono no convencionales, un ejemplo de ello es ilustrado en la figura 1.7.

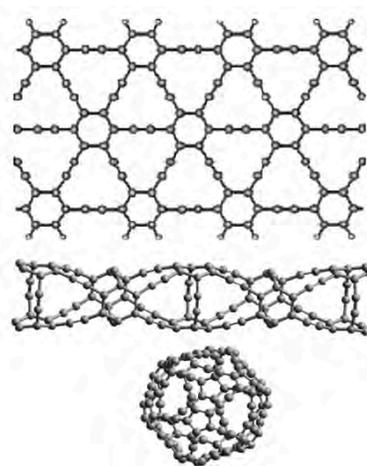


Figura 1. 7 Modelo de una capa de graphine. Se construyen nanotubos de graphine y estructuras cerradas en forma de jaulas.

A partir de este modelo se ha propuesto una gran variedad de estructuras de carbono las cuales se forman tomando en cuenta la combinación de los tres estados de hibridación (sp^1 , sp^2 y sp^3), las cuales características interesantes para un estudio profundo.

Actualmente la investigación de nuevas geometrías de carbono se concentra en las estructuras alotrópicas en forma de jaula cerrada, debido a que presentan diversos isómeros, lo cual abre un amplio panorama de estudio. Un ejemplo de ello son los clásicos fulerenos, estas estructuras de jaulas con poliedros cerrados conformados solamente de átomos de carbono, los cuales contienen anillos de doce pentágonos y anillos hexagonales (h) [$h=(n/2-10)$], donde $n \geq 20$. Esta es la definición clásica con la que se reportan los fulerenos en la literatura; sin embargo, existen algunos poliedros que presentan isómeros que no satisfacen la definición clásica de los fulerenos. A esta nueva clase de poliedros se les conoce como **cuasi-fulerenos** [30].

Los cuasi-fulerenos se definen como poliedros cerrados compuestos de n -tres coordenadas de átomos de carbono, que pueden presentar anillos adicionales a los pentágonos y hexágonos; tales como cuadriláteros, hexágonos, octágonos, etc. La nomenclatura de estos sistemas ha sido desarrollada por la sociedad americana de química (CAS, por sus siglas en inglés). Estos cúmulos se describen como $[k,l,m] C_n$ -simetría donde (k,l,m) indican los anillos que contiene la geometría, (n) el número de átomos de carbono acompañado de la simetría de la estructura [8,9]. La representación de un cuasi-fulereno se muestra en la figura 1.8.

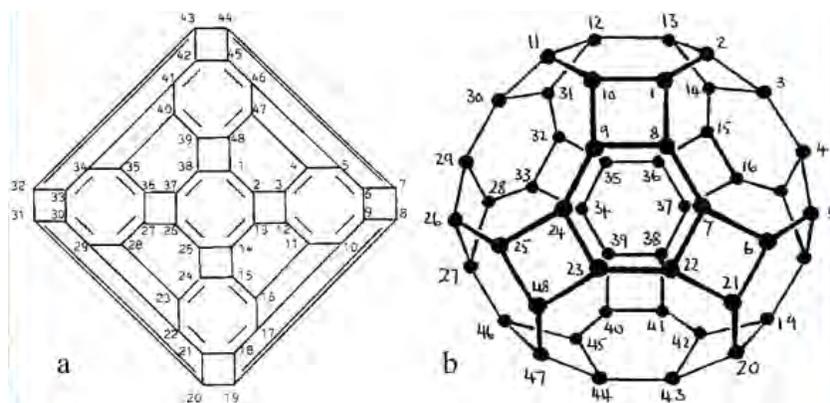


Figura 1. 8 (a) Diagrama de Schlegel y (b) estructura del cuasi-fulereno $[4,6,8] C_{48-Oh}$ [30].

Los cuasi-fulerenos son descritos únicamente como cúmulos pequeños cerrados C_n ($20 < n \leq 60$), que satisfacen la definición anterior, sin embargo, existen trabajos teóricos donde se reportan algunos isómeros como *fulerenos no clásicos*. De ahora en adelante se describirán a los cuasi-fulerenos con la siguiente nomenclatura C_{n-q} . Los fulerenos como C_n , hace hincapié en los isómeros con los que se compararan en este trabajo.

1.5 Antecedentes Experimentales

Desde el descubrimiento de los fulerenos se ha abierto un nuevo campo de investigación en el área de la nanotecnología, ya que existe una gran abundancia de moléculas estables que pueden ser formadas con una alta simetría. El estudio de estas formas alotrópicas es de gran importancia debido a que es posible manipular a nivel atómico las propiedades físicas y químicas de este tipo de moléculas.

Grandes fulerenos C_n ($n > 60$) han sido exitosamente obtenidos en laboratorios a través de numerosas técnicas de síntesis donde los cúmulos C_{60} y C_{70} son los productos más estables reportados en los espectros de masa [14]. Sin embargo el porcentaje de rendimiento de síntesis depende en gran medida del método que se utilice para producir grandes fulerenos ya que en el proceso se ha detectado la formación de pequeños cúmulos de carbono C_n ($n < 60$).

Uno de los primeros métodos empleados para producir C_{60} a escala macroscópica, fue elaborada por Krätschmer y Hauffman en 1990 [31]. Esta técnica consiste en vaporizar un electrodo de grafito por medio de una descarga de arco en una atmósfera de helio a baja presión: después se extraen las moléculas de C_{60} .

Los métodos empleados para la generación de nanoestructuras de carbono han sido ampliamente estudiados y mejorados; entre los más utilizados se encuentran la vaporización de láser de carbono, calentamiento resistivo del grafito, método de arco de descarga y pirólisis de hidrocarburos; en estos procesos se logran obtener cúmulos en forma de jaulas cerradas de diferentes tamaños C_n con ($30 > n \leq 190$), la identificación de estos cúmulos se determina por espectroscopia de masas, donde iones con números par de átomos de carbono son observables con picos característicos ($m/z = 720$, para el caso del C_{60}) [14,32].

De los métodos de síntesis anteriormente mencionados, uno de los que destaca es la pirólisis de hidrocarburos que se muestra como la forma más sencilla de obtener nanoestructuras de carbono, debido a los pequeños rangos de temperaturas con los que se trabaja [14,32]. Este método está basado en la fullerenización directa de moléculas de hidrocarburos como es el caso del benceno y sus homólogos (preferentemente compuestos aromáticos). En el caso de la síntesis del C_{60} , esta se logra a partir de la deshidrogenación del naftaleno, el cual ocurre a temperaturas cercanas de los 1000°C y con un rendimiento no superior al 0.5%. A pesar de la pobre eficiencia de este método en la producción de grandes fulerenos, se reporta una gran cantidad de subproductos de pequeños cúmulos de carbono en forma de jaulas (fulerenos y cuasi-fulerenos) [14].

En años recientes A.I. Kharlamov [15] reportó un método de síntesis alternativo a la pirólisis de hidrocarburos, conocida como Flujo Atraves de Pirolisis Continuo (FTCP, por sus siglas en inglés), la cual es utilizada para obtener nanoestructuras de carbono con variadas morfologías. En el análisis de espectros de masa se reportan solo el 1% de C_{60} en

productos formados a partir del benceno a temperaturas menores de 1200°C. La principal característica de este método es que se obtienen pequeños cúmulos de carbono, detectados en picos de espectros de masa a 700°C. En la figura 1.9 se muestran los picos característicos $m/z = 480, 504$ y 528 , los cuales pudieran corresponder a cuasi-fulerenos C_{40-q}, C_{42-q} y C_{44-q} [15].

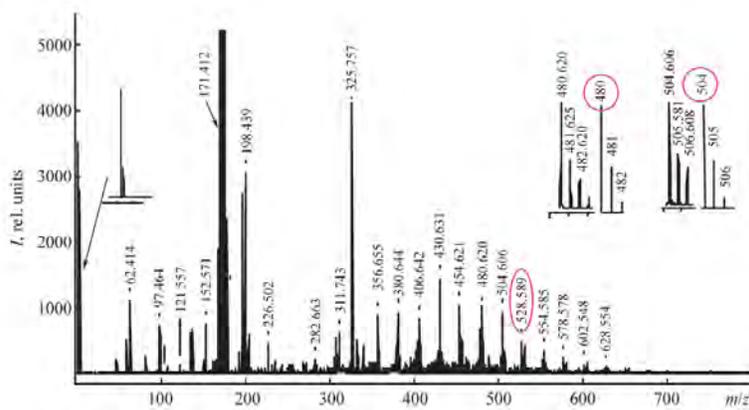


Figura 1. 9 Espectro de masas con picos característicos (m/z) para cuasi-fulerenos C_{40-q}, C_{42-q} y C_{44-q} [15].

En el mismo proceso se analizan los subproductos obtenidos a 300°C; en esta zona se detectó la presencia de iones negativos que contenían picos $m/z = 480, 576$ y 720 , que puede corresponder al fullereno (C_{60}) y cuasi-fulerenos (C_{40-q} y C_{48-q}). Además se encuentran pequeños cúmulos de carbono (C_3-C_{19}) como subproductos generados a partir de la pirólisis del benceno; la figura 1.10 muestra estos picos característicos [15].

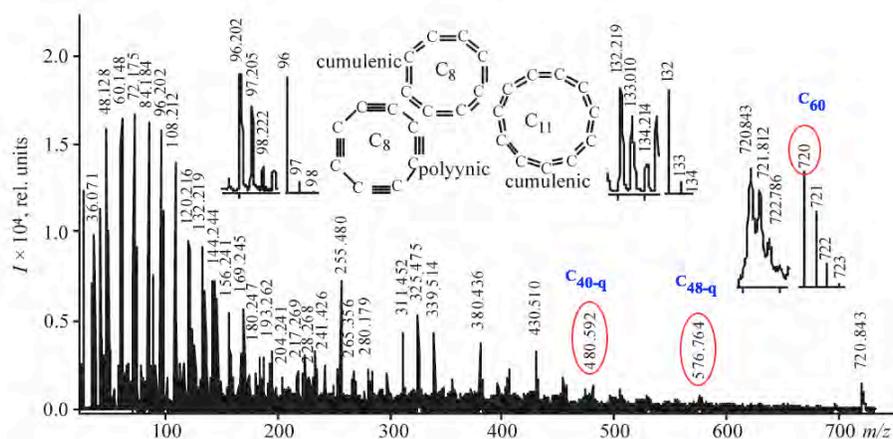


Figura 1. 10 Espectro de masa de iones negativos con picos característicos (m/z) para el fullereno C_{60} y cuasi-fulerenos C_{40-q} y C_{48-q} [15].

Una de las principales ventajas de este método son los productos que se forman en el proceso de pirólisis del benceno en condiciones de bajas temperaturas (300°C - 700°C), los cuales contienen todo tipo de cúmulos de carbono conocidos, como son: fullereno C_{60} ,

cuasi-fulerenos (C_{40-q} , C_{42-q} y C_{48-q}) y pequeñas moléculas de carbono (C_3 - C_{19}). A pesar de la gran variedad de moléculas que son formadas, sólo los grandes fulerenos $C_{n>60}$ han sido aislados exitosamente debido a la estabilidad estructural que se presentan comparados con los cuasi-fulerenos.

La existencia de cuasi-fulerenos sugiere que existen formas alotrópicas de carbono diferentes a los isómeros de los fulerenos, que no han podido ser aislados y que pueden ser estudiados a nivel de su estructura electrónica. Debido a que los cuasi-fulerenos tienen la versatilidad de formar diferentes isómeros con alto grado de simetría, es importante considerar todas las configuraciones espaciales que pueden ser representadas en estado base y encontrar las estructuras más estables.

En años recientes E.A. Belenkov [33] empleó métodos de dinámica molecular para optimizar posibles estructuras estables con la finalidad de describir algunos cuasi-fulerenos. En este trabajo se escogieron algunas de ellas para ser estudiadas a nivel de teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), debido a que presenta combinación de sus estados de hibridación (sp^1+sp^2) en su estructura, las cuales las hace interesantes para entender su estabilidad y reactividad química.

1.6 Posibles aplicaciones

Debido a que en la actualidad se desconoce la manera eficiente de poder aislar los cúmulos pequeños obtenidos en la síntesis de grandes fulerenos, solo es posible estudiar estos tipos de sistemas de manera teórica. Por lo que numerosos trabajos teóricos han reportado la capacidad que tienen los pequeños fulerenos ($C_{20<n<60}$) de poder encapsular gases y metales de transición. La versatilidad que presentan las estructuras de carbono de jaula cerrada para formar compuestos órgano-metálicos y materiales híbridos, abre un panorama para una diversidad de aplicaciones en dispositivos IT, medicina, industria farmacéutica, dispositivos micro-electrónicos, ecología, celdas solares, catálisis y almacenamiento de energía [34]. Por ello el estudio de las nanoestructuras de carbono a nivel de su estructura electrónica, es fundamental ya que nos permite conocer las propiedades electrónicas de nuevos materiales, además de tener gran impacto científico para el área de ciencia de los materiales.

Capítulo 2

Métodos Computacionales

2.1 Antecedentes Implementados para el estudio de Cuasi-Fulerenos.

En las primeras aproximaciones con las que se estudiaron teóricamente cúmulos en forma de jaulas denominadas cuasi-fulerenos, se emplearon métodos de dinámica molecular y de química cuántica semi-empírica (SAM1, por sus siglas en inglés). En estos estudios reportan la formación de algunos cúmulos con alta simetría a partir de su estabilidad termodinámica [35]. Otra técnica que ha sido ampliamente utilizada para proponer cúmulos de jaulas son los métodos de mecánica molecular (MM+, por sus siglas en inglés), que han predicho satisfactoriamente la formación de cúmulos de carbono C_n ($20 < n < 60$), y en base a estos se plantean nuevas estructuras alotrópicas de carbono derivado desde el grafeno hasta los nanotubos con diferentes diámetros [35-33].

Los primeros cálculos empleando métodos de primeros principios (ab-initio, por sus siglas en inglés) para estudiar la topología de los cuasi-fulerenos a partir de geometrías propuestas fueron con Hartree-Fock (HF) [33], donde se utilizaron funciones bases 4-31G, aproximando modelos que ya habían sido estudiados con dinámica molecular [36]. En trabajos recientes se reportan nuevas estructuras alotrópicas de carbono elaborados con cálculos de Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) en los cuales se describen formas alotrópicas mediante la conjugación de sus orbitales híbridos (sp^1, sp^2, sp^3), empleando funcionales de intercambio y correlación como la aproximación de la densidad local (LDA por sus siglas en inglés); estos cálculos han mostrado la formación del cuasi-fullereno C_{36} [37], prediciendo cúmulos con alta simetría. Mediante otros funcionales como B3LYP, utilizando bases Pople del tipo 6-31G*, se han predicho una gran variedad de isómeros del C_{36} [37-43]. Otros cúmulos en forma de jaulas C_{62} con anillos de heptágonos se han calculado con métodos semi-empíricos de campo de fuerzas consistente cuántico (QCFF/PI) [44] obteniendo geometrías muy diferentes a los fulerenos y se establecen como candidatos estables a ser estudiados. Es importante remarcar que las funciones bases no juegan un papel importante en la búsqueda de estructuras alotrópicas del carbono. Por lo tanto, estudiar las diferentes configuraciones espaciales que se pueden formar con el carbono, a cualquier nivel de teoría abre un gran panorama de trabajo a la propuesta de nuevas geometrías con propiedades físicas y químicas únicas.

2.2 Métodos Computacionales Usados

Todos los cálculos de estructura electrónica se elaboraron con métodos de química computacional empleando DFT. Esta teoría se deduce a partir de los teoremas formulados por Hohenberg-Kohn, los cuales establecen que la densidad electrónica es la única variable estrictamente necesaria para conocer el estado fundamental de un sistema de N electrones sometidos a la acción de un potencial local exterior (v_{ext}). Estos teoremas fueron desarrollados mediante las ecuaciones de Kohn y Sham (KS), los cuales nos ayudan a encontrar la energía mínima y la densidad electrónica exacta del estado base. En las ecuaciones de KS, aparece el término del funcional de energía de intercambio y correlación, éste describe la dinámica del electrón en la densidad electrónica. El problema en el método de Kohn-Sham es que no se conoce la forma exacta del funcional de intercambio y correlación, por lo que se deben introducir aproximaciones para describir la densidad electrónica, la cual determina el estado fundamental del sistema (Para mayor detalle consultar en el Anexo A.1) [45].

Las geometrías optimizadas se obtuvieron con el funcional híbrido B3LYP, debido a que ha sido ampliamente utilizado para reproducir de manera exitosa los parámetros estructurales de cúmulos alotrópicos de carbono; este funcional combina el intercambio de Hartree-Fock con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr que incluye los efectos de correlación electrónica más importantes [46].

Por otra parte, para la optimización de los polioxometalatos (POMs) propuestos se empleó un funcional de intercambio y correlación de Perdew que pertenece a la familia de Aproximación del Gradiente Corregido (GGA, por sus siglas en inglés) el funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [47]; este funcional se escogió debido a que reproduce con éxito los parámetros estructurales de estos compuestos reportados experimentalmente.

En este trabajo se utilizó una base del tipo Pople, específicamente la 6-31G(d,p), la cual describe a seis funciones gaussianas primitivas para las capas internas, mientras que para la capa de valencia se describe con dos funciones; una interna formada por una combinación lineal de tres funciones gaussianas primitivas y una externa formada por una sola función gaussiana primitiva. A esta base se le añadieron funciones de polarización (añade orbitales más allá del estado fundamental), para átomos diferentes al hidrógeno (H) se le suman funciones del tipo d y para el átomo de H se suman funciones del tipo p. En general este tipo de funciones mejoran significativamente la descripción de las geometrías moleculares, así como las energías relativas moleculares [48]. Esta base se utilizó en el análisis estructural de los cuasi-fulerenos (C_{n-q}), así como en el estudio de los compuestos $M@C_{n-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$) y en la formación de los sistemas POM-Cuasi-fulerenos.

Para átomos con número atómico $Z>38$, especialmente para elementos pesados como es el caso de los metales de transición del cuarto periodo, se utilizaron pseudopotenciales. Los pseudopotenciales son una herramienta empleada en cálculos de estructura electrónica, la cual separa las contribuciones de los electrones en los átomos; esta aproximación reemplaza los efectos complicados del movimiento de los electrones del *core* (cercanos al núcleo) iónico, por un pseudopotencial efectivo mientras que los electrones de valencia son

descritos mediante pseudofunciones de onda suaves. El uso de pseudopotenciales hace más eficiente el cálculo computacional, ya que reduce el tamaño de las funciones bases y permite un tratamiento eficiente de los efectos relativistas. En este trabajo se utilizó el pseudopotencial LANL2DZ, ajustable para elementos después del tercer periodo ($n > 3$), con orbitales de valencia nd , $(n+1)s$ y $(n+1)p$. Este pseudopotencial ha sido ampliamente utilizado para reproducir las propiedades electrónicas de compuestos o cúmulos que contienen átomos pesados, además que presentan buenos resultados para sistemas cargados [49]. LANL2DZ trabaja con un pequeño pseudopotencial empleando 18 electrones de valencia para Ru y Pd, 13 electrones para el átomo de Nb, 14 electrones para W y 19 electrones para el átomo de Ag.

Se realizó un cálculo de frecuencias armónicas a todos los sistemas optimizados en este trabajo, donde no se encontraron frecuencias imaginarias, lo cual nos garantiza que todos los sistemas se encuentran en un mínimo local de energía de la superficie de energía potencial [50]. Los errores en la superposición de bases fueron calculados usando el método *Counterpoise* [51]. Se analizó el carácter aromático de los anillos que conforman a los cuasi-fulerenos que fue cuantificado empleando cálculos de NICS (Nuclear Independent Chemical Shift) de acuerdo con el método de Schleyer y colaboradores [52]. Este método consiste en colocar un átomo “fantasma” en el centro del anillo a estudiar, tal estructura debe ser optimizada para después realizar un cálculo de propiedades magnéticas. El resultado que se obtiene para el átomo fantasma es el valor del NICS (cambiando el signo de dicho valor). De esta forma, el NICS será un índice de aromaticidad en el que un valor negativo se refiere a la aromaticidad y uno positivo es de antiaromaticidad.

Se hicieron cálculos de cargas atómicas en todos los sistemas presentados, mediante el método de orbitales naturales de enlace (NBO por sus siglas en inglés) desarrollado por Weinhold [53]. Gracias a este método es posible encontrar las formas posibles de dibujar los enlaces y los pares solitarios, de tal manera que exista máxima naturaleza de enlaces tipo Lewis. Los orbitales naturales de enlace determinan la representación natural de la estructura de Lewis localizada en la función de onda, además que nos ayuda a entender cómo se redistribuye la carga después de cada interacción.

Para estudiar la reactividad química a través de la DFT, se emplearon los conceptos de potencial químico (μ) [54] y dureza química (η) [55] definidos empíricamente como:

$$\mu = \left(\frac{EI + AE}{2} \right)$$

Ecuación 2. 1

$$\eta = \left(\frac{EI - AE}{2} \right)$$

Ecuación 2. 2

Donde EI es la energía de ionización vertical y AE es la afinidad electrónica vertical global del sistema. Estos parámetros fueron obtenidos mediante el análisis de los orbitales frontera, basados en el teorema de Koopmans, dada con la siguiente relación $EI = E(+)-E$ y

$AE = E - E(-)$, donde $E(+)$ es la energía del sistema en fase catión y $E(-)$ la energía del sistema en fase anión.

Para estudiar la estabilidad de los compuestos formados se analizaron energías relativas (cambios de energía o diferencia de energía). Este método es común en la determinación de la reactividad y estabilidad termodinámica de una molécula. El cálculo de las energías relativas con métodos DFT, han reproducido exitosamente las energías de formación de gran variedad de compuestos [50].

Las energías de formación o energía de enlace (E_B) de un cúmulo, se definen como la diferencia entre la energía del sistema resultante (molécula) y la suma de energía de las partes individuales (átomos) que componen al cúmulo [56]:

$$E_B = E_{cumulo} - \sum_i^N E_i$$

Ecuación 2. 3

donde E_{cumulo} es la energía total del sistema relajado y E_i es la energía de las partes individuales que componen al sistema. El valor que nos proporcione la ecuación 2.3, indica el costo energético que se tiene en la formación de dicha molécula a partir de los átomos aislados. Como parte del estudio realizado en este trabajo sobre la estabilidad de los cuasi-fulerenos se calcularon las energías de formación por átomo:

$$E_{formacion} = \frac{(E_{cumulo} - nE_C)}{n}$$

Ecuación 2. 4

donde n es el número de átomos que conforman la molécula y E_C es la energía del átomo de carbono aislado. Valores negativos de esta ecuación indican que es un proceso exotérmico (compuesto estable) [56]. Las energías de interacción fueron calculadas para la formación de los diferentes compuestos generados a partir de los cuasi-fulerenos ($M@C_{n-q}$ y POMs- C_{n-q}). Las energías de interacción se puede definir hipotéticamente como la energía que se obtiene en una reacción química: $M + C_{n-q} \rightarrow M@C_{n-q}$, la energía de interacción en general se describe como:

$$E_{interaccion} = E_{compuesto} - \sum_i^N E_i$$

Ecuación 2. 5

donde $E_{compuesto}$ es la energía total del compuestos formado y el término en el operador de suma E_i , son las energías de los sistemas aislados. Esta energía nos indica la viabilidad de formar un compuesto, ya que expresa la ganancia o pérdida energética que tendrá el sistema interaccionando o permaneciendo aislados. Todos los cálculos se realizaron con el paquete de software de química cuántica Gaussian 09 [57].

Capítulo 3

Cuasi-Fulerenos Bajo Estudio

En este capítulo se abordará el estudio teórico de los cuasi-fulerenos mediante métodos de estructura electrónica. A partir de las primeras aproximaciones elaboradas por E.A. Belenkov y I.V. Shakhova [33], mediante métodos de mecánica molecular (MM+), donde estudiaron la formación de sistemas nanoestructurados de carbono construidos mediante la combinación de los estados de hibridación $sp^1+sp^2+sp^3$. Sus resultados mostraron que la energía de enlace disminuye a medida que decrece el radio R de las estructuras. Además, en algunos casos se observó la dependencia de la energía de enlace por átomo en relación al número de átomos con estados sp^2 y sp^1 ($f=N^{sp^2}/N^{sp^1}$), donde para algunos isómeros la energía de enlace disminuye a medida que aumenta f . La estabilidad energética de los cuasi-fulerenos a este nivel de teoría indica que los átomos de carbono pueden formar cúmulos estables combinando los estados de hibridación sp^1+sp^2 , sp^1+sp^3 y $sp^1+sp^2+sp^3$.

Los cuasi-fulerenos estudiados en este trabajo están basados en algunas estructuras estables que reportaron Belenkov y Shakhova, ilustradas en la figura 3.1; estas geometrías presentan características interesantes debido a los diferentes anillos que están presentes en su estructura y a la forma de jaula cerrada, ideal para la formación de nuevos compuestos (cuasi-fulerenos- endohedrales).

Basados en las estructuras anteriormente mencionadas, se emplearon cálculos de estructura electrónica, mediante DFT, con la finalidad de modelar nuevos isómeros de carbono. Se seleccionaron una serie de cuasi-fulerenos interesantes C_{20-q} , C_{23-q} , C_{42-q} , C_{48-q} y C_{60-q} para ser estudiados a este nivel de teoría. Con la finalidad de entender como se ven modificadas las propiedades electrónicas de estos nuevos isómeros con los fulerenos convencionales, para cada caso se llevo a cabo un análisis comparativo de la estabilidad química (excepción del C_{23-q}).

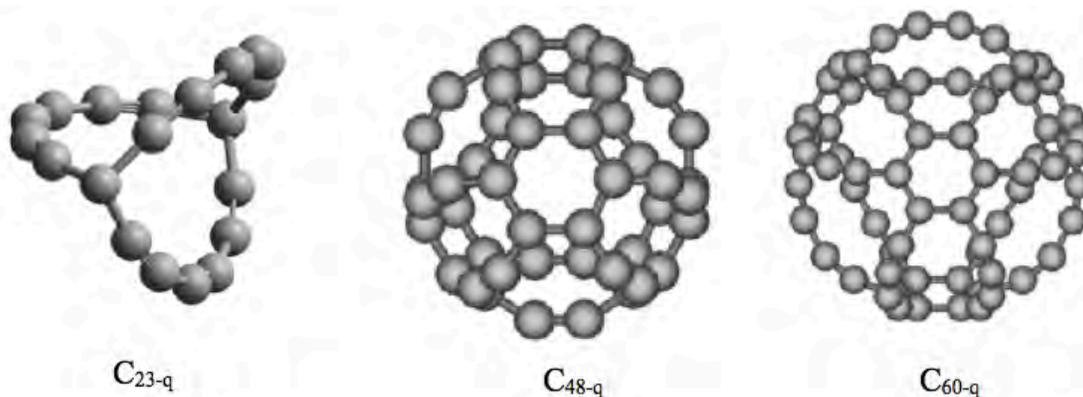


Figura 3. 1 Cuasi-fulerenos C_{23-q} , C_{48-q} y C_{60-q} generados con métodos de mecánica molecular MM+ [33]

3.1 C_{20-q} y C_{20}

El primer compuesto a estudiar es el cúmulo de carbono con 20 átomos, ya que es el más pequeño que puede ser formado como una molécula de fullereno cerrada. En trabajos anteriores se han estudiado todas las posibles isomerías que cumplan la regla de los fulerenos desde $C_{(20>n<60)}$. Sin embargo, para el caso de C_{20} se reporta que la única geometría que cumple con el teorema de Euler [7] es un dodecaedro. Por lo tanto, cualquier hipótesis de este cúmulo sugiere que es en forma de un anillo monoclinico o alguna estructura de jaula cerrada (cuasi-fullereno).

Métodos más sofisticados han sido utilizados para determinar la estabilidad estructural de este cúmulo. Peter R. Taylor empleo métodos de cúmulos acoplados (C.C. por sus siglas en inglés) para encontrar la estructura más estable entre la conformación de anillo monoclinico (Dy el dodecaedro, los cálculos mostraron que la estructura esférica dodecaedro presenta mayor estabilidad. En base a este resultado, el C_{20} (dodecaedro) es una estructura favorable para ser comparada con otros isómeros que puedan ser sugeridos [58].

El C_{20-q} se presenta como un isómero no convencional para ser estudiado como una geometría alternativa al dodecaedro. Mediante la metodología descrita en el capítulo anterior, se elaboraron cálculos de optimización de geometría para el C_{20-q} con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p). La representación gráfica de la molécula es ilustra en la figura 3.2; el C_{20-q} está compuesto por tres semi-anillos que forman una estructura de jaula cerrada, de los cuales 18 átomos participan con hibridación sp^1 y dos con sp^2 . Para estudiar la estabilidad estructural del C_{20-q} , se hizo el análisis comparativo con el dodecaedro (C_{20}) al mismo nivel de teoría, la molécula es ilustrada en la figura 3.3. La tabla 3.1, reporta las energías totales ($E_{\text{cúmulo}}$) y de formación por átomo ($E_{\text{formacion}}$). Los valores reportados para las $E_{\text{formacion}}$ son negativos, esto indica que ambos isómeros son energéticamente estables. El C_{20} es el isómero más estable por una pequeña diferencia de energía de 0.02 eV. En la misma tabla se reporta el radio promedio (R) de los cúmulos, se observa que el C_{20-q} tiene un R mayor a 0.79 Å comparado con el C_{20} . Esto puede ser un indicativo de la estabilidad estructural de estos isómeros. Por otra parte, en el C_{20-q} existen dos tipos de combinaciones de los estados de hibridación, lo cual nos proporciona diferentes longitudes de enlace 1.24 Å (sp^1+sp^1) y 1.4 Å (sp^1+sp^2). Para el C_{20} solo presenta 1.44 Å (sp^2-sp^2), lo cual indica que los enlaces cortos son para aquellos átomos que forman enlaces dobles y triples que se presentan en este isómero C_{20-q} . Una característica particular de cada estructura es la formación de ángulos de enlace característicos: para el C_{20-q} los átomos con hibridación sp^2 es de 117.1° y en sp^1 es 156.27°; en el caso del C_{20} sólo se forma un ángulo de 108.7° en átomos con sp^2 (toda la estructura) tal como se reporta en la literatura.

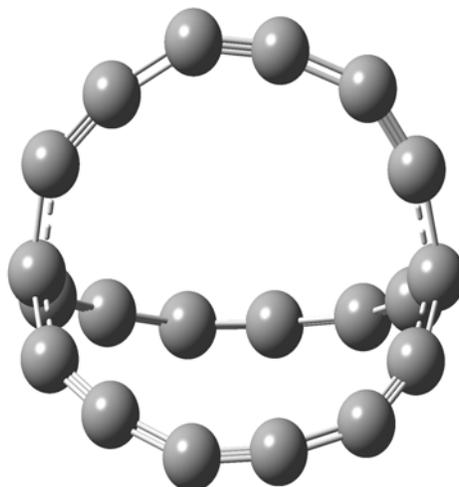


Figura 3. 2 Geometría molecular del C_3-C_{20-q} optimizado al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

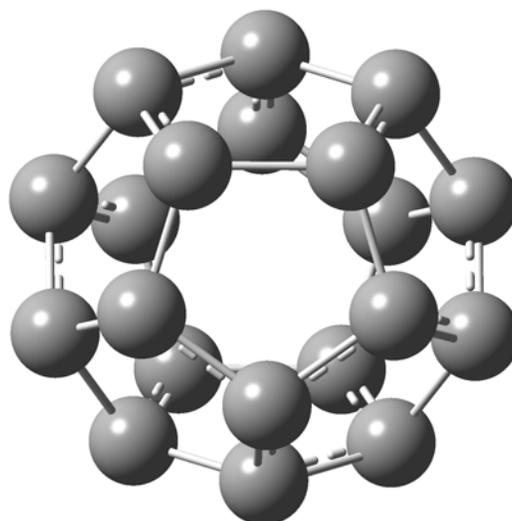


Figura 3. 3 Geometría molecular del C_7-C_{20} optimizado al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

Tabla 3. 1 Simetría de los cúmulos, energías totales E_{cumulo} , energías de formación $E_{\text{formacion}}$, radio de los cúmulos (R) y las longitudes de enlace de los diferentes estados de hibridación (sp^1-sp^1 , sp^1-sp^2 , sp^2-sp^2).
Calculado con B3LYP/6-31G(d,p).

Cúmulo	Simetría	E_{cumulo} (a.u.)	$E_{\text{formacion}}$ (Kcal/mol)	R (Å)	sp^1-sp^1 (Å)	sp^1-sp^2 (Å)	sp^2-sp^2 (Å)
C_{20-q}	C_3	-761.42	-185.24	2.83	1.24	1.4	
C_{20}	C_1	-761.44	-185.87	2.04			1.44

3.1.1 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO de C_{20-q}

Para estudiar la estabilidad química del C_3 - C_{20-q} se analizó la brecha energética del último orbital molecular ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés) y el primer orbital molecular desocupado (LUMO, por sus siglas en inglés), la variación energética entre estos niveles de energía son indicativos de la estabilidad cinética en este tipo de moléculas [50]. En general, las brechas de energías mayores a 1.3 eV indican alta estabilidad, mientras brechas menores a 1.3 eV nos habla de baja estabilidad. Esta tendencia se ha observado en isómeros de grandes fulerenos $C_{n>60}$.

En la figura 3.4 se muestra la representación espacial de los orbitales moleculares de frontera del estado base del C_{20-q} ; debido al grupo de simetría C_3 , el orbital molecular HOMO tiene una clara representación de los orbitales de enlace pi (π) alrededor de los semi-anillos de la estructura. La contribución principal a este orbital proviene de los orbitales atómicos $p_{y,z}$ del carbono. Por ultimo, el LUMO pertenece a la representación de orbitales moleculares π de enlace, las contribuciones de estos orbitales son semejantes a las encontradas en el HOMO, pero con menor participación en la generación del orbital molecular π .

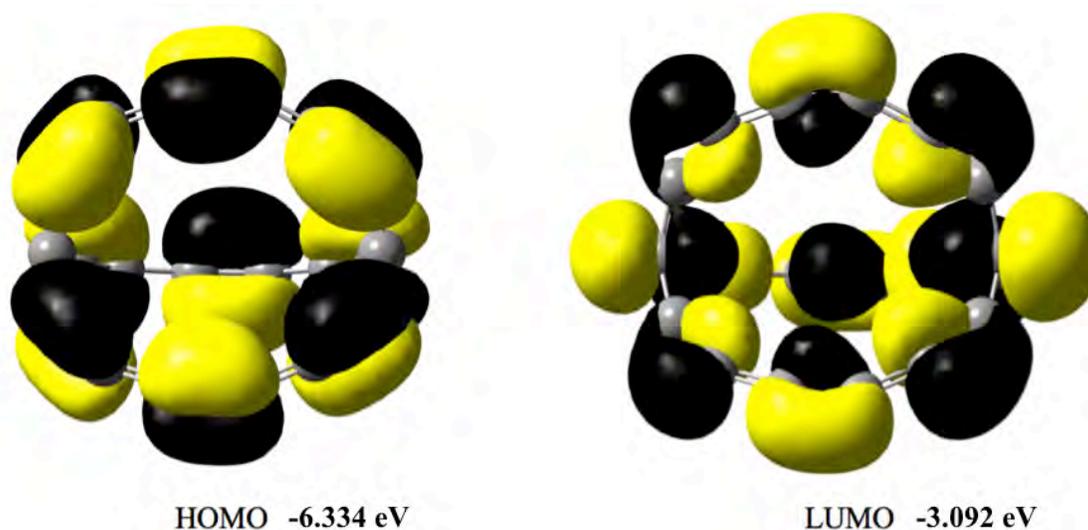


Figura 3. 4 Representación gráfica de los orbitales moleculares de frontera del C_{20-q}

Mediante la teoría de orbitales frontera, se elaboró el análisis comparativo de la estabilidad química del C_{20} y C_{20-q} para entender como se ve afectada en cada isómero. En la tabla 3.2 se reportan la brecha de energía HOMO-LUMO ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$). El C_{20-q} presenta una mayor brecha de energía (3.24 eV) que el C_{20} (1.94 eV), lo que indica que el C_{20-q} se muestra como un isómero de mayor estabilidad, lo que puede deberse a la naturaleza del enlace del C_{20-q} y como consecuencia se genera una mayor brecha de energía de sus orbitales moleculares frontera.

Tabla 3. 2 Energías de Ionización (EI), Afinidad Electrónica (AE), Potencial químico electrónico (μ), Dureza química (η), brecha de energía ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$). Obtenidas con B3LYP/6-31G(d,p).

Cúmulos	EI (eV)	AE (eV)	μ (eV)	η (eV)	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (eV)
C_{20-q}	7.96	1.58	-4.77	3.19	3.24
C_{20}	6.6	1.35	-4.8	2.39	1.94

Los valores de EI y AE se reportan en la tabla 3.2, los valores de AE describen al C_{20-q} y C_{20} como moléculas aceptadoras de carga, tal como se observa en grandes fulerenos. La EI por otra parte, es un indicativo de la energía necesaria para ionizar estas moléculas y formar cationes. Con base al DFT, se reportan los valores del potencial químico electrónico de Mulliken (μ), el cual es un parámetro empírico que mide la tendencia de ceder o aceptar carga en una molécula. Se observa una tendencia similar en ambos casos (presentan la misma reactividad química). Otro elemento empírico de reactividad química en DFT es la dureza química molecular (η), que es una medida de la resistencia de las moléculas a cambiar de configuración electrónica; por lo tanto, se entiende que las moléculas en equilibrio son aquellos sistemas con máxima dureza. Para estos isómeros el C_{20-q} presenta mayor η (3.19 eV), lo cual indica mayor oposición al cambio de su configuración electrónica comparado con el C_{20} . La estabilidad química, señala que el C_{20-q} es una molécula atractiva para un estudio más profundo, ya que es la que ofrece propiedades químicas más interesantes, como el encapsulamiento de átomos metálicos.

3.1.2 Aromaticidad en C_{20-q} y C_{20}

Como ya es muy bien conocido, las moléculas aromáticas son extraordinariamente estables y presentan una reactividad química muy especial. En la literatura se reporta que los compuestos esféricos o de jaula cerrada son aquellos que poseen características de aromaticidad, esto se debe a la conjugación de sus electrones pi sobre los anillos que conforman su estructura [*]. Por lo tanto, esta propiedad es un factor importante para comprender si el C_{20-q} presenta una mayor estabilidad química comparada con el C_{20} .

La aromaticidad se evalúa mediante el cómputo de los desplazamientos químicos independientes del núcleo (NICS, por sus siglas en inglés). Si una molécula es aromática se verá reflejada en el valor del NICS: los valores más negativos del NICS, indican que es una molécula aromática y los valores positivos se considera como indicativo de antiaromaticidad. Cálculos de blindaje magnético empleando la aproximación de NICS desarrollado por Scheleyer y sus colaboradores, fueron realizados colocando un átomo fantasma en el centro de las estructuras de jaula cerrada, los resultados se muestran en la tabla 3.3.

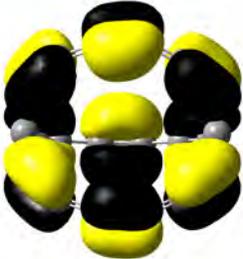
Tabla 3. 3 Desplazamientos químicos independientes de los núcleos (NICS) calculados con el nivel de teoría B3LYP.

Cúmulos	Método computacional B3LYP NICS (ppm)
C_{20-q}	-13.66
C_{20}	-18.78

Los valores de los NICS indican que ambas moléculas son fuertemente aromáticas en el centro de su geometría; para el caso del C_{20-q} el NICS es de -13.66 ppm y el C_{20} de -18.78 ppm, con una diferencia de 5.12 ppm el C_{20} es la molécula que presenta un mayor grado de electrones deslocalizados. El alto grado de aromaticidad del C_{20} , puede deberse al tamaño del radio (R) de la estructura, además los anillos de pentágonos cierran más la molécula comparada con el C_{20-q} , que presenta huecos en su geometría molecular.

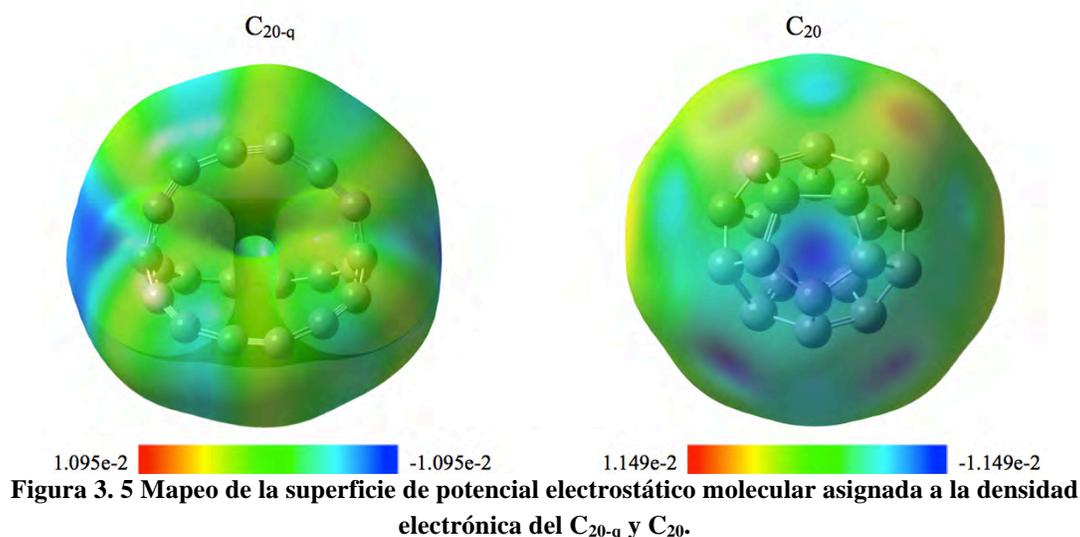
Para entender de mejor manera la aromaticidad del C_{20-q} , se estudiaron los orbitales moleculares HOMO-3,-2,-1. La representación espacial de estos orbitales se muestra en la tabla 3.4. En estos orbitales predominan los orbitales de enlace pi. La pequeña diferencia de energía entre estos favorece a la deslocalización de electrones entre los últimos niveles de energía ocupados. Por otra parte, el HOMO -2 contiene estados degenerados (-2.66 eV) debido a la simetría que presenta C_3-C_{20-q} . Por lo tanto, las pequeñas diferencias entre los últimos estados ocupados pueden ser los responsables de la presencia de aromaticidad en este tipo de moléculas.

Tabla 3.4 Niveles de energía para los O.M. frontera HOMO-2,-1 del C_{20-q}

eV	O.M.
	HOMO
(-6.33)	
	HOMO-1
(-6.44)	
	HOMO-2
(-6.69)	
	HOMO-2
(-6.69)	

3.1.3 Superficie de potencial electrostático (PES) del C_{20-q} y C_{20}

La superficie de potencial electrostático (PES, por sus siglas en inglés) molecular, nos proporciona información acerca del comportamiento electrónico que presentan estas moléculas en sitios específicos. El estudio de PES en la química cuántica computacional es de gran ayuda, ya que al visualizarla es posible determinar regiones donde es favorable la actividad química, estas regiones son donde se concentra la mayor o menor cantidad de carga electrostática a través de la densidad electrónica de la molécula. El PES del C_{20-q} y C_{20} son ilustrados en la figura 3.5.



Como se puede observar en la figura 3.5 en el PES del C_{20-q} , los valores de carga positiva (regiones de aceptadores de carga) se encuentran localizadas en sitios donde los átomos tienen hibridación sp^2 ; sin embargo, esta tendencia no se observa en el C_{20} , en el cual las regiones de carga positiva se encuentran distribuidas en tres anillos de su estructura. Una peculiar característica en el C_{20-q} , es el pequeño espacio vacío que se observa tras mapear el PES, ya que es originada principalmente por la densidad electrónica generada por los semi-anillos que forman enlaces sp^1-sp^1 y que en consecuencia la densidad electrónica no logra encerrar a la isosuperficie por la geometría en forma de jaula.

Conclusión

El análisis de estabilidad del C_{20-q} , los valores obtenidos para las $E_{formación}$, $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ y η muestran un alto grado de estabilidad termodinámica, con propiedades únicas que no se han mostrado en un isómero de 20 átomos. Por otra parte, el valor del NICS en el centro de geometría demuestra la deslocalización y estabilidad de los electrones, esto puede deberse a las pequeñas diferencias energéticas entre los últimos estados ocupados, los cuales contribuyen a formar orbitales moleculares π de enlace. Para estos isómeros su $E_{formación}$, no se ve afectada por el tamaño de R.

3.2 C_{23-q}

Se sabe que los cúmulos de jaula cerrada sólo pueden formarse en números pares, por ello es interesante conocer la posibilidad de generar algunas estructuras que no cumplan esta condición. En la literatura se tiene reportado que la formación de estructuras esféricas de carbono se describen como C_{20+2n}, donde n=0, 2, 3,...20; toda clase de isómeros que cumplan esta regla son descritas como fulerenos: A partir de ellos es posible formar una gran variedad de isómeros, sin embargo, no se ha reportado una estructura de jaula cerrada que contenga 23 átomos de carbono, ya que resulta de gran interés conocer la estabilidad química de un cúmulo con estas características.

A partir del C_{20-q} se propuso añadir un átomo de carbono en cada semi-anillo de la geometría inicial; posteriormente se elaboró un cálculo de optimización de geometría con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p), cuyo cálculo de frecuencias arrojó sólo valores positivos, lo que indica que se tiene un mínimo local; su respectiva configuración molecular se presenta en la figura 3.6.

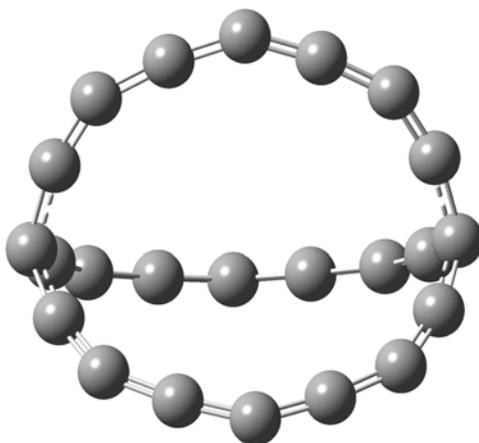


Figura 3. 6 Geometría molecular del C_{23-q} optimizado al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

Tras el cálculo de relajación de geometría el C_{23-q} conserva la misma forma geométrica del C_{20-q}. En la tabla 3.5 se reportan la E_{cumulo} y E_{formacion}, donde el valor negativo en la E_{formacion} indica la estabilidad energética de la molécula, por otra parte las longitudes de enlace en la estructura son similares al C_{20-q} con 1.28 Å (sp¹+sp¹) y 1.39 Å (sp¹+sp²). El ángulo que se forma en los semi-anillos es cercano al de 145.7°, menor al que se observa al C_{20-q}.

Tabla 3.5 Simetría del cúmulo, energía total $E_{\text{cúmulo}}$, energía de formación $E_{\text{formación}}$, radio del cúmulo (R) y las longitudes de enlace de los diferentes estados de hibridación (sp^1-sp^1 , sp^1-sp^2). Calculado con B3LYP/6-31G(d,p)

Cúmulo	Simetría	$E_{\text{cúmulo}}$ (a.u.)	$E_{\text{formación}}$ (Kcal/mol)	R (Å)	sp^1-sp^1 (Å)	sp^1-sp^2 (Å)
C_{23-q}	D_{3h}	-875.59	-184.14	3.41	1.28	1.39

El valor del R es 0.58 Å mayor al de C_{20-q} , sin embargo no presenta la misma simetría. La estabilidad energética demuestra ser una estructura de jaula cerrada que pudiera existir. Es la primera estructura de jaula cerrada con 23 átomos en ser estudiada con métodos de DFT.

3.2.1 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO de C_{23-q}

La brecha energética entre los orbitales frontera fueron empleadas, la representación gráfica de los orbitales moleculares frontera del C_{23-q} se ilustra en la figura 3.7. La contribución del HOMO (-5.58 eV) indica la formación de orbitales moleculares π de anti-enlace en los semi-anillos, en las aristas se forman Orbitales Moleculares (O.M). π de enlace entre átomos que se enlazan con hibridación sp^2-sp^1 .

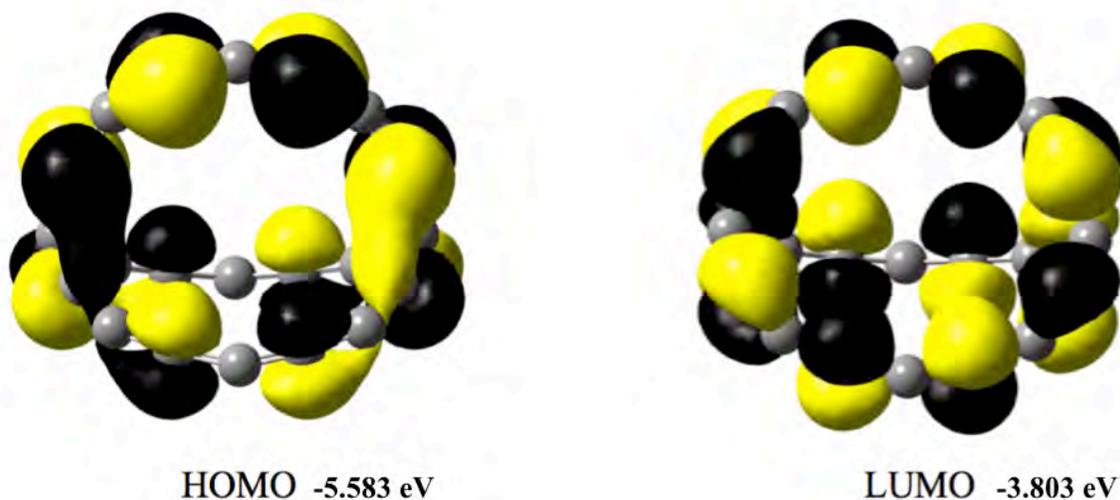


Figura 3. 7 Representación gráfica de los orbitales moleculares de frontera del C_{23-q} .

El LUMO (-3.8 eV) representa a los orbitales moleculares π de anti-enlace alrededor de su estructura. La contribución principal para estos O.M. vuelven a ser los orbitales $p_{y,z}$ de los átomos de carbono. El C_{23-q} presenta la misma forma geométrica del cúmulo C_{20-q} , la

brecha energética es menor a la encontrada para el C_{20-q} , indicativo de estabilidad molecular ($\Delta E > 1.3$ eV).

Los valores de las EI y AE son reportados en la tabla 3.6, en el cual es posible apreciar la misma tendencia obtenida con el C_{20-q} (valores altos EI y pequeños AE). Por otra parte, la η indica una mayor facilidad de distorsionar la densidad electrónica comparada con el C_{20-q} . Los valores obtenidos para μ son muy similares. Estos parámetros indican que el cúmulo C_{23-q} podría ser una molécula aceptadora de carga.

Tabla 3. 6 Energía de Ionización (EI), Afinidad Electrónica (AE), potencial químico electrónico (μ), dureza química (η), brecha de energía ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$). Obtenidas con B3LYP/6-31G(d,p)

Cúmulo	EI (eV)	AE (eV)	μ (eV)	η (eV)	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)
C_{23-q}	6.75	2.42	-4.6	2.16	1.78

A pesar que no se tienen antecedentes de algún isómero conformado con 23 átomos de carbono, el estudio a nivel teórico de este tipo de molécula es interesante para entender como se ven afectadas las propiedades químicas al aumentar el número de átomos a partir de una geometría base como lo es C_{20-q} .

3.2.2 Aromaticidad en C_{23-q}

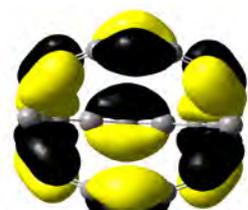
El cálculo del NICS en el centro de la estructura se reporta en la tabla 3.7, el valor positivo indica que la molécula es antiaromática. Esto puede dar lugar a confirmar el concepto de que la estabilidad de pequeños cúmulos de carbono de jaula cerradas estables son aquellos que cumplen la condición de C_{20+2n} , $n=0, 2, 3, \dots, 20$. Otra causa que afecta el valor del NICS, pudiera deberse al valor de R, ya que aumentar el tamaño del cúmulo afecta a la deslocalización de electrones en el centro de la molécula.

Tabla 3.7 Desplazamientos químicos independientes de los núcleos (NICS), calculados con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

Cúmulo	Método computacional B3LYP NICS (ppm)
C_{23-q}	4.35

Para analizar el comportamiento antiaromático de este cúmulo se analizaron los O.M. HOMO -2,-1, estos están esquematizados en la tabla 3.8. En ésta se puede apreciar la degeneración entre los niveles HOMO (-5.58 eV), sin embargo, la diferencia es mayor en los niveles HOMO -1 y HOMO-2 (1.53 eV), formando O.M. pi de antienlace (HOMO-2) originando la principal característica de no tener electrones deslocalizados en la molécula.

Tabla 3. 8 Niveles de energía para los O.M. frontera HOMO-2,-1, del C_{23-q}

eV	O.M.
	HOMO
(-5.58)	
	HOMO
(-5.58)	
	HOMO-1
(-5.73)	
	HOMO-2
(-7.26)	

3.2.3 Superficie de potencial electrostático (PES) del C_{23-q}

Para estudiar la reactividad química del C_{23-q} , se elaboró un mapeo de la PES con la finalidad de conocer sitios donde la distribución electrónica cambia de acuerdo a la geometría molecular. La PES del C_{23-q} se ilustra en la figura 3.8, se observa una concentración de carga positiva en las regiones cercanas de las aristas, donde los átomos tienen una hibridación sp^2 .

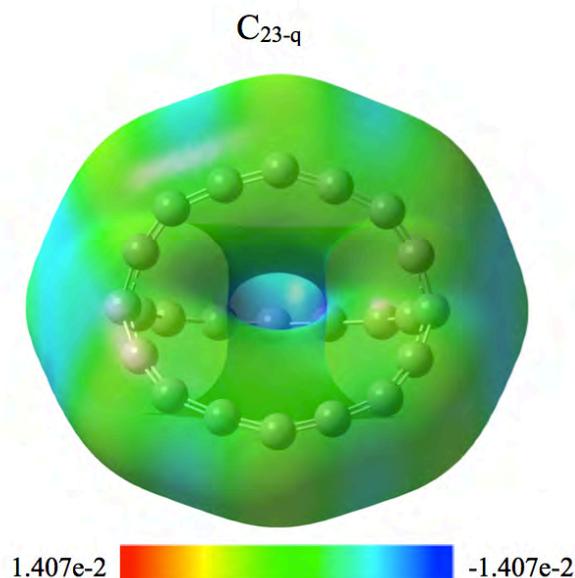


Figura 3. 8 Mapeo de la superficie de potencial electrostático molecular asignada a la densidad electrónica del C_{23-q} .

Como se puede observar en la figura 3.8, la PES indica una ausencia de densidad electrónica en el centro de la molécula, causado por el tamaño de R del cúmulo que genera una región de espacio vacío. Por otra parte, la distribución de carga neutra prevalece alrededor de los semi-anillos, observándose regiones sin exceso de carga negativa en la molécula (sitios de color rojo).

Conclusión

A partir de la geometría del C_{20-q} se logró modelar una molécula de jaula cerrada de C_{23-q} , este cúmulo muestra atributos de estabilidad química interesantes (D_{3h} , $E_{\text{formación}}$, $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$, η); el valor positivo del NICS en el centro de la molécula puede ser atribuido directamente al tamaño del cúmulo (R), además la brecha energética entre los niveles HOMO-1 y HOMO-2 (1.53 eV) es un indicativo de una pobre deslocalización de electrones entre los últimos niveles de energías, ocupados principalmente por los electrones π . Debido a su tamaño, este cúmulo se muestra como un candidato a ser estudiado en la formación de nuevos compuestos (encapsular átomos metálicos).

3.3 C_{42-q} y C₄₂

El cúmulo C_{42-q} fue modelado a partir de una de las estructuras propuestas por Belenkov y Shakhova, en la cual se elaboró un cálculo de optimización de geometría para el C_{42-q} con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p), la representación gráfica de la molécula se ilustra en la figura 3.9. La estructura esta compuesta por una combinación de los estados de hibridación de seis átomos con sp¹+sp¹, seis con sp²+sp¹ y treinta y seis con sp²+sp². Este cúmulo presenta características muy particulares en su geometría, ya que tiene 3 tipos de anillos: cuatro cuadriláteros, diez hexágonos y tres octágonos.

Por otra parte, existe una gran variedad de trabajos que han estudiado la conformación de los isómeros de fulerenos con 42 átomos al nivel de teoría B3LYP/6-31G*; reportan 45 isómeros estables (no presentan frecuencias imaginarias). El isómero #45 D₃-C₄₂ es el de menor energía y una brecha HOMO-LUMO de 2 eV [59]. Esta geometría se optimizó al siguiente nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p), para ser comparada con la estabilidad energética del C_{42-q} propuesto en este trabajo.

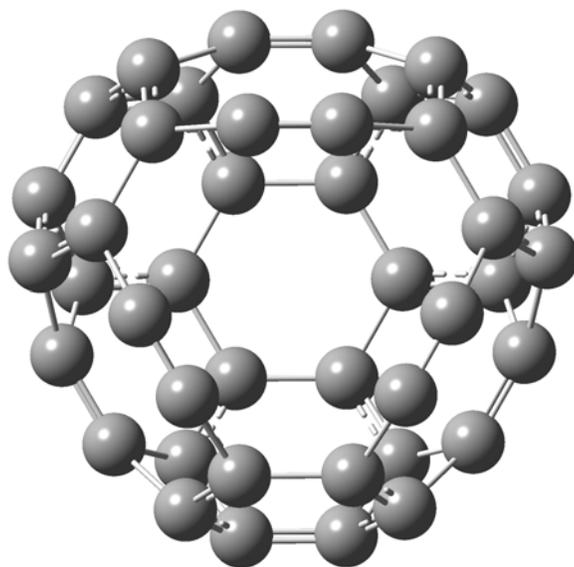


Figura 3. 1 Geometría molecular del C_{42-q} optimizado al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

La representación gráfica del isómero #45 se ilustra en la figura 3.10. Los parámetros estructurales son reportados en la tabla 3.9. Ambas estructuras muestran estabilidad energética en su E_{formación}. Sin embargo, hay una diferencia muy significativa por parte del C₄₂ de 6.83 Kcal/mol, comparada con el C_{42-q} lo cual es un valor importante al momento de comparar la estabilidad energética entre isómeros.

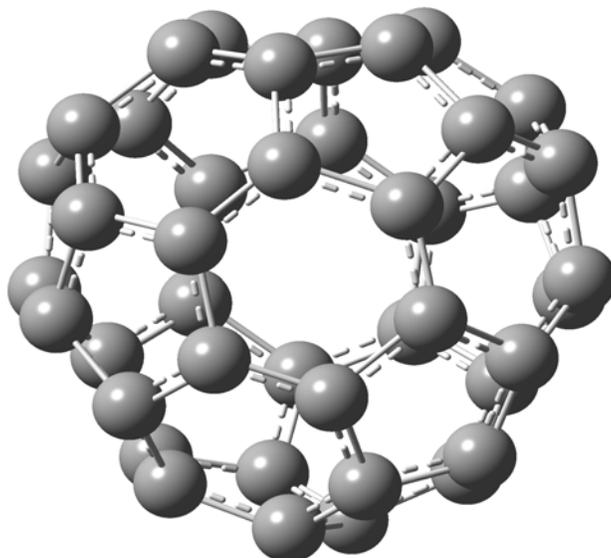


Figura 3. 2 Geometría molecular del D_3 - C_{42} optimizado al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

Tabla 3. 9 Se reporta la simetría de los cúmulos, energías totales $E_{\text{cúmulo}}$, energías de formación $E_{\text{formación}}$, radio promedio de los cúmulos (R) y las longitudes de enlace de los diferentes estados de hibridación (sp^1-sp^1 , sp^1-sp^2 , sp^2-sp^2). Calculado con B3LYP/6-31G(d,p).

Cúmulos	Simetría	$E_{\text{cúmulo}}$ (a.u.)	$E_{\text{formación}}$ (Kcal/mol)	R (Å)	sp^1-sp^1 (Å)	sp^1-sp^2 (Å)	sp^2-sp^2 (Å)
C_{42-q}	C_{3v}	-1599.50	-192.95	3.24	1.24	1.42	1.4
C_{42}	D_3	-1599.96	-199.78	3.05			1.43

El valor del R en el C_{42-q} es ligeramente mayor (0.19 Å), lo que puede originar la diferencia de estabilidad entre ambas moléculas, ya que se tiene reportado la correlación que existe entre el tamaño de los cúmulos de carbono y su estabilidad energética (la energía de formación). A pesar de la configuración espacial del C_{42-q} , los átomos cuyos enlaces son sp^2-sp^2 presentan longitudes de enlace similares al C_{42} , indicativo de que el estado de hibridación de los átomos de carbono son los que determinan la longitud de enlace en este tipo de moléculas. Debido a las combinaciones de los estados de hibridación que presenta el cúmulo C_{42-q} , se generan diferentes conformaciones cíclicas en su estructura, esta particular característica hace interesante estudiar detalladamente las propiedades que estos anillos pudieran presentar.

3.3.1 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO de C_{42-q}

Los orbitales frontera se analizan para estudiar el comportamiento electrónico de la molécula; la representación gráfica de los orbitales moleculares HOMO-LUMO se ilustran en la figura 3.11; donde se puede observar que en ambos niveles se forman O.M. π de enlace. La brecha energética entre estos orbitales es de 2.64 eV, lo que supone que se forma una molécula muy difícil de polarizar comparada con el C_{42} (1.99 eV). A pesar del grupo de simetría (C_{3v}) los O.M. no presentan simetría entre los niveles de HOMO-LUMO.

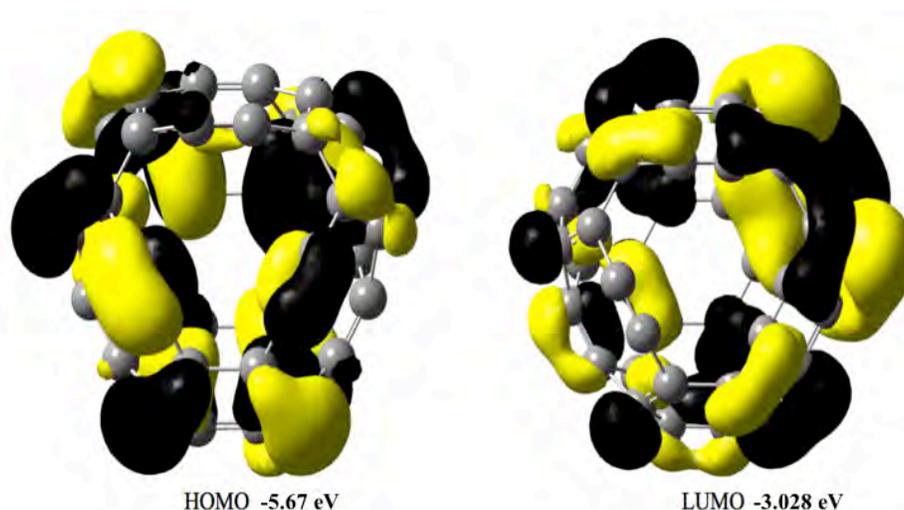


Figura 3. 3 Representación gráfica de los orbitales moleculares de frontera del C_{42-q} .

Analizando el HOMO, es posible identificar la formación de O.M. π de enlace alrededor de la molécula. Por otra parte, se generan O.M. del mismo carácter formados hasta por ocho átomos, los cuales se extienden en los tres diferentes anillos característicos de la estructura. El LUMO con forma de O.M. de enlace π con mayor contribución en una región del cúmulo cercana a los anillos hexagonales y cuadriláteros. Al igual que se observó en el HOMO algunos O.M. se forman a partir de la contribución de más de cuatro átomos, lo que es un indicativo de la deslocalización de electrones en algunas regiones de la molécula.

Los parámetros empíricos de la estabilidad química para el C_{42-q} y C_{42} , se reportan en la tabla 3.10; la $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (1.99 eV) para el isómero C_{42} coincide con los resultados reportados en la literatura $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (2 eV) al nivel de teoría B3LYP/6-31G*. Para el caso del C_{42-q} , pese a que no es el isómero con menor energía de formación, presenta mayor brecha de energía (2.64 eV) comparada con el C_{42} .

Tabla 3. 10 Energías de Ionización (EI), Afinidad Electrónica (AE), Potencial químico electrónico (μ), Dureza química (η), brecha de energía ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$). Obtenidas con B3LYP/6-31G(d,p)

Cúmulo	EI (eV)	AE (eV)	μ (eV)	η (eV)	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (eV)
C _{42-q}	7.02	1.68	-4.35	2.67	2.64
C ₄₂	7.2	2.4	-4.8	2.39	1.99

La similitud y los grandes valores de EI en ambas moléculas indican una fuerte barrera de energía para ser ionizadas. Para el caso de la AE, el C₄₂ es el cúmulo que libera mayor energía al aceptar un electrón. En ambos cúmulos los valores de μ son similares, por lo que se puede intuir que ambas estructuras muestran la misma atracción electrónica. El valor de la η indica que el C₄₂ presenta menor cambio de energía respecto al cambio electrónico, comparado con el C_{42-q} que opone mayor resistencia al cambio de la energía.

3.3.2 Aromaticidad en C_{42-q} y C₄₂

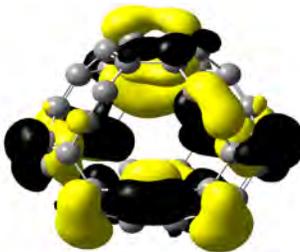
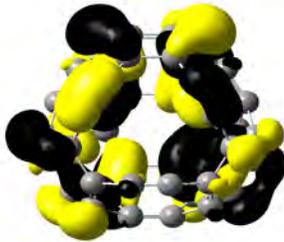
El cómputo fue elaborado en el centro de los cúmulos C₄₂ y C_{42-q} con la finalidad de estudiar el grado de deslocalización de electrones en el centro de estos dos isómeros. En la tabla 3.11, se muestra el carácter aromático del C_{42-q} (-10.6 ppm), contrario al C₄₂ (4.7 ppm) que aparece como una molécula antiaromática, a pesar de que el tamaño del R es menor.

Tabla 3. 11 Desplazamientos químicos independientes de los núcleos (NICS), calculados con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

Cúmulos	Método computacional B3LYP NICS (ppm)
C _{42-q}	-10.6
C ₄₂	4.7

Para entender la propiedad de aromaticidad del C_{42-q}, se procedió a identificar los niveles HOMO-2,-1, para entender qué contribuciones son los que participan en la deslocalización de electrones en el centro de la molécula. En la tabla 3.12 se reportan los valores de energía en estos niveles ocupados por los electrones pi. En todos los casos se forman O.M. pi de enlace, además de encontrar estados degenerados en los niveles HOMO-2 y HOMO-1 (-6.22 eV), indicativo de deslocalización de electrones. Igualmente los niveles HOMO muestra degeneración (-5.67 eV). La pequeña diferencia de energía (0.55 eV) entre estos últimos niveles de energía juega un rol importante en el carácter aromático del C_{42-q}.

Tabla 3. 12 Niveles de energía para los O.M. frontera HOMO-2,-1, del C_{42-q}

eV	O.M.
	HOMO
(-5.67)	
	HOMO
(-5.67)	
	HOMO-1
(-6.221)	
	HOMO-2
(-6.228)	

El cómputo de los NICS fue calculado en los centros de los diferentes anillos característicos que se forman en cada isómero; los valores son reportados en la figura 3.12. Para el C_{42-q} ; se puede observar la presencia de aromaticidad en todos sus anillos, de los cuales tres anillos hexagonales definidos como: hexágono_1 (-2.45ppm) ubicado en la base de la molécula, hexágono_2 (-12.14 ppm) se forma entre hexágono_1 y el octágono característico de la geometría molecular, hexágono_3 (-5.75 ppm) localizado en el eje ecuatorial de la molécula, a demás de los cuadriláteros (-2.07 ppm) y octágonos (-6.08 ppm), siendo el hexágono_2 (-12.14 ppm) el anillo más aromático. Para el caso del C_{42} el valor del NICS en su anillo hexagonal (-2.98 ppm) indica ser aromático, caso contrario para el anillo de pentágono que muestra ser antiaromático (6.47 ppm).

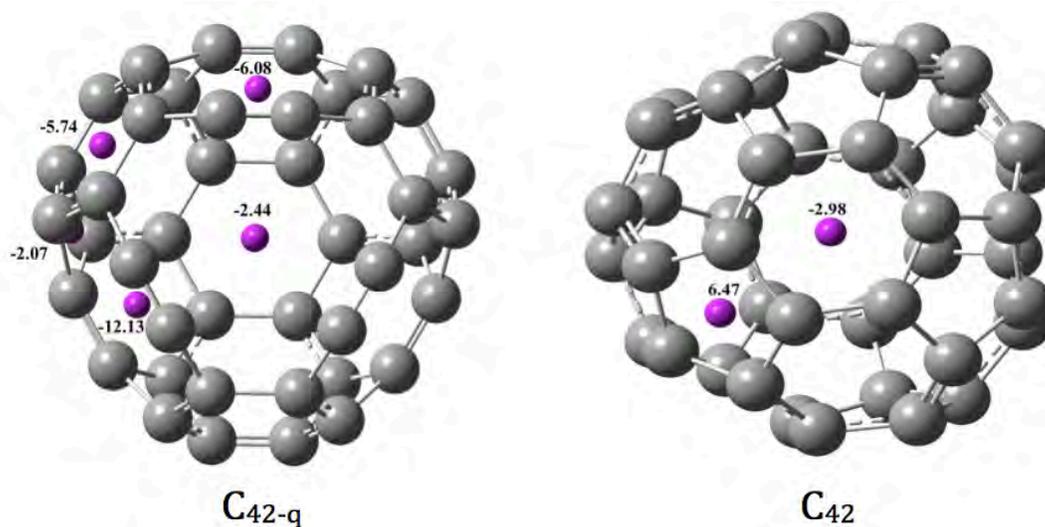


Figura 3. 12 NICS en el centro de los anillos, cuadriláteros, pentágonos, hexágonos y octágonos con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

La presencia de anillos aromáticos en el C_{42-q} es un indicativo de la deslocalización de electrones en los anillos característicos de este cúmulo, además de ser un patrón de estabilidad química en moléculas orgánicas. A pesar que el C_{42-q} tiene un R mayor al C_{42} , este parámetro no influye en el carácter aromático reportado, lo que indica que la pequeña brecha energética entre sus últimos niveles de energía ocupados (HOMO-2,-1) son los responsables de la aromaticidad de esta molécula.

3.3.3 Superficie de potencial electrostático (PES) del C_{42-q} y C_{42}

El estudio de la PES es empleado para comprender como se ve modificada la densidad electrónica debido a la topología de los cúmulos C_{42-q} y C_{42} . La figura 3.14 muestra la representación gráfica de las PES del C_{42-q} y C_{42} . En esta figura es posible apreciar la densidad de carga positiva que se forma en el interior de estos cúmulos, esta característica es muy particular en estructuras de carbono de jaulas cerradas más comúnmente en fullerenos.

En PES del C_{42-q} se puede apreciar la formación de regiones con carga positiva en anillos característicos (Hexágono_3) de la estructura, estos sitios deforman la superficie de potencial electrostático generando como consecuencia una isosuperficie no homogénea comparada con su isómero de menor energía C_{42} , en el cual es más evidente una homogeneidad. El cambio de paisaje electrónico del C_{42-q} le confiere características interesantes, generando sitios de reactividad química alrededor de la molécula.

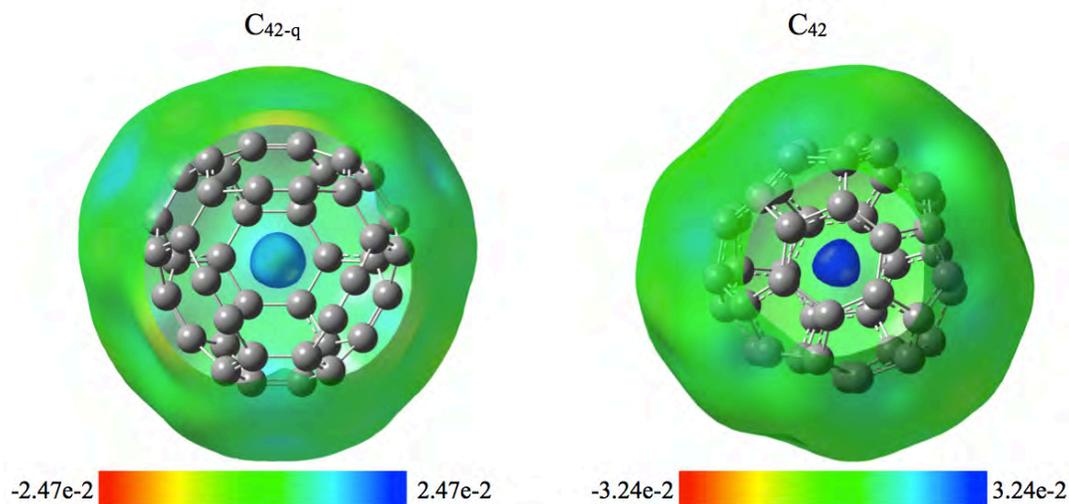


Figura 3. 13 Mapeo de la superficie de potencial electrostático molecular asignada a la densidad electrónica del C_{42-q} y C_{42} .

Conclusión

Tras analizar la estabilidad química del C_{42-q} , se encontraron características particulares de ser una molécula aceptadora de carga debido a sus altos valores en su EI (7.02 eV) y η (2.67 eV). El valor de los NICS en el centro del cúmulo y de los anillos característicos, le confieren una estabilidad química comparada al C_{42} lo cual que indica ser una molécula antiaromática. La geometría de C_{42-q} se crean sitios propicios de reactividad química (concentraciones de carga positiva) en su superficie, los cuales favorecen la interacción con sistemas que tiendan a ceder electrones.

3.4 C_{48-q} y C₄₈

El modelado del C_{48-q} se obtuvo con base a la geometría del C_{42-q}, añadiendo seis átomos de carbono desde la base de la estructura, tras un cálculo de optimización de geometría se obtuvo el C_{48-q}. La geometría molecular es ilustrada en la figura 3.14. Este cúmulo se forma a partir de la combinación de enlaces híbridos dados por 24 átomos sp¹-sp¹ y 24 sp¹-sp². Debido a esto se crean cuatro anillos de hexágonos y seis octágonos en toda la estructura. Este cúmulo presenta un grupo de simetría C₃. Cabe mencionar que en la literatura se han estudiado con el nivel de teoría B3LYP/6-31G*, cúmulos de jaula cerrada con 48 átomos de carbono no convencionales a los fulerenos, estos se caracterizan por tener diferentes anillos en su geometría (cuadrilátero, hexágono y octágono) por lo que es de gran interés estudiar los diferentes isómeros no convencionales a los fulerenos [59,60].

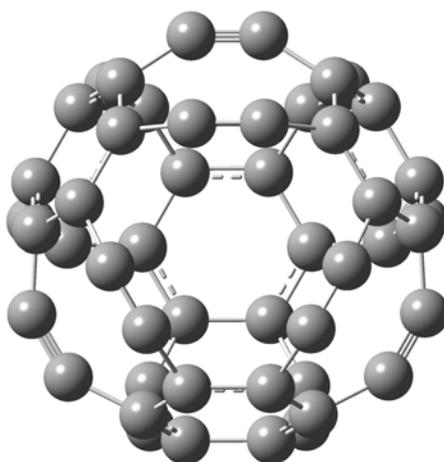


Figura 3. 14 Geometría molecular del C_{48-q} optimizado al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

Con la finalidad de elaborar un análisis comparativo de la estabilidad energética del C_{48-q}, se realizó una búsqueda en la literatura acerca de los isómeros de fulerenos encontrados con 48 átomos. La literatura muestra 199 isómeros estables (pertenecen a un mínimo local) estudiados con el nivel de teoría B3LYP/6-31G*, encontrándose que la geometría de menor energía pertenece al isómero **#171** (C₂-C₄₈), con la principal característica de poseer el mayor carácter aromático (-39.3 ppm) [60]. Se realizó un cálculo de optimización de geometría para el C₄₈ con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p). La representación molecular del C₄₈ se ilustra en la figura 3.15.

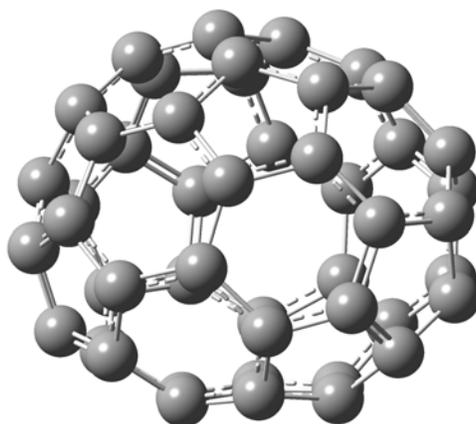


Figura 3. 15 Geometría molecular del C_2 - C_{48} optimizado al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

En la tabla 3.13 se reportan las energías de formación de ambos isómeros, donde se puede apreciar que el C_{48} es la geometría de menor energía (-201.4 Kcal/mol), con una diferencia de 10.45 Kcal/mol comparado con el C_{48-q} . Esta diferencia energética puede ser asociada con el tamaño del cúmulo, ya se tiene reportado que la $E_{\text{formación}}$ en estructuras cerradas de carbono está estrechamente relacionada con el valor de R, donde el C_{48-q} es 0.5 Å mayor al isómero más estable. Por otra parte, las longitudes de enlaces del C_{48-q} son muy similares a las reportadas en el caso C_{42-q} para cada estado de hibridación en su geometría. Cabe mencionar que la longitud de enlace para el C_{48} corresponden a las reportadas en la literatura 1.44 Å [60].

Tabla 3. 13 Simetría de los cúmulos, energías totales $E_{\text{cúmulo}}$, energías de formación $E_{\text{formación}}$, radio promedio de los cúmulos (R) y las longitudes de enlace de los diferentes estados de hibridación (sp^1-sp^1 , sp^1-sp^2 , sp^2-sp^2). Calculado con B3LYP/6-31G(d,p).

Cúmulos	Simetría	$E_{\text{cúmulo}}$ (a.u.)	$E_{\text{formación}}$ (Kcal/mol)	R (Å)	sp^1-sp^1 (Å)	sp^1-sp^2 (Å)	sp^2-sp^2 (Å)
C_{48-q}	C_3	-1827.85	-190.95	3.4	1.22	1.44	1.45
C_{48}	C_2	-1828.65	-201.4	2.9			1.44

El valor negativo en las $E_{\text{formación}}$ reportados en la tabla 3.13, indican la existencia del isómero C_{48-q} , debido al tamaño de este cúmulo es un candidato ideal a poder capturar grandes átomos en este cúmulo para la formación de compuestos endoedrales. Tal como ocurre con el $Cs@C_{48}$ es el único compuesto de 48 átomos de carbono estable reportado en laboratorios tras el proceso de vaporización con láser del grafito [61].

3.4.1 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO de C_{48-q}

La representación espacial de los orbitales moleculares de frontera del C_{48-q} se ilustran en la figura 3.16. El análisis de los O.M. de frontera nos ayuda a entender la naturaleza del tipo de enlace molecular que se forma y que están disponibles en los últimos niveles energéticos de un sistema molecular. En el caso del HOMO, las mayores contribuciones que se logran identificar es la formación de O.M. pi de enlace generados en los anillos hexagonales de la molécula, algunos de estos orbitales están compuestos hasta por tres átomos. Para el LUMO, los orbitales generados presentan un grado de simetría al formar O.M. pi de enlace alrededor de los anillos octagonales.

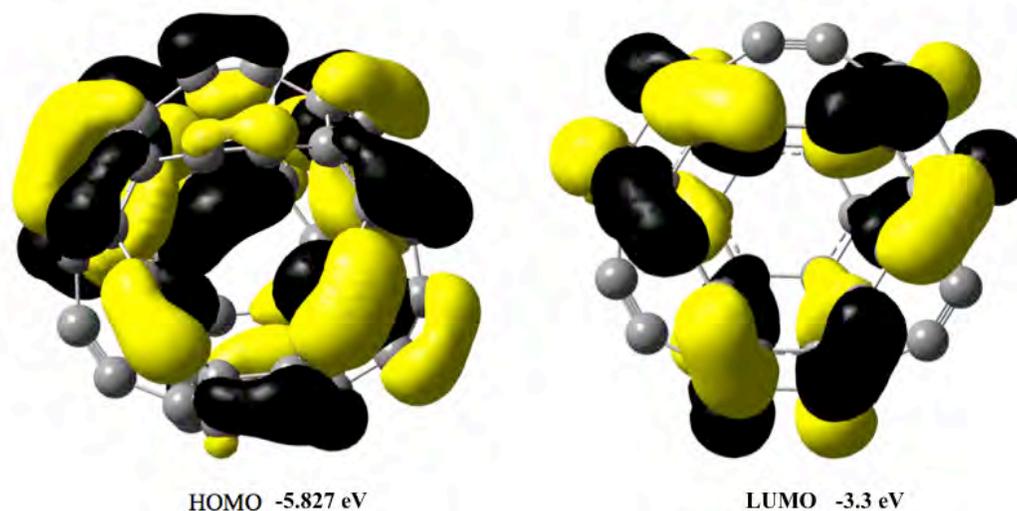


Figura 3. 16 Representación gráfica de los orbitales moleculares de frontera del C_{48-q} .

En la tabla 3.14 se reportan las $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ de ambos isómeros, donde se puede apreciar que el C_{48-q} presentan una mayor brecha de energía (2.52 eV), cuyo valor coincide con su dureza química (2.52 eV). Por otra parte, para el caso del C_{48} los valores de $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (1.56 eV) y η (1.99 eV) son menores, indicativo de una menor oposición a la deformación de su densidad electrónica, lo que señala al C_{48-q} como una molécula difícil de polarizar. En el caso de los valores de AE (2.85 eV) y μ (-4.85 eV), son indicativos de la fácil adherencia de electrones en esta molécula. La EI en ambos cúmulos indica alta resistencia a que se formen cationes (ceder electrones).

Tabla 3. 14 Energía de Ionización (EI), Afinidad Electrónica (AE), Potencial químico electrónico (μ), Dureza química (η), brecha de energía ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$). Obtenidas con B3LYP/6-31G(d,p)

Cúmulo	EI(eV)	AE (eV)	μ (eV)	η (eV)	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (eV)
C_{48-q}	7.09	2.04	-4.57	2.52	2.52
C_{48}	6.85	2.85	-4.85	1.99	1.56

3.4.2 Aromaticidad en C_{48-q} y C_{48}

El cómputo de los NICS en el centro de las geometrías C_{48-q} y C_{48} . Se reportan en la tabla 3.15. Ambos isómeros muestran valores negativos indicativo de ser moléculas aromáticas; sin embargo, el C_{48} muestra ser el isómero más aromático (-31.61 ppm), tal como se reporta en la literatura. Para el caso del C_{48-q} el pequeño valor de NICS (-4.47 ppm) comparada con los isómeros de fulerenos de 48 átomos, indica baja aromaticidad asociada a la escasa deslocalización de electrones en el centro de esta molécula.

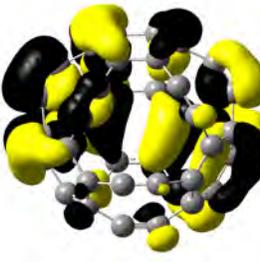
Tabla 3. 15 Desplazamientos químicos independientes de los núcleos (NICS) calculados con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

Cúmulos	Método computacional B3LYP NICS (ppm)
C_{48-q}	-4.47
C_{48}	-31.61

Para analizar a profundidad como influye la geometría molecular con el valor del NICS en el centro del C_{48-q} , se examinaron los niveles de energía HOMO-2,-1, con la finalidad de estudiar cómo influye la participación de los electrones pi en estos niveles ocupados. En la tabla 3.16 se reportan los valores de energía y los O.M. generados en los últimos niveles. Se puede apreciar la ligera degeneración de los estados ocupados (HOMO) con valores aproximados a los -5.82 eV, en todos estos niveles se generan O.M. pi de enlace siendo el HOMO-1 el que presenta más simetría. Para el HOMO-2 (-6.589 eV) las contribuciones de los orbitales pi de enlace se generan alrededor de la molécula. Todas estas características favorecen a la aromaticidad del C_{48-q} .

Una característica que se observa en el análisis comparativo del C_{48-q} y C_{48} , que el valor del NICS puede estar relacionado con el tamaño del R y que el C_{48} forma una geometría más cerrada lo que favorece la deslocalización de electrones en el centro de su estructura. En el C_{48-q} se forma una estructura más porosa (diferentes anillos) y existe una considerable brecha de energía entre el HOMO-2 y HOMO-1 de 0.76 eV, lo cual es suficientemente grande para que se pierda esta propiedad en este cúmulo.

Tabla 3. 16 Niveles de energía para los O.M. frontera HOMO-2,-1, del C_{48-q}

eV	O.M.
	HOMO
(-5.827)	
	HOMO
(-5.827)	
	HOMO-1
(-5.828)	
	HOMO-2
(-6.589)	

El cómputo de los NICS en el centro de los anillos para cada cúmulo se reporta en la figura 3.17. Para el C_{48-q} , se reporta el valor del NICS en los anillos hexágonos (-3.44 ppm) y octágonos (-7.44 ppm), o que indican tener un carácter aromático. En el caso del C_{48} los NICS reportados en los anillos pentágonos (-7.96 ppm) y hexágonos (-16.3 ppm) son muy aromáticos. Los altos valores de los NICS en el centro de los anillos reafirman que el C_{48} presenta una mayor deslocalización de electrones, lo que es un indicativo de ser el isómero más estable. Sin embargo, el alto valor que se tiene en los anillos octágonos (-7.44 ppm) del C_{48-q} , sugiere la posibilidad de que puedan formarse estos anillos en este tipo de cúmulos.

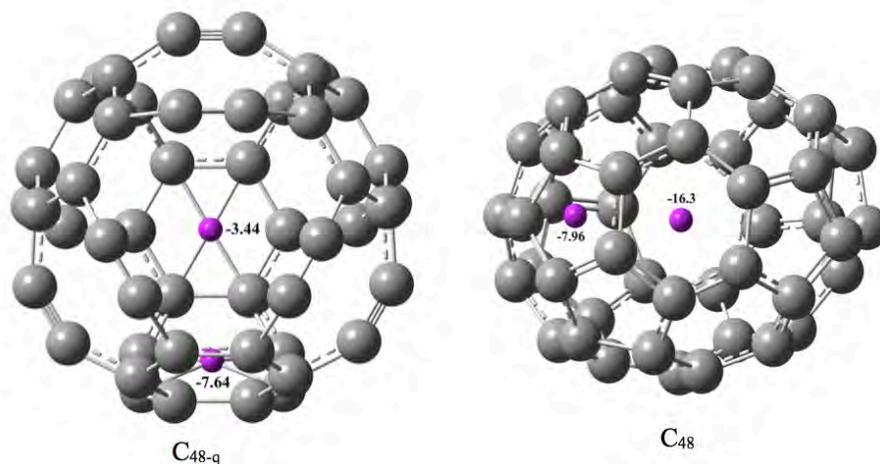


Figura 3. 17 NICS en centro de los anillos pentágonos, hexágonos y octágonos con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

3.4.3 Superficie de potencial electrostático (PES) del C_{48-q} y C_{48}

Se analizaron las PES en ambos isómeros, las cuales son ilustradas en la figura 3.18. En ella se puede apreciar una perfecta homogeneidad en la isosuperficie del C_{48} al tener todo el potencial electrostático neutro, lo cual se debe a la estructura de jaula cerrada. Para el caso del C_{48-q} , el cual presenta diferentes anillos en su estructura (hexágonos y octágonos), se logran identificar la formación de algunos sumideros en su isosuperficie, tales como se observaron con el C_{42-q} . La variación de anillos en estos cúmulos cerrados origina que cambie la distribución de su densidad electrónica y como consecuencia se generan sitios reactivos alrededor de la molécula, lo cual no se presenta con el C_{48} (fulerenos).

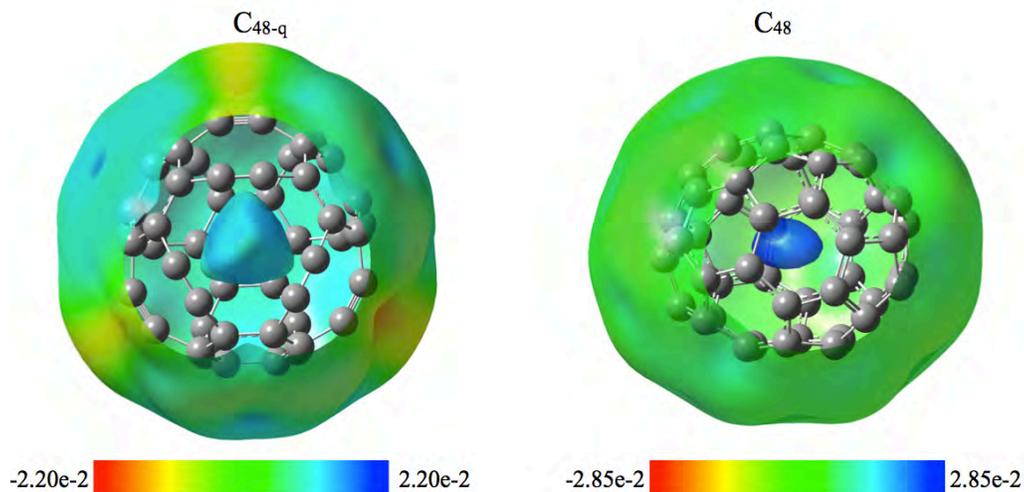


Figura 3. 18 Mapeo de la superficie de potencial electrostático molecular asignada a la densidad electrónica del C_{48-q} y C₄₈.

En la PES del C_{48-q} existen regiones donde se concentra la carga positiva, la cual se localiza en el contorno de los anillos hexagonales, los cuales mostraron los valores más bajos de aromaticidad. Por otra parte, las regiones donde se forma una concentración de carga negativa se encuentran en la proximidad de los anillos octaedros, donde claramente se reportaron los valores más altos (sitio más aromático de la molécula). Una característica peculiar del C_{48-q} es la distribución de la densidad electrónica en el centro de su geometría, la cual forma una cuasi-esfera tal como se observó con el C_{42-q}.

Conclusión

El C₃-C_{48-q} es una estructura interesante, la cual presenta características estructurales únicas. Los altos valores de dureza química nos revela una molécula difícil de polarizar, la cual es una característica ideal para sistemas orgánicos. La presencia de regiones de carga positiva en su superficie muestra las propiedades de un cúmulo aceptador de electrones. Debido al tamaño del R, este tipo de moléculas puede ser candidata para estudiar el encapsulamiento de átomos o moléculas.

3.5 C_{60-q} y C_{60}

El primer fullereno descubierto es el C_{60} en 1985, con una simetría I_h , fue la primera molécula de jaula cerrada sintetizada en los laboratorios, la cual ha sido ampliamente estudiada a nivel teórico. Sin embargo, no existen trabajos que formulen algún isómero estable de jaula cerrada. Basados en una de las geometrías propuestas por Belenkov y Shakhova, en este trabajo se optimizó la estructura C_{60-q} con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p), la cual combina los estados de hibridación (sp^1+sp^1 , sp^1+sp^2 y sp^2+sp^2), su representación molecular se ilustra en la figura 3.19.

El C_{60-q} esta conformado por tres semi-anillos en el eje ecuatorial, que se integran alrededor de la estructura mediante cuatro átomos enlazados en hibridación sp^1+sp^1 , la formación de anillos con diferentes geometrías característica de los cuasi-fulerenos, es evidente al tener tres anillos cuadrados, cuatro hexágonos y tres octágonos. Para el análisis comparativo del C_{60-q} se utilizó el fullereno I_h-C_{60} ilustrado en la figura 3.20.

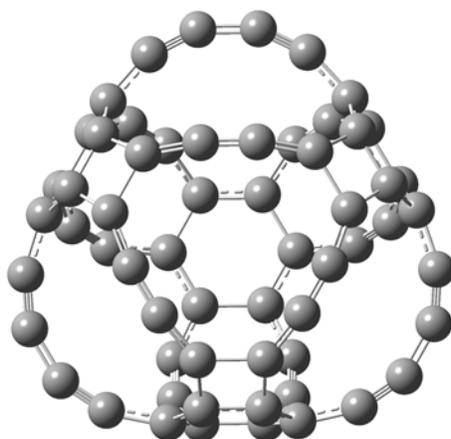


Figura 3. 19 Geometría molecular del C_{60-q} optimizado al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

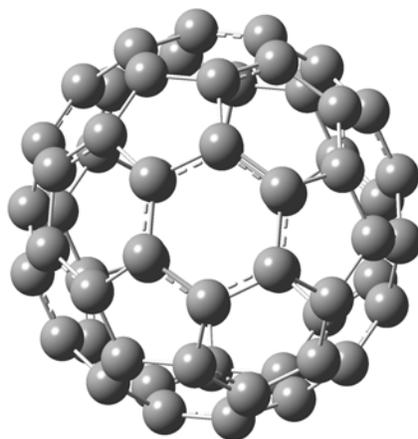


Figura 3. 20 Geometría molecular del I_h-C_{60} optimizado al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

Los parámetros estructurales en ambos cúmulos se reportan en la tabla 3.17. El C_{60-q} presenta valores negativos en su $E_{\text{formación}}$, indicativo de la estabilidad energética de este isómero; sin embargo, es menos estable que el I_h-C_{60} por 13.15 Kcal/mol. Este valor de la energía puede ser atribuido a la diferencia del tamaño en el radio en ambos cúmulos 0.5 Å aproximadamente, lo que indica que el C_{60-q} es una molécula con mayor espacio vacío en su interior, característica favorable para la captura de grandes átomos. Por otra parte, se reportan las longitudes de enlace sp^2-sp^2 , las cuales presentan similitudes entre ambos isómeros.

Tabla 3. 17 Se reportan la simetría de los cúmulos, energías totales $E_{\text{cúmulo}}$, energías de formación $E_{\text{formación}}$, radio promedio de los cúmulos (R) y las longitudes de enlace de los diferentes estados de hibridación (sp^1-sp^1 , sp^1-sp^2 , sp^2-sp^2). Calculado con B3LYP/6-31G(d,p).

Cúmulos	Simetría	$E_{\text{cúmulo}}$ (a.u.)	$E_{\text{formación}}$ (Kcal/mol)	R (Å)	sp^1-sp^1 (Å)	sp^1-sp^2 (Å)	sp^2-sp^2 (Å)
C_{60-q}	C_{3v}	-2284.91	-191.98	4.09	1.26	1.38	1.45
C_{60}	I_h	-2286.25	-205.13	3.55			1.45

3.5.1 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO de C_{60-q}

La representación espacial de los orbitales moleculares frontera del C_{60-q} , se muestran en la figura 3.21. Las contribuciones al HOMO corresponden puramente a los orbitales de enlace π , los cuales son ocupados alrededor de la molécula (semi-anillos) y en la parte superior de la molécula. Se puede apreciar que la representación del HOMO muestra simetría de O.M. π_i , en esta configuración espacial los átomos con la hibridación sp^1-sp^1 representan la mayor contribución del enlace dado por los orbitales $p_{x,z}$.

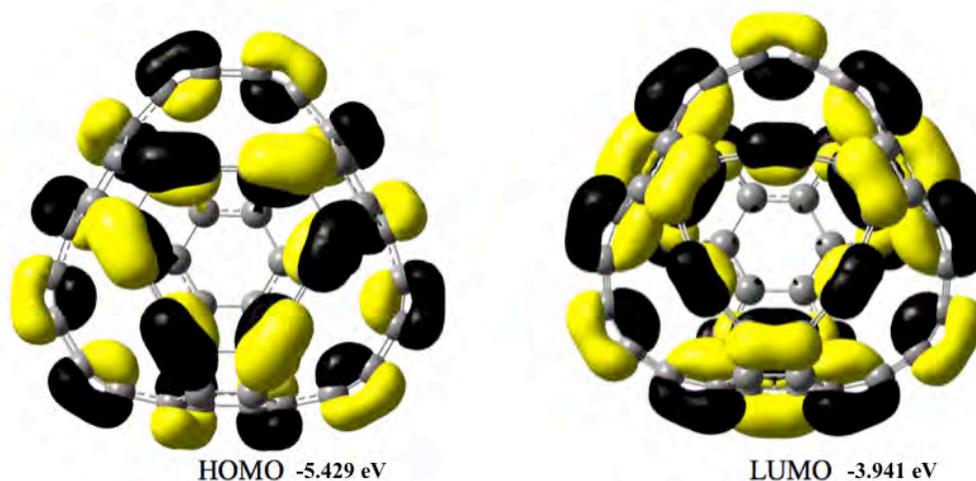


Figura 3. 21 Representación gráfica de los orbitales moleculares de frontera del C_{60-q} .

La representación del LUMO muestra características similares al HOMO, ya que los orbitales moleculares de enlace π continúan siendo predominantes alrededor de los semi-anillos (sp^1+sp^1) y en la parte superior de la estructura. La característica de simetría de los O.M. es claramente apreciable en este nivel de energía; al igual que el HOMO, las mayores contribuciones de estos orbitales moleculares son atribuidos a los orbitales atómicos $p_{x,z}$. Los parámetros empíricos de ambos isómeros están reportados en la tabla 3.18.

Tabla 3. 18 Energía de Ionización (EI), Afinidad Electrónica (AE), Potencial químico electrónico (μ), Dureza química (η), brecha de energía ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$). Obtenidas con B3LYP/6-31G(d,p)

Cúmulo	EI (eV)	AE (eV)	μ (eV)	η (eV)	$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)
C_{60-q}	6.56	2.82	-4.69	1.87	1.48
C_{60}	7.22	1.99	-4.6	2.61	2.76

La $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ para el C_{60-q} es de 1.48 eV. Comparada con el isómero más estable I_h-C_{60} , hay una diferencia significativa de 2.18 eV entre $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ por ambos isómeros. Los bajos valores de η para C_{60-q} (1.87 eV) indican una molécula fácil de polarizar y como consecuencia presenta menor oposición a la deformación de su densidad electrónica. Ambos cúmulos reportan valores idénticos en su μ (4.6 eV). Por otra parte, la alta AE (2.82 eV) muestra al C_{60-q} como una molécula aceptadora de electrones. El C_{60-q} expone propiedades químicas únicas, las cuales no han sido encontradas en algún isómero del fullereno clásico C_{60} .

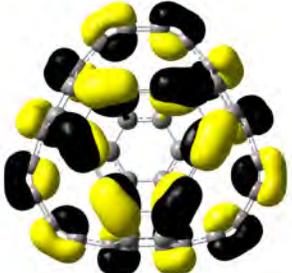
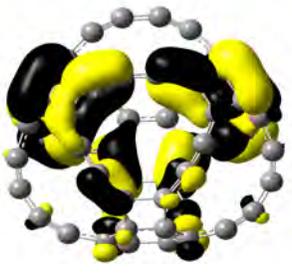
3.5.2 Aromaticidad en C_{60-q} y C_{60}

La aromaticidad en el centro de cada cúmulo se muestra en la tabla 3.19; el valor positivo del NICS (14.73 ppm) para el C_{60-q} es un indicativo de una molécula antiaromática, en el caso del I_h-C_{60} es muy bien conocida su estabilidad de esta molécula, lo cual se puede ver reflejado en el valor negativo del NICS (-2.69 ppm) indicativo de un cúmulo aromático. La discrepancia entre los valores del NICS entre el C_{60-q} y C_{60} , puede estar directamente influido por el tamaño R de cada estructura, además de la regla del pentágono aislado que le confiere esta estabilidad química al I_h-C_{60} .

Tabla 3. 19 Desplazamientos químicos independientes de los núcleos (NICS), calculados con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

Cúmulos	Método computacional B3LYP NICS (ppm)
C_{60-q}	14.73
C_{60}	-2.69

Tabla 3. 20 Niveles de energía para los O.M. frontera HOMO-2,-1, del C_{60-q}

eV	O.M.
	HOMO
(-5.429)	
	HOMO-1
(-5.645)	
	HOMO-1
(-5.646)	
	HOMO-2
(-6.375)	

Con la finalidad de entender como los O.M. de frontera influyen en la propiedad del carácter antiaromático del C_{60-q} , en la tabla 3.20 se reportan los niveles de energía ocupados para HOMO-2,-1. En esta tabla es posible apreciar la degeneración de estados entre el HOMO-1 (-5.64 eV), los O.M. pi de enlace predomina en ambos niveles donde las mayores contribuciones son en los anillos hexágonos y octágonos característicos de la geometría. La deslocalización de los electrones puede deberse a la gran diferencia energética (0.73 eV) entre los niveles HOMO-1 y HOMO-2, lo que origina que el carácter aromático en esta molécula se pierda.

Respecto al cómputo de los NICS en el centro de los anillos para ambos isómeros, los valores se encuentran reportados en la figura 3.22, en el se observa que el cúmulo C_{60-q} presenta la mayoría de sus anillos antiaromáticos como el octágono (15.93 ppm), hexagonal de base (8.04 ppm) y caras frontales en función de cómo se presenta la figura 3.22 (5.16 ppm), donde sólo el anillo tipo cuadrilátero exhibe un carácter aromático (-5.27 ppm). Por parte el C_{60} presenta un anillo antiaromático tipo pentágono (11.84 ppm) y uno aromático tipo hexágono (-2.41 ppm).

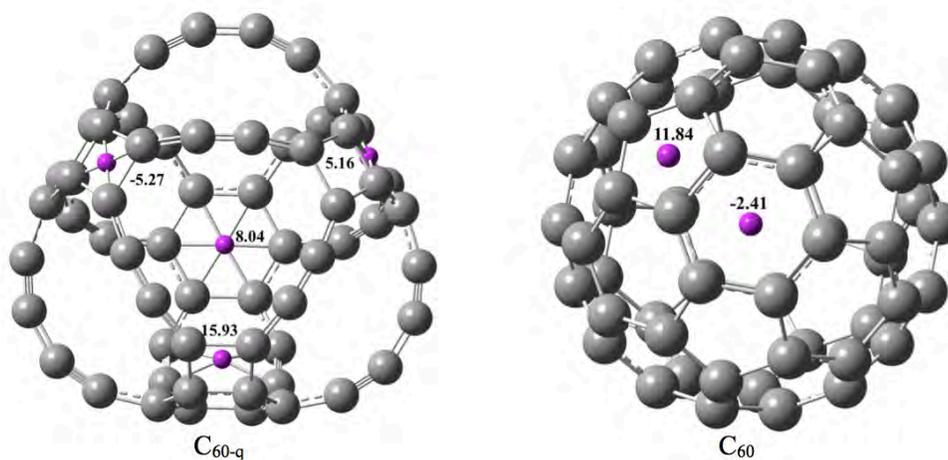


Figura 3. 22 NICS en centro de los anillos cuadriláteros, pentágonos, hexágonos y octágonos; con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

3.5.3 Superficie de potencial electrostático (PES) del C_{60-q} y C_{60}

El mapeo de la PES en ambos isómeros se muestra en la figura 3.23. Para el C_{60} es posible apreciar una distribución uniforme del potencial electrostático en su superficie, observándose en el interior del cúmulo, una concentración esférica de carga positiva, lo que puede deberse a la geometría perfectamente esférica del fullereno. En el C_{60-q} se observa que la PES define tres regiones de carga positiva en el exterior del cúmulo, ubicadas en la periferia de los anillos hexagonales laterales y tres regiones de carga negativa localizadas en los semi-anillos, donde los átomos se enlazan con sp^1-sp^1 , esto se debe a la disponibilidad electrónica de los orbitales que participan en la formación de enlaces dobles

y triples (densidad electrónica más abundante). Una característica del C_{60-q} es la formación de una cuasi-esfera en el centro de la estructura, la cual refleja la posible reactividad que hay en el exterior de la molécula.

El mapeo de PES en ambos isómeros ayuda a identificar los posibles sitios de reactividad química en la molécula, los cuales favorecen a donar o aceptar electrones. En la figura 3.23 se puede identificar que el C_{60-q} presenta mayores sitios de reactividad química, principalmente en sus semi-anillos, característica que no se observa en el C_{60} .

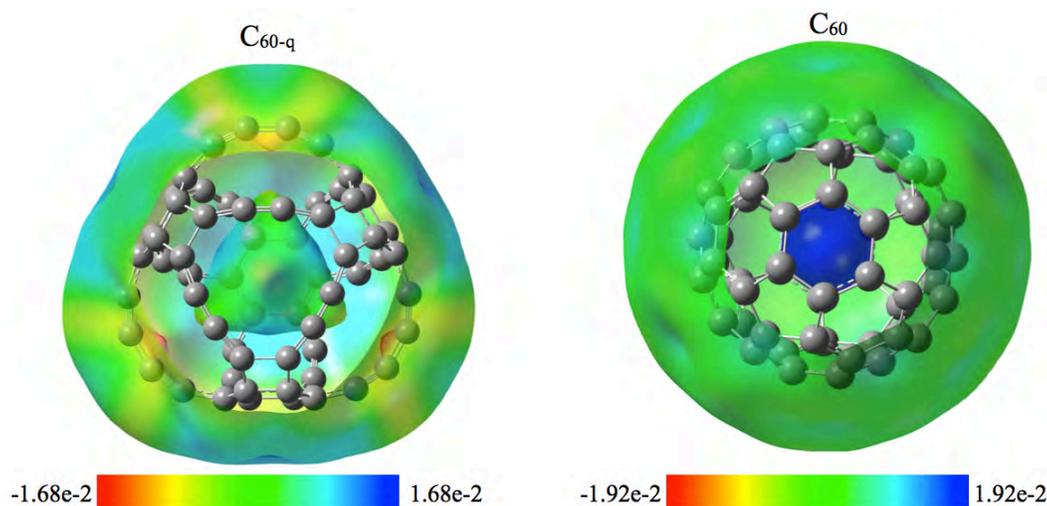


Figura 3. 23 Mapeo de la superficie de potencial electrostático molecular asignada a la densidad electrónica del C_{60-q} y C_{60} .

Conclusión

En esta sección se reportó un cuasi-fulereno de 60 átomos de carbono termodinámicamente estable, los parámetros químicos encontrados indican que el C_{60-q} es una molécula fácil de polarizar y con características de ser un aceptor de electrones. El cálculo del NICS en el centro de su geometría indica una molécula no aromática, lo cual es originado por la brecha energética entre sus últimos niveles de energía ocupados, lo que ocasiona que se pierda esta deslocalización electrónica en el cúmulo. El mapeo de la PES identifica sitios de reactividad química en la periferia de los anillos hexagonales laterales del C_{60-q} . Debido a las dimensiones que presentan este cúmulo es interesante conocer si este tipo de sistemas tienen la capacidad de capturar átomos o moléculas en su interior, además de interactuar con sistemas que favorecen la donación de electrones.

CAPÍTULO 4

Estudio teórico de los compuestos $M@C_{n-q}$ ($M = Sc, Ti, V, Cr, Mn$)

Como se menciona en el Capítulo 1. Se ha comprobado en trabajos experimentales y teóricos, que pequeños cúmulos de jaula cerrada tienen la capacidad de encapsular átomos metálicos, ya que forman compuestos estables (FEMs) al adicionar estos elementos en el interior de su estructura. En este trabajo se abordará una primera aproximación de la formación de Cuasi-Fulerenos Endoedrales, con la finalidad de entender si estos nuevos compuestos son químicamente estables al adicionar un metal de transición (M).

En esta capítulo se estudiará la formación de Metal-Cuasi-Fulerenos Endoedrales (compuestos organometálicos), a partir de los C_{n-q} ($n=20, 23, 42, 48, 60$), descritos en el anterior capítulo. Se analizará la estabilidad química mediante el encapsulamiento de algunos metales de transición del tercer periodo ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$). A través de la metodología descrita en el Capítulo 2 se estudiará la formación de los nuevos compuestos organometálicos que presentan propiedades físicas y químicas únicas. Algunas de estas propiedades están presentes en los FEMs los cuales han sido estudiados ampliamente.

Al final de cada análisis de los compuestos $M@C_{20, 23, 42, 48, 60}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$) se plantea una pequeña conclusión de los resultados obtenidos. Estos metales fueron escogidos como una primera aproximación; debido a que hay antecedentes experimentales, donde se reportan el encapsulamiento de estos metales en pequeños fulerenos. Además que presentan propiedades catalíticas al formar compuestos organometálicos.

4.1 $M@C_{20-q}$

Para la formación de compuestos organometálicos con $M@C_{20-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr$), se propuso colocar al átomo M en el centro de la geometría molecular, para elaborar un cálculo de relajación de geometría. Con la finalidad de verificar que todas las especies encontradas pertenecían a un mínimo local se elaboró un análisis de frecuencias, donde no se reportan frecuencias imaginarias. La representación de los compuestos organometálicos encontrados se ilustra en la figura 4.1.

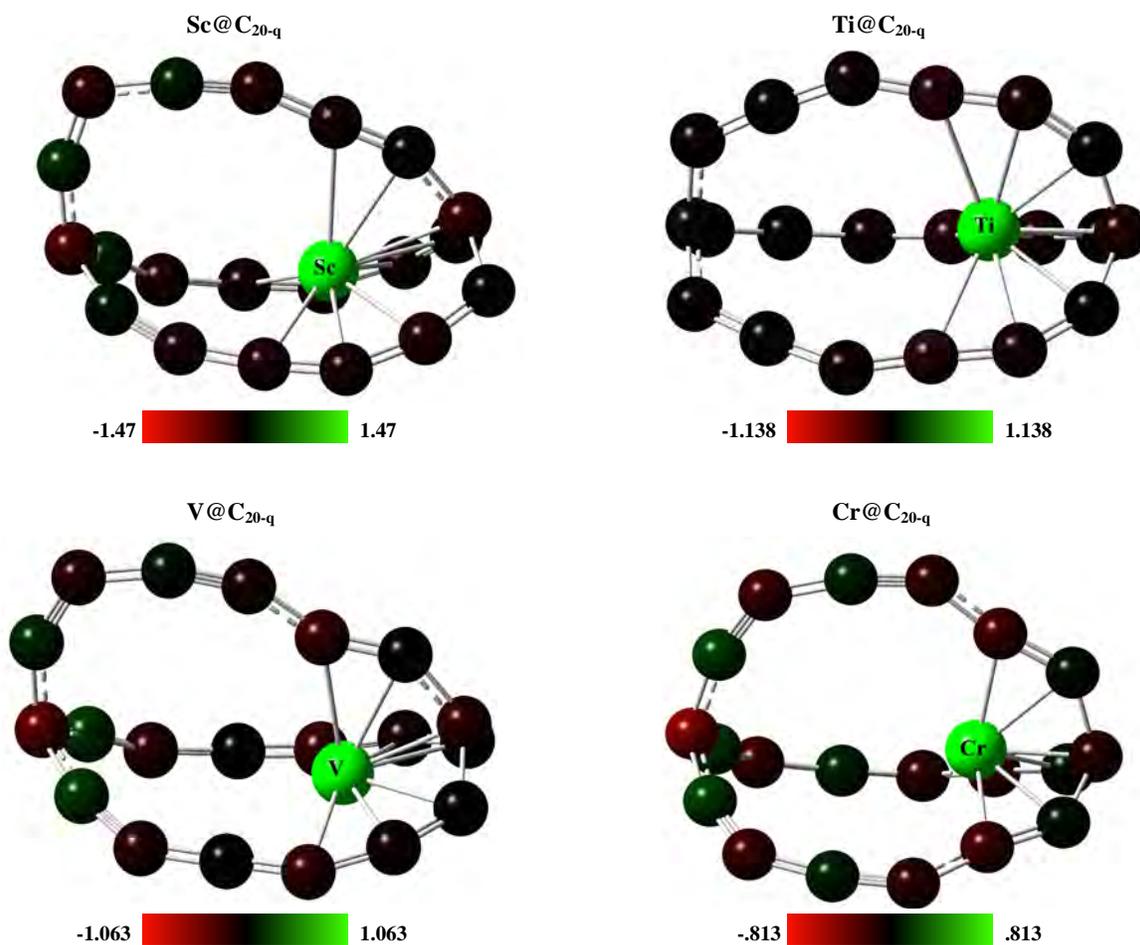


Figura 4. 1 Geometrías en estado base visualización de la distribución de cargas NBO, para los compuestos $Sc@C_{20-q}$, $Ti@C_{20-q}$, $V@C_{20-q}$, $Cr@C_{20-q}$, con el método computacional B3LYP/6-31G(d,p).

Para todos los casos se observa la tendencia que experimenta el átomo M de acercarse a la posición de los vértices de la molécula C_{20-q} , a demás es apreciable la deformación estructural por parte del C_{20-q} . A pesar de esto el átomo M ; se mantiene dentro del cúmulo de jaula cerrada (es encapsulado por el cúmulo). La tabla 4.1 se reportan las energías totales y de interacción de cada compuesto formado.

Tabla 4. 1 Energías totales de los compuestos ($E_{\text{compuestos}}$), energías de interacción ($E_{\text{interaccion}}$) y $E_{\text{interaccion}} + \text{BSSE}$

Compuestos	$E_{\text{compuestos}}$ (a.u.)	$E_{\text{interaccion}}$ (Kcal/mol)	$E_{\text{interaccion}} + \text{BSSE}$ (Kcal/mol)
Sc@C _{20-q}	-1522.14	-85.59	-78.82
Ti@C _{20-q}	-1610.83	-114.09	-100.54
V@C _{20-q}	-1705.33	-98.72	-82.09
Cr@C _{20-q}	-1805.75	-124.64	-81.64

Todos los valores de energía de formación son negativos, indicativo que los compuestos son termodinámicamente estables; el encapsulamiento de estos átomos es favorable debido a que la energía es menor que la suma de los elementos aislados. Este hecho es de gran importancia ya que nos habla que la formación de pequeños cúmulos dopados con M es más estable que la molécula C_{20-q} aislada. Este resultado indica la favorable formación de compuestos organometálicos que pudieran existir.

Los altos valores reportados para las $E_{\text{interaccion}}$; pudieran indicar un error de superposición de bases (BSSE, por sus siglas en ingles) en el cálculo de optimización de geometría. Las correcciones de BSSE fueron elaborados empleando el método de contrapeso (CP, por sus siglas en ingles) implementado en Gaussian 09. Las correcciones de energías de interacción son reportadas en la tabla 4.1; donde el sistema que muestra un cambio significativo es el Cr@C_{20-q}, con una corrección de 43 Kcal/mol lo que origina que cambie el orden en la estabilidad de los compuestos formados.

El Ti@C_{20-q} muestra ser el compuesto energéticamente más estable (-100 Kcal/mol) y por otra parte la formación del Sc@C_{20-q} resulta ser el de mayor energía de interacción, resulta ser el menos estable. Los altos valores en la $E_{\text{interaccion}}$ pueden deberse a la multiplicidad del estado en cada sistema. *(Es necesario mencionar, que en este trabajo no se estudio el efecto de la multiplicidad en cada interacción).*

4.1.1 Análisis de carga NBO para $M@C_{20-q}$

Los valores de carga atómica en cúmulos de jaula cerrada son importantes; ya que en anteriores trabajos se tienen reportado las propiedades de estas moléculas de ser aceptadores de electrones. En la figura 4.1 se muestra la distribución de carga NBO para cada compuesto; a la vez que se indica la intensidad de rango de las cargas en cada sistema, siendo de color verde la región más positiva y de color rojo la más negativa, la sumatoria de las cargas atómicas es igual a cero, lo cual describe a un sistema eléctricamente neutro.

Los compuestos formados por $M@C_{20-q}$, muestra en todos los casos que el átomo M cede carga al C_{20-q} . Los valores de las cargas atómicas de los átomos M se reportan en la tabla 4.2. En ella se observa la tendencia de la cantidad de carga cedida por parte del átomo M a medida que se avanza en el periodo 3. Este efecto de la carga se entiende que esta relacionada con la participación de los orbitales atómicos.

Tabla 4. 2 Configuración electrónica de los átomos $M@C_{20-q}$ y carga atómica mediante el método NBO, ($M= Sc, Ti, V, Cr$).

$M@C_{20-q}$	Configuración electrónica	Carga del M (dopante) NBO
Sc	$4s^{.08}3d^{1.27}4p^{.17}5p^{.01}$	1.47
Ti	$4s^{.09}3d^{2.53}4p^{.24}4d^{.01}5p^{.01}$	1.13
V	$4s^{.15}3d^{3.51}4p^{.26}4d^{.01}5p^{.01}$	1.06
Cr	$4s^{.09}3d^{2.53}4p^{.24}4d^{.01}5p^{.01}$.81

La configuración electrónica de los átomos M, indican una poca participación de los orbitales atómicos 3d y 4p esto puede deberse a que contribuyen a mezclarse y formar nuevos orbitales moleculares. Si embargo, para el átomo Sc se ve una mayor participación del orbital atómico 4s, este mostraría la preferencia de donar mas carga al C_{20-q} debido a que esta misma tendencia se reportan en trabajos teóricos con metales alcalinos, por su configuración electrónica en las capas s tienden a donar 1 o 2 electrones. Por otra parte; la cantidad de carga comienza a disminuir a medida que se avanza en el periodo 3, eso supondría que los orbitales 3d son más difíciles de donar parte de su carga al C_{20-q} .

4.1.2 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO para $M@C_{20-q}$

El análisis de O.M. frontera HOMO-LUMO, para estudiar la estabilidad química de los compuestos. La representación espacial de los orbitales moleculares de frontera se muestra en la figura 4.2. Con estas podemos evaluar la contribución espacial con la que se forma el enlace covalente para cada compuesto.

En el podemos apreciar la formación de los orbitales moleculares a partir de la mezcla de los orbitales atómicos 3d y 4p con los orbitales moleculares π del cúmulo. Para el caso del HOMO, se forman orbitales moleculares de enlace cercanos al átomo M; sin embargo para los compuestos $M@C_{20-q}$ ($M=Ti$ y V) se forma una mayor contribución de orbitales moleculares π de enlace, en regiones alejadas de la interacción con el átomo M, para el caso de los sistemas $M@C_{20-q}$ ($M=Sc$ y Cr) predominan mas los orbitales moleculares π de anti-enlace en esas mismas regiones. El LUMO, presenta la misma tendencia de mezclar los

orbitales atómicos 3d y 4p con los orbitales moleculares π . Sin embargo, para todos los compuestos $M@C_{20-q}$ es posible apreciar en las regiones donde no participa el átomo M, la formación de orbitales moleculares π de enlace lo cual no ocurre con el HOMO. Para corroborar que orbitales atómicos M son los que dan origen a la contribución de los orbitales HOMO-LUMO; la tabla 4.3 se reporta el análisis de población mediante el método NBO.

Para comprender de mejor manera la naturaleza del enlace, se analizaron los O.M. más profundos (HOMO-4,-3,-2,-1) reportados en el Apéndice A.1 (Tabla A.1.1). En ellos se aprecia como los últimos niveles de energía para los sistemas $M@C_{20-q}$ favorecen a la formación de O.M. de enlace entre los átomos M y el C_{20-q} ; lo que nos habla de un enlace de carácter covalente para los últimos niveles de energía ocupados.

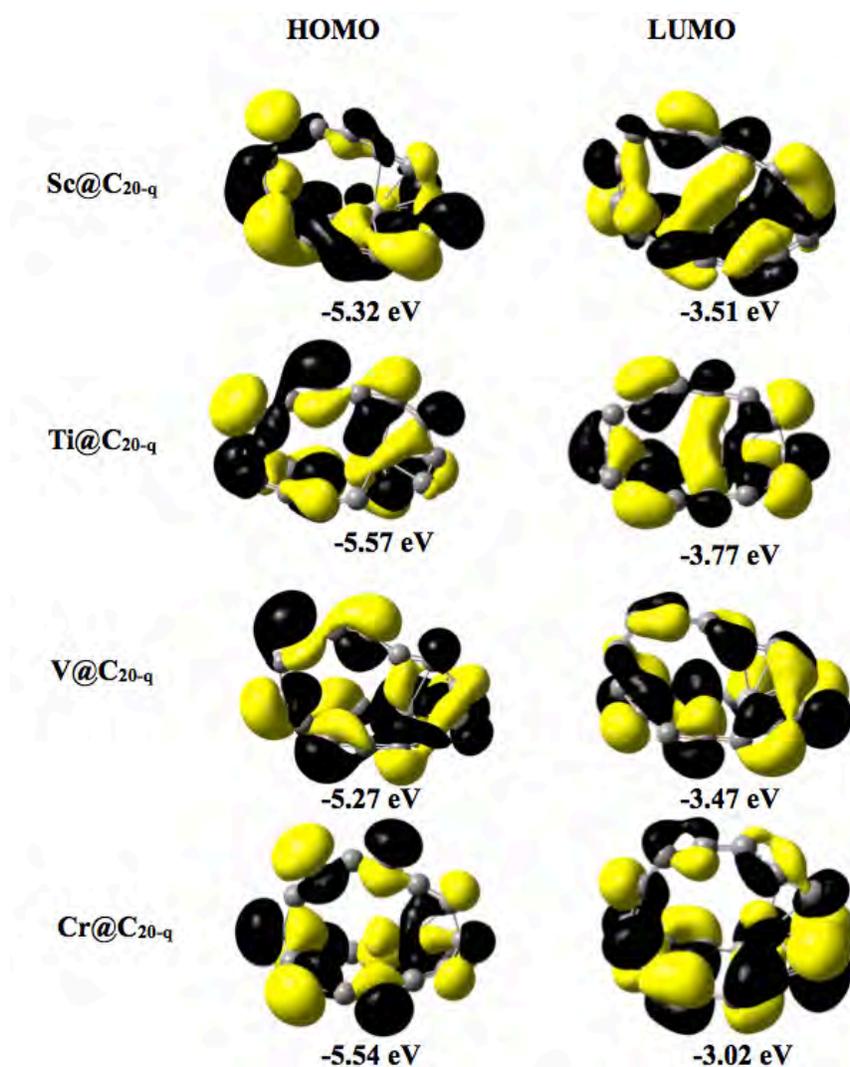


Figura 4. 2 Representación espacial de los orbitales moleculares de frontera $M@C_{20-q}$.

Tabla 4. 3 Análisis de población para los compuestos $M@C_{20-q}$ utilizando el método NBO.

$M@C_{20-q}$	Sc	Ti	V	Cr
s	.039	.091	.153	.107
p_x	.030	.075	.105	.064
p_y	.030	.083	.076	.103
p_z	.029	.083	.081	.103
d_{xy}	.206	.738	.386	1.247
d_{xz}	.185	.737	.854	1.246
d_{yz}	.090	.291	1.029	.743
$d_{y^2-z^2}$.104	.426	.857	.812
d_z^2	.085	.336	.383	.767
$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)	1.81	1.80	1.79	2.72

Las contribuciones de análisis de población de carga, muestran que los orbitales d son en su mayoría los que participan en la hibridación de los O.M. para cada compuesto. Las pocas poblaciones en los orbitales s y p muestran claramente que son los que ceden la carga al sistema C_{20-q} lo que origina la carga final en el átomo M (positiva). Por otra parte; la naturaleza del enlace formado en cada compuesto, es atribuido a la participación de los orbitales atómicos $3d_{xy}$ y $3d_{xz}$, siendo el átomo Cr el que presenta una mayor contribución.

Las brechas de energía HOMO-LUMO para los compuestos $M@C_{20-q}$, son reportados en la tabla 4.3. Como se menciona en el Capítulo 3, es un indicador para la estabilidad cinética de compuestos organometálicos. Todos los $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ son mayores a 1.3 eV; donde el $Cr@C_{20-q}$ (2.72 eV) presenta el valor más alto, indicativo de la formación del compuesto más estable. Para los $M@C_{20-q}$ ($M=Sc, Ti$ y V) reportan valores similares.

Conclusión

Se evaluaron una serie de nuevos compuestos organometálicos; donde los valores negativos de la energía de interacción nos hablan de la estabilidad termodinámica y de la posible existencia de estos. En el análisis de carga NBO; muestran una transferencia de carga del átomo M al C_{20-q} , lo cual indica que el C_{20-q} es buen aceptor de carga. El análisis de los orbitales moleculares de frontera; se muestra una mezcla de los O.M. π de enlace con los orbitales atómicos d_{xy} y d_{xz} de los átomos M, en la formación del enlace covalente. La energía de interacción y la brecha de energía 2.72 eV señalan al $Cr@C_{20-q}$ como el compuesto de mayor estabilidad. Sin embargo, el cálculo de BSSE nos señala al $Ti@C_{20-q}$ como el sistema energéticamente más estable.

4.2 $M@C_{23-q}$

Los compuestos $M@C_{23-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$) formados tras el cálculo de relajación de geometría, son ilustrados en la figura 4.3. Las estructuras de C_{23-q} , sufren una deformación considerable de su geometría inicial tal como se observó con el C_{20-q} . Los átomos Sc, Ti, V y Cr, se desplazan desde el centro hacia el vértice de la molécula, a excepción del Mn que se mueve en una región del semi-anillo. En la tabla 4.4, se reportan las energías totales, energías de interacción y las correcciones de BSSE para cada sistema.

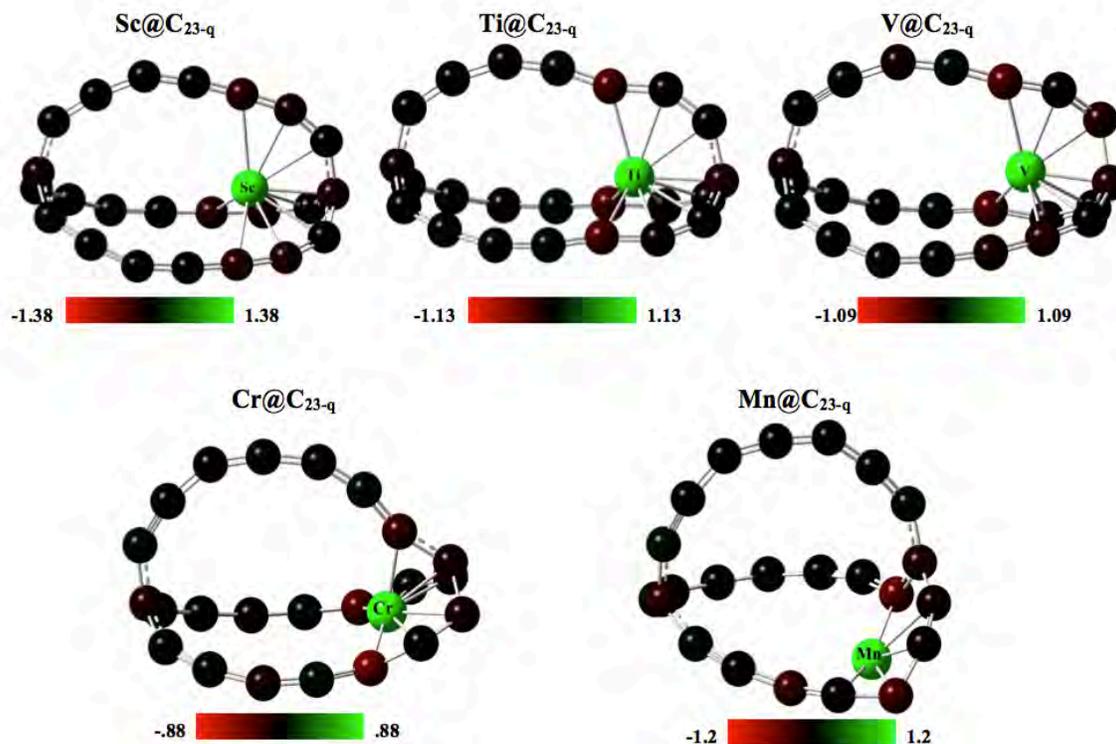


Figura 4. 3 Geometrías en estado base, visualización de la distribución de cargas NBO, para los compuestos $Sc@C_{23-q}$, $Ti@C_{23-q}$, $V@C_{23-q}$, $Cr@C_{23-q}$, $Mn@C_{23-q}$ con el método B3LYP/6-31G(d,p).

Las energías totales muestran una tendencia de los compuestos a disminuir conforme avanza los elementos en el periodo 3; siendo el $Mn@C_{23-q}$, como el sistema de menor energía total. Los valores negativos de energía de interacción son indicativo de estabilidad termodinámica para todos los compuestos formados, donde el $Ti@C_{23-q}$ como el sistema de menor energía de interacción. Un caso particular muestran los compuestos $Sc@C_{23-q}$ y $Mn@C_{23-q}$, los cuales presentan valores de $E_{interaccion}$ similares, a pesar que sus energías totales son muy diferentes.

La corrección de energías calculadas con BSSE; mostraron grandes contribuciones acerca de las tendencias con las energías de interacción, solo para el caso del $Mn@C_{23-q}$ donde la contribución de energía es de 20 Kcal/mol, lo cual deja a este compuesto como el menos

energéticamente estable. Con el cálculo BSSE el compuesto $Ti@C_{23-q}$ es el más estable dado por -158.89 Kcal/mol, lo cual es un valor relativamente alto.

Tabla 4. 4 Energías totales de los compuestos ($E_{\text{compuestos}}$), energías de interacción ($E_{\text{interaccion}}$) y $E_{\text{interaccion}} + \text{BSSE}$.

Compuestos	$E_{\text{compuestos}}$ (a.u.)	$E_{\text{interaccion}}$ (Kcal/mol)	$E_{\text{interaccion}} + \text{BSSE}$ (Kcal/mol)
Sc@C _{23-q}	-1636.38	-132.80	-126.42
Ti@C _{23-q}	-1725.10	-173.12	-158.89
V@C _{23-q}	-1819.57	-143.59	-127.58
Cr@C _{23-q}	-1919.98	-159.98	-145.75
Mn@C _{23-q}	-2026.47	-132.50	-112.46

4.2.1 Análisis de carga NBO para $M@C_{23-q}$

La distribución de cargas NBO es ilustrada en la figura 4.3. Donde se observa la tendencia de los átomos M a ceder parte de su carga después de la relajación de geometría; a pesar de las deformaciones estructurales estos sistemas muestran el mismo comportamiento que se observo con el C_{20-q} . Los valores de las cargas atómicas del átomo M se reportan en la tabla 4.5. De acuerdo a la configuración electrónica de los átomos M, el orbital 4s y 4p son los que contribuyen en la donación de carga al C_{23-q} , en el caso del Sc es el átomo que cede mas carga seguido del Mn. Por otra parte el Cr, vuelve a ser es el átomo que menor contribuye en la donación de carga tal como se observo en el $Cr@C_{20-q}$.

Tabla 4. 5 Configuración electrónica de los átomos $M@C_{23-q}$ y carga atómica mediante el método NBO, ($M= Sc, Ti, V, Cr, Mn$).

$M@C_{23-q}$	Configuración electrónica	Carga del M (dopante) NBO
Sc	$4s^{.09}3d^{1.35}4p^{.18}5p^{.01}$	1.38
Ti	$4s^{.13}3d^{2.44}4p^{.31}5p^{.01}$	1.13
V	$4s^{.07}3d^{2.35}4p^{.16}4d^{.01}$	1.09
Cr	$4s^{.19}3d^{4.62}4p^{.31}5p^{.01}$.88
Mn	$4s^{.28}3d^{5.34}4p^{.18}$	1.2

4.2.2 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO para $M@C_{23-q}$

Para analizar el enlace que se forma en los compuestos $M@C_{23-q}$, se analizaron los orbitales moleculares de frontera HOMO-LUMO. La representación espacial del HOMO-LUMO se muestra en la figura 4.4.

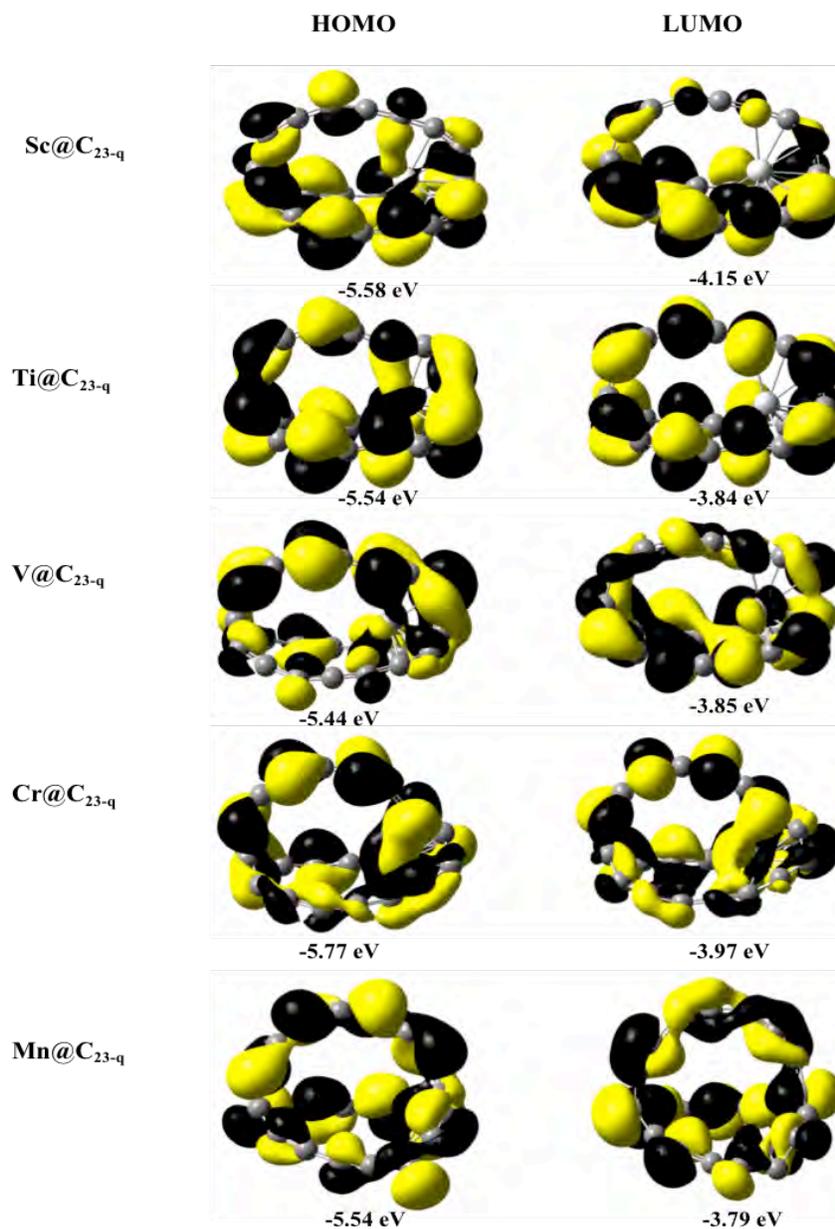


Figura 4. 4 Representación espacial de los orbitales moleculares de frontera $M@C_{23-q}$.

El HOMO en el caso de todos los compuestos muestra una mezcla entre los orbitales moleculares π y los orbitales atómicos de los átomos M . En la mayor parte de los

compuestos se forman O.M. π de enlace, la generación de estos puede deberse a la carga que se transfiere desde el átomo M.

En la representación espacial del LUMO; para los compuestos Sc@C_{23-q} y Ti@C_{23-q}, no manifiesta contribuciones para los átomos Sc y Ti, solo se muestra la formación de orbitales moleculares π de enlace sobre el C_{23-q}. En el resto de los compuestos las mezclas de los orbitales están presentes en cada interacción. Para entender como participan los orbitales en los átomos M, la tabla 4.6 reporta el análisis de población sobre cada orbital atómico y las brechas de energías de los compuestos formados. Donde las mayores contribuciones en el caso de los átomos de Sc y Ti, son de los orbitales d_{xy} y d_{xz} ; para el Cr la participación los orbitales d_{xy} y d_{yz} , el V sus contribuciones son dadas por $d_{y^2-z^2}$ y d_z^2 .

La naturaleza del enlace entre el átomo M y el C_{23-q}; se analizaron los últimos niveles de energía ocupados HOMO-4,-3,-2,-1, reportadas en el Apéndice A.1. (Tabla A.1.2). Donde las mayores contribuciones de estos O.M. son de enlace los cuales son compartidos hasta por 6 átomos de carbono con los átomos M. Este comportamiento en el enlace puede originar los altos valores en las $E_{interaccion}$ reportados.

Los valores de las brechas de energía (ver la tabla 4.6), indica estabilidad para todos los compuestos ($\Delta E_{LUMO-HOMO} > 1.3$ eV), donde el Cr@C_{23-q} presenta ser el compuesto con mayor estabilidad.

Tabla 4. 6 Análisis de población para los compuestos M@C_{23-q} utilizando el método NBO

M@C _{23-q}	Sc	Ti	V	Cr	Mn
s	.085	.129	.066	.193	.281
p _x	.065	.108	.055	.087	.061
p _y	.057	.099	.056	.118	.044
p _z	.057	.099	.048	.099	.071
d_{xy}	.326	.585	.432	1.223	.992
d_{xz}	.302	.584	.452	.089	1.023
d_{yz}	.165	.342	.273	1.153	1.022
$d_{y^2-z^2}$.355	.523	.511	.703	1.25
d_z^2	.205	.402	.677	.651	1.045
$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)	1.42	1.69	1.6	1.8	1.75

Conclusión

Para la serie de compuestos M@C_{23-q} (M= Sc, Ti, V, Cr, Mn) en su estado base; el signo negativo de la energía de interacción, indican que son termodinámicamente estables. La transferencia de carga de los átomos M hacia el C_{23-q}, se debe a la donación de los orbitales atómicos s y p. En la contribución de enlaces participan activamente los orbitales d para formar los O.M. en estos cúmulos. Las brechas de energía señalan estabilidad química para todos los compuestos formados. Sin embargo, el Ti@C_{23-q} se muestra como el sistema de menor energía de interacción.

4.3 $M@C_{42-q}$

La formación de los compuestos $M@C_{42-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$); se estableció a partir de colocar al átomo M en el centro de la geometría del C_{42-q} , tras el cálculo de optimización de geometría, los átomos M se desplazaron cerca de los anillos característicos del C_{42-q} (cuadrilátero y hexágonos_2). La representación espacial de los sistemas optimizados se ilustra en la figura 4.5.

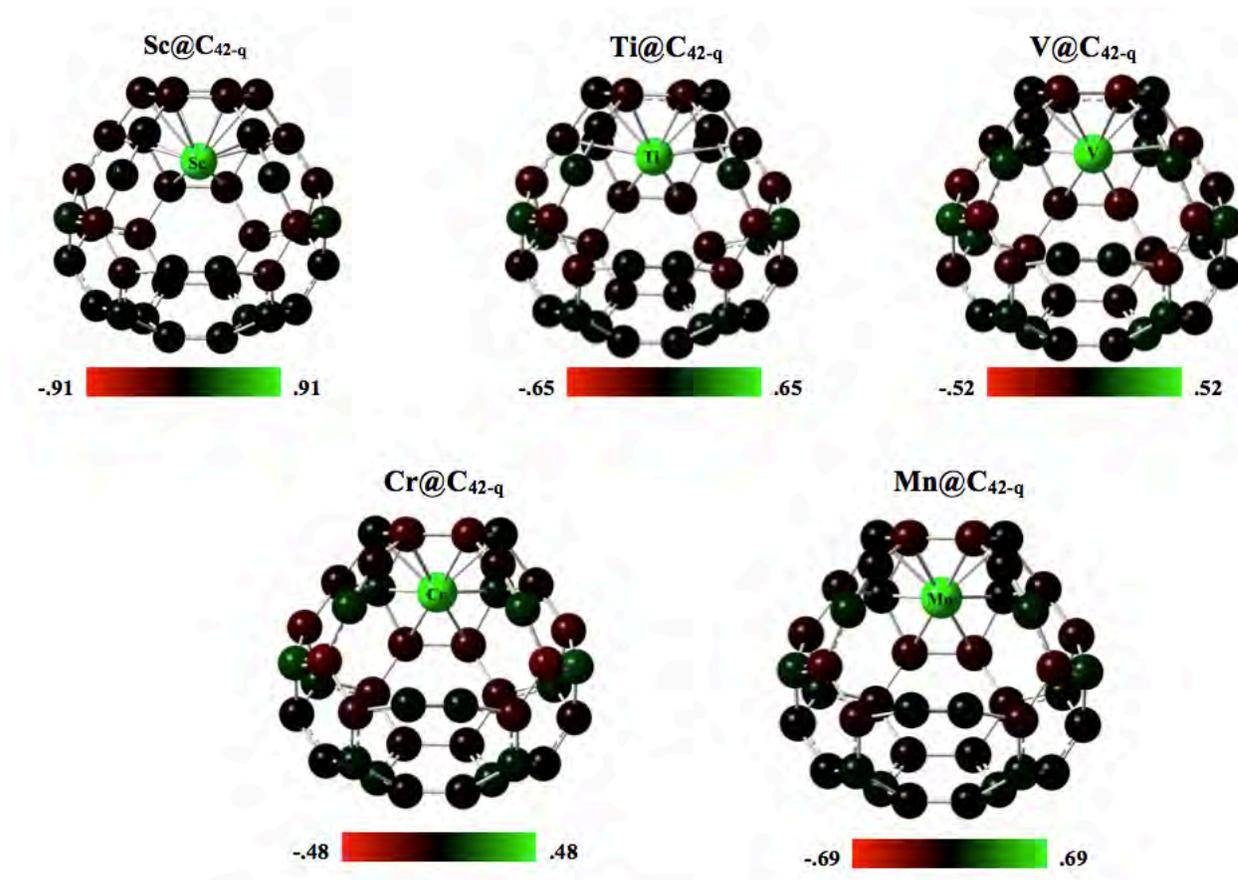


Figura 4.5 Geometrías en estado base, visualización de la distribución de cargas NBO, para los compuestos $Sc@C_{42-q}$, $Ti@C_{42-q}$, $V@C_{42-q}$, $Cr@C_{42-q}$, $Mn@C_{42-q}$ con el método B3LYP/6-31G(d,p).

La figura 4.5, se muestra la misma tendencia que se vio con los pequeños cuasi-fulerenos (C_{20-q} y C_{23-q}), donde los átomos M mantienen la carga positiva después del cálculo de relajación de geometría. Las estructuras del C_{42-q} , no presenta deformaciones estructurales tras la interacción del átomo M . En todos los sistemas el átomo M se desplaza en las regiones cercanas a los anillos más aromáticos del cúmulo: cuadrilátero (-2.07 ppm) y hexágono_2 (-12.14 ppm). En la tabla 4.7, se reportan las energías totales, energías de interacción y las correcciones de BSSE para cada sistema $M@C_{42-q}$.

Tabla 4. 7 Energías totales de los compuestos ($E_{\text{compuestos}}$), energías de interacción ($E_{\text{interaccion}}$) y $E_{\text{interaccion}}$ + BSSE

Compuestos	$E_{\text{compuestos}}$ (a.u.)	$E_{\text{interaccion}}$ (Kcal/mol)	$E_{\text{interaccion}} + \text{BSSE}$ (Kcal/mol)
Sc@C _{42-q}	-2360.19	-69.22	-61.03
Ti@C _{42-q}	-2448.91	-111.26	-95.73
V@C _{42-q}	-2543.41	-97.21	-61.17
Cr@C _{42-q}	-2643.84	-129.4	-84.07
Mn@C _{42-q}	-2750.32	-91.49	-66.23

Los valores negativos de las energías de formación para todos los compuestos indican que son termodinámicamente estables. Siendo el Cr@C_{42-q} con la $E_{\text{interaccion}}$ más baja lo que muestra ser el más estable en su formación. Por otra parte, las correcciones de energía con BSSE cambian significativamente este criterio ya que el Cr@C_{42-q} altera su energía de interacción en 45.3Kcal/mol, lo que indica que el error de superposición de bases afecta en la energía que se libera al encapsular el átomo de Cr. La BSSE muestra al Ti@C_{42-q} como el compuesto organometálico energéticamente más estable.

Una de las principales características de los compuestos formados, es la ausencia de deformaciones estructurales ya que los átomos M son perfectamente encapsulados en el interior de la geometría e interaccionan con los anillos característicos del C_{42-q}.

4.3.1 Análisis de carga NBO para M@C_{42-q}

La distribución de carga en cada compuesto formado se aprecia en la figura 4.5. La contribución de carga con de los átomos M es parcial, donde el Sc es el átomo que cede mayor carga al C_{42-q}. Por otra parte; el Cr es el que menor contribución presenta hacia el cúmulo C_{42-q}, esta poca participación puede deberse a que los átomos interaccionan en sitios donde hay una deslocalización de electrones por parte del cúmulo (anillos aromáticos). Esta tendencia del cúmulo al acepta menor cantidad de carga, no se observo en los compuestos formados con C_{20-q} y C_{23-q}.

La tabla 4.8; se reporta la configuración electrónica de los átomos M después de ser encapsulados en el C_{42-q}. Las configuraciones electrónicas muestran que la donación parcial de carga es efectuada por los orbitales atómicos 4s y 4p; donde los átomos Sc y Mn presentan mayor contribución de carga cedida al C_{42-q}. Para el Cr, mantiene intacto la cantidad de electrones en su orbital atómico 3d⁵, por lo tanto es el átomo M que menor cantidad de carga parcial transfiere al C_{42-q}, lo cual puede ser el indicativo de su favorable estabilidad energética comparada con los demás compuestos que se forman (Sc, V, Mn).

Tabla 4. 8 Configuración electrónica de los átomos $M@C_{42-q}$ y carga atómica utilizando el método NBO, ($M= Sc, Ti, V, Cr, Mn$).

$M@C_{42-q}$	Configuración electrónica	Carga del M (dopante) NBO
Sc	$4s^{.19}3d^{1.63}4p^{.26}5s^{.01}4d^{.01}$.91
Ti	$4s^{.19}3d^{2.84}4p^{.32}4d^{.01}5p^{.01}6s^{.01}$.65
V	$4s^{.16}3d^{3.97}4p^{.35}5s^{.01}4d^{.01}5p^{.01}$.52
Cr	$4s^{.15}3d^5 4^{.37}5s^{.01}4d^{.01}5p^{.01}$.48
Mn	$4s^{.20}3d^{5.77}4p^{.32}5p^{.01}4d^{.01}$.69

4.3.2 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO para $M@C_{42-q}$

La figura 4.6, se muestra la representación espacial de los orbitales moleculares frontera para los compuestos $M@C_{42-q}$. Con la finalidad de interpretar la manera en que estos mezclan sus orbitales para formar los O.M. que se forman en el interior del cúmulo (C_{42-q}). En la representación del HOMO, se puede apreciar que en todos los compuestos la mayor contribución de O.M. formados sucede en el interior del cúmulo. En todos los casos los anillos aromáticos del C_{42-q} (cuadrilátero y hexágono_2) participan en la formación de estos O.M.; alrededor del cúmulo se describen orbitales del tipo pi de enlace. Una particularidad se observa en los compuestos formados por Ti, Cr y Mn; es la simetría que hay en su estado HOMO, indicativo de poder encontrar estados degenerados.

El LUMO de los compuestos formados por los átomos de Ti, V y Mn; son los que presentan la mezcla evidente de los orbitales moleculares. Por otra parte; la distribución espacial de los O.M. en estos compuestos son muy simétricos (respecto a la forma y signo de los O.M.) desde el centro del átomo M. Comparado con el HOMO donde las mayores contribuciones se generaban en los anillos aromáticos, en el caso del LUMO la mayor parte de los O.M. se forma alrededor de la molécula $M@C_{42-q}$. La disponibilidad de estos estados para el caso del LUMO muestra que estos compuestos puedan tener la capacidad de aceptar electrones.

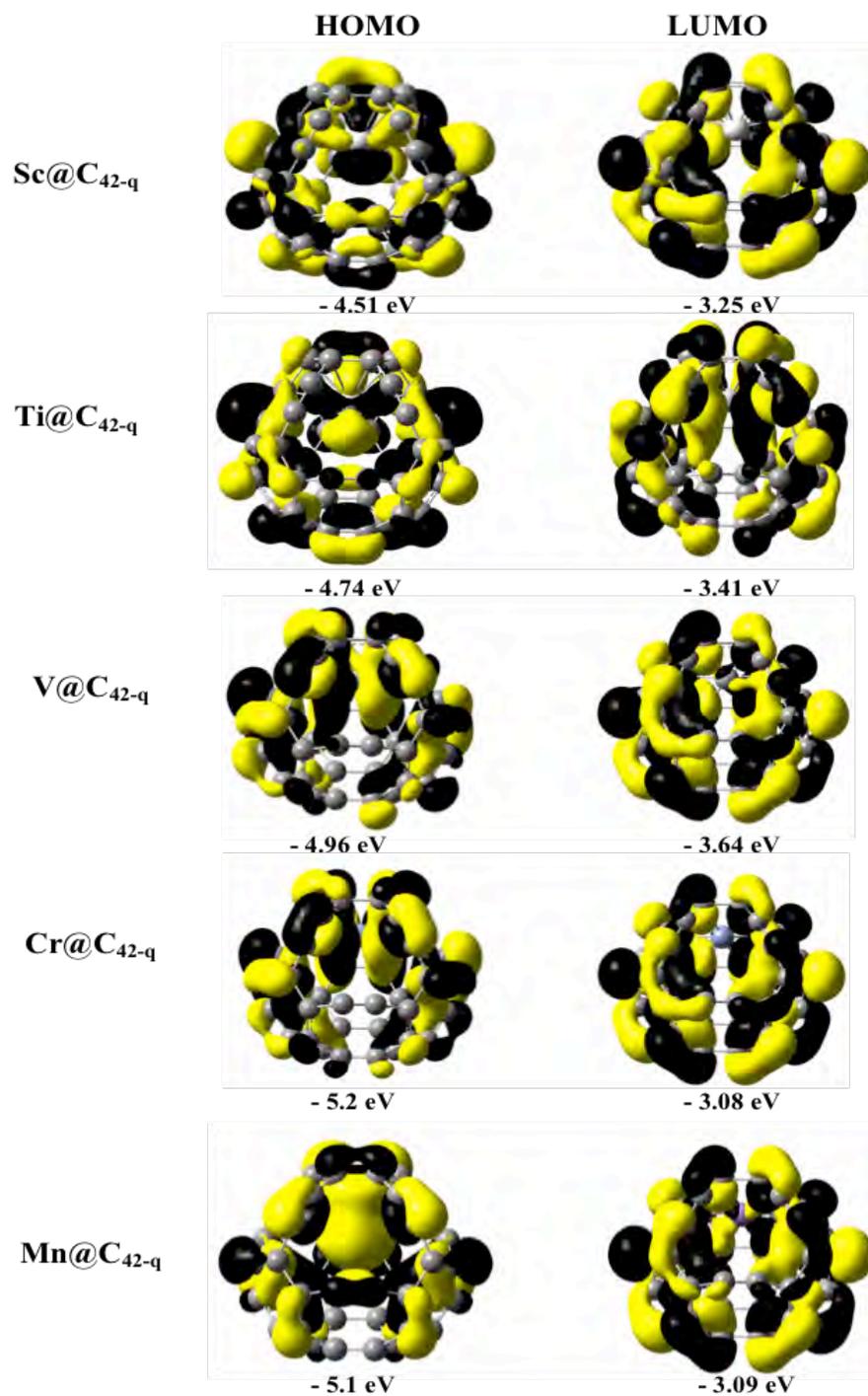


Figura 4. 6 Representación espacial de los orbitales moleculares de frontera $M@C_{42-q}$.

Para comprender la naturaleza del enlace, en los compuestos $M@C_{42-q}$ se analizaron los orbitales moleculares de frontera en los niveles HOMO-4,-3,-2,-1, la representación espacial son reportados en el Apéndice A.1 (Tabla A.1.3). Donde se puede observar que las mayores contribuciones en la formación de los O.M. de enlace son de los átomos M, lo que nos indica la naturaleza del enlace covalente en los compuestos formados.

La tabla 4.9, muestra las poblaciones de los orbitales atómicos en los átomos M; se aprecia que los orbitales 4p son los que menos participan en la formación de enlace. En estos compuestos los orbitales 4s no muestran la donación de carga hacia el C_{42-q} ; caso contrario que se observe con los cúmulos pequeños. Para las contribuciones de enlace los orbitales 3d participan en gran medida, para los átomos V, Cr y Mn la mezcla de sus orbitales son atribuidos a los orbitales atómicos $d_{y^2-z^2}$ y d_z^2 . Las brechas energías reportadas en la tabla 4.9; muestran al $Cr@C_{42-q}$ más estable (2.12 eV), sin embargo los valores bajos de los compuestos formados por Sc, Ti y V; indican poca estabilidad química de estos sistemas.

Tabla 4. 9 Análisis de población para los compuestos $M@C_{42-q}$ utilizando el método NBO

$M@C_{42-q}$	Sc	Ti	V	Cr	Mn
s	.191	.186	.162	.153	.198
p _x	.1	.126	.123	.122	.115
p _y	.073	.091	.119	.131	.106
p _z	.088	.1	.109	.115	.099
d _{xy}	.299	.444	.831	1.07	1.142
d _{xz}	.323	.544	.794	1.02	1.253
d _{yz}	.294	.506	.692	.81	.870
$d_{y^2-z^2}$.307	.71	.868	1.162	1.297
d_z^2	.408	.635	.778	.635	1.209
$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)	1.25	1.32	1.31	2.12	2

Conclusión

Los compuestos $M@C_{42-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$) mostraron ser termodinámicamente estables. El análisis de cargas NBO, muestra que no hay una transferencia total de carga por parte de los átomos M hacia el C_{42-q} ; lo que favorece en gran medida a la mezcla de los orbitales en el interior de la molécula. El análisis de los O.M. de frontera mostraron características de simetría, por otra parte los compuestos formados por Sc, Ti y V presentan poca estabilidad química debido a la brecha energética del HOMO-LUMO. El $Ti@C_{42-q}$, se muestra como el sistema energéticamente más estable.

4.4 $M@C_{48-q}$

Mediante la misma metodología empleada con los compuestos $M@C_{42-q}$; se propuso el encapsulamiento de $M@C_{48}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$), tras el cálculo de relajación de geometría los átomos M se desplazan del centro del cúmulo hacia el anillo del octágono. La representación grafica de los compuestos en su estado base se ilustra en la figura 4.7.

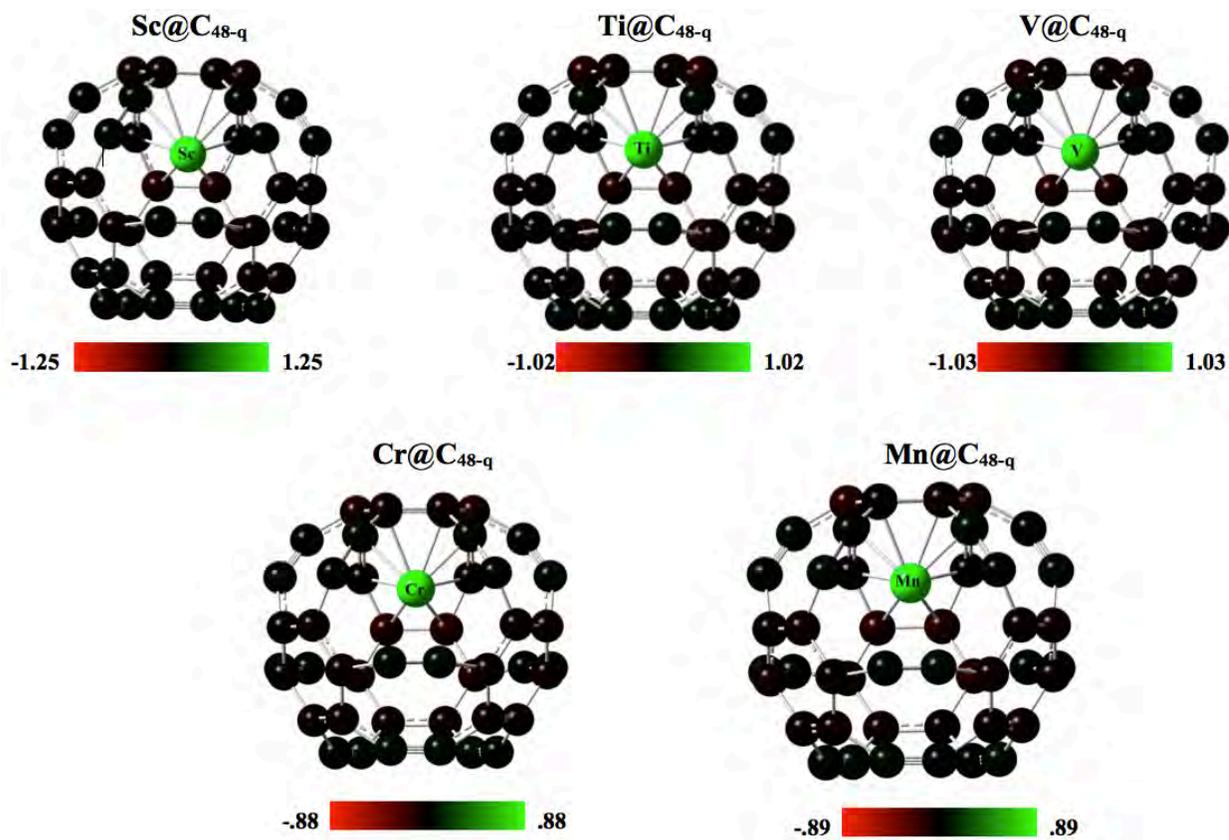


Figura 4. 7 Geometrías en estado base, visualización de la distribución de cargas NBO, para los compuestos $Sc@C_{48-q}$, $Ti@C_{48-q}$, $V@C_{48-q}$, $Cr@C_{48-q}$, $Mn@C_{48-q}$ con el método B3LYP/6-31G(d,p).

Tras el cálculo de optimización de geometría, los átomos M se desplazaron en las regiones cercanas a la periferia del anillo octágono aromático (-7.64 ppm). Este mismo comportamiento se encontró en los compuestos $M@C_{42-q}$, por lo tanto es en estos sitios de la molécula en que es favorable el encapsulamiento de los átomos M y donde el cúmulo tiene la capacidad de aceptar carga total o parcial. En la tabla 4.10; se reportan las energías de interacción, las energías totales de los sistemas y las correcciones de BSSE para los compuestos formados.

Tabla 4. 10 Energías totales de los compuestos ($E_{\text{compuestos}}$), energías de interacción ($E_{\text{interaccion}}$) y $E_{\text{interaccion}} + \text{BSSE}$

Compuestos	$E_{\text{compuestos}}$ (a.u.)	$E_{\text{interaccion}}$ (Kcal/mol)	$E_{\text{interaccion}} + \text{BSSE}$ (Kcal/mol)
Sc@C _{48-q}	-2588.56	-82.13	-72.99
Ti@C _{48-q}	-2677.27	-119.47	-101.62
V@C _{48-q}	-2771.78	-108.80	-109.32
Cr@C _{48-q}	-2872.17	-120.97	-77.38
Mn@C _{48-q}	-2978.66	-88.22	-82.68

Los valores negativos en las energías de interacción indican que todos los compuestos son termodinámicamente estables. Como se observo en los anteriores sistemas se obtienen valores muy altos en las $E_{\text{interaccion}}$, donde el Cr@C_{48-q} tiene el valor más negativo lo que nos habla del compuesto más estable. Sin embargo; las correcciones de BSSE cambian en gran medida el valor de la energía de interacción del Cr@C_{48-q} en 43 Kcal/mol, caso contrario para el V@C_{48-q} aumentando su $E_{\text{interaccion}}$ en 1 Kcal/mol, siendo el compuesto energéticamente más estable.

4.4.1 Análisis de carga NBO para $M@C_{48-q}$

En el análisis de carga NBO (ver la figura 4.7); las distribución de carga para cada sistema son muy similares por la carga positiva para el átomo M. En todos los casos los cúmulos C_{48-q}; los átomos que conforman el anillo octágono son los que principalmente participan en la transferencia parcial de carga, sin embargo la distribución de carga es homogénea alrededor del cúmulo.

Tabla 4. 11 Configuración electrónica de los átomos $M@C_{48-q}$ y carga atómica mediante el método NBO, ($M= Sc, Ti, V, Cr, Mn$).

$M@C_{48-q}$	Configuración electrónica	Carga del M (dopante) NBO
Sc	$4s^{.09}3d^{1.48}4p^{.18}5s^{.01}4d^{.01}5p^{.01}$	1.25
Ti	$4s^{.08}3d^{2.68}4p^{.21}4d^{.01}5p^{.01}6s^{.01}$	1.02
V	$4s^{.08}3d^{3.68}4p^{.22}5s^{.01}4d^{.01}5p^{.01}$	1.03
Cr	$4s^{.08}3d^{4.78}4p^{.25}5s^{.01}6s^{.01}$.88
Mn	$4s^{.14}3d^{5.71}4p^{.25}$.89

La configuración electrónica por parte de los átomos M , se ve claramente afectada por la donación de sus orbitales atómicos $4s$ y una poca contribución de los orbitales $4p$. Para los metales Sc, Ti y V la donación de carga es total, sin embargo para los casos de Cr y Mn la donación de carga resulta ser parcial, algo que no se observó con los sistemas $M@C_{48-q}$.

4.4.2 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO para $M@C_{48-q}$

El análisis de los orbitales moleculares de frontera HOMO-LUMO, para los compuestos $M@C_{48-q}$ son ilustrados en la figura 4.8. En ellos es posible apreciar la misma tendencia de los anteriores compuestos organometálicos al formar orbitales moleculares en el interior del cúmulo, mediante la mezcla de los orbitales $3d$ con los orbitales moleculares π .

El HOMO, en todos los compuestos se caracteriza por el fuerte carácter enlazante, formados entre la mezcla de los orbitales atómicos $3d$ y los orbitales π del cúmulo. Además, la presencia de simetría respecto a la interacción con el átomo M , entre sus O.M. es muy evidente para todos los compuestos. Los anillos octagonales del cúmulo son los que participan en la contribución de los O.M. de los compuestos.

En el LUMO, la representación de los O.M. de enlace solo corresponde para los compuestos formados con V, Cr y Mn . Para el caso de los sistemas de Sc y Ti , no muestran una mezcla entre los O.M. π y los orbitales atómicos. Al igual que el HOMO, el LUMO de los compuestos de Sc, V y Cr , prevalecen O.M. simétricos respecto al centro del átomo M .

La naturaleza del enlace es estudiada a través de los O.M. de frontera; los niveles ocupados HOMO-4,-3,-2,-1, representados en el Apéndice A.1 (tabla A.1.4), en el se muestra las contribuciones de los orbitales atómicos d_z^2 con la mezcla de los O.M. π del C_{48-q} , esta combinación es muy notoria en el nivel HOMO-4, para todos los sistemas. Los resultados mostraron el carácter covalente de la interacción $M@C_{60-q}$.

Para estudiar la participación de los orbitales atómicos en estos compuestos se analizó la población electrónica de los átomos M , reportados en la tabla 4.12.

Tabla 4. 12 Análisis de población para los compuestos $M@C_{48-q}$ usando el método NBO

$M@C_{48-q}$	Sc	Ti	V	Cr	Mn
s	.090	.081	.078	.079	.141
p_x	.053	.057	.068	.089	.081
p_y	.056	.077	.073	.074	.08
p_z	.068	.073	.077	.087	.085
d_{xy}	.334	.88	.307	.259	.683
d_{xz}	.233	.379	.1013	1.157	1.03
d_{yz}	.443	.727	.793	.839	1.325
$d_y^2 - z^2$.305	.418	1.02	1.943	1.615
d_z^2	.165	.274	.537	.579	1.059
$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)	1.02	1.9	1.63	1.98	1.64

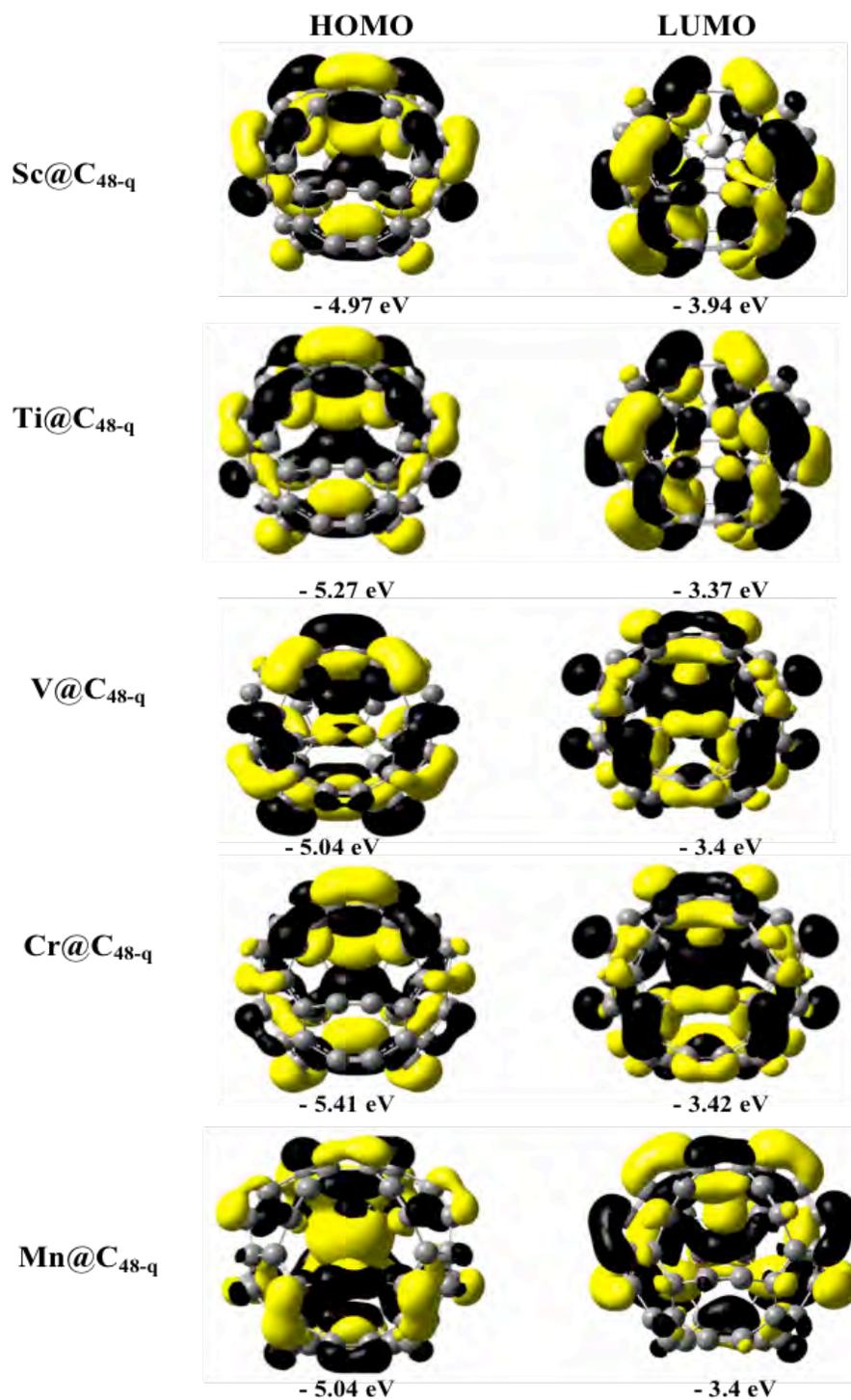


Figura 4. 8 Representación espacial de los orbitales moleculares de frontera $M@C_{48-q}$

Los orbitales atómicos donadores de carga tienen un carácter 4s y 4p en todos los casos; sin embargo las contribuciones de los orbitales 3d vuelven a ser incidentes en la formación de O.M. en los compuestos. En todos los casos solo el átomo de Mn muestra una participación de sus orbitales atómicos 3d en la formación del enlace con el C_{48-q} . Esto se puede ver claramente reflejado por la distribución espacial de sus orbitales frontera. Las brechas de energías, son indicativos de una estabilidad dinámica de los electrones en los últimos niveles de energía HOMO-LUMO. Donde el sistema conformado por $Cr@C_{48-q}$ es el que reporta una mayor brecha de energía (1.98 eV).

Conclusión

Se estudiaron una serie de compuestos $M@C_{48-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$); se encontró que son termodinámicamente estables en su energía de formación. El análisis de cargas NBO; se observó el mismo comportamiento que con los pequeños quasi-fulerenos (C_{20-q} , C_{23-q} , C_{42-q}), donde la donación de carga por parte del átomo M hacia el C_{48-q} . Esta tendencia puede estar sujeta a la disponibilidad de estados que pueden encontrar los átomos M a dar parte de su carga para formar nuevos orbitales moleculares muy características en este tipo de compuestos. Mediante las $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ se encontró que el compuesto formado con el átomo Cr es el de mayor brecha de energía. El compuesto $V@C_{48-q}$ es el sistema de mas baja energía.

4.5 $M@C_{60-q}$

Los compuestos $M@C_{60-q}$ fueron propuestos a partir de colocar a los átomos M en el centro del cúmulo de jaula cerrada. Tras un cálculo de relajación de geometría para encontrar la estabilidad de los sistemas en un mínimo local. Se observó el mismo fenómeno que ocurre con los pequeños quasi-fulerenos (C_{20-q} , C_{23-q} , C_{42-q} , C_{48-q}). La figura 4.9, muestra las geometrías de los sistemas optimizados en su estado base.

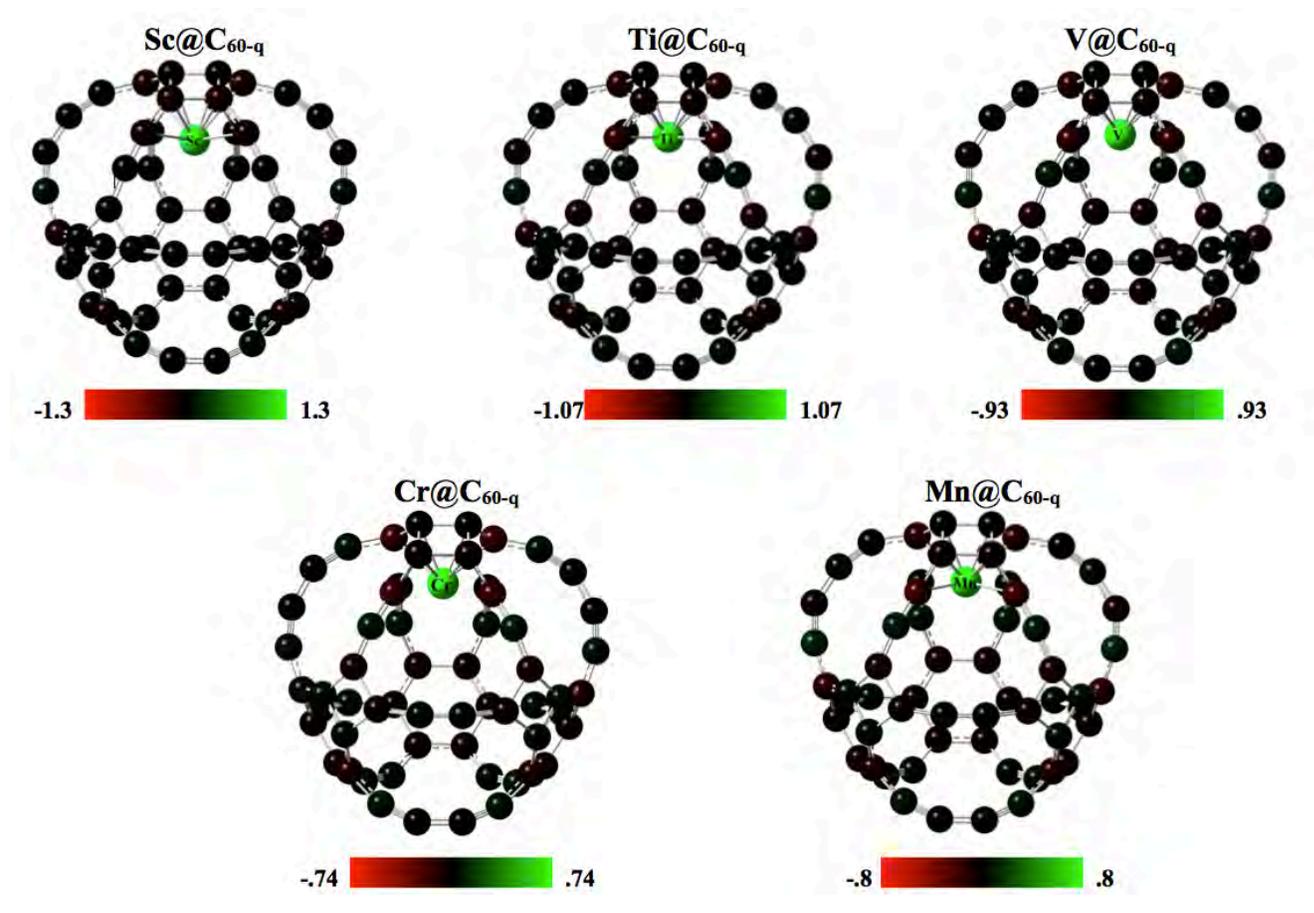


Figura 4. 9 Geometrías en estado base, visualización de la distribución de cargas NBO, para los compuestos $Sc@C_{60-q}$, $Ti@C_{60-q}$, $V@C_{60-q}$, $Cr@C_{60-q}$, $Mn@C_{60-q}$ con el método B3LYP/6-31G(d,p).

Todos los compuestos optimizados no muestran deformaciones estructurales a considerar tras la relajación de geometría. El desplazamiento de los átomos M del centro de la molécula hacia uno de los anillos característicos, puede ser atribuido a la presencia de aromaticidad. Los átomos M muestran la tendencia de acercarse a la periferia del anillo de cuadrilátero, cuyo anillo es el único de la molécula que presenta aromaticidad en su centro (-5.27 ppm). Las energías de formación, energías totales y correcciones de BSSE para cada sistema; son reportados en la tabla 4.13. Los valores negativos de $E_{interaccion}$ son un indicativo que los compuestos son termodinámicamente estables. Las correcciones en la

energía de interacción vuelven hacer importantes para el compuesto formado por $Cr@C_{60-q}$, ya que es el compuesto con mayor cambio en su energía de interacción cercana a 44 Kcal/mol. En el caso de los demás esta corrección solo afecta en 15 Kcal/mol. Los valores de en las energías de interacción muestran que el compuesto formado por $Ti@C_{60-q}$, es el sistema más estable. A pesar que todos los átomos M interaccionen cercanas al mismo sitio.

Tabla 4. 13 Energías totales de los compuestos ($E_{\text{compuestos}}$), energías de interacción ($E_{\text{interaccion}}$) y $E_{\text{interaccion}} + \text{BSSE}$

Compuestos	$E_{\text{compuestos}}$ (a.u.)	$E_{\text{interaccion}}$ (Kcal/mol)	$E_{\text{interaccion}} + \text{BSSE}$ (Kcal/mol)
$Sc@C_{60-q}$	-3045.64	-90.67	-83.13
$Ti@C_{60-q}$	-3114.35	-129.43	-115.15
$V@C_{60-q}$	-3228.85	-118.98	-102.84
$Cr@C_{60-q}$	-3329.27	-141.23	-97.04
$Mn@C_{60-q}$	-3435.75	-106.74	-91.17

4.5.1 Análisis de carga NBO para $M@C_{60-q}$

La configuración electrónica de los átomos M involucrados en la formación de los sistemas $M@C_{60-q}$ son reportados en la tabla 4.14. En el se puede apreciar claramente que la donación de carga es hecha por los orbitales atómicos 4s y 4 p; esta misma tendencia se reporta con otros endo-cuasi-fulerenos. Para estos sistemas, se muestra una tendencia a medida que se avanza en la serie de 3d que la cantidad de carga cedida al cúmulo va disminuyendo. A demás se observa una distribución de carga uniforme alrededor del cúmulo.

Tabla 4. 14 Configuración electrónica de los átomos $M@C_{60-q}$ y carga atómica mediante el método NBO, ($M= Sc, Ti, V, Cr, Mn$).

$M@C_{60-q}$	Configuración electrónica	Carga del M (dopante) NBO
Sc	$4s^{.11}3d^{1.43}4p^{.15}5s^{.01}5p^{.01}$	1.3
Ti	$4s^{.12}3d^{2.59}4p^{.23}5p^{.01}6s^{.01}$	1.07
V	$4s^{.12}3d^{3.69}4p^{.26}5s^{.01}4d^{.01}5p^{.01}$.93
Cr	$4s^{.13}3d^{4.83}4p^{.31}5s^{.01}6s^{.01}$.74
Mn	$4s^{.19}3d^{5.73}4p^{.29}5s^{.01}$.8

4.5.2 Análisis de orbitales moleculares frontera HOMO-LUMO para $M@C_{60-q}$

Los orbitales moleculares de frontera son analizados, para entender como los átomos M se adhieren a los anillos característicos del C_{60-q} . En la figura 4.10 se muestra la representación espacial de los orbitales frontera de los compuestos $M@C_{60-q}$. En todos los sistemas se forman O.M. de enlace en las regiones cercanas al anillo aromático (cuadrilátero).

En el HOMO, se aprecia la formación de los O.M. a partir de la participación de los orbitales atómicos 3d, los cuales se mezclan con los orbitales π del cúmulo que se encuentran entre los anillos hexagonales laterales y cuadriláteros. En la mayor parte de los compuestos se pierde la formación de O.M. alrededor de los semi-anillos característicos de la molécula. En la descripción gráfica del LUMO; es posible apreciar la formación de O.M. simétricos; para los sistemas formados por los átomos Sc, Ti y Mn, son los que presentan una mezcla de orbitales atómicos. Para el caso de los compuestos conformados por V y Cr, se puede apreciar la contribución espacial del orbital atómico d_z^2 sobre estos átomos.

El análisis de los O.M. de frontera fue estudiado para comprender de que manera se comportan las contribuciones electrónicas por parte del átomo M , en la formación del enlace. Los niveles ocupados HOMO-4,-3,-2,-1, reportados en el Apéndice A.1 (Tabla A.1.5), donde se observa que los O.M. de enlace tienen un carácter covalente. Además que las pequeñas diferencias de energía entre los últimos niveles ocupados favorecen a la estabilidad química en compuestos organometálicos.

Para entender en que cantidad de población contribuyen a formarse estos O.M. de enlace. En la tabla 4.15 muestra el análisis de población en cada átomo M . Las mayores contribuciones se presentan a partir de los orbitales d_{xz} , d_{yz} , $d_{y^2-z^2}$, d_z^2 . El análisis de población muestra la poca participación de los orbitales atómicos 4s y 4p, en la formación de enlaces; además que las brechas de energías entre HOMO-LUMO indican al compuesto $Cr@C_{60-q}$ el más estable químicamente (1.86 eV).

Tabla 4. 15 Análisis de población para los compuestos $M@C_{60-q}$ usando el método NBO

$M@C_{60-q}$	Sc	Ti	V	Cr	Mn
s	.114	.081	.122	.079	.186
p_x	.049	.057	.079	.089	.106
p_y	.05	.077	.098	.074	.097
p_z	.045	.073	.081	.087	.974
d_{xy}	.307	.88	.77	.259	.974
d_{xz}	.234	.379	.731	1.157	1.42
d_{yz}	.333	.727	.596	.839	.779
$d_{y^2-z^2}$.19	.418	.827	1.943	1.508
d_z^2	.362	.274	.764	.579	1.038
$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)	1.01	1.72	1.61	1.86	1.37

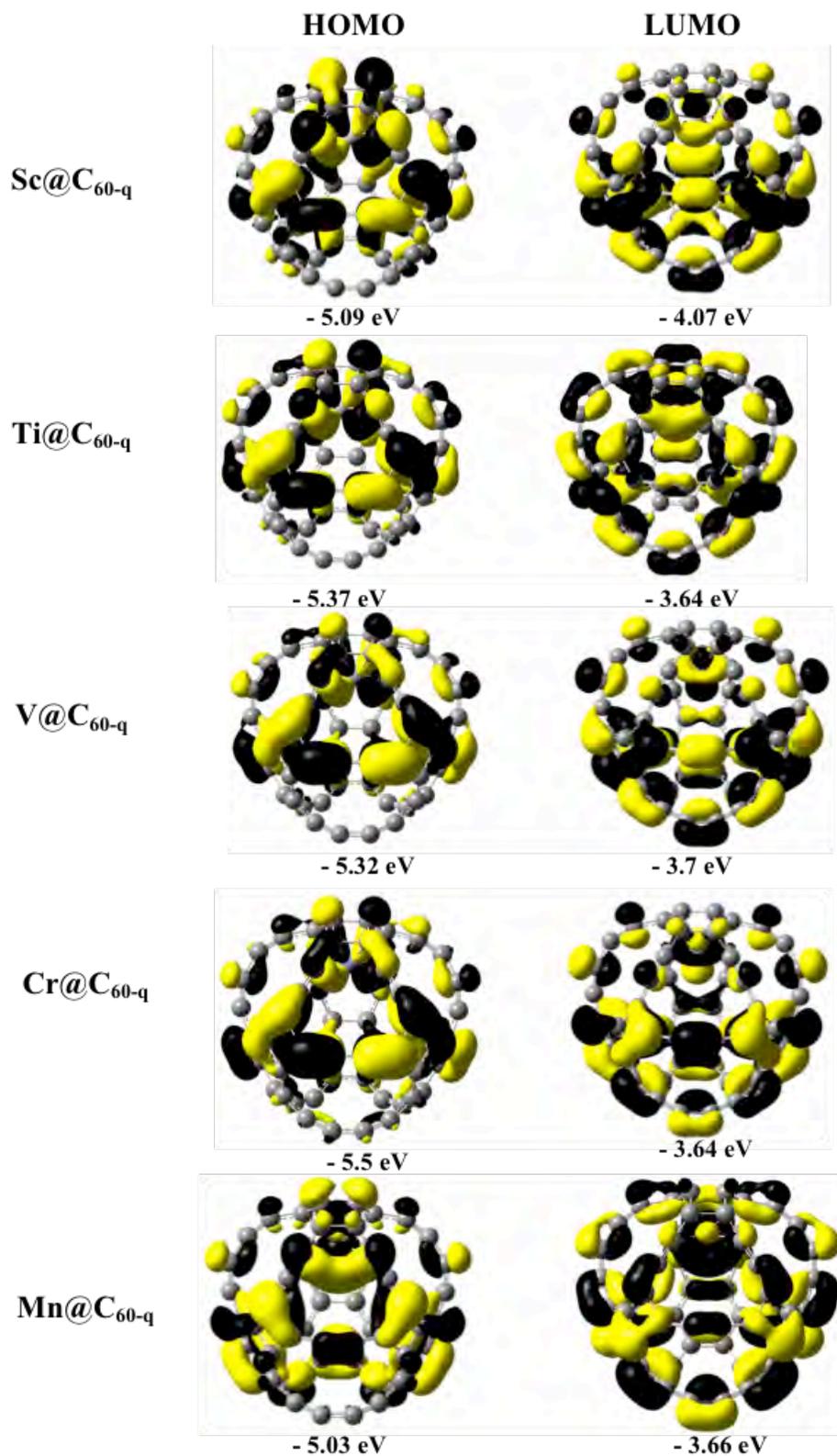


Figura 4. 10 Representación espacial de los orbitales moleculares de frontera $M@C_{60-q}$

Conclusión

La serie de compuestos estudiados $M@C_{60-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$); muestran ser sistemas termodinámicamente estables, lo que abre una posibilidad de la formación de estos compuestos. Se encontró que el sitio favorable de interacción de los átomos M , se encuentra en la periferia del anillo más aromático del C_{60-q} , lo que favorece al encapsulamiento de los átomos M . El análisis de carga NBO, muestran la tendencia de los átomos M al donar parte de su carga en los sitios aromáticos de la molécula. Entre los compuestos organometálicos encontrados el $Ti@C_{60-q}$ presenta la energía de interacción más baja indicativo de su estabilidad comparada con los demás átomos M .

Capítulo 5

Nuevos Compuestos con Polioxometalatos – Cuasi-Fulerenos

En este capítulo se abordará una de las posibles aplicaciones de los cuasi-fulerenos estudiados en este trabajo. Gracias a las características del $C_{42,48,60-q}$ de ser aceptadores de carga se propuso la interacción con una serie de Polioxometalatos (POMs) con estos sistemas, ya que actualmente se están empleando para funcionalizarlos con nanoestructuras de carbono con la finalidad de formar nuevos materiales candidatos a electrodos en súper-capacitores orgánicos.

5.1 Polioxometalatos (POMs)

Los Polioxometalatos (POMs) son una familia diversa de compuestos inorgánicos y de metales de transición, principalmente del bloque d. Generalmente estos compuestos son descritos mediante la siguiente nomenclatura: $[M_xO_y]^{-n}$, donde M corresponde algún metal de transición (M=V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) y n corresponde al estado de oxidación del sistema. Entre los POMs se encuentran los: Isopolianiones ($[Nb_{10}O_{28}]^{6-}$) y los Heteropolianiones $[XM_zO_y]^{-n}$, donde X es un átomo que coordina con los oxígenos en el interior de la estructura (X=B, Si, As, P, Sb, Te, I), estos últimos con una amplia variedad de aplicaciones en las áreas de catálisis, conversión de energía y remediación ambiental [62,63].

La figura 5.1 muestra los grupos que participan en la formación general de los heteropolianiones. En ella se puede apreciar que estos POMs emplean metales de transición del tipo V, Cr, Nb, Ta, Mo y W; las vacancias que presentan los orbitales d les permite generar enlaces con los orbitales p de los Oxígenos (M-O). Debido a que los POMs heteropolianiones son típicamente estructuras cerradas y debido al alto grado de coordinación de sus átomos M forman diferentes configuraciones estructurales, las cuales se clasifican en familias con propiedades electrónicas únicas, como lo son: Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{-n}$, Silverton $[LM_{12}O_{40}]^{-n}$, donde L es un átomo de la familia de los Lantanos (L=La, Ce), Dawson $[XM_{18}O_{40}]^{-n}$, Anderson $[XM_6O_{24}]^{-n}$ y Waugh $[XM_9O_{32}]^{-n}$. Gracias al heteroátomo que complementa a cada estructura, es posible modificar las propiedades ácido-base de estos compuestos cambiando al átomo X [62].

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																	

Figura 5. 1 Grupos y elementos comunes para la formación de POMs [62].

Una de las prometedoras aplicaciones de los POMs heteropolianiones son la funcionalización y la absorción en superficies. Se ha investigado la interacción entre los POMs y superficies metálicas de los cuales se reportó que las estructuras del tipo Keggin $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{-4}$ en una superficie de Plata (Ag) se absorbe a través de una interacción covalente plata-oxígeno [64]. En trabajos experimentales y teóricos recientes se han utilizado materiales basados en estructuras de carbono interaccionando con los POMs del tipo Keggin, encontrándose transferencia de carga muy interesante las cuales se estudian para predecir si estos sistemas pueden a electrodos en súper-capacitores orgánicos [65,66].

Los POMs del tipo Keggin son estructuras en el que el átomo central, comúnmente P o Si, tiene coordinación tetraédrica con los heteroátomos. Las estructuras Keggin conocidas corresponden a los compuestos formados por $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)}$, donde X el átomo central, pueden ser B, Si, Ge, P y As, M son los átomos periféricos (Mo o W) y n es el valor de la valencia respecto al átomo X. La base de la estructura Keggin consiste en un tetraedro XO_4 en el centro de la molécula, rodeada de cuatro grupos M_3O_3 formados por tres octaedros MO_6 que comparten aristas [62,63]. Estas características permite estructura que presentan simetría T_d . La representación de la estructura Keggin se ilustra en la figura 5.2.

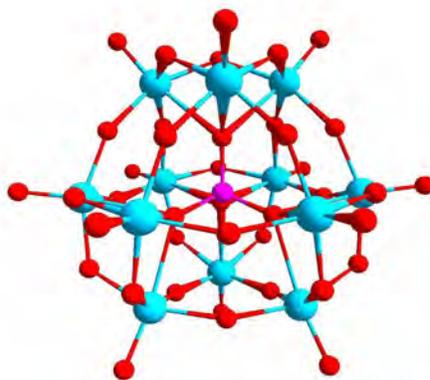


Figura 5. 2 Geometría molecular del POM tipo Keggin con simetría T_d

Los POMs del tipo Keggin han sido estudiados ampliamente incorporando más de la mitad de los elementos de la tabla periódica a su estructura, con la finalidad de obtener propiedades electrónicas únicas. Por ello, estudiar nuevas estructuras de POMs heteropolianiones a nivel de su estructura electrónica es interesante, ya que la sustitución de átomos convencionales hace posible proponer compuestos que no han sido sintetizados en los laboratorios y que pueden presentar propiedades físicas y químicas únicas.

5.2 Nuevos Polioxometalatos propuestos

Basados en la revisión bibliográfica se propusieron una serie de POMs del tipo Keggin no convencionales, los cuales no han sido reportados en la literatura. Las estructuras propuestas fueron optimizadas con el nivel de teoría PBE/PBE/6-31G(d,p); se emplearon pseudopotenciales LANL2DZ para la descripción relativista de los elementos pesados; se realizó el cálculo de análisis de frecuencias armónicas, donde no se encontraron frecuencias imaginarias, lo que indica haber encontrado una geometría en un mínimo local. La figura 5.3 muestra las geometrías propuestas optimizadas.

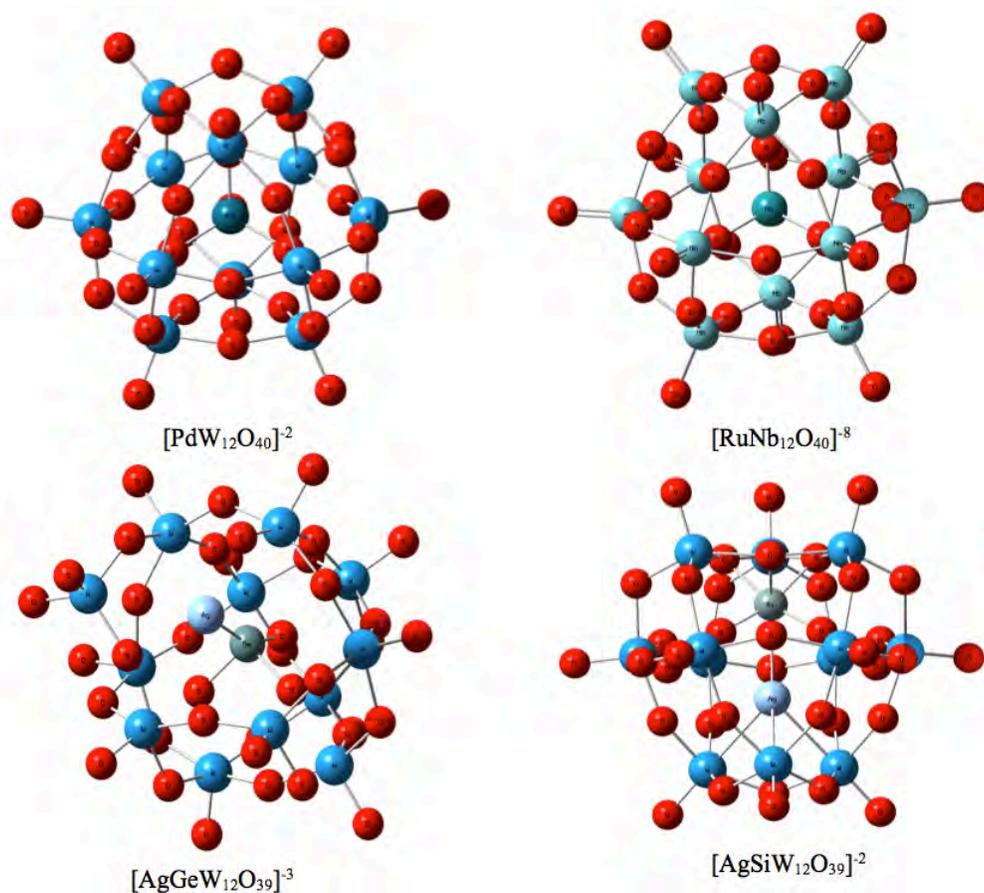


Figura 5. 3 Geometrías Keggin propuestos, optimizadas con el método PBE.

En la tabla 5.1, se muestra la carga de los sistemas optimizados, así como también su simetría. Los valores negativos en las energías de formación ($E_{\text{formacion}}$) indican que son termodinámicamente estables. De los POMs propuestos, el $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}]^{-2}$ muestra ser el sistema más estable, con alta simetría (T_d), característica de los Keggin aniones sintetizados. Por otra parte, el $[\text{AgGeW}_{12}\text{O}_{39}]^{-3}$ presenta una mayor deformación estructural, rompiéndose totalmente la simetría inicial de POMs Keggin.

Tabla 5. 1 Carga y simetría de los compuestos, Energía total de los compuestos ($E_{\text{compuestos}}$), Energía de formación ($E_{\text{formacion}}$).

Compuestos	Carga	Simetría	$E_{\text{compuestos}}$ (a.u.)	$E_{\text{formacion}}$ (Kcal/mol)
$\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}$	-2	T_d	-4182.91	-29.05
$\text{RuNb}_{12}\text{O}_{40}$	-8	T_d	-5967.94	-28.75
$\text{AgGeW}_{12}\text{O}_{39}$	-3	C_1	-3949.43	-28.73
$\text{AgSiW}_{12}\text{O}_{39}$	-2	C_1	-3776.86	-26.62

5.3 Interacción propuestas de POMs Keggin – Cuasi-Fulerenos

Para la interacción de los POMs Keggin - cuasi-fulerenos, se estudió el PES de los cúmulos C_{42-q} , C_{48-q} y C_{60-q} , con la finalidad de encontrar sitios reactivos donde los POMs cargados favorezcan la interacción con los cúmulos de carbono. Debido a la naturaleza de la carga alrededor de la superficie de los POMs, las interacciones propuestas fueron calculadas bajo condiciones de carga para cada estructura Keggin (-2, -8, -3, -2).

Para encontrar el mínimo local entre los sistemas propuestos (POMs-Cuasi-Fulerenos), se realizó un cálculo de relajación de geometría con el nivel de teoría B3LYP, utilizando las bases 6-31G(d,p) para los átomos (C, O, Si, Ge) y los pseudopotenciales LANL2DZ para átomos pesados (Pd, W, Ru, Ag, Nd). Para todos los sistemas se elaboró el análisis de frecuencia armónicas para asegurar que los compuestos encontrados convergían en un mínimo local de energía.

De los sistemas propuestos se halló exitosamente un mínimo local para las interacciones $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}]^{-2}\text{-C}_{n-q}$ para $n=42, 48$ y 60 . Los compuestos optimizados se muestran en la figura 5.2.

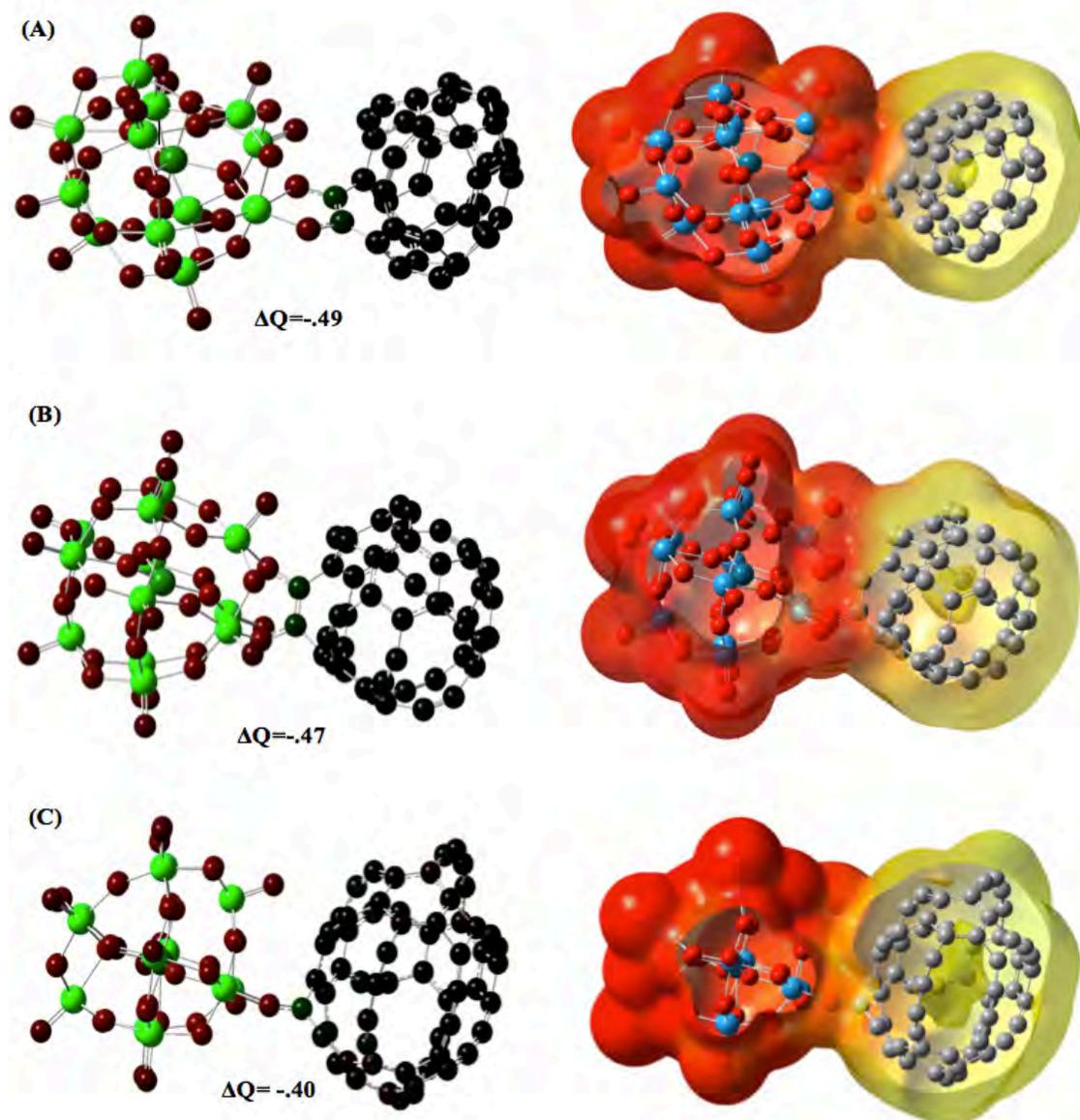


Figura 5. 4 Interacciones optimizadas. Distribución de carga NBO y PES, de los sistemas (A) $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{-C}_{42-q}]$, (B) $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{-C}_{48-q}]$, (C) $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{-C}_{60-q}]$.

Los sistemas muestran que la interacción entre $\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}$ -cuasi-fulerenos ocurren entre los átomos de oxígeno y entre los semi-anillos característicos de cada cúmulo. La figura 5.4 muestra la distribución de carga NBO en ambas moléculas, concentrando la mayor parte de la carga en los átomos de oxígeno y carbono. La transferencia de carga por parte del $\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}$ hacia el cuasi-fullereno indica el carácter aceptor de electrones por parte de los cúmulos de carbono. El mapeo de las PES muestra cómo la densidad electrónica se distribuye en el sistema, donde la mayor carga negativa se concentra alrededor del $\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}$ y una pequeña se aloja en los cuasi-fulerenos. Una de las principales

características que se presentan en la PES de los cuasi-fulerenos es la densidad de carga que se forma en el centro de su geometría.

Las energías de formación de estos sistemas se reportan en la tabla 5.2. Los valores negativos indican ser compuestos termodinámicamente estables. Por otra parte, las distancias de enlace promedio (C-O) son muy similares en todas las interacciones y comparables a los reportados para enlaces covalentes en este tipo de interacciones. De todos los compuestos encontrados el $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{C}_{42-q}]$ muestra ser más estable en condiciones de carga. Debido a los altos valores de las $E_{\text{interaccion}}$, se elaboró un cálculo de correcciones de BSSE, los cuales son reportados en la tabla 5.2. Se puede apreciar la corrección de energía de 91 Kcal/mol para la interacción $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{C}_{42-q}]$, que prevalece como la más estable energéticamente; caso contrario para el sistema $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{C}_{60-q}]$, cuyo signo positivo en la energía de interacción nos indica de un proceso endotérmico (6.08 Kcal/mol).

Tabla 5. 2 Cargas, distancia de enlace C-O (Å), Energías totales de los compuestos ($E_{\text{compuestos}}$), Energía de interacción ($E_{\text{interaccion}}$)

Compuestos	Carga	Enlace C-O (Å)	$E_{\text{compuestos}}$ (a.u.)	$E_{\text{interaccion}}$ (Kcal/mol)	$E_{\text{interaccion}} + \text{BSSE}$ (Kcal/mol)
$[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{C}_{42-q}]$	-2	1.35	-5551.53	-199.67	-108.74
$[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{C}_{48-q}]$	-2	1.38	-5779.87	-116.21	-102.65
$[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{C}_{60-q}]$	-2	1.34	-6236.46	-3.32	6.08

5.4 Parámetros estructurales $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}]^{-2}$

Para estudiar la estabilidad del $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}]^{-2}$ se identificaron el cambio de los parámetros estructurales antes y después de la interacción con los cuasi-fulerenos, con la finalidad de detectar la estabilidad estructural que presenta este nuevo POM Keggin. Para el análisis estructural del $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}]^{-2}$ se le sometió a un cálculo de optimización de geometría al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p), con la finalidad de que puedan ser estudiados al mismo nivel de teoría con los cuasi-fulerenos. La figura 5.5 se ilustra los parámetros característicos del POM Keggin; en la tabla 5.3 se reportan los parámetros estructurales antes y después de cada interacción.

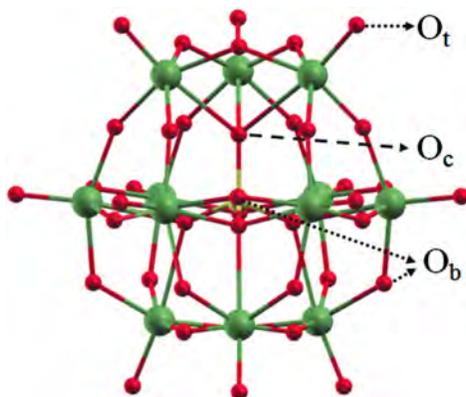


Figura 5. 5 Parámetros estructurales del POM Keggin

Tabla 5. 3 Parámetros estructurales del $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-2}$

B3LYP $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}]^{-2}$	Aislado (Å)	$[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{-C}_{42\text{-q}}]^{-2}$ (Å)	$[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{-C}_{48\text{-q}}]^{-2}$ (Å)	$[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{-C}_{60\text{-q}}]^{-2}$ (Å)
Pd-O	1.81	1.94	1.95	1.98
W-Ot	1.7	1.7	1.71	1.71
W-Ob	1.94	2	2.1	2
W-Oc	1.92	1.92	1.95	1.9

Las longitudes de enlace reportadas en la tabla anterior, indican un alargamiento de los enlaces característicos del $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}]^{-2}$ después de la interacción con los cúmulos de carbono, siendo las distancias entre W-Ob las que sufren mayor extensión en su longitud de enlace. Este fenómeno (alargamiento de enlaces) se ha observado en la interacción de POMs Keggin en superficies de carbono (grafeno), lo cual refleja la naturaleza de este tipo de nanoestructuras.

5.5 Interacción de $\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{-2Na}$ – Cuasi-fulerenos

Con la finalidad de cancelar los efectos de carga de la naturaleza del POM, se optó por neutralizar el sistema $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}]^{-2}$, esto se logró al añadir dos cationes de sodio (Na^+). Se llevo a cabo un cálculo de optimización de geometría para el compuesto formado por $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{-2Na}]$ con el mismo nivel de teoría. La figura 5.6 muestra la geometría optimizada.

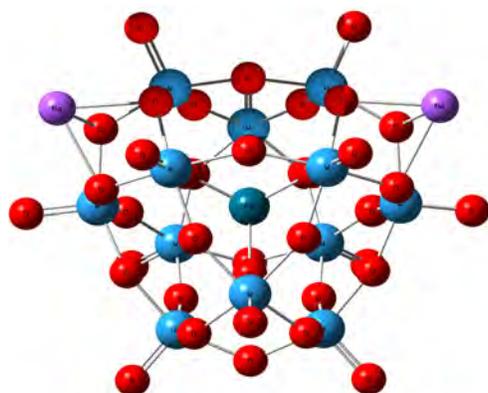


Figura 5. 6 Geometría $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}_2\text{Na}]$ optimizada con el nivel de teoría B3LYP.

Mediante esta nueva estructura se procedió a reproducir las interacciones con los cúmulos de cuasi-fulerenos (C_{42-q} , C_{48-q} , C_{60-q}) en condiciones de carga neutra, con la finalidad de entender cómo la carga afectaba al sistema. Todos los sistemas propuestos fueron optimizados. La figura 5.7 muestra la interacción de estos compuestos.

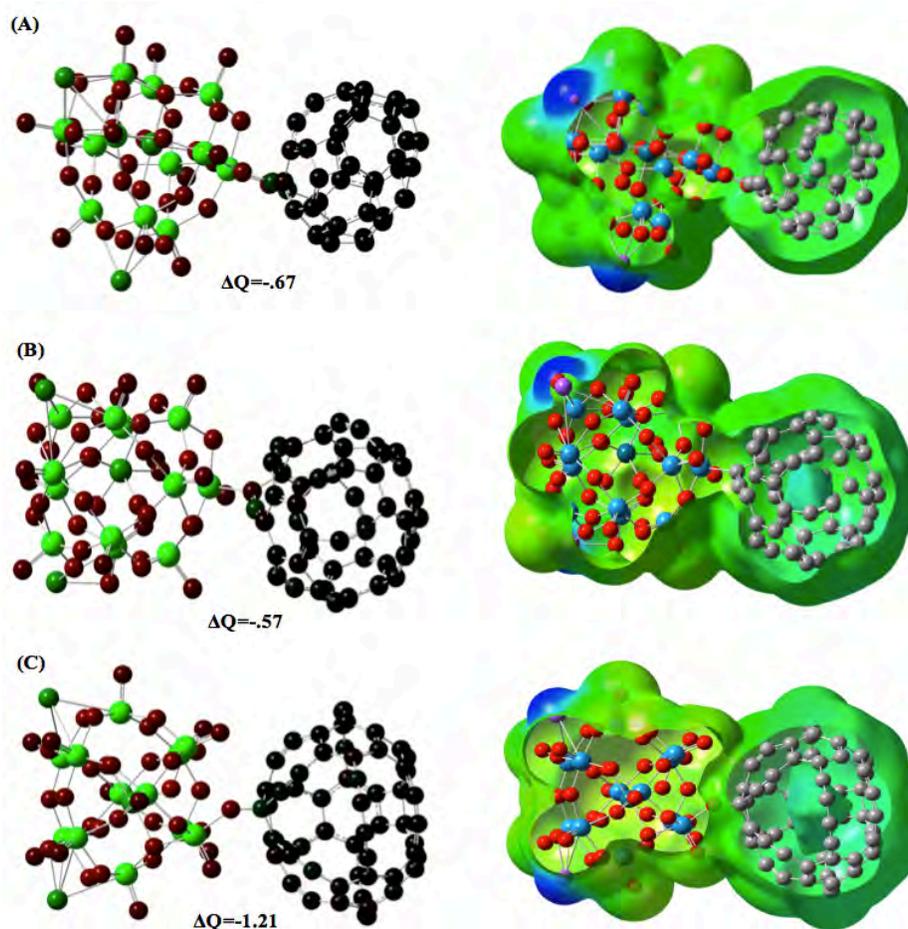


Figura 5. 7 Interacciones optimizadas. Distribución de carga NBO y PES, de los sistemas (A) $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}_2\text{Na}_C_{42-q}]$, (B) $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}_2\text{Na}_C_{48-q}]$, (C) $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}_2\text{Na}_C_{60-q}]$.

Las interacciones se favorecen cerca de los anillos de los cuasi-fulerenos. La distancia entre los átomos de enlace O-C son similares que en el caso del $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}]^{2-}$. En el análisis de carga NBO se observa la distribución de carga en fase neutra muestra la misma tendencia que en condiciones de carga (-2), sin embargo, los ΔQ indican la transferencia de carga por parte del $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{2Na}]$ hacia los cúmulos de carbono. Las PES de los compuestos también muestran densidad de carga neutra dentro de los cuasi-fulerenos. Los sistemas $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{2Na_C}_{60\text{-q}}]$ son los que presentan mayor transferencia de carga ($\Delta Q=-1.21$). A pesar de la ausencia de carga, los compuestos no exhiben cambios estructurales considerables en su geometría inicial.

En la tabla 5.4, se reportan las $E_{\text{compuestos}}$ y $E_{\text{interaccion}}$. Los valores señalan al compuesto $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{2Na_C}_{42\text{-q}}]$ como el más estable y el que presenta una menor longitud de enlace (1.37 Å). Por el contrario, la poca transferencia de carga en el sistema $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{2Na_C}_{48\text{-q}}]$ y la alta energía de formación, predicen este compuesto como el menos estable, además de tener la mayor longitud de enlace (2.38 Å).

Tabla 5. 4 distancia de enlace C-O (Å), Energías totales de los compuestos ($E_{\text{compuestos}}$), Energía de interacción ($E_{\text{interaccion}}$).

Compuestos B3LYP	Carga	Enlace C-O (Å)	$E_{\text{compuestos}}$ (a.u.)	$E_{\text{interaccion}}$ (Kcal/mol)
$[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{2Na_C}_{42\text{-q}}]$	0	1.37	-5876.07	-128.67
$[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{2Na_C}_{48\text{-q}}]$	0	2.38	-6104.22	-.3348
$[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{2Na_C}_{60\text{-q}}]$	0	1.39	-6561.38	-62.77

5.6 Primera aproximación $\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{2Na}$ – Superficie de grafeno.

Como un análisis secundario a la estabilidad del POMs Keggin ($[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}]^{2-}$ y $\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{2Na}$) propuesto, se examinaron los efectos que presentan al ser depositados en una pequeña capa de grafeno, con la finalidad de buscar y entender como se comporta el POM propuesto con otra nanoestructura de carbono simulando algunos efectos de superficie. Con el mismo nivel de teoría se propuso y cálculo la matriz de carbono mostrada en la figura 5.8.

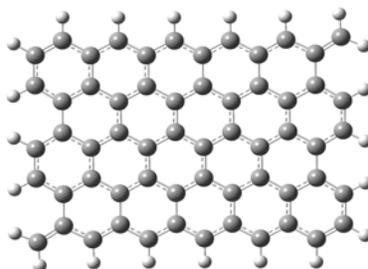


Figura 5. 8 Superficie de grafeno optimizada con el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p).

Debido a la característica de simetría inicial de los POMs Keggin, se propuso una orientación preferencial para las interacciones; los POMs se orientaron con la rotación S_4 , ya que se ha reportado como la orientación que favorece a la energía de absorción mínima. Para depositar el POM se utilizó el átomo de Paladio (Pd) como referencia y se ubicó al POM en el centro de la matriz de carbono (localizado en el centro de un enlace C-C) a 3 Å de altura.

Los sistemas fueron optimizados en su estado base. La figura 5.9 muestra los compuestos en la configuración espacial de mínima energía. Las estructuras POM y grafeno son estables y exhiben una pequeña deformación tras el cálculo de relajación de geometría. Los resultados de las PES son interesantes, ya que se aprecia la misma redistribución de densidad de carga que se observó en los cuasi-fulerenos. En la tabla 5.5 se reportan las energías de interacción. Para ambos casos es negativa, lo que indica que el proceso de interacción es exotérmico. Se predice que el sistema $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{-Grafeno}]$ es el más energéticamente estable; este es un indicativo que al neutralizar los efectos de superficie para el $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}]$ la energía de interacción se ve desfavorablemente afectada, tal como se observó en los cuasi-fulerenos.

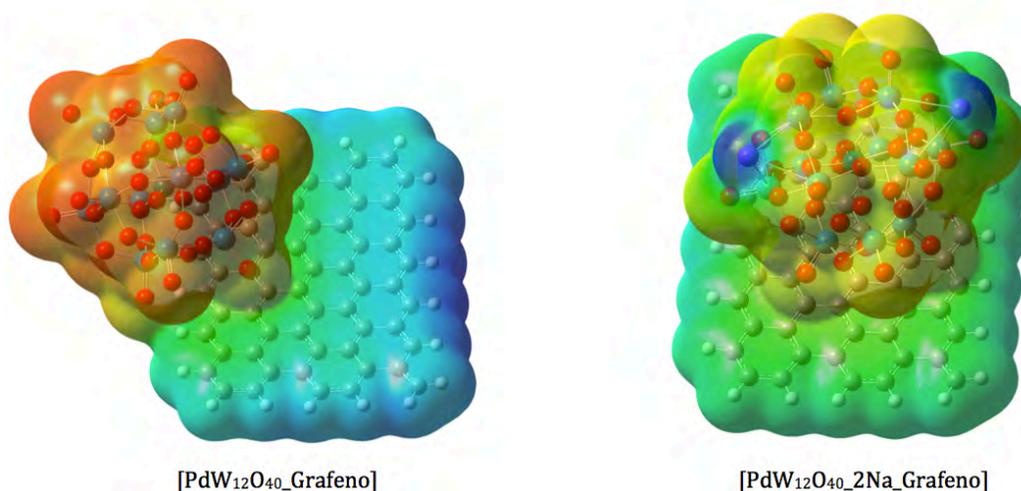


Figura 5. 9 PES de los sistemas $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{-Grafeno}]$ y $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}\text{-2Na-Grafeno}]$.

Las distancias en las que ambos sistemas permanecen en el mínimo local es comparable con los resultados teóricos obtenidos con POMs Keggin ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$) [64], quienes han reproducido el fenómeno de absorción que se observa en experimentos. Esto puede ser indicativo de la posible existencia de una estructura de Keggin del tipo $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}]^{-2}$ con estas características. Debido a la distancia de interacción, es necesario incluir en los cálculos fenómenos de dispersión para entender la naturaleza del enlace entre $[\text{PdW}_{12}\text{O}_{40}]^{-2}$ y las nanoestructuras de carbono.

Tabla 5. 5 Distancias de enlace C-O (Å), Energías totales de los compuestos ($E_{\text{compuestos}}$), Energía de interacción ($E_{\text{interaccion}}$).

Interacciones	Carga	Enlace C-O (Å)	$E_{\text{compuestos}}$ (a.u.)	$E_{\text{interaccion}}$ (Kcal/mol)
PdW ₁₂ O ₄₀ _Grafeno	0	3	-6251.45	-147.31
PdW ₁₂ O ₄₀ _2Na_Grafeno	0	2.9	-6576.4	-100.67

Conclusión

Se propusieron una serie de POMs Keggin para ser modelados con nuevas estructuras alotrópicas de carbono (cuasi-fulerenos). La estructura de [PdW₁₂O₄₀] resultó ser un modelo exitoso para interactuar con los cúmulos C_{42-q}, C_{48-q} y C_{60-q}. Los resultados mostraron que la naturaleza del enlace es altamente covalente, estimado a través de las distancias interatómicas entre los sistemas involucrados. Para entender de una mejor manera la naturaleza del enlace, es importante elaborar cálculos de energías de correlación de orbital con la finalidad de entender el porcentaje de orbitales moleculares que se encuentran involucrados en el enlace. La transferencia de carga por parte del [PdW₁₂O₄₀]⁻² hacia los cuasi-fulerenos nos muestra la capacidad que tienen estas estructuras de jaula cerrada de ser buenas aceptadoras de carga, tal como ocurre con los clásicos fulerenos.

En las interacciones calculadas para el [PdW₁₂O₄₀_2Na] se observa mayor transferencia de carga por parte del POM hacia los cuasi-fulerenos, sin embargo, los valores positivos en las energías de interacción muestra que se forman compuestos menos estables. Lo que indica la naturaleza del [PdW₁₂O₄₀] como un sistema más estable en condiciones de carga -2.

La estabilidad energética del POM Keggin [PdW₁₂O₄₀] después de la formación de los compuestos propuestos, predice que esta estructura puede existir, debido a que exhibe pequeños cambios estructurales tras cada interacción. Las distancias de enlace entre el POM y el grafeno reproduce el fenómeno lo que sucede con otros POMs Keggin (PW₁₂O₄₀) al ser depositados en superficies de carbono. Por la alta simetría del [PdW₁₂O₄₀] se plantea una perspectiva a futuro de encontrar la orientación adecuada con la que el POM y las nanoestructuras de carbono favorezcan encontrar un verdadero mínimo local en estos sistemas (cambiando la orientación del POMs).

CONCLUSIÓN

En este trabajo se encontraron una serie de nuevas formas alotrópicas de carbono denominadas cuasi-fulerenos; los resultados obtenidos en su energía de formación indican que todos los cúmulos calculados son termodinámicamente estables, estas estructuras fueron comparadas con sus isómeros más estables (fulerenos). Los resultados obtenidos mediante el análisis del DFT, predicen que los cuasi-fulerenos son moléculas aceptadoras de electrones; a pesar del tamaño (R) de estos cúmulos, los valores de los NICS encontrados en el centro de la estructura y de los diferentes anillos que conforman estas moléculas indican un carácter aromático, algo que no es muy común en los isómeros tradicionales. Las brechas de energía del HOMO-LUMO para todos los casos predicen estabilidad química en los cúmulos, esto puede deberse a la combinación de los estados atómicos de hibridación sp^1+sp^2 , los cuales son directamente los responsables de inducir las brechas energéticas en estas moléculas.

Los cuasi-fulerenos reportados fueron dopados con metales de transición. Los compuestos formados $M@C_{n-q}$ mostraron ser termodinámicamente estables. La interacción con la que el átomo M es encapsulado en el interior de los cúmulos, se debe por la mezcla de los orbitales moleculares y atómicos; por lo tanto se da un enlace puramente covalente. Las cargas de NBO calculada indican la transferencia parcial de carga por parte del átomo M hacia los cúmulos C_{n-q} ; los sitios favorables para estas interacciones se encontraron en la periferia de los anillos más aromáticos en cada caso, indicativo un sitio de reactividad en el interior de los cuasi-fulerenos. De los sistemas encontrados, el compuesto $Ti@C_{n-q}$ mostró ser el sistema de mayor estabilidad energética.

Los sistemas formados a partir de la interacción del POM ($PdW_{12}O_{40}$) con los cuasi-fulerenos C_{n-q} ($n=42, 48$), mostraron ser sistemas energéticamente estables, donde se pudo observar la naturaleza de estos cúmulos al ser moléculas aceptadoras de carga. La distancia de enlace calculadas es un parámetro que nos indica si una interacción es covalente en los sistemas reportados de mínima energía. Una de las principales características de estos sistemas (POMs) es el ambiente de carga con la que trabajan, donde los cuasi-fulerenos mostraron estabilidad estructural bajo estas condiciones de interacción. La versatilidad que presentan los cuasi-fulerenos de formar otra clase de compuestos a través de la aceptación de carga, hace muy atractivo su estudio para prometedoras aplicaciones de almacenamiento de energía.

Referencias

- [1] Robert B. Heimann, Sergey E. Evsyukov. Carbyne and Carbynoid Structures. DOI 10.1007/978-94-011-4742-2.
- [2] E.A. Belenkov, V. A. Greshnyakov. Physics of the Solid State, Vol. 55, No. 8, pp. 1754–1764. (2003)
- [3] E.A. Belenkov, V. A. Greshnyakov. New Carbon Materials, Volume 28, Issue 4, Aug (2013).
- [4] A.L. Ivanovskii. Progress in Solid State Chemistry, 41 1-19. (2013)
- [5] Pierre Delhaes. Carbon-based Solids and Materials, published in France by Hermes Science/Lavoisier © Lavoisier (2009).
- [6] Anke Kruege. Carbon Materials and Nanotechnology, © Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2010).
- [7] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. Science of Fullerenes and Carbon Nanotube, Copyright Elsevier Science (USA). (1996).
- [8] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Science 666. 306 (2004)
- [9] A.K. Geim, K.S. Novoselov, Nat. Mater. 6 pp. 183. (2007)
- [10] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. Óbrien, R. F. Curl & R. E. Smalley, Nature, 318, 162. (1985).
- [11] Andreas Hirsch. Nature Materials, Vol. 9, November pp. 868. (2010)
- [12] Eiji Osawa. Chem. Abstr. 74 54-863, (1971).
- [13] Fernando Langa. Fullerenes Principles and Applications, The Royal Society of Chemistry pp. 131, (2007).
- [14] Andreas Hirsch, Michael Brettreich. Fullerenes Chemistry and Reactions, Further Reading from WILEY-VCH (2004).
- [15] A.I. Kharlamov, Ganna Kharlamova. Russian Journal of Applied Chemistry, 213, Vol 86, pp 1174-183. (2013).
- [16] A.I. Kharlamov, Ganna Kharlamova. Chemical Engineering and Science, Vol. 1, No. 3, 32-40. (2013).

- [17] H.W. Kroto, "The stability of the fullerenes C_n , with $n= 24, 28, 32, 36, 50, 60$ and 70 ", *Nature* 329, 529 (1987).
- [18] T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.J. Klein, and G.E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.* 110, 1113 (1988).
- [19] J.M. Hawkins, S. Loren, A. Meyer, and R. Nunlist, *J. Am. Chem. Soc.* 113, 7770 (1991).
- [20] Xin Lu. and Zhongfang Chen, "Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes ($<C_{60}$) and Single-Walled Carbon Nanotubes", *Chem. Rev.*, 105,3643-3696. (2005).
- [21] 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).
- [22] S. Nagase, K. Kobayashi, and T. Akasaka, "Unconventional cage structures of endohedral metallofullerenes", *J. Mol. Struct. (Theochem)* 461-462, 97 (1999).
- [23] L. Dunsch and S. Yang, "The recent state of endohedral fullerene research", *Electrochem. Soc. Interface*15, 34 (2006)
- [24] Lothar Dunsch, Alexey A. Popov, Shangfeng Yang. "Endohedral Fullerenes", *Chem. Rev.*,113, 5989–6113, (2013).
- [25] Silvia Osuna, Marcel Swart, "The reactivity of endohedral fullerenes. What can be learn from computational studies?", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 3585–3603, (2011)
- [26] Xing Lu and Lipiao Bao, "Recent progress in the chemistry of endohedral metallofullerenes", *Chem. Commun.*, 50, 14701-14715, (2014).
- [27] B. Kessler, A. Bringer, S. Cramm, C. Schlebusch, W. Eberhardt, S. Suzuki, Y. Achiba, F. Esch, M. Barnaba, and D. Cocco, "Evidence for incomplete charge transfer and La-derived states in the valence bands of endohedrally doped $La@C_{82}$ ", *Phys. Rev. Lett.* 79, 2289 (1997).
- [28] K. Wang, J. Zhao, S. Yang, L. Chen, Q. Li, B. Wang, S. Yang, J. Yang, J.G. Hou, and Q. Zhu, "Unveiling metal-cage hybrid states in a single endohedral metallofullerene", *Phys. Rev. Lett.* 91, 185504-1 (2003).
- [29] A Rodríguez-Forte "Endohedral Fullerenes", Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, Spain, 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved, Pages 907–924 (2013).
- [30] E.W. Godly, R. Taylor. *Pure and Applied Chemistry, Nomenclature and Terminology of Fullerenes: A preliminary survey*, Vol. 69, No7, pp. 1411-1434, (1997).

- [31] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman, "Solid C60 : A new form of carbon", *Nature* 347, 354 (1990).
- [32] D.S. Bethune, R.D. Johnson, J.R.Salem. *Nature*, Vol. 366, pp. 123-128, 11 November (1993).
- [33] E.A.Belenkov and I.V. Shakhova. *Physics of solid state*, Vol. 53, pp. 2385-2392, March 9 (2011).
- [34] Ashok Vaseashta, Surik Khudaverdyan. *Advanced Sensors for Safety and Security*, Springer, October (2012).
- [35] V. V. Ivanovskaya and A. L. *Journal of Superhard Materials*, (2010) Vol. 32.
- [36] A. I. Podlivaev and L. A. Openov *Fullerene*, Vol. 54, No. 8. 1614–1618. (2012)
- [37] Zdenek Slaninaa, Xiang Zhao, *Chemical Physics Letters*, 209 311-315. (1998)
- [38] Zdenek Slaninaa, Filip Uhlík J. *Fullerene Science and Techn.*, 8(4-5) 433, 447 (2000)
- [39] Zdenek Slaninaa, Filip Uhlík J. *Chem. Phys.* Vol. 113 4933. (2000)
- [40] A.N. Enyashin, A.A. Sofronov, Y.N. Makurin. 684 29–33. (2004)
- [41] A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii *Chem Phys Letters*. 609 15-20. (2014)
- [42] Zdenek Slanina, Filip Uhlík. *J. of Mol. Graphics and Modeling*. 21 517–522, (2003)
- [43] Ernesto Estrada, Yamil Simón. *Chemical Physics Letters* 548 80–84, (2012)
- [44] P. W. Fowler, T. Heine, D. E. Manolopoulos. *J. Phys. Chem.* 100, 6984-6991, (1996)
- [45] Robert G. Parr, Weitao Yang, "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", First edition, Oxford Science Publications, North Carolina, (1989).
- [46] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 5648, (1993).
- [47] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, 78 1396, (1997)
- [48] K. I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori, *Computational Chemistry and Molecular Modeling*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. (2008)
- [49] P.J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 299, (1985)
- [50] Iran N. Levine, *Química Cuántica*, 5 at edición, Madrid, (2001)
- [51] S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* 19 ,553, (1970).
- [52] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. v. E. Hommes, *J. Am.*
- [53] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1

- [54] Ghosh SK, Berkowitz M J Chem Phys 83:2976–2983. (1985)
- [55] Berkowitz M, Ghosh SK, Parr RG J Am Chem Soc 107:6811–6814. (1985)
- [56] James B. Foresman, “Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods”, 2nd Edition, Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA. . 2003.
- [57] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P.
- [58] Peter R. Taylor, Chemical Physics Letters, pp 558-563, (1995)
- [59] Guangyu Sun, Marc C. Nicklaus, J. Phys. Chem, pp 4617-4622, (2005).
- [60] Manuel Alcamí, G.Sánchez, Nanoscience and Nanotechnology, pp 1329-1338, (2007)
- [61] W. Edward Billups, Marco A. Ciufolini, buckminsterfullerenes, (1993)
- [62] Juan J. Borrás Almenar, Polyoxometalate Molecular Science, Vol. 98 9-15. (2003)
- [63] Solomon Omwoma, Christopher T. Gore, Environmentally benign polyoxometalate material 17-29, .(2015)
- [64] Schizheng Wen, Wei Guan, Theoretical investigation of structural and electronic properties of $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ on graphene layer, , 41, 4602, (2012)
- [65] P. Simon and Y. Gogotsi, Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems, 1094–1103 Vol. 46, No. 5, (2013)
- [66] A. Chaumont and G. Wipff, J. Phys. Chem. C, 113, 18233–18243. (2009)
- [67] Raymond A. Serway, Clement J. Moses, Curt A. Moyer, “FÍSICA MODERNA”, Tercera Edición, Editorial Thomson, (2003).
- [68] Kieron Burke, , The Journal of Chemical Physics, (2007).
- [69] Jochen Autschbach “Relativistic effect”, The Journal of Chemical Physics, 19 April , 10.1063/1.3702628, (2012)

[66] Attila Szabo, Neil S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", Reprint of the McGraw-Hill Publishing Company (1989)

[67] Salcedo R., Materiales Avanzados, 2 (2004)

Apéndice A.1

Tablas de los Orbitales Moleculares $M@C_{n-q}$

A.1.1 Energía de los O.M. para los sistemas $M@_{20-q}$ (M=Sc, Ti, V, Cr)

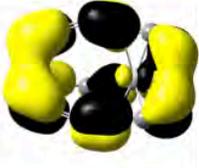
Cúmulos	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO
Sc@C _{20-q}					
	-7.233 eV	-7.138 eV	-6.689 eV	-5.51 eV	-5.325 eV
Ti@C _{20-q}					
	-7.309 eV	-7.307 eV	-6.479 eV	-5.575 eV	-5.573 eV
V@C _{20-q}					
	-6.992 eV	-6.776 eV	-6.135 eV	-6.085 eV	-5.526 eV
Cr@C _{20-q}					
	-7.447 eV	-6.609 eV	-5.986 eV	-6.238 eV	-5.774 eV

Tabla A.1. 1 Orbitales Moleculares desde HOMO-4,-3,-2,-1. Para los $M@C_{20-q}$ (M=Sc, Ti, V, Cr)

A.1.2 Energía de los O.M. para los sistemas $M@_{23-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$)

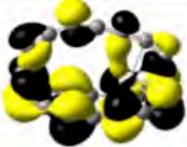
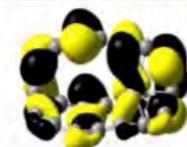
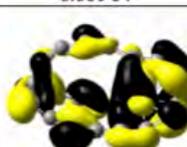
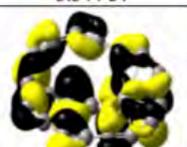
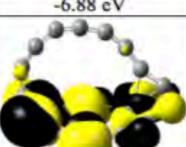
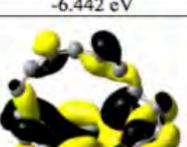
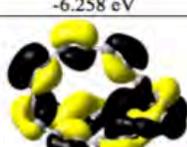
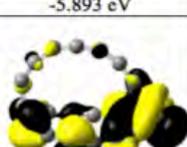
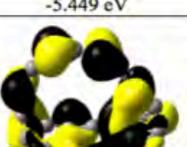
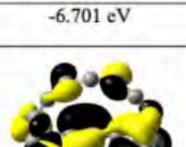
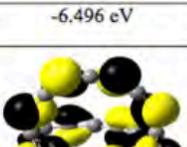
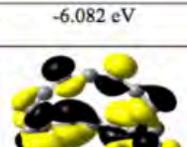
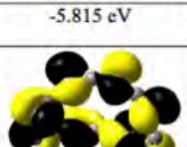
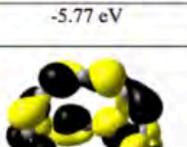
Cúmulos	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO
Sc@C _{23-q}					
	-6.43 eV	-6.403 eV	-5.833 eV	-5.696 eV	-5.601 eV
Ti@C _{23-q}					
	-6.666 eV	-6.663 eV	-6.061 eV	-5.544 eV	-5.544 eV
V@C _{23-q}					
	-6.88 eV	-6.442 eV	-6.258 eV	-5.893 eV	-5.449 eV
Cr@C _{23-q}					
	-6.701 eV	-6.496 eV	-6.082 eV	-5.815 eV	-5.77 eV
Mn@C _{23-q}					
	-6.603 eV	-6.236 eV	-5.968 eV	-5.86 eV	-5.546 eV

Tabla A.1. 2 Orbitales Moleculares desde HOMO-4,-3,-2,-1. Para los $M@C_{23-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$)

A.1.3 Energía de los O.M. para los sistemas $M@_{42-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$)

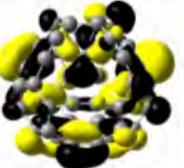
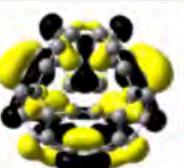
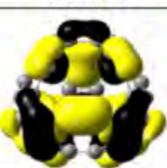
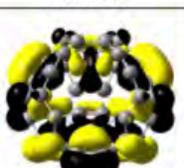
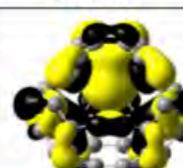
Cúmulos	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO
Sc@C _{42-q}					
	-6.944 eV	-6.151 eV	-6.041 eV	-5.089 eV	-4.515 eV
Ti@C _{42-q}					
	-6.999 eV	-6.117 eV	-6.077 eV	-5.41 eV	-4.74 eV
V@C _{42-q}					
	-6.319 eV	-6.148 eV	-5.74 eV	-5.2 eV	-4.961 eV
Cr@C _{42-q}					
	-6.473 eV	-6.131 eV	-5.835 eV	-5.384 eV	-5.203 eV
Mn@C _{42-q}					
	-6.157 eV	-6.065 eV	-6.016 eV	-5.69 eV	-5.281 eV

Tabla A.1. 3 Orbitales Moleculares desde HOMO-4,-3,-2,-1. Para los $M@C_{42-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$)

A.1.4 Energía de los O.M. para los sistemas $M@_{48-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$)

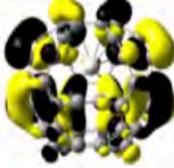
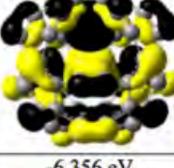
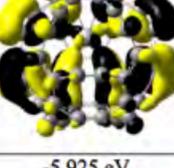
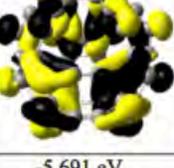
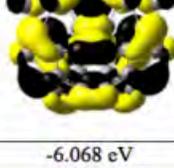
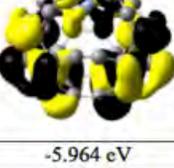
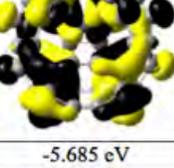
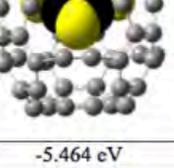
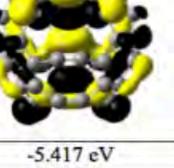
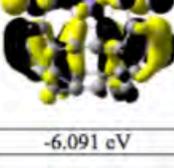
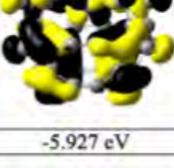
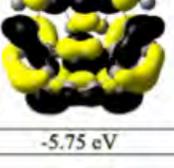
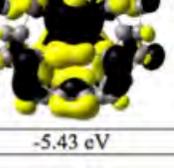
Cúmulos	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO
Sc@C _{48-q}					
	-6.233 eV	-6.055 eV	-6.021 eV	-5.42 eV	-4.97 eV
Ti@C _{48-q}					
	-6.251 eV	-6.006 eV	-5.969 eV	-5.625 eV	-5.274 eV
V@C _{48-q}					
	-6.356 eV	-6.222 eV	-5.925 eV	-5.691 eV	-5.648 eV
Cr@C _{48-q}					
	-6.068 eV	-5.964 eV	-5.685 eV	-5.464 eV	-5.417 eV
Mn@C _{48-q}					
	-6.411 eV	-6.091 eV	-5.927 eV	-5.75 eV	-5.43 eV

Tabla A.1. 4 Orbitales Moleculares desde HOMO-4,-3,-2,-1. Para los $M@C_{48-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$)

A.1.5 Energía de los O.M. para los sistemas $M@_{60-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$)

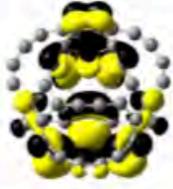
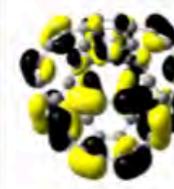
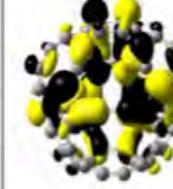
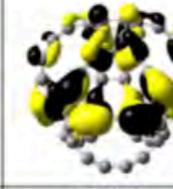
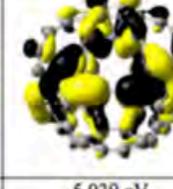
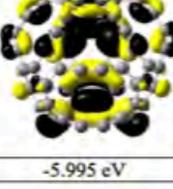
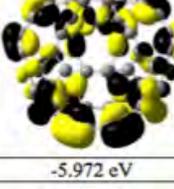
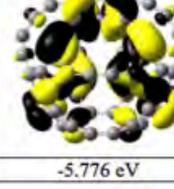
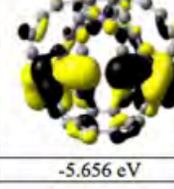
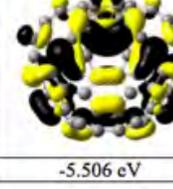
Cúmulos	HOMO-4	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO
$Sc@C_{60-q}$					
	-6.149 eV	-5.825 eV	-5.749 eV	-5.384 eV	-5.093 eV
$Ti@C_{60-q}$					
	-6.267 eV	-5.912 eV	-5.726 eV	-5.719 eV	-5.37 eV
$V@C_{60-q}$					
	-6.267 eV	-5.966 eV	-5.762 eV	-5.702 eV	-5.514 eV
$Cr@C_{60-q}$					
	-6.395 eV	-6.084 eV	-6.008 eV	-5.591 eV	-5.039 eV
$Mn@C_{60-q}$					
	-5.995 eV	-5.972 eV	-5.776 eV	-5.656 eV	-5.506 eV

Tabla A.1. 5 Orbitales Moleculares desde HOMO-4,-3,-2,-1. Para los $M@C_{60-q}$ ($M=Sc, Ti, V, Cr, Mn$)

Apéndice A.2

Métodos Teóricos

Parte de los métodos empleados en el desarrollo de este trabajo se abordarán de manera breve; en ellos se describirán los métodos de química cuántica así como algunos fundamentos teóricos que respaldan los resultados obtenidos en este trabajo.

A.2.1 Ecuación de Schrödinger

Uno de las grandes contribuciones de la mecánica cuántica a la física, fue en describir el comportamiento natural del electrón. Esto se logró gracias al modelo matemático desarrollado por el físico austriaco Erwin Schrödinger en 1925. La ecuación de Schrödinger unidimensional dependiente del tiempo presenta la siguiente forma [67].

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t)$$

Ecuación A. 1

Cabe resaltar que el concepto de la función onda ψ es compleja y no tiene un significado físico, sin embargo, la representación estadística de Max Born indica que su magnitud al cuadrado, nos dice la densidad de probabilidad para encontrar una partícula en una región $\psi^*\psi = |\psi|^2$

La ecuación A.1, describe la función de onda (ψ) de un sistema, ya que es análoga a las ecuaciones clásicas que detallan el movimiento del electrón. La solución que presenta la ecuación de Schrödinger se convierte en un problema de ecuaciones diferenciales, donde a la función de onda se le asigna un operador hamiltoniano (\hat{H}), el cual incorpora toda la interacción entre las diferentes partículas del sistema. Por lo tanto, la solución de la ecuación anterior se reduce a encontrar los valores propios de la energía que satisfacen la ecuación de Schrödinger. Debido a que las principales características de un sistema químico pueden ser descritas desde un estado estacionario (sin querer conocer la evolución del sistema a través del tiempo), la ecuación A.1 puede reescribirse de la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

Ecuación A. 2

Simplificando la expresión con el operador hamiltoniano (\hat{H}), donde $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V$, Por lo tanto esta ecuación se reduce a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una dimensión se puede escribir como [45]:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r)$$

A.2.2 Aproximación Born-Oppenheimer

Para describir las propiedades de una molécula, es necesario considerar la construcción del hamiltoniano para un sistema poliatómico (con varias partículas interactuando). Por ello se considera que los núcleos y los electrones son partículas puntuales con masa y carga. El hamiltoniano molecular se expresa de la siguiente manera:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Ecuación A. 3

donde los índices α y β son los referidos a los núcleos, mientras que i y j a los electrones. El primer término hace referencia a la energía cinética de los núcleos, el segundo a la de los electrones, el tercer término es la energía potencial de la repulsión electrónica entre los núcleos, donde $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β cuyos números atómicos quedan representados por los términos Z_{α} y Z_{β} . El cuarto término es la energía potencial de las atracciones entre los electrones y los núcleos, siendo $r_{i\alpha}$ la distancia entre el electrón y el núcleo. El último término es la energía potencial de la repulsión electrostática entre los electrones distanciados por r_{ij} de los electrones i y j .

Aplicando el operador a una función de onda para estudiar un sistema molecular $H\psi(q_i, q_{\alpha}) = E\psi(q_i, q_{\alpha})$, donde (q_i, q_{α}) hace referencia a las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente. Debido a que la masa de los núcleos así como la de los electrones están incluidos en el operador Hamiltoniano y entre ellas existe una gran diferencia $m_{\alpha} \gg m_e$, esto hace que se desprecie el término de la energía cinética de los núcleos. Al simplificar el operador H es posible escribir el Hamiltoniano puramente electrónico (H_{ee}), más la contribución de repulsión electrónica de los núcleos (V_{NN}):

$$H_{ee} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{y} \quad V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}$$

Ecuación A. 4

Al separar las contribuciones de los electrones y núcleos, el problema la ecuación de Schrödinger de valores propios se simplifica con la siguiente expresión:

$$(H_{ee} + V_{NN}) \psi_{ee} = U \psi_{ee}$$

Donde U es la suma de la contribución electrónica y las repulsiones electrostáticas de núcleo – núcleo [50]. Como se sabe, en una molécula los átomos pierden su individualidad debido a que los núcleos se mueven a través de un potencial efectivo V_{NN} . Por lo tanto, las coordenadas del núcleo son consideradas parámetros del electrón, por ello, con resolver la ecuación de los electrones es posible resolver la conformación molecular. Las variables en la ecuación de Schrödinger son las coordenadas electrónicas y la cantidad de V_{NN} . El V_{NN} se obtiene fácilmente a partir de la posición de los núcleos. Por lo tanto la ecuación de la función de onda para calcular la contribución puramente electrónica se expresa como: $H_{ee}\psi_{ee} = E_{ee}\psi_{ee}$.

A.2.3 Teorema Variacional

El teorema variacional establece que dado un operador \hat{H} independiente del tiempo y con valor propio de más baja energía E_0 , para una función aproximada Φ , dependiente de las coordenadas del sistema normalizada que satisface las condiciones del problema, se cumple que:

$$\int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau \geq E_0$$

Ecuación A. 5

Donde el E_0 se refiere al autovalor más bajo de energía para un sistema en su estado basal. Por lo tanto cualquier otra función normalizada, nos proporciona un valor esperado de la energía mayor o igual que el valor exacto de la energía del estado base.

Esto se demuestra tomando a Φ como una función normalizada que depende de las variables en las que operador \hat{H} satisface las condiciones de frontera para ψ_i dada. Por lo tanto Φ se expresa como:

$$\Phi = \sum_j c_j \psi_j$$

Ecuación A. 6

Donde las funciones ψ_j son ortonormales que cumplen con $\int \psi_i^* \psi_j d\tau = \delta_{ij}$. Por lo tanto el valor esperado para \hat{H} que corresponde a la función Φ se reescribe como:

$$E_\Phi = \int \Phi^* \hat{H} \Phi d\tau$$

Ecuación A. 7

Al sustituir las ecuaciones A.6 en A.7 se obtiene la siguiente expresión, la cual cumple las condiciones de funciones normalizadas:

$$E_{\phi} = \sum_{ij} c_i^* c_j E_j \delta_{ij} = \sum_j c_j^* c_j E_j = \sum_j |c_j|^2 E_j \geq \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau$$

Ecuación A. 8

Por ello los valores de las energías obtenidos obedecen la condición $E_0 \leq E_1 \leq E_2$; dado que E_0 es la energía en el estado basal. Por lo tanto: $E_{\phi} \geq E_0 \sum_j |c_j|^2$. Debido a que la función Φ esta normalizada se obtiene:

$$\sum_j |c_j|^2 = 1$$

Ecuación A. 9

Al sustituir la ecuación A.9 en la A.8 se obtiene el *principio variacional*:

$$E_{\phi} = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0$$

Ecuación A. 10

Debido a que la energía de una función de prueba es una cota superior a la energía exacta del sistema. El método variacional se encarga de encontrar una aproximación de la energía del estado basal y su función de onda (función de onda de prueba) [45].

A.2.4 Métodos de Estructura electrónica

Los métodos de estructura electrónica se formulan a partir de la ecuación de Schrödinger. Debido a que esta ecuación no tiene una solución exacta para sistemas con más de un electrón, con el paso del tiempo se han desarrollado una variedad de métodos de estructura electrónica para hallar la solución o aproximación a la ecuación de Schrödinger [45].

Para sistemas polielectrónicos, átomos y moléculas más complejas, se han desarrollado métodos con base a obtener la aproximación de las funciones de onda exactas de los estados electrónicos. El primer método desarrollado para el estudio de la estructura electrónica que parte de los primeros principios es la aproximación Hartree-Fock (HF). La principal virtud de este método, es que fue el primero en incluir el término de intercambio electrónico, principio fundamentado en que la función de onda debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de los electrones.

A pesar de los resultados aproximados que se obtienen con HF, este método presenta un error cercano al 0.5%, lo cual se le atribuía a la dinámica que presenta el electrón en los átomos. Debido a que en un sistema real ocurren los fenómenos de la interacción y mezcla de los electrones y niveles energéticos, estos pierden su individualidad, por ello cada electrón se mueve correlacionado con otros lo, que corresponde a una energía adicional al sistema denominada *energía de correlación* (E_{corr}).

Actualmente se han desarrollados métodos computacionales de química cuántica que consideran la correlación electrónica en sus cálculos, estos métodos son conocidos como métodos post Hartree-Fock, entre los métodos que destacan son:

- Interacciones de configuración (CI)
- Cúmulos Acoplados (CC)
- Métodos Perturbativos (MP)
- Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Este último el más atractivo, ya que en la actualidad se ha convertido en el método más ampliamente utilizado, debido a que la reproducido una gran cantidad de resultados reportados en laboratorios, además la ventaja de trabajar con la densidad electrónica comparada con la función de onda reduce considerablemente el tiempo computacional de trabajo.

A.2.5 Método del Funcional de la Densidad (DFT)

La teoría de funcional de la densidad (DFT) es uno de los métodos más utilizados para cálculos cuánticos de estructura electrónica de materiales, este método es empleado tanto en la física condensada como en la química cuántica. Debido a que los resultados obtenidos con este método reproducen exitosamente los valores experimentales [45].

Los métodos DFT se basan en la premisa de que la energía de una molécula y la contribución de correlación electrónica pueden ser calculadas a partir de la densidad electrónica, en lugar de utilizar la función de onda. Lo cual lo hace un método mucho más eficiente computacionalmente y preciso para la elaboración de cálculos de estructura electrónica. La teoría en la que se fundamenta el DFT se basa en dos teoremas y una formulación que se realizó a partir de ellos, los cuales se expondrán a continuación.

A.2.5.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

El primer teorema del DFT fue desarrollado por Hohenberg-Kohn en 1964, este teorema describe a una molécula en su estado base no degenerado, la energía en ese estado, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica en ese estado $\rho_0(\mathbf{r})$. Por lo que se puede decir que la energía en estado basal E_0 es funcional de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$.

Para un sistema de N electrones, el potencial externo $v(\mathbf{r})$ determina completamente el hamiltoniano; de esta forma N y $v(\mathbf{r})$ determinan todas las propiedades del estado base. Esto se debe a que $v(\mathbf{r})$ define toda la geometría nuclear de una molécula, que junto con el número de electrones determina todas las propiedades electrónicas.

La base del teorema de Hohenberg-Kohn radica en el uso de la densidad electrónica para determinar N y $v(\mathbf{r})$ y así todas las propiedades electrónicas del sistema.

Primer teorema

El potencial externo $v(\mathbf{r})$ se determina, salvo una constante aditiva, por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Ya que ρ determina el número de electrones, entonces también determina la función de onda del estado base ψ y el resto de las propiedades electrónicas del sistema.

Ya que $\rho(\mathbf{r})$ determina a N y $v(\mathbf{r})$, todas las propiedades del sistema son descritas en su estado base:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$

Ecuación A. 11

Donde el primer término es la energía cinética $T[\rho]$, el segundo es la energía potencial núcleo-electrón $V_{ne}[\rho]$, el tercero la energía potencial $V_{ee}[\rho]$ y la energía total como $E_v[\rho]$ para hacer explícita la dependencia de v .

En el caso del V_{ee} consta de dos términos, dados por $V_{ee} = J[\rho] +$ término no clásico, donde $J[\rho]$ se refiere a la repulsión coulombica. Para el término no clásico, la mayor parte de la energía corresponde al término de correlación-intercambio.

Segundo teorema

Existe el funcional de la energía E_v tal que la energía exacta del estado base está dada por el mínimo global de E_v y la densidad del estado base es aquella que minimiza la energía E_v . En otras palabras, el teorema nos dice que se puede estimar la energía molecular empleando el método variacional mediante la siguiente expresión:

$$T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho v(r) dr \geq E_v[\rho_0]$$

Ecuación A. 12

Para una función de prueba $\rho(r)$, donde la $\rho \geq 0$. Por lo tanto, la ecuación A.12 se puede escribir como $E_v[\rho] \geq E_0$.

Los dos teoremas de Hohenberg-Kohn nos indican que es posible calcular la energía de un sistema sin necesidad de calcular una función de onda; sin embargo, estos teoremas no especifican como calcular E_0 y ρ_0 . Para poder resolver este problema, Kohn-Sham propusieron un método para encontrar el funcional de la ρ_0 y la E_0 .

A.2.5.2 Método de Kohn-Sham

Debido a que los teoremas de Hohenberg-Kohn no especifican como calcular la E_0 y ρ_0 ; sin tener una función de onda, desde el punto de vista práctico, Kohn-Sham resolvieron este problema al introducir la idea de considerar un sistema de referencia ficticio de N electrones no interactuantes y que experimentan el mismo potencial $v_{ks}(r)$, tal que hace la densidad de probabilidad electrónica de estado base $\rho_s(r)$ del sistema de referencia igual a la densidad electrónica exacta del estado base. $\rho_s(r) = \rho_0(r)$.

Al suponer que los electrones que los electrones están definidos en orbitales, conocidos como orbitales de Kohn – Sham, que no son orbitales moleculares y que están relacionados con la densidad electrónica, Kohn – Sham mostraron que se pueden obtener la ρ a partir de la solución de un conjunto de ecuaciones tipo HF y presentaron la relación matemática entre E y ρ . La descripción de la energía total para un sistema de electrones que interactúan con la siguiente expresión:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Ecuación A. 13

Donde E_{xc} es el funcional de energía de correlación intercambio dada por la siguiente expresión:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho]$$

Donde $\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$, es la diferencia en la energía cinética electrónica promedio del estado base entre la molécula y el sistema de referencia de electrones que no interactúan. Para el ΔV_{ee} es la repulsión electrostática interelectrónica, donde $\Delta V_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$

Dado que $\Delta T[\rho]$ y ΔV_{ee} no están bien determinados ya que se resuelven empleando las ecuaciones de KS, θ_i^{KS} , los cuales son orbitales para el sistema de referencia ficticio de

electrones que no interactúan. Estos no tienen significado físico, sólo permiten que el estado base ρ sea calculado de la ecuación:

$$\rho_s = \sum |\theta_i^{KS}|^2$$

Ecuación A. 14

El problema en el método de Kohn-Sham es que no se conoce la forma de $E_{XC}[\rho]$, el funcional de correlación intercambio, por lo que se deben introducir aproximaciones para su determinación. Esta aproximación debe describir los fenómenos de dinámica del electrón, como lo son: intercambio de spines paralelos, auto-interacciones, correlación cinética y coulombica (agujero de Fermi).

A.2.6 Funcionales usados en el presente estudio teórico

A.2.6.1 Funcional B3LYP

Los funcionales híbridos son funcionales de correlación – intercambio que mezclan el funcional de intercambio E_x de la teoría de Hartree-Fock (a diferencia de que los orbitales usados son los de Kohn-Sham) con los funcionales de gradiente corregido E_x y E_c .

Previamente se toma el teorema de W. Konh, L. J. Sham,(*Phys. Rev.* 1965, 1133, A140) Lo que mostraron como se puede obtener la ρ a partir de la solución de un conjunto de ecuaciones tipo HF y presentaron la relación matemática entre E y ρ [33].

$$E_{Total}^{electrónica} = T_e^{(s)} - V_{ne} + \frac{1}{2}V_{ee}^{Coulombica}$$

Ecuación A. 15

donde $E_{XC}(\rho) = \Delta T(\rho) + \Delta V_{ee}(\rho)$

donde $\Delta T[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta T_s[\rho]$, es la diferencia en la energía cinética electrónica promedio del estado base entre la molécula y el sistema de referencia de electrones no interactuantes. Mientras que:

$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$, donde r_{12} es la distancia entre dos puntos determinados. Esta integral es la expresión clásica para la energía de repulsión electrostática interelectrónicas, considerando que los electrones están inmersos en una distribución continua de carga de densidad (ρ). La calidad de los resultados DFT depende de como se defina el término E_{XC} .

La conformación de este funcional parte del cambio de correlación en términos de la densidad electrónica.

$$E_{XC} = E_X + E_C \quad E_{XC} = F[\rho(r)]$$

Ecuación A. 16

A partir de la densidad se modela como la de un gas electrónico homogéneo con densidad electrónica ρ . A partir de la aproximación de la densidad local (LDA en inglés) empleada para sólidos [32].

$$E_X^{LDA} = C_X \int \rho(r)^{4/3} dr \quad C_X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}$$

Ecuación A. 17

Para la aproximación gradiente generalizado (GGA en inglés), el cual toma en cuenta la densidad electrónica ρ y su gradiente (variación de la densidad con la posición. Funciona bien para sólidos y para moléculas [28].

$$E_X^{GGA} = \int \rho(r)^{4/3} g(x) dr \quad x = |\nabla\rho|\rho^{-4/3}$$

Ecuación A. 18

Estos fueron los primeros funcionales de intercambios y correlación utilizados en los años 80. Más tarde se desarrollaron otros funcionales de intercambio de correlación mas complejos como es el caso del funcional de correlación de Lee, Yang y Parr [46].

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{4}{1 + \rho^{-1/2}} \frac{\rho_\alpha \rho_\alpha}{\rho} - ab \int \omega \left\{ \rho_\alpha \rho_\beta \left[2^{11/3} C_F \left(\rho_\alpha^{8/3} + \rho_\beta^{8/3} \right) + \left(\frac{47}{18} - \frac{7}{18} \delta \right) |\nabla\rho|^2 - \left(\frac{5}{2} - \frac{1}{18} \delta \right) \left(|\nabla\rho_\alpha|^2 + |\Delta\rho_\beta|^2 \right) - \frac{\delta - 11}{9} \left(\frac{\rho_\alpha}{\rho} |\rho_\alpha|^2 + \frac{\rho_\beta}{\rho} |\rho_\beta|^2 \right) \right] - \frac{2}{3} \rho^2 |\Delta\rho_\alpha|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\alpha^2 \right) |\nabla\rho_\beta|^2 + \left(\frac{2}{3} \rho^2 - \rho_\beta^2 \right) |\Delta\rho_\alpha|^2 \right\}$$

Ecuación A. 19

$$\omega = \frac{e^{-c\rho^{-1/3}}}{1+d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} \quad \delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}} \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

en donde a , b , c , d , son parametros.

Posteriormente se introduce el funcional de correlación de Vosko, Wilk, and Nusair (VWN), Densidad del Spin Local (en inglés, *Local Spin Density*, LSD) [47].

$$\varepsilon_c^{VWN}[\rho] = A \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \right\}$$

Ecuación A. 20

x_0, b, c , son parámetros $X(x) = x^2 + bx + c$ $Q = (4c-b^2)^{1/2}$ $x = \rho^{1/2}$

Para los funcionales de intercambio se utiliza también es la aproximación de la densidad del spin local, o conocido como Slater (LSDA) definido como:

$$E_X^{X\alpha} = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} b \int \rho(r)^{4/3} dr$$

Ecuación A. 21

Otro funcional de intercambio es el Becke88: Local + correcciones que incluyen gradiente de la densidad electrónica.

$$g^{Becke88}(x) = a - \frac{bx^2}{1 + 6bx \sinh^{-1}(x)}$$

Ecuación A. 22

Donde la conformación de los funcionales de intercambio de correlación son los que componen al funcional híbrido **B3LYP** [32].

$$\mathbf{E}_{XC}^{B3LYP} = A E_X^{Slater} + (1-A) E_X^{HF} + B E_X^{Becke88} + C E_C^{LYP} + (1-C) E_C^{VWN}$$

Ecuación A. 23

A, B y C son parámetros obtenidos empíricamente de modo que los resultados ajusten 56 energías de atomización, 42 potenciales de ionización, 8 afinidades protónicas, y 10 energías atómicas correspondientes a elementos de la 1ª fila. A=0.80, B=0.72 y C=0.81.

A.2.6.2 Funcional PBE

En 1996, Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) desarrollaron un funcional basado en el método de la aproximación gradiente generalizado, el cual nos proporciona las funciones de energía de intercambio y energía de correlación; sin ningún parámetro empírico. Ya que los funcionales de intercambio-correlación E_{xc} se pueden expresar en sus contribuciones $E_{xc} = E_x + E_c$. A continuación se describen la expresión matemática de este funcional.

El funcional de energía de intercambio (PBE), para el caso de spin restringido, se expresa por:

$$E_x^{PBE} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{unif}(\rho) F_X^{PBE}(s)$$

Ecuación A. 24

donde $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad electrónica, $\varepsilon_x^{unif}(\rho)$ es la densidad de energía de intercambio de un gas uniforme de electrones y $F_X^{PBE}(s)$ es el factor que mejora el intercambio, dado por:

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}$$

donde, $s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{(2k_f\rho(\mathbf{r}))}$ es un factor de intercambio que reduce la densidad del gradiente, $k_f = (3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}$ y $k=0.804$ y $\mu=0.91951$ son constantes.

La energía de correlación PBE está dada por:

$$E_c^{PBE} = \int d(r)\rho(r) [\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)]$$

Ecuación A. 25

donde $\varepsilon_c^{unif}(r_s, \zeta)$ densidad de energía de correlación de un gas uniforme de electrones, $H(r_s, \zeta, t)$ se refiere a la función que toma en cuenta la contribución del gradiente para la energía de correlación. Por lo tanto el funcional de intercambio y correlación PBE, estará dado por la suma de las dos funciones:

$$E_{XC}^{PBE} = E_X^{PBE} + E_C^{PBE}$$

Ecuación A. 26

De la familia de funcionales GGA; PBE es uno de los más utilizados debido a que no presenta parámetros empíricos y el cual ha sido ampliamente estudiado para una gran variedad de moléculas y sistemas extendidos. La principal característica de este funcional, en sistemas moleculares PBE es que tiene una precisión en la predicción de propiedades tales como potenciales de ionización, afinidad electrónica y distancias de enlace, similares a las que se obtienen con métodos empíricos.

A.2.7 Pseudopotencial LANL2DZ

En cálculos de estructura electrónica utilizando DFT, se puede emplear una herramienta teórica poderosa que ayuda a comprender cuantitativamente las propiedades físicas y químicas de moléculas complejas, líquidos y sistemas en estado sólido. Estos son los pseudopotenciales, los cuales nos proporciona una efectividad y confiabilidad de resultados para sistemas grandes. Un pseudopotencial es construido para reemplazar el potencial de los electrones atómicos de tal manera que los estados del núcleo son eliminados y los electrones de valencia son descritos por pseudo-funciones de onda.

El concepto de pseudopotencial se desarrolla a partir de que los enlaces químicos. Habitualmente se distinguen dos grupos de electrones, aquellos cuyos orbitales se encuentran más próximos al núcleo denominados electrones *core* y los electrones cuyos orbitales se encuentran más alejados del núcleo, conocidos como los electrones de valencia [68]. Ya que estos electrones son los culpables de definir todas las características física y química de los materiales, así como los enlaces químicos que estas presentan, para cálculos de estructura electrónica es conveniente estudiar solamente a los electrones de valencia [69].

Por lo tanto, el uso pseudopotenciales en el cálculo nos ayuda a reemplazar los efectos complicados del movimiento de los electrones del *core* iónico, por un pseudopotencial efectivo mientras que los electrones de valencia son descritos mediante pseudofunciones de onda suaves. El uso de pseudopotenciales hace más eficiente el cálculo computacional, ya que reduce el tamaño de las funciones bases y permite un tratamiento eficiente de los efectos relativistas.

Muchos de los potenciales del core efectivos son aquellos que utilizan funciones bases de doble zeta o triple zeta, este tipo de funciones es manejado por el grupo de Stuttgart. Las funciones bases del Laboratorio Nacional de los Álamos mejor conocido como LANL2DZ y desarrollado por Hay y Wadt [68], han sido ampliamente utilizadas en la química cuántica, particularmente en el estudio de compuestos o cúmulos que contienen elementos pesados ($Z > 38$). Estas funciones se han obtenido mediante el procedimiento de llenado de pseudo orbitales con funciones gaussianas.

Las funciones bases LANL2DZ son rutinariamente empleadas en cálculos de DFT, donde predicen correctamente los estados atómicos para metales de transición, debido a que se ajusta para elementos después del tercer periodo ($n > 3$) y con orbitales de valencia nd , $(n+1)s$ y $(n+1)p$. El uso de pseudopotenciales ayuda a reducir el costo del tiempo computacional [49].

A.2.8 Función base 6-31G(d,p)

Definimos a un conjunto base como el conjunto de funciones usadas para crear los orbitales moleculares, los cuales son expandidos como una combinación lineal con coeficientes que deben ser determinados, donde las funciones se centran en átomos se componen por un conjunto de funciones planas para describir al átomo.

Como se describió en la sección A.1.5, en la DFT es necesario un conjunto de funciones de prueba para la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham. Estas funciones se generan a partir de la formación de orbitales moleculares (ϕ) y se expresan como una combinación lineal de orbitales atómicos (χ). A este conjunto de orbitales atómicos se le conoce como funciones base.

$$\phi_i = \sum_j^N C_{ij} \chi_j$$

Ecuación A. 27

Cada orbital atómico (χ) puede describirse como el producto de una función radial $R_{nl}(r)$ y su parte angular $Y_{lm}(\theta, \phi)$ (armónicos esféricos) y expresarse en funciones de átomos hidrogenoides.

$$\chi_j = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

Ecuación A. 28

La función radial se puede reemplazar mediante funciones base para una mejor descripción de los átomos. La construcción de funciones base puede realizarse mediante combinaciones lineales de funciones tipo salter (STO), funciones del tipo gaussianas (GTO) o en funciones de base numérica.

Las funciones de orbitales tipo slater (STO) son descritas como:

$$R_{nl}(r) = N r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

Ecuación A. 29

donde N es el factor de normalización, n es el numero cuántico principal y ζ es el exponente del orbital.

Los orbitales del tipo gaussianas (GTO) se desarrollan como:

$$R_{nl}(r) = N_{nl} r^{(2n-2-l)} e^{-\zeta r^2}$$

Ecuación A. 30

donde N es el factor de normalización ζ es el exponente del orbital y l es el número cuántico del momento angular. Como se puede observar, las principales diferencias entre

STO y GTO, es el exponente al cuadrado (r^2) y la participación de la multiplicidad de los estados electrónicos ($2l+1$). Desde el punto de vista computacional STO tienen un inconveniente, ya que la mayor parte de las integrales incluidas deben calcularse numéricamente, por lo tanto aumenta el tiempo computacional y disminuye la velocidad de cálculo.

GTO no son necesariamente orbitales atómicos, son simples funciones frecuentemente llamadas Funciones Gaussianas Primitivas (F.G.P.). La F.G.P. son usualmente obtenidas a partir de cálculos de mecánica cuántica, donde los exponentes se varían con el fin de obtener las energías más bajas para el átomo. Se emplean en cálculos moleculares, para ser contraídas en una combinación lineal del conjunto base. La combinación de F.G.P. se utilizan para una mayor aproximación correcta de los orbitales atómicos s, p, d, f.

Hoy en día existen cientos de conjunto bases GTOs, compuestas de pequeñas bases llamadas conjunto de base mínima. Las bases mínimas se utilizan para una mejor aproximación de la función de onda. Estas bases describen a todos los electrones en un átomo neutro. La notación de este tipo de bases STO-nG, donde n es el número de integrales que indica el número de F.G.P. empleado para aproximar los orbitales del núcleo y valencia. Las más comunes son STO-3G, STO4G, STO6G.

Sin embargo existen funciones bases extendidas que ayudan a predecir de mejor manera los enlaces moleculares. Estas funciones bases fueron desarrolladas por Pople y se describen como: $k-nlmG$, donde k indica el número de F.G.P. para representar a los electrones de capa interna (electrones del núcleo) y nml indica el número de funciones en que se dividieron los orbitales de valencia y la cantidad de F.G.P. que son usados para su representación.

La división de valencia permite a los orbitales cambiar de tamaño pero no de forma. Las bases de polarización evitan esta limitación al adicionar orbitales con mayor momento angular respecto al requerido en la descripción de su estado basal. La función de polarización le suma flexibilidad al conjunto base, permitiendo la formación de un orbital molecular efectivo, más simétrico con los núcleos. Entre las funciones base polarizadas más utilizadas se encuentra el **6-31G(d,p)**, la cual utiliza seis funciones gaussianas primitivas para describir las capas internas, para la capa de valencia se describe con 2 funciones, una interna formada por una combinación lineal de tres funciones gaussianas primitivas y una externa formada por una sola función gaussiana primitiva. A esta base se le añadieron funciones de polarización (Se añaden orbitales más allá del estado fundamental): para átomos diferentes al hidrógeno (H) se le suman funciones del tipo (d) y para el átomo de H se suman funciones del tipo (p). La base 6-31G(d,p) es ampliamente utilizada para reproducir enlaces químicos en sistemas moleculares [65].

A.2.9 Método NICS

Schleyer y sus colaboradores. [52] propusieron el método de NICS (*NuclearIndependent Chemical Shift*) como un parámetro para medir la aromaticidad en un compuesto. NICS, por sus siglas en inglés significa, Desplazamiento Químico Nuclear Independiente. El método consiste [66] en colocar un átomo “fantasma” en el centro del anillo a estudiar, tal estructura debe ser optimizada para después realizar un cálculo de propiedades magnéticas. Ahora bien, el desplazamiento químico en espectros de resonancia magnética correspondiente a los átomos de hidrógeno que están sustituidos en el anillo que se está analizando, se encuentra anormalmente desplazado a campos muy altos respecto del patrón de tetrametil-silano, considerando la desprotección generada por la presencia del campo magnético inducido. El resultado de lo anterior es un desplazamiento químico en el centro del anillo junto con los valores isotrópico y anisotrópico del desplazamiento. El resultado que se obtiene para el átomo fantasma es el valor del NICS (cambiando el signo de dicho valor). De esta forma, el NICS será un índice de aromaticidad en el que un valor negativo se refiere a aromaticidad y uno positivo a antiaromaticidad.

A.2.10 Método NBO

El método NBO fue desarrollado por Weinhold [52], en el que los orbitales naturales son los únicos orbitales que la función de onda considera como óptimos para su propia descripción. De esta forma los orbitales naturales (Θ_i) de una función de onda se definen como los eigenorbitales del operador de densidad reducido Γ , de la siguiente manera:

$$\Gamma\Theta_k = p_k\Theta_k$$

Ecuación A. 31

Donde p_k representa la población electrónica de la eigenfunción y Γ es la proyección de un electrón de la distribución de probabilidad $|\psi|^2$ de N electrones. De esta forma, los orbitales naturales (Θ_i) serán eigenorbitales de la función de onda y serán intrínsecos (“naturales”) a la descripción de la densidad electrónica y otras propiedades de un electrón de la función de onda ψ ; además, los orbitales naturales forman un conjunto ortonormal completo.

La construcción de los orbitales naturales de enlace se basa en los orbitales atómicos naturales (NAO) $\{\Theta_k^{(A)}\}$, que se tratan de orbitales localizados en un centro que pueden ser descritos como los orbitales naturales de un átomo A efectivos en el ambiente molecular. Así, los orbitales naturales de enlace (NBO) se encuentran localizados en uno, dos ó más centros, y describen el patrón de enlace molecular del tipo Lewis de los pares electrónicos (ó de electrones individuales en el caso de capa abierta). Los NBO representan un conjunto ortonormal de orbitales localizados de “ocupación máxima” cuyos N/2 miembros (ó N miembros en el caso de capa abierta) dan la descripción más precisa posible, del tipo Lewis, de la densidad total de N electrones. El programa NBO busca todas las formas posibles de dibujar los enlaces y los pares solitarios de tal forma que exista máxima ocupación (el porcentaje más alto de la densidad electrónica total) en los N/2 orbitales naturales de enlace del tipo Lewis. Los orbitales naturales de enlace determinan la representación natural de la estructura de Lewis localizada en la función de onda; mientras

que los orbitales naturales de enlace que no son del tipo Lewis, completan la expansión de la base y describen los efectos de deslocalización residual i.e., todo lo que sale de una estructura de Lewis localizada. De esta forma, la relación que guardan los NBOs y los conceptos de estructura de Lewis, consiste en que los primeros dan una descripción del tipo de enlace de valencia de la función de onda.

Los datos que el programa NBO necesita para comenzar el cálculo son únicamente la función de onda molecular ψ , a través de su operador de densidad reducido de primer orden Γ . Por otra parte, los NBOs están compuestos de orbitales híbridos naturales (h_A), los cuales cumplen con la siguiente relación:

$$h_A = \sum_k a_k \Theta_k^{(A)}$$

Ecuación A. 32

La cual se trata de una combinación lineal de orbitales naturales en un centro dado. Los orbitales híbridos naturales forman un conjunto completo ortonormal que se extiende en el completo en el espacio base. Los orbitales naturales de enlace se dividen en NBOs de núcleo, no-enlazantes y enlazantes; los primeros tienen un carácter de orbital natural casi puro; los NBOs no-enlazantes son llamados de par solitario y se encuentran localizados en un centro, estos orbitales se encuentran compuestos de orbitales naturales híbridos. Finalmente, los NBOs de enlace son combinaciones lineales normalizadas de 2 orbitales híbridos de enlace (h_A , h_B), los cuales corresponden a la formulación clásica de enlace orbital de Mulliken y Lennard-Jones:

$$\Omega_{AB} = a_A h_A + a_B h_B$$

Ecuación A. 33

Donde a_A y a_B son los coeficientes de polarización que cumplen con la condición.

$$a_A^2 + a_B^2 = 1$$