



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
(ELECTRÓNICOS)

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“Estudio teórico de la estructura electrónica de los fulerenos C_{28} y C_{36}
con átomos endoedrales”**

T E S I S

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

P R E S E N T A:

M. en C. ALAN JOEL MIRALRIO PINEDA

TUTOR PRINCIPAL:

DR. LUIS ENRIQUE SANORES CUEVAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR:

DR. ROBERTO SALCEDO PINTOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ
FACULTAD DE QUÍMICA

Ciudad de Universitaria, Cd. Mx. Enero 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

OF. PCeIM/1379/16

M. en C. ALAN JOEL MIRALRIO PINEDA.
PRESENTE

De acuerdo a su solicitud para presentar su examen de grado de Doctor, correspondiente al Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, en el que defenderá su tesis titulada "Estudio teórico de la estructura electrónica de los fullerenos C_{28} y C_{36} con átomos endoedrales", le informo que el Comité Académico, en su sesión del 26 de octubre de 2016, acordó nombrar al siguiente jurado:

CARGO	NOMBRE	ADSCRIPCION
Presidente	Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez	Facultad de Química.
Primer Vocal	Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas	Instituto de Investigaciones en Materiales.
Segundo Vocal	Dra. Ana María Martínez Vázquez	Instituto de Investigaciones en Materiales.
Tercer Vocal	Dra. Patrizia Calaminici	CINVESTAV-IPN.
Secretario	Dra. Bertha Molina Brito	Facultad de Ciencias.

Se le informa al jurado que cuenta con un plazo de 20 días hábiles para evaluar la tesis y emitir su dictamen. Y por acuerdo del Comité Académico del 27 de agosto de 2014, la validez de este jurado será de seis meses.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un saludo cordial.

Atentamente
Cd. Universitaria, Cd.Mx., a 4 de noviembre de 2016.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPIRITU"


DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA.
COORDINADOR

c.c.p.-Integrantes del Jurado

Agradecimientos

Antes que todo quiero agradecer a mi familia, en primer lugar a mis padres.

A mi mamá, por apoyarme en cuanto proyecto he emprendido y por siempre alentarme a seguir preparándome.

A mi papá, por apoyarme en mis estudios y enseñarme a trabajar incesantemente.

A mi hermana con la que he convivido toda mi vida, por soportarme en las buenas y en las malas.

A mis sobrinas, por toda la alegría y cariño que recibo de ellas.

A mis hermanos, que de alguna forma me han ayudado cuando los he necesitado.

A las personas que han sido muy importantes en mi vida, sin ser directamente de mi familia me han apoyado por tantos años. Son mi segunda familia.

A mis amigos, con los cuales he compartido gran parte de mi vida, por todos los momentos felices. Algunos que me han sufrido por años, desde la secundaria, preparatoria, universidad y posgrado.

Verdaderas amistades casi no se encuentran en la vida, espero siempre conservarlas, corresponder su cariño, paciencia y el apoyo que siempre me han brindado.

A mi asesor el Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas, por brindarme su apoyo todos estos años y por la dirección de este trabajo, su ayuda es invaluable.

Al jurado asignado para la revisión de éste trabajo, por sus importantes correcciones y anotaciones en esta tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por los recursos de cómputo asignación SC16-1-IR-64, a la Dirección General de Asuntos del Personal Académico por financiar la investigación bajo el proyecto IN102616, al Instituto de Investigaciones en Materiales, a la Dirección General al CONACYT por la beca de doctorado.

¡GRACIAS A TODOS!

Índice

1.	Resumen	8
2.	Introducción y antecedentes	9
2.1.	Fulerenos	9
2.1.1.	Fulereo C ₂₈	9
2.1.2.	Fulereo C ₃₆	11
2.2.	Fulerenos endoedrales	13
2.3.	Fulerenos endoedrales X@C₂₈	15
2.4.	Metalofulerenos endoedrales M@C₃₆	15
2.5.	Fulerenos endoedrales funcionalizados y aplicaciones potenciales	17
3.	Planteamiento del problema	18
4.	Objetivos	20
4.1.	Objetivos generales	20
4.2.	Objetivos específicos	20
5.	Metodología	21
5.1.	Mínimos de la superficie de energía potencial	21
5.2.	Hartree-Fock	22
5.2.1.	Aproximación Born-Oppenheimer:	23
5.2.2.	Soluciones aproximadas en HF	24
5.3.	Teoría de los funcionales de la densidad	26
5.3.1.	Problema de los N cuerpos	27
5.3.2.	Ecuaciones de Kohn-Sham	28
5.3.3.	Funcionales	31
5.3.4.	Corrección de dispersión	36
5.3.5.	Bases atómicas	37
5.3.6.	Pseudopotenciales	39
5.4.	Códigos computacionales	41
5.4.1.	Gaussian 09 y Gaussview 5	41
5.4.2.	Turbomole v6.5 y TmoleX 4.1	43
5.4.3.	Multiwfn 3.3.7	44
6.	Fulerenos endoedrales X@C₂₈	45
6.1.	Resumen del estudio	45
6.2.	Validación del método DFT	45
6.3.	Fulereo C₂₈ aislado, neutral y tetraanión	47
6.4.	Propiedades de los fulerenos X@C₂₈	54
6.4.1.	Estructuras de mínima energía	54
6.4.2.	Energías de enlace	58
6.4.3.	Orbitales moleculares	62
6.4.4.	Distribuciones de carga y mapas ESP	65
6.4.5.	Aromaticidad	69
6.4.6.	Conclusiones	72
7.	Metalofulerenos endoedrales M@C₃₆	74

ÍNDICE

7.1.	Método computacional	74
7.2.	Fulereo C₃₆	76
7.3.	Propiedades de los fulerenos M@C₃₆	80
7.3.1.	Estructuras de mínima energía de los M@C ₃₆	80
7.3.2.	Orbitales moleculares y propiedades energéticas	83
7.3.3.	Distribuciones de carga y mapas ESP	86
7.3.4.	Aromaticidad	87
7.3.5.	Conclusiones	89
8.	Conclusiones globales	91
9.	Bibliografía	92

Abreviaturas

Energía de Enlace	<i>BE</i>
Amortiguamiento de Becke-Johnson	<i>BJ</i>
Espacio Activo Completo en un Campo Autoconsistente	<i>CASSCF</i>
Tercera Versión del Término Empírico de la Energía de Dispersión de Grimme	<i>D3</i>
Teoría de los Funcionales de la Densidad	<i>DFT</i>
Afinidad Electrónica	<i>EA</i>
Potencial de Core Efectivo	<i>ECP</i>
Fulerenos Endoedrales	<i>EF</i>
Metalofulerenos Endoedrales	<i>EMF</i>
Potencial Electrostático	<i>ESP</i>
Espectrometría de Resonancia Ciclotrónica de Iones con Transformada de Fourier	<i>FT-ICR</i>
Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier	<i>FT-IR</i>
Aproximación de Gradiente Generalizado	<i>GGA</i>
Medición Independiente del Orbital Atómico	<i>GIAO</i>
Hartree-Fock	<i>HF</i>
Modelo del Oscilador Armónico de Aromaticidad	<i>HOMA</i>
Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía	<i>HOMO</i>
Energía de Ionización	<i>IE</i>
Regla del Pentágono Aislado	<i>IPR</i>
Aproximación de la Densidad Local	<i>LDA</i>
Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía	<i>LUMO</i>
Teoría de Perturbaciones de Møller-Plesset a Segundo Orden	<i>MP2</i>
Orbitales Naturales de Enlace	<i>NBO</i>
Desplazamiento Químico Independiente del Núcleo	<i>NICS</i>

ABREVIATURAS

Resonancia Magnética Nuclear	<i>NMR</i>
Superficie de Energía Potencial	<i>PES</i>
Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas	<i>QTAIM</i>
Campo Autoconsistente	<i>SCF</i>
Teoría de los Funcionales de la densidad Dependiente del Tiempo	<i>TD-DFT</i>
Afinidad Electrónica Vertical	<i>VEA</i>
Energía de Ionización Vertical	<i>VIE</i>
Energía del Punto Cero	<i>ZPE</i>

*Las abreviaturas se escriben por sus siglas en inglés.

1. Resumen

Se estudiaron teóricamente las propiedades de los compuestos $X@C_{28}$ con átomos endoedrales de los grupos 4, 10, 14 y Sc. Así como los compuestos $M@C_{36}$ con átomos del grupo 3. Para estudiar los compuestos $X@C_{28}$ se empleó la teoría de los funcionales de la densidad al nivel PBE/def2-TZVP. Para todos estos compuestos se estudiaron sus estructuras de mínima energía, energías de enlace, distribuciones de carga, propiedades electrónicas y de aromaticidad. Se compararon sus propiedades con el fullereno C_{28} neutro y tetraanión. Se pudo determinar que los compuestos $X@C_{28}$ más estables (grupo 4) tienen grandes energías de enlace, brechas HOMO-LUMO al rededor de los 2eV y anillos aromáticos. Se pudo comprobar mediante el estudio de sus distribuciones de carga y potencial electrostático, que los compuestos más estables formaron compuestos iónicos, transfiriendo carga desde el átomo endoedral hacia la jaula. Por lo cual se asemejan al tetraanión C_{28}^{4-} . Los resultados se compararon favorablemente con la evidencia experimental disponible. Los compuestos formados con átomos del grupo 10 se espera que sean inestables experimentalmente, siendo el primer estudio sobre estos compuestos.

Los compuestos $M@C_{36}$ son los fullerenos endoedrales más pequeños obtenidos experimentalmente con átomos del grupo 3. Se estudiaron por primera vez las propiedades de estos compuestos de manera teórica, mediante la teoría de los funcionales de la densidad con corrección de la dispersión, al nivel PBE-D3(BJ)/def2-TZVP. La menor energía de enlace en el $La@C_{36}$ en comparación las obtenidas para el $Sc@C_{36}$ y el $Y@C_{36}$ pudo explicar su menor abundancia en la síntesis. Las pequeñas brechas HOMO-LUMO obtenidas en estos compuestos denotan su alta reactividad. El tipo de enlace entre Sc e Y con la jaula fue mayormente covalente. En contraste, el La y la jaula tienen un enlace iónico. Tanto $Sc@C_{36}$ como $Y@C_{36}$ se encontraron en estado cuadruplete, mientras que $La@C_{36}$ en doblete. De acuerdo al análisis de la aromaticidad, la inserción de estos átomos en general no aumenta la aromaticidad en los anillos de la jaula.

2. Introducción y antecedentes

2.1. Fullerenos

2.1.1. Fullerenos C₂₈

Los *fulerenos* son alótopos del carbono descubiertos [1] en 1985 por el grupo de Kroto mediante la evaporación laser de blancos de grafito; geoméricamente estos están formados por anillos hexagonales y pentagonales con forma de cascarones esferoidales, algunos de los cuales se asemejan a balones, siendo el C₆₀ el más conocido por su forma de balón de fútbol. Con el descubrimiento de los *nanotubos de carbono* en 1991 [2] y más recientemente del *grafeno* en 2004 [3], las estructuras del carbono se han convertido en un tema de mucho interés en la investigación de la ciencia de materiales ya que en estos se han descubierto nuevas propiedades físicas, químicas y biológicas.

Los isómeros de los fulerenos se han agrupado según una regla que predice cualitativamente su geometría y estabilidad, la *regla del pentágono aislado (IPR)* [4]. Según esta regla, los isómeros más estables son aquellos que no tienen anillos pentagonales que compartan sus aristas, considerando aquellos que no cumplan ésta regla (**no-IPR**) como inestables; esta estabilidad se ha explicado en términos de aromaticidad [5]. Por otro lado, se han investigado las potenciales aplicaciones de estas formas de carbono, las cuales abarcan desde dispositivos de electrónica molecular [6] hasta aplicaciones biomédicas como en antivirales y el transporte de fármacos [7]. Teóricamente se ha estudiado la estructura electrónica de los fulerenos neutros y sus iones [8]; la simetría icosaedrales I_h del C₆₀ neutro le da un *orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO)* cinco veces degenerado, similarmente, el *orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO)* está triplemente degenerado, igual para el siguiente nivel, el LUMO+1.

Aunque teóricamente el C₂₀ es el fullereno más pequeño posible [9], su estructura sufre de grandes tensiones internas [10] y la geometría en forma de anillo es más favorable energéticamente [10]. Experimentalmente el C₂₈ es el fullereno más pequeño encontrado. Este fue detectado por primera vez en un espectro de masas obtenido en la evaporación laser de barras de grafito impregnados con compuestos de lantano [11]. El C₂₈ se ha descrito teóricamente [12] como una jaula con simetría T_d (Figura 1). Además del T_d -C₂₈ existe otro isómero posible [13], el D_2 -C₂₈ (Figura 1). Ambos

isómeros no-IPR son estructuras sujetas a grandes tensiones [13]. De acuerdo con estudios teóricos previos [14,15] el isómero más favorecido energéticamente es el T_d - C_{28} en estado quinteto, seguido del D_2 - C_{28} en singulete.

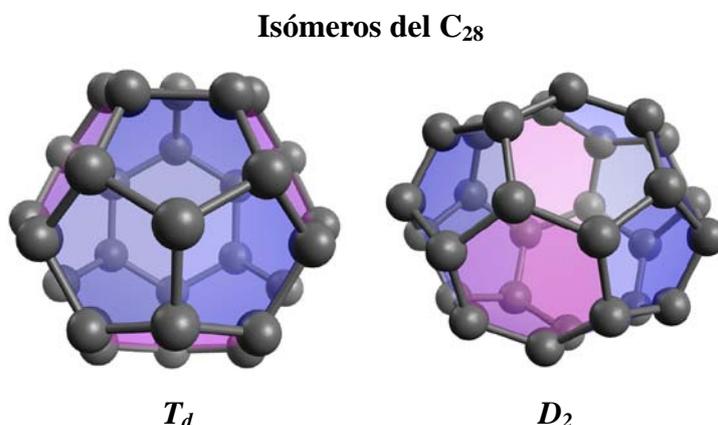


Figura 1: Isómeros del fullereno C_{28} , isómero de simetría T_d a la izquierda e isómero de simetría D_2 a la derecha.

El isómero T_d - C_{28} está formado por cuatro anillos hexagonales en las caras del tetraedro y por cuatro grupos de anillos pentagonales triplemente unidos por un vértice (Figura 1). Estos vértices se denominan vértices 5:5:5. Por otro lado, estudios teóricos [16] y experimentos [11] han encontrado que la estabilidad del fullereno C_{28} es comparable con la de otros fulerenos más grandes, por ejemplo C_{60} y C_{70} . La tendencia a formar fulerenos más grandes surge de la posibilidad de obtener fulerenos con geometrías que obedezcan la IPR [12]. También se ha demostrado que la brecha HOMO-LUMO se incrementa conforme aumenta el número de átomos de carbono en estos compuestos [16]. Lo anterior puede ser usado para determinar el isómero más estable para un número de átomos de carbono dado.

Por otro lado, se ha demostrado que el C_{28} es un fullereno tetravalente [9,17] que puede ser estabilizado por un dopaje endoedral adecuado [18]. De acuerdo con cálculos del *desplazamiento químico independiente del núcleo* (NICS) realizados con el método de *medición independiente del orbital atómico* (GIAO), el C_{28} neutro tiene un carácter no aromático o ligeramente antiaromático en sus anillos [18,19]. Por el contrario, el tetraanión C_{28}^{4-} muestra un incremento en el carácter aromático de sus anillos [18,19], lo cual incrementa la estabilidad de la jaula [18,19]. Además de esto, el tetraanión sigue la regla $2(N+1)^2$ de la aromaticidad esférica, ya que tiene 32 electrones π conjugados. En conjunto, esto ha llevado a tratar al C_{28} como un “super átomo” hueco y

tetravalente, el cual puede ser estabilizado por enlaces químicos, tanto por dentro como por fuera [20].

2.1.2. Fulereo C_{36}

Además del C_{28} , otros fulerenos más pequeños (en comparación al C_{60}) han sido obtenidos experimentalmente [21,22], algunos de los cuales son predichos como estables [12], en particular el C_{36} ha sido ampliamente estudiado en fase gaseosa [17,21–25]. Debido al gran error experimental, los estudios teóricos en base a métodos de amarre fuerte [23] concuerdan con la brecha HOMO-LUMO de 0.8eV medida experimentalmente mediante espectroscopía fotoelectrónica, estos estudios teóricos reportaron una brecha por debajo de los 0.5eV. Por su parte, los fulerenos C_{32} , C_{44} y C_{50} mostraron brechas grandes y alta estabilidad [23].

De los 15 isómeros posibles del C_{36} , los de simetría D_{6h} y D_{2d} (Figura 2) tienen el menor número de anillos pentagonales adyacentes [13]. Estudios realizados con la *teoría de los funcionales de la densidad (DFT)* han demostrado que estas estructuras son quasi-isoenergéticas en sus estados singlete (en los isómeros D_{6h} y D_{2d}), así como en el triplete del D_{6h} . El isómero de menor energía depende de la metodología usada [26–34]. Otros cálculos realizados con el método del *espacio activo completo en un campo autoconsistente (CASSCF)* junto con *teoría de perturbaciones de Møller-Plesset a segundo orden (MP2)* obtienen al isómero D_{6h} en estado singlete como el isómero de menor energía [35]. Además, en este estudio se demostró que el estado de menor energía tiene un importante carácter diradical [35]. Por otro lado, ambos isómeros pueden ser transformados entre sí por medio de una transformación de Stone-Wales [36].

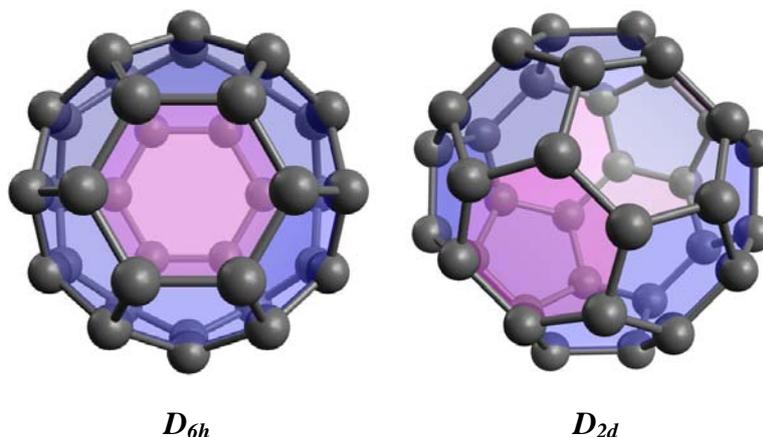
Isómeros del C_{36} 

Figura 2: Isómeros del fullereno C_{36} , isómero de simetría D_{6h} a la izquierda e isómero de simetría D_{2d} a la derecha.

Aparte de haber sido estudiado en fase gaseosa, el C_{36} también se ha obtenido en estado sólido mediante síntesis de arco eléctrico [37]. Mediciones realizadas por *resonancia magnética nuclear* (NMR) arrojaron [37] que las moléculas de C_{36} en este sólido tienen simetría D_{6h} . Así mismo, sus propiedades físicas y químicas son consistentes con la formación de enlaces covalentes entre las moléculas de C_{36} (de forma totalmente opuesta al C_{60} , el cual sólo forma sólidos de van der Waals). Así mismo, se reportó [37] la formación de una molécula parcialmente hidrogenada, el $C_{36}H_6$. Por otro lado, utilizando espectroscopia de tunelamiento de barrido se midió [38] la brecha energética en películas delgadas de C_{36} , obteniendo una brecha de 0.8eV. Estudios DFT han demostrado que esta brecha se obtiene al formar dímeros y trímeros de D_{6h} - C_{36} enlazados covalentemente entre sí [38]. Lo anterior puede explicar la falta de orden de largo alcance encontrado en las películas delgadas [38]. El C_{36} molecular es más reactivo comparado con fullerenos mayores [38]. Otros estudios teóricos proponen la posible formación de diversos dímeros [39] y cristales bidimensionales [40–42].

También se han estudiado las propiedades aromáticas del D_{6h} - C_{36} neutro y cargado con NICS. De acuerdo con estos estudios [19,26,31], el D_{6h} - C_{36} neutro en estado singulete es más aromático que en estado triplete y los anillos hexagonales son más aromáticos que los pentagonales [26]. Otro estudio sobre el carácter aromático del C_{36} y sus iones concluye que la aromaticidad en estos no está relacionada con la regla $2(N+1)^2$ de la aromaticidad esférica [43] la cual predice un aumento en la aromaticidad de ciertas especies según su carga (por ejemplo el C_{28} tetraanión) [19].

2.2. Fullerenos endoedrales

En 1985 (el mismo año del descubrimiento de los fullerenos) el grupo de Kroto reportó [44] la síntesis de átomos de lantano encapsulados en el interior de fullerenos. Esta capacidad de encerrar tanto átomos, moléculas o cúmulos ha despertado el interés en el estudio de estos compuestos, denominados *fullerenos endoedrales* (**EF**), nombrados así por la raíz griega “*endo*” que significa dentro. Para estos compuestos se cuenta con una notación especial que describe tanto al fullereno en cuestión como a la especie endoedral, denotándolos como $X@C_n$, donde X es la especie endoedral, C_n es el fullereno que lo contiene y $@$ denota el carácter endoedral del fullereno; de forma similar, se denominan *fullerenos exoedrales* a aquellos fullerenos funcionalizados con especies en su exterior.

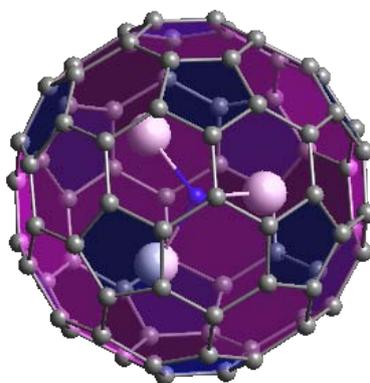


Figura 3: Geometría del nitruro trimetálico endoedral $Sc_3N@C_{80}$.

Principalmente se ha reportado [4] la síntesis de EF con átomos metálicos, a esta variedad de EF con elementos metálicos se les conoce como *metalofullerenos endoedrales* (**EMF**), denotados como $M@C_{2n}$ (donde $2n$ es el número par de átomos de carbono que tiene la jaula); así mismo se han encontrado EMFs que se dividen en diversas familias, las principales de estas son [45]: los carburos ($M_2C_2@C_{2n}$ y $M_3C_2@C_{2n}$), nitruros ($M_3N@C_{2n}$), óxidos ($M_4O_2@C_{2n}$) y sulfuros ($M_2S@C_{2n}$). Estos sistemas también han sido estudiados teóricamente y se ha encontrado que sus propiedades electrónicas se pueden entender en términos de un núcleo que transfiere su carga al fullereno de forma iónica [4], esto produce una jaula cargada negativamente con el núcleo positivo, dando por ejemplo [46,47] los siguientes estados $La^{3+}@C_{82}^{3-}$ y $Y^{3+}@C_{82}^{3-}$.

En general los EMF se caracterizan por tener especies endoedrales de pocos átomos, algunos de estos contenidos dentro de fullerenos no-IPR [45,48,49]. La presencia de dos anillos pentagonales

adyacentes se ha entendido en términos de una estabilización aromática provocada por la transferencia de electrones desde el núcleo, análogo a la estabilización del pentaleno dianión [43]. La fuerte interacción entre el fullereno no-IPR y la especie endoedrales se observa [50] en una mayor densidad electrónica en el enlace C-C compartido por los pentágonos adyacentes (denotados como enlaces 5:5). Como se han encontrado jaulas que violan la IPR[45], las estructuras correspondientes a los fulerenos vacíos antes descartadas ahora deben tomarse en cuenta, tanto en cálculos como a la hora de aplicarles análisis estructurales. Aunado a esto, las moléculas y cúmulos endoedrales que se muestran estables en el fullereno no son necesariamente estables en el exterior [13,51], por lo tanto, las especies endoedrales como sus propiedades deben ser re-estudiadas.

Por otro lado, en los EMF la repulsión electrostática producida entre los cationes de la especie endoedrales se debe compensar de alguna forma, es por esto que en las especies de más átomos se prefiere la formación [4] de nitruros, sulfuros, carburos y óxidos de los metales en cuestión, siendo los nitruros trimetálicos $M_3N@C_{2n}$ los más estudiados [45,48,49]. Estos compuestos endoedrales parece que cumplen las mismas tendencias de otros EMF, obteniendo por ejemplo el siguiente estado $(Sc^{3+})_3N^{3-}@C_{80}^{6-}$ para el $Sc_3N@C_{80}$ (Figura 3). Estas relaciones llevaron a concluir que los fulerenos más estables [48] según el modelo iónico $(M^{3+})_3N^{3-}@C_{2n}^{6-}$ serán aquellos que estén contenidos en una jaula de C_{2n}^{6-} y que tenga una brecha $(LUMO+2) - (LUMO+3)$ por arriba de 1eV. Este mismo mecanismo se puede aplicar para entender los EMF comparándolos con los fulerenos aniónicos correspondientes (vacíos), de igual forma se puede predecir que fulerenos no-IPR se pueden encontrar para una especie dada [52].

Los EF que más se han sintetizado son aquellos que contienen especies endoedrales de átomos lantánidos [45,48,49], esto se debe a que su alta electropositividad es afín con la tendencia electrofílica de los fulerenos, de este modo, se facilita la transferencia de carga entre ambos promoviendo sus interacciones. Sin embargo se han sintetizado y estudiado varios EF con especies endoedrales que no contienen lantánidos, como son [45,48,49]: átomos de los grupos I, II, N [53,54], P [55], gases nobles [56], entre otros [57]. También se han estudiado átomos, moléculas y cúmulos endoedrales no lantánidos de forma teórica [58], algunos de los cuales se predicen como estables. Recientemente se han desarrollado [59,60], y planteado [61,62], nuevos métodos de síntesis que permiten obtener EF con diferentes especies endoedrales no lantánidas [63]. Esto abre un campo de estudio en EF no lantánidos, los cuales presentan estructuras y propiedades diferentes a los EMF lantánidos que han sido los más estudiados. Los estudios en EF no lantánidos han

llegado incluso a producir patentes con posibles aplicaciones como agentes de absorción UV [64] o como materiales de alta densidad de energía [65].

2.3. Fullerenos endoedrales $X@C_{28}$

Aunque la mayoría de los EMF se forman con jaulas de C_{60} o incluso con fullerenos más grandes [49], existen unos cuantos que se forman con una jaula más pequeña que el C_{60} . Los EF más pequeños forman la familia $X@C_{28}$, la cual fue descubierta [17] con la síntesis del $U@C_{28}$ en la evaporación laser de blancos de grafito- UO_2 . A diferencia de los EMF más comunes (los que contienen lantanos), el $U@C_{28}$ encierra un átomo actínido que por sí sólo es inestable.

La síntesis del $U@C_{28}$ demostró la posibilidad de estabilización endoedral [17], produciendo una especie más abundante en la síntesis. Así mismo, existe posibilidad de estabilizarlos exoedralmente o formando heterofulerenos [18]. La estabilización por átomos endoedrales se debe a que cumplen con el principio de los 32 electrones [66,67]. Aquí el problema surge de la necesidad de aparear los cuatro electrones desapareados del C_{28} en quinteto, esto para formar una estructura de capa cerrada similar al tetraanión C_{28}^{4-} singulete. Otros estudios han sugerido que la hidrogenación de los cuatro vértices que son compartidos por anillos pentagonales (vértices 5:5:5) pueden producir una especie más estable [9], el $C_{28}H_4$. Así mismo se han propuesto otros derivados exoedrales [18].

Por otro lado, se ha estudiado la estabilización del C_{28} por medio de otros átomos endoedrales [68]. De acuerdo con un modelo iónico propuesto para este caso, un átomo electropositivo en un estado de oxidación $4+$ puede donar suficiente carga a la jaula para estabilizarla, con esto se forma un compuesto $M^{4+}@C_{28}^{4-}$ [17,68]. Mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se ha demostrado que el U dentro del $U@C_{28}$ formalmente tiene un estado de oxidación $4+$ [17]. Aunque teóricamente se han propuesto numerosos EMF con jaula de C_{28} [66,68], sólo se conocen otros tres EMF (además del $U@C_{28}$) que se puedan considerar estables [17,69]: $M@C_{28}$ ($M = Ti, Zr$ y Hf). Es por esta razón que otros EF de C_{28} necesitan ser estudiados.

2.4. Metalofulerenos endoedrales $M@C_{36}$

Los EF con jaulas de C_{36} se descubrieron con la detección del $La@C_{36}^+$ en la evaporación laser de materiales compuestos de lantano y grafito [50]. Según estos experimentos, el $La@C_{36}^+$ es el EMF más pequeño de la serie de los $La@C_{2n}^+$ [70]. Similarmente, se han encontrado otros EMF con Y,

Sc, Gd y Ce atómico enjaulado dentro de C_{36} [71], en estos experimentos las especies más abundantes fueron $M@C_{44}$ y $M@C_{50}$ [71] donde los más pequeños fueron: $Sc@C_{30}$, $M@C_{36}$ ($M= Y, La, Ce, Gd$) y $Ca@C_{44}$. Estas observaciones están de acuerdo con un modelo propuesto por Guo, et al. [68], en términos de electronegatividades y radio atómico (en estado de oxidación 3+).

Recientemente Dunk, et al.,[51,69] realizaron una extensa búsqueda de EMF con diversos elementos. Ellos reportaron la formación en fase gaseosa de EMF pequeños, medianos y gigantes (respecto del C_{60}). Estos se obtuvieron mediante la evaporación laser de barras de grafito que incorporaban los elementos bajo estudio [51,69], para determinar las abundancias relativas obtenidas en tales síntesis, estos compuestos fueron analizados mediante espectrometría de *resonancia ciclotrónica de iones con transformada de Fourier* (**FT-ICR**). En este trabajo se propone que la formación de los fulerenos grandes se lleva a cabo por un mecanismo “de abajo arriba”. Así, los fulerenos más grandes se forman mediante el crecimiento por inserción de moléculas de C_2 en otros fulerenos más pequeños[51], para esto siguen el siguiente patrón de crecimiento: $M@C_{28} \rightarrow M@C_{36} \rightarrow M@C_{44} \rightarrow M@C_{50} \rightarrow M@C_{60}$, las inserciones son posibles por la alta temperatura a la cual se lleva a cabo la síntesis. Por otro lado, se ha demostrado [69] que el U atómico juega un papel determinante en la formación del $U@C_{28}$, catalizando o nucleando su formación. Similarmente, se infiere que los EMF de $U@C_{2n}$ más grandes son formados en base al $U@C_{28}$, siendo un precursor de estos [69]. Como se puede ver, los EMF más pequeños ($M@C_{28}$ y $M@C_{36}$) juegan un papel importante en la formación de los EMF más grandes.

A pesar de que experimentalmente se ha obtenido una gran variedad de $M@C_{36}$ en fase gaseosa, donde $M = (Th, Sc, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Lu)$ [51], (Y, Ce, Gd) [51,71], La [50,51,71] y U [69]. Sólo unos cuantos de estos se han estudiado teóricamente ($U@C_{36}$ [72] y $Y@C_{36}$ [73]). Aún así, otros EF con jaula de C_{36} sí han sido propuestos y estudiados teóricamente, estos son los $X@C_{36}$, donde $X = He$ [74], (Li, C) [39], ($Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$) [75] y H_2 [76].

La falta de estudios teóricos sobre los EMF obtenidos en síntesis crea una necesidad real de intensificar la investigación en estos compuestos. Estos estudios deben abordar el análisis de sus propiedades, con el fin de poder predecir otros compuestos que puedan ser obtenidos en futuros experimentos. Por esta razón, este trabajo describe por primera vez a los EMF formados por elementos del grupo-3 (Sc, Y and La) como dopante endoedral atómico del C_{36} .

2.5. Fullerenos endoedrales funcionalizados y aplicaciones potenciales

Un tema de estudio actual son los EF funcionalizados, dentro de los cuales se pueden distinguir diversas rutas de estudio dependiendo del tipo de funcionalización. Por ejemplo, se encuentran los fullerenos cebolla [77], estos son formados por fullerenos que alojan a otro de menor tamaño en su interior, por lo que pueden considerarse como compuestos endoedrales.

Otro aspecto de interés para los investigadores es que, si bien existen muchos compuestos endoedrales con gran cantidad de sustituyentes en el interior [78] (principalmente metales de transición y lantánidos) o en compuestos exoedrales [79] con los mismos metales, es muy raro sintetizar compuestos en los que se tengan ambas funcionalidades, tanto endoedral como exoedral.

Finalmente, las posibles aplicaciones de los fullerenos endoedrales cubren una amplia variedad de campos. En ciencias biomédicas se emplean por su capacidad de aislar a los átomos endoedrales del ambiente, así como también por su baja toxicidad, aplicándolos como agentes de contraste en resonancia magnética nuclear, siendo el $Gd@C_{82}$ el más usado [80]. Similarmente, se emplea [81] el $Lu_3N@C_{80}$ como elemento de contraste en rayos X, obteniendo mejores imágenes mediante una menor exposición del paciente. Así mismo, se han aplicado EMF como radiofármacos en el tratamiento del cáncer [4]. En electrónica han originado [82] nuevas celdas fotovoltaicas orgánicas, más eficientes al momento de convertir la luz en electricidad comparando con las celdas convencionales, originando celdas de materiales no tan costosos, flexibles y de mayor durabilidad. También se piensa emplearlos como membranas para el transporte de protones en celdas de combustible [83]. Por último se han propuesto EF funcionalizados (comúnmente con pirrolidina) y enlazados con donadores de carga, lo cual los convertiría en potenciales diadas donador-aceptor de aplicación en la electrónica molecular [84].

3. Planteamiento del problema

Desde el mismo año del descubrimiento de los fulerenos [1] se demostró que estos pueden contener diversas especies en su interior [44], a estos se les denomina fulerenos endoedrales. Los fulerenos endoedrales más sintetizados son aquellos que contienen elementos metálicos, llamados metalofulerenos endoedrales, siendo los lantánidos los más sintetizados [4]. En general, los EF pueden presentar características muy diferentes a las de los fulerenos no endoedrales. Por ejemplo, es posible encontrar fulerenos endoedrales que presentan formas que violan las reglas de estabilidad conocidas en fulerenos vacíos, siendo la violación de la regla del pentágono aislado [4,45,49] la diferencia más notable. Debido a lo anterior se han propuesto nuevos modelos para determinar y explicar su estabilidad [48].

Por otro lado, también se han sintetizado fulerenos endoedrales con especies que no contienen lantánidos, como son: átomos de los grupos I, II, N [53,54], P [55] y en mayor medida gases nobles [56]. Recientemente se han desarrollado [59,60], y planteado [61,62], nuevos métodos de síntesis que permiten obtener EF con diferentes especies endoedrales no lantánidas [63], estas también se han estudiado teóricamente [58]. Lo anterior abre un campo de estudio en fulerenos endoedrales no lantánidos, teniendo estructuras y propiedades diferentes a los metalofulerenos endoedrales sobre los cuales se ha centrado la investigación en las pasadas décadas. Los estudios recientes en fulerenos endoedrales no lantánidos han llegado incluso a producir patentes con posibles aplicaciones como agentes de absorción UV [64], materiales de alta densidad de energía [65] y membranas para el transporte de protones en celdas de combustible [83]. Aunado a esto, se ha encontrado que los fulerenos pueden estabilizar en su interior a especies inestables en cualquier otro medio, siendo el nitrógeno en estado cuarteto [85] contenido dentro del fullereno C_{60} el caso más conocido.

Aunque teóricamente el fullereno C_{20} es el fullereno más pequeño posible [9], su estructura presenta altas tensiones, lo cual dificulta su formación [10]. Experimentalmente [11] el fullereno más pequeño es el C_{28} . Este puede ser estabilizado por medio de un dopaje adecuado [17], como en el caso del $U@C_{28}$. Así mismo, se pueden sintetizar compuestos funcionalizados por fuera del fullereno o sustituyendo átomos, lo cual también puede aumentar su estabilidad. Otros EMF han sido observados recientemente [51,69], de los cuales destacan los que tienen jaulas formadas por C_{28} , C_{36} , C_{44} y C_{50} . En comparación con los EMF de mayor tamaño [45,48,49], estos fulerenos

endoedrales con jaulas más pequeñas que el C_{60} han sido menos estudiados, tanto teórica como experimentalmente.

Todo lo anterior hace de los fulerenos endoedrales de tamaño pequeño un tema de interés, en particular si éstos contienen especies de elementos no lantánidos, que a su vez puedan ser especies inestables en la naturaleza, pero que puedan ser estabilizados por la interacción con el fullereno. La investigación teórica de estos sistemas se hace muy necesaria ya que puede avanzar en su estudio al no haber todavía métodos de síntesis bien establecidos para su obtención y caracterización. Además, sus potenciales aplicaciones y propiedades particulares desde el punto de vista teórico abren un amplio campo de estudio.

4. Objetivos

4.1. Objetivos generales

Estudiar teóricamente a los fulerenos endoedrales de C_{28} y C_{36} en sus isómeros más estables, enfocándose en los de reciente síntesis. Se busca analizar sus propiedades electrónicas, energéticas, de estabilidad, multiplicidades, distribuciones de carga y propiedades de enlace por medio de la teoría de los funcionales de la densidad, comparando sus propiedades en la forma endoedrales respecto de los fulerenos vacíos, tanto neutros como iónicos y los átomos aislados.

Basados en la literatura, proponer otros elementos no estudiados hasta el momento como átomos endoedrales del C_{28} . Mediante el estudio teórico, determinar si estos forman compuestos estables.

Determinar si los compuestos endoedrales de C_{36} se comportan de la misma manera que los compuestos de C_{28} , siendo estos últimos los más estudiados teórica y experimentalmente. De no ser así, se proponer otros modelos que sirvan para entender las propiedades de estos compuestos.

4.2. Objetivos específicos

Determinar un método DFT para describir a los fulerenos endoedrales, que sea comparable con los resultados experimentales y con una relación costo-beneficio adecuada.

Calcular y estudiar las propiedades de los fulerenos endoedrales $X@C_{28}$, donde X son átomos de los grupos 4, 10, 14 o Sc. Así como los $M@C_{36}$, donde M son átomos de Ti, Zr o Hf.

Estudiar el mecanismo que lleva a los fulerenos endoedrales a ser estabilizados por la interacción entre la especie endoedrales y la jaula.

5. Metodología

5.1. Mínimos de la superficie de energía potencial

Es imposible hallar la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para sistemas de muchas partículas, sin embargo se han desarrollado diversos métodos para resolver este problema, tomando en cuenta aproximaciones en el hamiltoniano para que ésta adquiriera una forma más simple. El método desarrollado por Hartree y Fock, así como la teoría de los funcionales de la densidad se han usado ampliamente para estudiar las propiedades de átomos, moléculas y sólidos. Los métodos antes mencionados se utilizan especialmente para estudiar la estructura electrónica, sin embargo cuando el número de átomos (y electrones) en el sistema es muy grande ($N > 1000$ átomos) las ecuaciones que hay que resolver se vuelven muy costosas, computacionalmente hablando. En estos casos los métodos clásicos (como mecánica molecular) pueden brindar información sobre las geometrías de equilibrio en moléculas y cúmulos con gran número de átomos, al modelar clásicamente las interacciones electrónicas.

Después de modelar el sistema bajo estudio, el siguiente paso es encontrar una optimización de la geometría, esto es encontrar los puntos estacionarios de la *superficie de energía potencial (PES)* de dicho sistema [86]. Este proceso parte de calcular la energía del sistema en función de las coordenadas nucleares $E(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$. En términos generales, la optimización de una función de muchas variables se puede comenzar [86] con mover las variables en la dirección del mínimo crecimiento (el negativo de su gradiente) $-\nabla E(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = -\nabla E(\mathbf{X}) = -\mathbf{g}$ [86], el cálculo subsecuente del cambio de estas variables respecto de los gradientes en cada punto puede llevar a la optimización de la función.

Algunos métodos mejoran la convergencia hacia los óptimos, siendo el método de *gradiente conjugado* uno muy usado [86], en este se toman los pasos anteriores de la optimización y se combina el gradiente negativo con algunos parámetros que dependen del gradiente \mathbf{g} y de su

vector conjugado \mathbf{g}^\dagger [86]. Las iteraciones continúan hasta que las variaciones alrededor de un punto \mathbf{X}_{\min} son pequeñas bajo alguna tolerancia dada, asegurando la convergencia en algún punto estacionario. Para asegurar que el punto que se encontró es un mínimo se procede a calcular los eigenvalores λ_i de la matriz hessiana $H_{ij}(\mathbf{X}_{\min}) = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{\mathbf{X}_{\min}}$ de la función en el punto dado [86], si todos sus eigenvalores son positivos entonces el punto es un mínimo de la función.

5.2. Hartree-Fock

En física y química teóricas el problema de muchos cuerpos en sistemas microscópicos requiere del uso de la mecánica cuántica, cuyo principal objeto de estudio son las funciones de estado (onda) del sistema; sin embargo, la teoría conduce a ecuaciones demasiado complejas y que sólo pueden ser resueltas numéricamente con un costo computacional muy alto. El método propuesto por D.R. Hartree y V. Fock en términos de la función de onda [87] permitió calcular las propiedades de sistemas multi electrónicos, siendo parte fundamental para el desarrollo de teorías subsecuentes, como por ejemplo la DFT. La precisión de este método, su claridad teórica y “reducido” tiempo computacional ($\sim N_{\text{funciones base}}^3$) lo hacen un buen candidato para las primeras aproximaciones de cualquier estudio de estructura electrónica.

El problema en HF es el comportamiento de un conjunto de N electrones no relativistas y M núcleos con interacciones de Coulomb[86]. El Hamiltoniano independiente del tiempo tiene los siguientes términos:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (5.1)$$

Utilizando los operadores en unidades atómicas se obtiene:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (5.2)$$

Simplificando la notación:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (5.3)$$

Donde M_A es la razón entre la masa del A-ésimo núcleo y la masa del electrón, \mathbf{R}_A su posición y Z_A su número atómico. Por otro lado, \mathbf{r}_i es la posición del i -ésimo electrón.

El hamiltoniano anterior conduciría a una ecuación diferencial parcial en $3(M+N)$ variables, acopladas y no solubles analíticamente. Por lo anterior se deben aplicar aproximaciones y simplificaciones. La primera de estas es la aproximación de Born-Oppenheimer.

5.2.1. Aproximación Born-Oppenheimer:

Como las masas nucleares son mucho mayores a las masas de los electrones, entonces sus velocidades y energías cinéticas son pequeñas en comparación a las nucleares, desacoplando las energías nucleares y electrónicas.

El desarrollo riguroso de la aproximación de Born-Oppenheimer conduce al Hamiltoniano electrónico mostrado más abajo (ecuación (5.4)), con $3N$ variables, donde las posiciones \mathbf{R}_A de los átomos están dadas como parámetros, es decir no son variables dinámicas del sistema. De lo anterior, los términos de la energía cinética y potencial de los núcleos en las posiciones \mathbf{R}_A se pueden considerar como constantes en la ecuación (5.3).

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.4)$$

Al asumir la aproximación de Born-Oppenheimer y al omitir la coordenada del espín, el operador hamiltoniano electrónico debe contener los siguientes términos: La energía cinética total del sistema \hat{T}_e , la interacción electrón-electrón \hat{V}_{ee} y la interacción debida a potenciales externos V_{ext} , es decir el potencial debido a los núcleos

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} \quad (5.5)$$

Como el valor medio de la energía total del sistema electrónico para un estado particular Ψ no es necesariamente una eigenfunción, esta se debe calcular como:

$$\langle \Psi | \hat{H}_{elec} | \Psi \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H}_{elec} \Psi d\mathbf{r}}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E[\Psi] \quad (5.6)$$

De aquí se nota que la energía es un funcional de la función de onda. Por otro lado, la función del estado base y su energía pueden ser encontradas al buscar todas las posibles funciones de onda que minimizan la energía total.

$$E_0 = \min_{\Psi} E[\Psi] \quad (5.7)$$

5.2.2. Soluciones aproximadas en HF

D.R. Hartree y V. Fock desarrollaron [87] una teoría que se aplica a sistemas moleculares. En este se supone a la función de onda como un producto antisimetrizado de N espín-orbitales $\psi_i(\mathbf{x}_i)$ ortonormales, esto para cumplir el principio de exclusión de Pauli. Cada espín-orbital es producto de un orbital espacial $\phi_k(\mathbf{r}_k)$ y una función del espín $\sigma(s) = \alpha(s)$ ó $\beta(s)$. La solución estimada Ψ_{HF} estará dado como:

$$\Psi_{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (5.8)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \dots \psi_N]$$

La función de onda puede ser variada hasta obtener la función Ψ_0^{HF} que minimiza la energía

$$E_0 = \langle \Psi_0^{\text{HF}} | \hat{H}_{elec} | \Psi_0^{\text{HF}} \rangle \quad (5.9)$$

Al minimizar la energía respecto de los espín-orbitales se pueden obtener las *ecuaciones Hartree-Fock* que determinan los espín-orbitales óptimos. Estas son ecuaciones de eigenvalores de la forma:

$$\hat{f}(1)\psi_a(1) = \varepsilon_a \psi_a(1) \quad (5.10)$$

Donde el operador $\hat{f}(1)$ es un operador monoeléctrico, llamado *operador de Fock*, dado como:

$$\hat{f}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} + \hat{v}^{\text{HF}}(1) \quad (5.11)$$

Donde $v^{\text{HF}}(1)$ es el potencial promedio que experimenta un electrón debido a la presencia de los otros electrones del sistema. Por otro lado, los dos primeros términos de la ecuación (5.11) son: la energía cinética de un electrón y la atracción de los núcleos, respectivamente.

El potencial promedio se construye mediante el *operador de Coulomb* $\hat{J}_b(1)$ y el *operador de intercambio* $\hat{K}_b(1)$, estos se definen al actuar sobre el orbital $\psi_a(1)$ de la siguiente forma:

$$\hat{J}_b(1)\psi_a(1) = \left(\int \psi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_b(2) d\mathbf{x}_2 \right) \psi_a(1) \quad (5.12)$$

$$\hat{K}_b(1)\psi_a(1) = \left(\int \psi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_a(2) d\mathbf{x}_2 \right) \psi_b(1) \quad (5.13)$$

Definiendo el *potencial de Hartree-Fock* como:

$$\hat{v}^{\text{HF}}(1) = \sum_b^N \hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \quad (5.14)$$

En HF el sistema de ecuaciones está acoplado, es decir, el operador de Fock de cada ecuación depende de todos los orbitales solución. Estos orbitales son llamados *autoconsistentes* con el potencial que generan, formando el *campo autoconsistente de Hartree-Fock*. Una vez obtenida la energía del sistema, se hace uso del principio variacional para hallar al conjunto de orbitales moleculares que mejor represente al sistema.

A todo el procedimiento de hallar el mejor conjunto de orbitales ocupados se le denomina método de *campo autoconsistente (SCF)* y se basa en considerar un conjunto de orbitales sobre el cual se calcula una primera aproximación al operador hamiltoniano de Fock. Las funciones propias que genera dicho operador constituyen un segundo conjunto de funciones de "prueba". El procedimiento concluye cuando los orbitales generados no tengan cambios bajo cierta tolerancia.

5.3. Teoría de los funcionales de la densidad

La *teoría de los funcionales de la densidad (DFT)* fue propuesta para tratar con el problema de muchos cuerpos al crear una formulación alternativa de la mecánica cuántica, donde el objeto de estudio principal es la densidad electrónica y no las funciones de onda.

DFT es usada principalmente para el cálculo de la estructura electrónica en el estado base en

átomos, la materia condensada, y moléculas. Una de las ventajas que presenta este método es que el tiempo computacional (N_{DFT}^3) es menor comparado con otras teorías en términos de funciones de onda (N_{MP2}^5 , $N_{\text{Coupled Cluster}}^7$), pero con resultados de una calidad comparable.

5.3.1. Problema de los N cuerpos

En mecánica cuántica toda la información que se puede obtener de un sistema está contenida en la función de onda (estado) del sistema $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, esta función de onda se puede conocer por medio de la ecuación de Schrödinger, si las interacciones \hat{V} del sistema están dadas.

$$\hat{V}(\mathbf{r}) \xrightarrow[\text{Ec. de Schrödinger}]{\text{Solucionando}} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle} \text{Observables} \quad (5.15)$$

En DFT se propone lo siguiente: conocer las interacciones por medio de la función de onda del sistema, esto es posible gracias a los teoremas de Hohenberg-Kohn [88] (**HK**), estos aseguran que el estado base electrónico Ψ_0 está completamente determinado por la densidad electrónica $\rho_0(\mathbf{r})$ [86], esto también asegura que todos los observables serán funcionales de la densidad. Aquí se encuentra la principal ventaja de DFT, ya que demuestra que una forma alternativa a trabajar con la función de onda $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ es utilizando la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ de 3 variables espaciales, independiente del número de partículas del sistema.

$$\rho(\mathbf{r}) \xrightarrow{?} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \longrightarrow \hat{V} \quad (5.16)$$

Los siguientes teoremas fueron demostrados en 1964 por P. Hohenberg y W. Kohn [88].

Para todo sistema de partículas que interactúan en un potencial externo se cumplen:

1) El potencial externo V_{ext} está determinado únicamente por la densidad de partículas en el estado base $\rho(\mathbf{r})$ salvo por una constante. Como la densidad determina el número de electrones, esta también determina la función de onda en el estado base Ψ_0 y por lo tanto todas las otras propiedades electrónicas del sistema.

2) Para una densidad de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$

$$E_0 \leq E_{V_{ext}}[\tilde{\rho}] \quad (5.17)$$

El segundo teorema provee un equivalente del principio variacional para la función de onda pero ahora para la densidad electrónica. Donde el funcional de la energía está dado por [87]:

$$\begin{aligned} E_{V_{ext}}[\rho] &= V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (5.18)$$

Este último término $F_{HK}[\rho]$ es independiente del potencial externo, esto quiere decir que es un funcional universal de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ independiente del sistema en estudio.

5.3.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Como el teorema HK no muestra la forma de resolver este problema, Kohn y Sham [89] publicaron en 1965 un conjunto de ecuaciones parecidas a las HF que pueden dar la solución, las ecuaciones de Kohn-Sham (**KS**). Su teoría surge a partir de los estudios de Hartree y Fock del hamiltoniano del sistema de muchas partículas. El funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ se obtiene a partir del funcional de la energía total del sistema. Como $F_{HK}[\rho]$ es una funcional universal, el problema se lleva a conocerlo explícitamente, el siguiente paso será obtener una aproximación de este funcional y de la densidad $\rho(\mathbf{r})$. Kohn y Sham dividieron el funcional universal de la siguiente manera [87]:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{HK}}[\rho] &= \langle \Psi_0[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0[\rho] \rangle \\
 &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]
 \end{aligned}
 \tag{5.19}$$

Donde $T_s[\rho]$ es la *energía cinética de un sistema sin interacciones* pero con la misma densidad electrónica del sistema con interacciones. $J[\rho]$ es la *energía de repulsión coulombiana clásica* y todas las contribuciones no-clásicas del sistema con *interacciones de intercambio-correlación* se encuentran en $E_{xc}[\rho]$. Para calcular la energía cinética del sistema sin interacciones KS introducen un conjunto de orbitales de un electrón $\{\varphi_i\}$, que son eigenfunciones de un hamiltoniano efectivo de un electrón (similar al de HF).

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})
 \tag{5.20}$$

El potencial efectivo se puede obtener al variar la energía $E_{V_{\text{ext}}}[\rho]$ obteniendo:

$$v_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r})
 \tag{5.21}$$

Este potencial debe minimizar la energía [87]:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho]
 \tag{5.22}$$

De donde se obtiene la siguiente relación que debe cumplir el potencial de intercambio-correlación:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (5.23)$$

Finalmente la densidad electrónica se puede obtener desde estos orbitales monoeléctricos por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma=\alpha,\beta} |\varphi_i(\mathbf{r}, \sigma)|^2 \quad (5.24)$$

Las ecuaciones (5.20), (5.21) y (5.24) son las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham, estas forman un sistema autoconsistente que puede ser resuelto de forma similar a las ecuaciones HF, e incluso pueden escribirse en parte de forma similar, con los operadores adecuados.

$$f^{\text{KS}} \varphi_i^{\text{KS}} = \varepsilon_i^{\text{KS}} \varphi_i^{\text{KS}} \quad (5.25)$$

Ahora la densidad en el estado base del sistema original con interacciones puede ser calculado por las ecuaciones de Kohn-Sham por iteraciones del sistema auto-consistente (Figura 4):

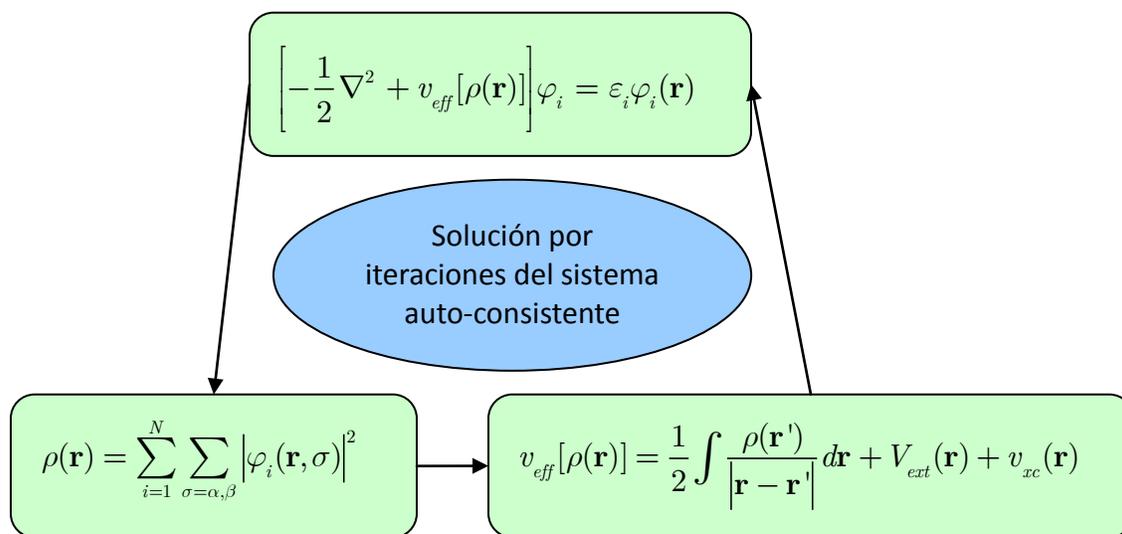


Figura 4: Diagrama de un sistema auto-consistente para la densidad electrónica

5.3.3. Funcionales

En principio las ecuaciones KS obtienen el estado base exacto, sin embargo se hacen aproximaciones al funcional de intercambio correlación $E_{xc}[\rho]$ y al término v_{xc} , puesto que son desconocidas sus formas explícitas. Estos pueden tener diferentes expresiones según el sistema de estudio, dando paso a gran número de funcionales.

A partir del desarrollo DFT se formularon métodos para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Estos métodos proponen la generación de una función de estado particular a partir de ciertos orbitales conocidos. Esto para encontrar una aproximación de $E_{xc}[\rho]$ y después calcular la energía del estado base. La forma de encontrar la solución se presenta en el siguiente diagrama (Figura 5):

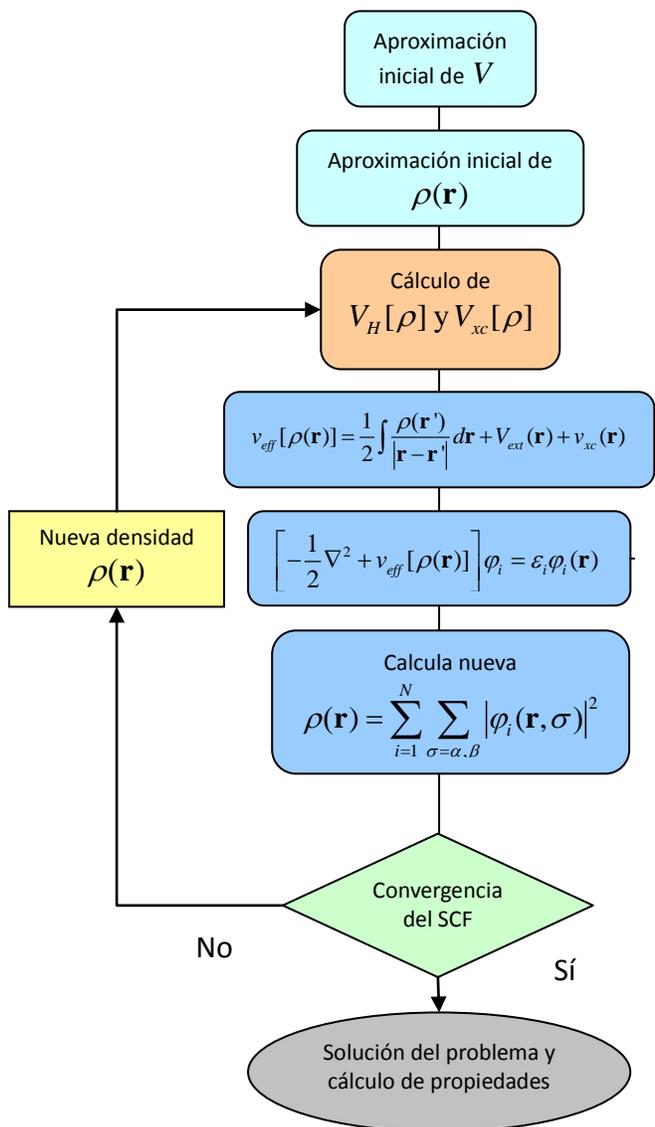


Figura 5: Diagrama de flujo del cálculo completo de la densidad electrónica por DFT.

Comúnmente la energía de intercambio correlación se ve como la suma de la *energía de intercambio* más la *energía de correlación*:

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (5.26)$$

A continuación se a revisan algunos funcionales importantes para conocer la formación de los funcionales usados en el presente trabajo.

Hohenberg y Kohn mostraron que si $\rho(\mathbf{r})$ varía de forma extremadamente lenta con la posición entonces la energía de intercambio-correlación está dada por [87]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho)d\mathbf{r} \quad (5.27)$$

Donde $\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$ es la densidad de energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas homogéneo de electrones, a ésta la llamamos *aproximación de la densidad local (LDA)*.

$$E_X^{LDA} = \int -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} = \int \varepsilon_X^{LDA}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (5.28)$$

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación se tiene la siguiente aproximación del intercambio, la llamada *aproximación de la densidad de spin local (LSDA)*.

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \int [(\rho_\alpha(\mathbf{r}))^{4/3} + (\rho_\beta(\mathbf{r}))^{4/3}] d\mathbf{r} = \sum_\sigma \int \varepsilon_{x\sigma}^{LSDA} d\mathbf{r} \quad (5.29)$$

Donde se tienen de forma separada las densidades electrónicas $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ y $\rho_\beta(\mathbf{r})$ de los electrones con spines $\alpha = (\uparrow)$ y $\beta = (\downarrow)$ respectivamente. Con especies que tengan todos los electrones apareados y con geometrías moleculares cerca de la geometría de equilibrio podríamos esperar que $\rho_\alpha = \rho_\beta$, regresando a la aproximación anterior.

La energía de correlación LSDA tiene la siguiente forma funcional, pero no se conoce su forma explícita:

$$E_c^{LSDA} = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_c(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (5.30)$$

Una aproximación es la dada en base al *gas de electrones uniforme (UEG)* o *jellium*, postulada por H. Stoll[90]. En este se suponen los electrones uniformemente distribuidos en el espacio y con cargas positivas tales que el sistema es neutro, según Stoll la correlación se puede dar como:

$$E_C^{UEG} = \int \rho_\alpha \{ \varepsilon_c(\rho_\alpha, \rho_\beta) - \varepsilon_c(\rho_\alpha, 0) \} d\mathbf{r} + \int \rho_\beta \{ \varepsilon_c(\rho_\alpha, \rho_\beta) - \varepsilon_c(0, \rho_\beta) \} d\mathbf{r} \quad (5.31)$$

Lo anterior en términos de las densidades de espín y las funciones analíticas de correlación dadas por el ajuste de Gunnarsson y Lundqvist [91] para el líquido de electrones con espines polarizados.

La siguiente forma de tratar el sistema es suponer variaciones en la densidad, a esta se le llama *aproximación del gradiente generalizado (GGA)*. Los funcionales GGA tienen la siguiente forma funcional:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.32)$$

En sistemas que toman en cuenta el espín es conveniente utilizar el *gradiente reducido de la densidad de espín* x_σ definido por:

$$x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad \sigma = \alpha, \beta \quad (5.33)$$

Un ejemplo de funcional GGA de intercambio es el propuesto en 1996 por Perdew Burke y Ernzerhof (**PBE**), dado por [92]:

$$\varepsilon_X^{PBE}(\rho, x_\sigma) = \varepsilon_X^{LDA}(\rho) F_X^{PBE}(x_\sigma) \quad \tilde{x}_\sigma = \frac{x_\sigma}{2(3\pi^2)^{1/3}}$$

$$F_X^{PBE}(x_\sigma) = 1 + \kappa \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{\mu \tilde{x}_\sigma^2}{\kappa}} \right) \quad (5.34)$$

Con los siguientes parámetros para recobrar el modelo LSDA:

$$\mu = 0.21951 \quad \kappa = 0.804 \quad (5.35)$$

Una aproximación subsecuente es la llamada *meta-GGA*, que añade explícitamente la dependencia en la *densidad de espín de la energía cinética*:

$$\tau_\sigma = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} |\nabla \varphi_{i\sigma}|^2 \quad (5.36)$$

Los funcionales meta-GGA tienen la siguiente forma general:

$$E_{xc}^{meta-GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}), \nabla^2 \rho(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.37)$$

A modo de comparación se empleó un *funcional híbrido meta-GGA* llamado M06-2X [93], este fue desarrollado por Truhlar y Zhao en 2006. Un funcional híbrido es aquel que incorpora una porción del intercambio exacto obtenido de la teoría HF. En el caso del funcional M06-2X, la contribución de HF es de un 54%, siendo el 46% restante obtenido mediante una expresión altamente parametrizada, basada en la energía de intercambio PBE. Este funcional está altamente parametrizado para trabajar en cinética e interacciones no covalentes de átomos del grupo principal.

5.3.4. Corrección de dispersión

El análisis de sistemas débilmente enlazados ha llevado a desarrollar métodos teóricos que describan las llamadas *interacciones de dispersión de London*. Grimme, et al. [94], han propuesto un método empírico y general para calcular la contribución a la energía debida a las interacciones de dispersión. Esta es una corrección a la energía obtenida en DFT mediante las ecuaciones KS, independientemente del funcional usado. Este método corregido lo denotaremos como DFT-D3 [94], siendo la tercera versión de la parametrización de dicho método (**D3**). En este método se separan las contribuciones a la energía de la siguiente manera:

$$E_{DFT-D3} = E_{DFT} - E_{disp} \quad (5.38)$$

Siendo E_{DFT} la energía total obtenida por cualquier método en DFT y E_{disp} el término de corrección empírico, este término se puede separar en interacciones de dos $E^{(2)}$ y tres cuerpos $E^{(3)}$.

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (5.39)$$

El término de dos cuerpos en un sistema de N átomos dependerá enteramente de las distancias interatómicas R_{ij} y de coeficientes ajustados C_n^{ij} , así como de los parámetro de escala global s_n .

$$E^{(2)} = \sum_{ij} \sum_{n=6,8,10,\dots} s_n \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (5.40)$$

La función de amortiguamiento original f_{dmp} [94] se corrigió a posteriori [95] para describir mejor las interacciones a corta distancia, a esta función se le conoce como amortiguamiento de Becke y Johnson (**BJ**). El término de tres cuerpos $E^{(3)}$ se da en términos de la dispersión debida a dipolos triples [94] y va típicamente 10% a 20% de la energía de dispersión total [94]. Los parámetros empíricos se ajustaron a bases de datos de energías medidas y dependen del funcional utilizado. Siendo así, el funcional PBE corregido por la dispersión se denotará como PBE-D3 y

como PBE-D3(BJ) si se empleó la función de amortiguamiento BJ. En el caso del funcional M06-2X su naturaleza altamente parametrizada incluye implícitamente una corrección a la dispersión, por lo cual no se empleó con este funcional.

5.3.5. Bases atómicas

La *base* es un conjunto de funciones atómicas centradas en los núcleos, mediante su superposición describen a los orbitales moleculares. Es posible combinar cualquier funcional de intercambio-correlación con un conjunto base cualquiera. La notación será la siguiente: PBE/6-31G, esto denota un cálculo en términos del funcional PBE y con los orbitales en la base 6-31G.

La mayor parte de nuestros cálculos comenzarán eligiendo un conjunto de funciones base que se usan para expresar a los orbitales moleculares. En general [96] cualquier orbital molecular se puede representar como la combinación lineal de *orbitales de tipo Slater (STO)*, donde estos se dan en términos de funciones de la forma siguiente:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (5.41)$$

Donde N es una constante de normalización, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ funciones armónicas esféricas y depende de los números cuánticos ζ , n , l y m . Sin embargo, en la práctica es común aproximarlos por *orbitales de tipo gaussiano (GTO)* para agilizar los cálculos. En términos de las bases gaussianas GTO lo más común es usar una función base en términos de la combinación de varias funciones gaussianas normalizadas. Los llamados *orbitales contraídos tipo gaussiano (CGTO)*, dados como:

$$\varphi_r = \sum_i C_{ir} g_i \quad (5.42)$$

Donde los *coeficientes de contracción* C_{ir} son constantes en todo el cálculo y las funciones g_i se llaman *gaussianas primitivas*, de tipo:

$$g_i = N_{nl} x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r_i^2} \quad (5.43)$$

Donde ζ es el *exponente orbital*, N_{nl} constantes de normalización y (x, y, z) son las coordenadas cartesianas con origen en el núcleo respectivo. La terminología siguiente usada para las STO se puede aplicar igualmente para las GTO.

Se denomina *base mínima* a la que consta de un STO en cada orbital atómico de capa interna y de capa de valencia de cada átomo. Por ejemplo el compuesto C_2H_2 consta de 12 funciones base, correspondientes a los orbitales $H \Rightarrow 1s, C \Rightarrow 1s2s2p_x 2p_y 2p_z$.

Una *base doble zeta* es aquella que se obtiene reemplazando cada STO de una base mínima por dos STO con diferentes exponentes orbitales ζ "zeta". Una *base de valencia desdoblada* es aquella que sólo tiene una función en la capa interna, y dos (o más) para cada orbital atómico de valencia.

Finalmente, se deben considerar los efectos de la *polarización*. Para añadir estos efectos se consideran funciones de número orbital l más alto, añadiendo (por ejemplo) un conjunto de funciones $3d$ para átomos de las primeras dos filas, y un conjunto de tres funciones $2p$ para el hidrógeno. En casos donde los electrones pueden encontrarse lejos de los núcleos se añade *difusión* mediante conjuntos extra de funciones con exponentes orbitales ζ pequeños.

En las CGTO se usa la definición (5.43), donde diremos que si $l_x + l_y + l_z = 0$ la gaussiana es de *tipo s*, si $l_x + l_y + l_z = 1$ de *tipo p*, si $l_x + l_y + l_z = 2$ de *tipo d*, etc.

Se ha encontrado que aumentando el tamaño de la base los errores en las geometrías obtenidas con DFT decrecen [96], por esto es aconsejable utilizar bases con un buen número de funciones, ya que esto ayuda a describir mejor a los átomos estudiados.

Un grupo de bases muy utilizado son las llamadas bases de Pople [96]. Estas son bases de valencia desdoblada, denotadas de la siguiente forma: k-nlmG, donde la G denota el uso de GTO para describir los orbitales, la k es el número de primitivas utilizadas en cada CGTO que describen los orbitales internos, después del guión se señala el desdoblamiento de los electrones de valencia (nl doble, nlm triple, etc.) y cada número denota el número de primitivas en cada CGTO de valencia.

Bajo la notación anterior la base 6-31G tiene 6 primitivas contraídas en cada orbital interno, dos CGTO en cada orbital de valencia, el primero con 3 primitivas y el segundo con sólo una. La base 6-311G [97] es una CGTO con seis GTO por cada orbital de core y para los orbitales de valencia utiliza tres diferentes funciones, una CGTO de 3 primitivas y dos gaussianas simples.

La notación también considera las funciones difusas y de polarización. Un signo + denota un conjunto de funciones *sp* de difusión en átomos pesados, y otro signo + una función *s* difusa sobre el hidrógeno. La polarización se anota entre paréntesis con la forma: (n F_1 F $_2$,m F_3 F $_4$), donde n es el número de funciones de tipo F_1 que afectan a los átomos pesados, seguido de otro conjunto de polarización F_2 ; de manera análoga a la difusión, los siguientes conjuntos se refieren a las funciones de polarización en los átomos de hidrógeno.

De lo anterior, una base 6-311++G(3df,3pd) añade funciones difusas *sp* sobre átomos pesados, así como polarización con 3 conjuntos de funciones *d* y uno *f*. A los hidrógenos se les añade una función *s* difusa, y para polarización 3 conjuntos *p* y uno *d*.

5.3.6. Pseudopotenciales

En los átomos pesados el número de electrones de capa interna es muy grande, pero tienen poca importancia en los enlaces químicos, además el número de funciones necesarias para describirlos es muy elevado. Es por esto que se aproximan los electrones internos por funciones gaussianas, de manera que el complicado comportamiento de los electrones internos se modela con un

potencial de core efectivo (ECP).

Para diseñar el ECP se parte de una solución numérica de la función de onda de muchos electrones (de las ecuaciones HF o las relativistas Dirac-HF). Mientras que los electrones de valencia se tratan explícitamente, los electrones internos se reemplazan por un potencial efectivo, tal que al solucionar las ecuaciones dinámicas estas se ajustan a los electrones de valencia y a la parte de los electrones internos originales.

El ECP total se verá (Figura 6) como una expansión en funciones ajustadas que reproducen los efectos de la coraza atómica:

$$U_{ECP}(\mathbf{r}) = \sum_i a_i r^{n_i} e^{-\alpha_i r^2} \quad (5.44)$$

Los electrones de valencia se verán explícitamente y estarán ajustados al ECP.

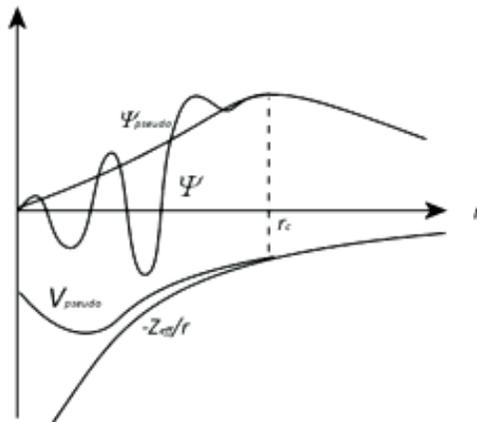


Figura 6: Esquema del ajuste de un pseudo potencial V_{pseudo} y una pseudo función de onda ψ_{pseudo} .

Las pseudofunciones de onda obtenidas no tienen el gran número de oscilaciones de la función de onda original (debidos a la energía en cada orbital). Las funciones y los potenciales son continuos y con expresiones analíticas que facilitan los cálculos. La ventaja de los pseudopotenciales reside en que se requiere menor poder de cómputo al simular con pocas

funciones a los electrones del core del átomo y al considerar un número variable de electrones valencia (según el pseudopotencial elegido).

La base empleada en la mayor parte de los estudios de este trabajo es el conjunto base def2-TZVP propuesto por Ahlrichs y colaboradores [98], esta es una base triple ζ polarizada que está definida para la mayor parte de la tabla periódica. Se ha reportado que esta base obtiene resultados comparables e incluso superiores a la base triple ζ polarizada de Pople 6-31G(d,p). Adicionalmente, la base def2-TZVP emplea ECP de 28 y 60 electrones para los elementos de los bloques 5p y 6p. Así como para los 4d y 5d.

5.4. Códigos computacionales

5.4.1. Gaussian 09 y Gaussview 5

La química computacional y la química cuántica son ramas que necesitan de software especializado para obtener resultados, es por esto que en este trabajo fue necesario utilizar programas de química computacional. El primero fue *Gaussian 09* [99]. Un software comercial desarrollado inicialmente por el grupo de investigación de John Pople en la universidad Carnegie-Mellon, en su primera versión Gaussian 70.

Gaussian 09 es capaz de abordar varios métodos computacionales. Algunos son: Mecánica molecular, cálculos semi-empíricos, métodos SCF, Möller-Plesset, Hartree-Fock, DFT y Coupled Cluster. Además, puede usar diversas funciones base como: 6-31G, 6-31G(d,p), etc. o pseudopotenciales como def2-TZVP, o incluso pseudopotenciales definidos por el usuario.

Bajo estos métodos puede predecir muchas propiedades para moléculas y reacciones, como son las siguientes:

- Energías moleculares y estructuras.
- Energías y estructuras en estados de transición.
- Energías de enlace y de reacciones.
- Análisis vibracionales, orbitales moleculares
- Momentos multipolares.
- Cargas atómicas y potenciales electrostáticos.
- Espectros IR y Raman.
- Propiedades NMR y polarizabilidad.

El paquete Gaussian en su versión 09 se usó en sus versiones Windows y Linux/UNIX en 32 y 64-bit. Esta característica multiplataforma permitió realizar los cálculos en un conjunto de computadoras con prestaciones variadas. Otro aspecto notable es la cantidad de resultados reportados que utilizan este paquete. Por esta razón existen varios recursos de ayuda si se presentan problemas durante su uso. Computacionalmente puede trabajar en paralelo y con memoria compartida en sistemas multiprocesador.

Gaussian es un programa en línea de comandos que funciona a base de archivos de entrada, en formato de texto plano. Por otro lado, *Gaussview 5* [100] provee una interfaz gráfica para Gaussian, sin embargo no es la única posibilidad para manipular Gaussian en forma gráfica. Gaussview tiene las siguientes capacidades:

- Diseño de moléculas.
- Crear archivos de entrada para Gaussian 09.
- Importación de formatos estándar.
- Análisis gráfico de resultados de Gaussian 09.

Su principal ventaja frente a la línea de comandos de Gaussian es, de poder manipular y visualizar los resultados de los cálculos de una manera rápida. Los resultados más importantes que es capaz de visualizar son:

- Optimizaciones de la geometría de estructuras moleculares.
- Orbitales moleculares.
- Superficies de densidad electrónica.
- Superficies de potencial electrostático.
- Cargas atómicas y momentos bipolares.
- Espectros IR, Raman y NMR.
- Resumen de las propiedades calculadas.

Tanto Gaussview como Gaussian constituyen los paquetes de cálculo fundamentales para los desarrollos posteriores en este trabajo en el estudio de las estructuras electrónicas. Ambos fueron empleados en este trabajo para obtener los orbitales, distribuciones de carga y mapas ESP. Siendo una excepción importante el cálculo de NICS, para el cual se empleó Gaussian 09.

5.4.2. Turbomole v6.5 y TmoleX 4.1

Si bien Gaussian 09 fue ampliamente usado en este trabajo, el paquete de química computacional Turbomole v6.5 [101] fue el usado para obtener las propiedades principales de cada sistema bajo estudio. Este fue inicialmente desarrollado por el grupo del profesor Dr. Reinhart Ahlrichs en la universidad de Karlsruhe en Alemania. De forma similar a Gaussian 09, ofrece todos los métodos estándar en la química computacional, como son: HF, DFT, MP2 o CCSD(T).

En cuanto a DFT, Turbomole v6.5 ofrece la mayoría de los funcionales de intercambio-correlación que se usan actualmente, como pueden ser PBE o M06-2X. Así mismo, se tienen diversas bases que pueden ser empleadas, siendo de nuestro interés particular los conjuntos base 6-31G(d), 6-311G(d) y def2-TZVP. Aunado a esto, Turbomole v6.5 usa el método de *resolución de la identidad* RI-DFT que reduce notablemente el tiempo de cómputo, razón por la cual se empleó este código para calcular todas propiedades analizadas en este trabajo.

Junto con Turbomole v6.5 se ofrece un paquete de visualización de estructuras moleculares, TmoleX 4.1. Este programa es una interfaz gráfica para Turbomole. Al igual que Gaussview,

TmoleX da la posibilidad de preparar cálculos de forma gráfica. Las geometrías pueden ser compartidas entre ambos códigos al importar las estructuras en cualquier formato compatible: .xyz, .ml2, entre otros.

5.4.3. Multiwfn 3.3.7

Un código usado puntualmente para calcular las cargas de Hirshfeld fue Multiwfn 3.3.7. Este es desarrollado en el centro de investigación en ciencias naturales de Beijing Kein bajo una licencia de software libre [102]. Este código es una herramienta multiplataforma para el análisis de la función de onda resultado de cálculos de química cuántica. Este código implementa la mayoría de las capacidades mencionadas en Gaussian 09 y Turbomole v6.5 derivadas de una optimización o un punto simple. En sí mismo, multiwfn sólo puede ser usado para analizar los archivos de salida de otros códigos, teniendo capacidades de visualización de geometrías, orbitales atómicos entre otras.

Como capacidades adicionales ofrece cálculos de orden de enlace, composición de orbitales atómicos, cálculo de distribuciones de carga en términos de las funciones base o de la densidad electrónica, análisis de la topología de la densidad electrónica e integración de funciones en el espacio real como son: densidad electrónica, energía cinética, potencial electrostático, entre otras.

6. Fulerenos endoedrales X@C₂₈

6.1. Resumen del estudio

En esta primera parte se escogió un método DFT para estudiar las estructuras de mínima energía de varios fulerenos endoedrales X@C₂₈. Donde X es un átomo endoedral perteneciente a los grupos-4 (Ti, Zr, Hf), 10 (Ni, Pd, Pt) y 14 (Si, Ge, Sn Pb) así como el Sc. Estos análisis se realizaron dentro de la metodología DFT, empleando el funcional GGA de Perdew, Burke y Ernzerhof [103], conocido comúnmente como PBE. Para la base se empleó el conjunto base def2-TZVP [98], esta es una base triple- ζ con un conjunto de funciones de polarización, esta misma usa un ECP para 28 electrones de core en el caso de elementos del bloque 5p, y de 60 electrones para elementos del bloque 6p. El método PBE/def2-TZVP se utilizó en el programa de química cuántica *Turbomole 6.5* [101] para optimizar las estructuras propuestas, para esto se empleó la más fina de las mallas de integración disponibles, la m5. Las optimizaciones de los compuestos partieron de los átomos endoedrales colocados en diversas posiciones dentro del fullereno T_d -C₂₈, en la multiplicidad más baja y la siguiente. En este trabajo sólo se reportan las estructuras de energía más baja. Así mismo, el método PBE/def2-TZVP se empleó para calcular las cargas mediante los *orbitales naturales de enlace (NBO)* y por el método de Hirshfeld basado en la densidad electrónica. También se calcularon las frecuencias vibracionales y sólo se reportaron los mínimos locales, con todas sus frecuencias vibracionales reales. Los LUMO, HOMO, HOMO-1 y mapas de ESP se graficaron usando Gaussview 5 [100]. El ESP se mapeó sobre isosuperficies de 0.1 a.u. de densidad electrónica.

6.2. Validación del método DFT

Se tomó como referencia la información experimental disponible [104,105] del fullereno neutro I_h -C₆₀ para validar el método PBE/def2-TZVP en comparación con otros cálculos [106]. Primeramente, se optimizó la geometría del fullereno I_h -C₆₀ con los funcionales PBE y M06-2X. Junto con estos funcionales se emplearon las bases triple ζ polarizadas def2-TZVP y 6-311G(d),

así como la base doble- ζ polarizada 6-31G(d). En la Tabla 1 se puede observar el “error” (error medio absoluto porcentual) obtenido en la comparación con radio, distancias de enlace doble y simple del I_h -C₆₀ medidas mediante difracción de electrones [105]. De igual forma se compararon otros cálculos encontrados en la literatura [106]. Esos cálculos se obtuvieron con varias metodologías: HF, MP2 y con DFT mediante el funcional GGA híbrido B3LYP. Todos estos se utilizaron junto con la base doble- ζ polarizada 6-31G(d).

Tabla 1: Comparación entre mediciones experimentales y cálculos teóricos de las longitudes de enlace y radio del I_h -C₆₀

Método	Longitud de enlace	Longitud de enlace	Radio (Å)	Error* (%)
	simple (Å)	doble (Å)		
Experimental [105]	1.4586	1.4011	3.5620	-
HF/6-31G(d) [106]	1.4486	1.3732	3.5224	1.28
B3LYP/6-31G(d) [106]	1.4535	1.3952	3.5497	0.37
MP2/6-31G(d) [106]	1.4469	1.4072	3.5500	0.53
PBE/6-31G(d)	1.4568	1.4050	3.5638	0.15
PBE/6-311G(d)	1.4543	1.4014	3.5566	0.16
PBE/def2-TZVP	1.4524	1.3987	3.5511	0.30
M06-2X/6-31G(d)	1.4515	1.3880	3.5401	0.68
M06-2X/6-311G(d)	1.4505	1.3855	3.5363	0.80
M06-2X/ def2-TZVP	1.4478	1.3825	3.5295	1.00

* El error se refiere al error medio absoluto porcentual en comparación con el experimento [105]

El funcional PBE con todas las bases obtuvo los errores más pequeños (Tabla 1), seguido del método B3LYP/6-31G(d). Los métodos con los errores más grandes fueron HF y el funcional meta-GGA con todas las bases reportadas. En esta comparación geométrica el método PBE/def2-TZVP obtuvo un error de 0.30%.

También se compararon contra 14 frecuencias vibracionales medidas experimentalmente [106] en el I_h -C₆₀ por *espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)*. En este caso, el método PBE/def2-TZVP obtuvo el mejor ajuste, con un error de 1.48% (Tabla 2). Seguido por

los métodos PBE/6-311G(d) y B3LYP/6-31G(d), con errores de 1.60% y 1.93% respectivamente. De forma similar al caso geométrico, el funcional M06-2X y el método de Hartree Fock dieron los peores resultados, con los errores más grandes (Tabla 2).

Tabla 2: Comparación entre 14 frecuencias vibracionales medidas experimentales y las calculadas en el I_h-C₆₀

Método	Error* (%)
HF/6-31G(d) [106]	9.42
B3LYP/6-31G(d) [106]	1.93
PBE/6-31G(d)	1.96
PBE/6-311G(d)	1.60
PBE/def2-TZVP	1.48
M06-2X/6-31G(d)	3.11
M06-2X/6-311G(d)	2.61
M06-2X/def2-TZVP	3.02

* El error se refiere al error medio absoluto porcentual en comparación con el experimento [106]

De acuerdo con esta comparación, el funcional PBE (independientemente de la base escogida) obtiene los mejores resultados en la comparación con los parámetros geométricos y vibracionales reportados experimentalmente. Para probar las propiedades energéticas predichas por el método PBE/def2-TZVP se comparó la *afinidad electrónica* (**EA**) de 2.6835eV del I_h-C₆₀ medida por espectroscopía laser fotoelectrónica [107]. El método escogido subestimó la EA por 0.43%, obteniendo un valor de 2.6179eV. Por otro lado, la *energía de ionización* (**IE**) calculada como 7.4eV subestimó por 2.63% el valor medido [108] por técnicas de impacto de electrones (con valor 7.6eV). En conclusión, se utilizó el método PBE/def2-TZVP ya que obtiene resultados más cercanos a los experimentales que otros métodos en DFT, así como cálculos en MP2 y HF.

6.3. Fulereo C₂₈ aislado, neutral y tetraión

Para entender la formación de los fulerenos endoedrales X@C₂₈ empezamos por calcular la geometría optimizada del fulereo C₂₈ neutro y tetraión, esto al nivel PBE/def2-TZVP. Se sabe

que el C₂₈ tiene dos isómeros energéticamente favorables, con simetrías T_d y D_2 [13]. De acuerdo con otros estudios [14,15], el isómero más favorable energéticamente es el T_d -C₂₈ en estado quinteto, se obtuvo una diferencia de energía de 0.774eV respecto del D_2 -C₂₈ singulete. Debido a la simetría, el T_d -C₂₈ sólo tiene tres distancias de enlace diferentes (Figura 7). Los enlaces 5:5 que conectan dos anillos pentagonales tienen longitudes de enlace de 1.431Å. Los 5:6 que conectan un anillo pentagonal con uno hexagonal tienen distancia de enlace 1.455Å y los enlaces 6:6 entre dos anillos hexagonales tienen longitud de 1.510Å. Los parámetros estructurales concuerdan muy bien con otros obtenidos recientemente al nivel [109] ROMP2/6-31G(d), según el cual las distancias de enlace son de 1.434Å, 1.440Å y 1.499Å para los enlaces 5:5, 5:6 y 6:6, respectivamente. En comparación con los anteriores, nuestros resultados mostraron sólo una diferencia de 0.7%. Por otro lado, el tetraanión C₂₈⁴⁻ en singulete tiene la misma simetría T_d (Figura 7). El tetraanión incrementa la distancia de sus enlaces 5:5 y 5:6 a 1.446Å y 1.466Å, respectivamente. Pero los enlaces 6:6 se reducen a 1.504Å. Es de notar que la diferencia entre las distancia de enlace mayor y menor pasaron de 0.079Å (en el fullereno neutro) a 0.058Å en la especie cargada. Esto constituye un indicio del aumento en el carácter aromático del C₂₈⁴⁻ en comparación del fullereno neutro.

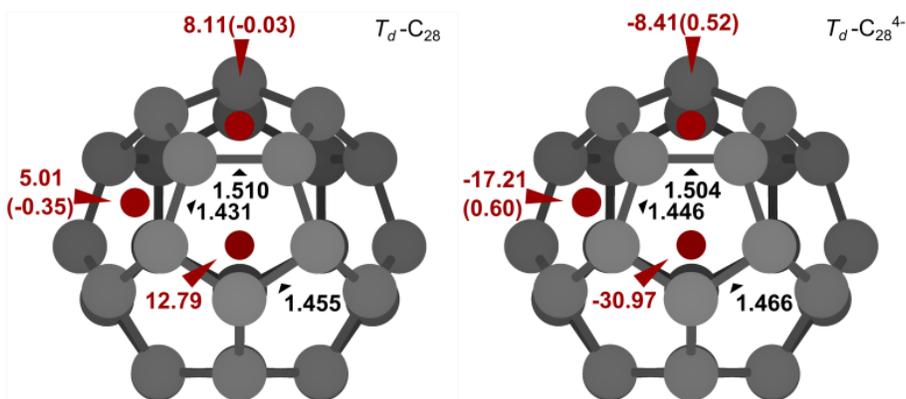
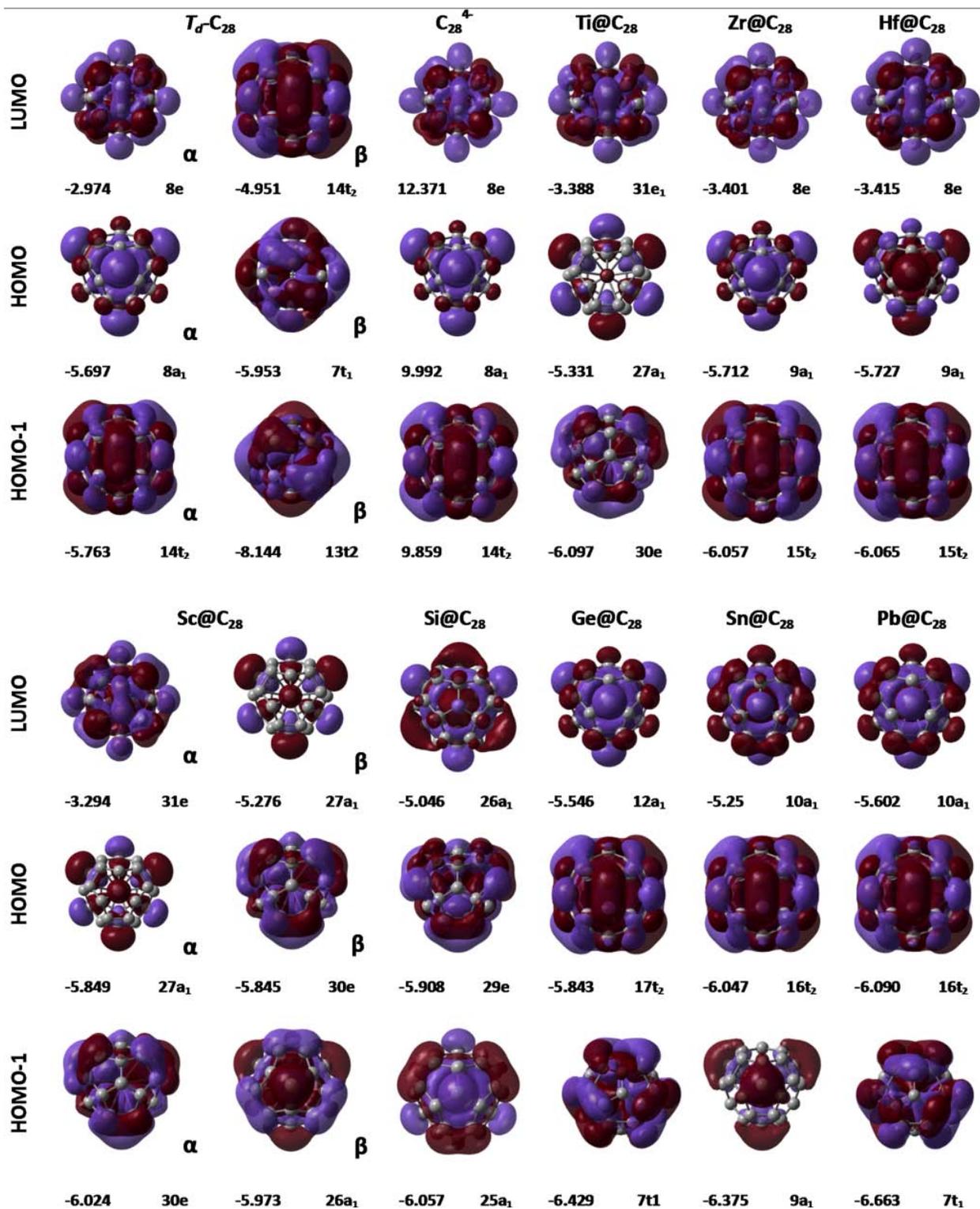


Figura 7: Estructuras del fullereno T_d -C₂₈. Neutral en estado quinteto (izquierda) y tetraanión en estado singulete (derecha). Ambos calculados al nivel PBE/def2-TZVP de DFT. Distancias (color negro) en Å, valores de los NICS(0)_{iso} (color rojo) calculados con el método GIAO-PBE/LANL2DZ en ppm, valores HOMA entre paréntesis.

Los orbitales moleculares que pertenecen al C₂₈ neutro quinteto se muestran en la Figura 8. El HOMO α que corresponde al estado no degenerado $8a_1$, está formado por orbitales p localizados

en los vértices 5:5:5 junto con las contribuciones en el interior del fullereno. El HOMO β muestra orbitales π enlazantes sobre todo fullereno, excepto por los vértices 5:5:5. Por otro lado, tanto LUMO β como HOMO α -1 corresponden al estado triplemente degenerado $14t_2$, teniendo orbitales π enlazantes sobre todo el fullereno y orbitales p en los vértices 5:5:5. HOMO β -1 muestra enlaces π en todo el fullereno. Finalmente el LUMO α tiene una mezcla entre enlaces π y orbitales p , sin contribuciones en los vértices 5:5:5. Este fullereno tiene una brecha pequeña HOMO-LUMO de 0.746eV y fue calculada como la diferencia de energía entre el HOMO α y el LUMO β . Esta brecha pequeña denota su alta reactividad debido a la relación entre brecha y reactividad [110]. Respecto del tetraanión C₂₈⁴⁻, la simetría y forma de sus HOMO y LUMO corresponde a los HOMO α y LUMO α del fullereno *váx* (Figura 8). En este caso la brecha HOMO-LUMO se incrementa a 2.379eV. Esta brecha mucho más grande es resultado del llenado de sus orbitales y del apareamiento de electrones. Este incremento puede resultar en la disminución de su reactividad y en una mayor estabilidad.

De acuerdo a las distribuciones de carga NBO y Hirshfeld (Figura 9). El C₂₈ neutro tiene la carga positiva más localizada en los vértices 5:5:5, con valores 0.103 y 0.014 para NBO y Hirshfeld, respectivamente (Figura 9). Además su mapa de ESP (Figura 9) muestra que estos vértices tienen el potencial más positivo en comparación con otras regiones cercanas a los átomos de carbono. Anteriormente se ha demostrado que estos vértices son los sitios más reactivos de la moléculas [20]. Esta deficiencia de carga en los vértices, junto con los orbitales p dispuestos a enlazarse explica la posición de los hidrógenos en el fullereno exoedra [9] C₂₈H₄. Por el contrario, el ESP y las cargas en el tetraanión C₂₈⁴⁻ muestran una redistribución de cargas (Figura 9) con una importante acumulación en los vértices; con cargas NBO y Hirshfeld de -0.239 y -0.207, respectivamente. Estas son las cargas más negativas obtenidas en ambas distribuciones.



Continúa en la página siguiente

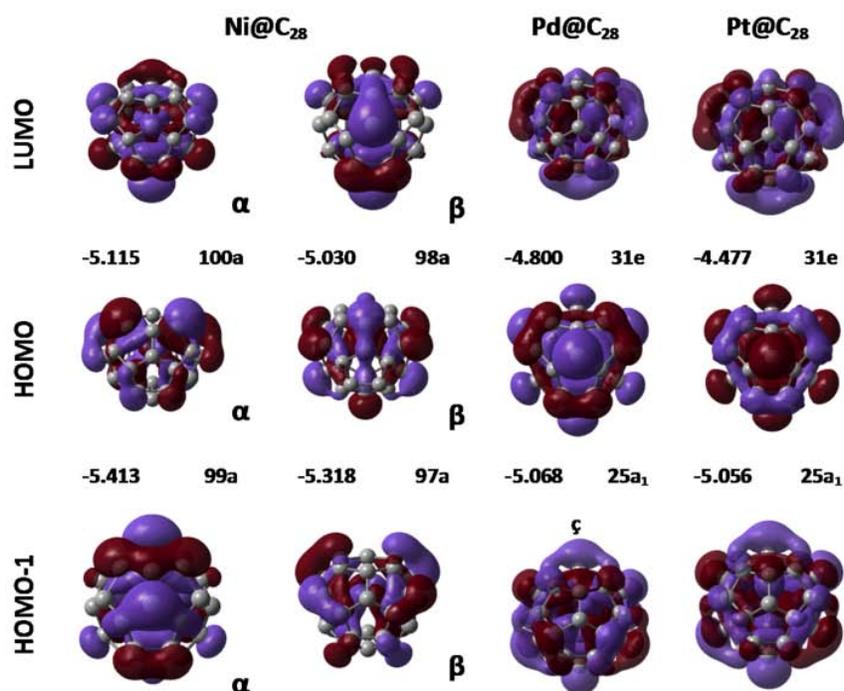


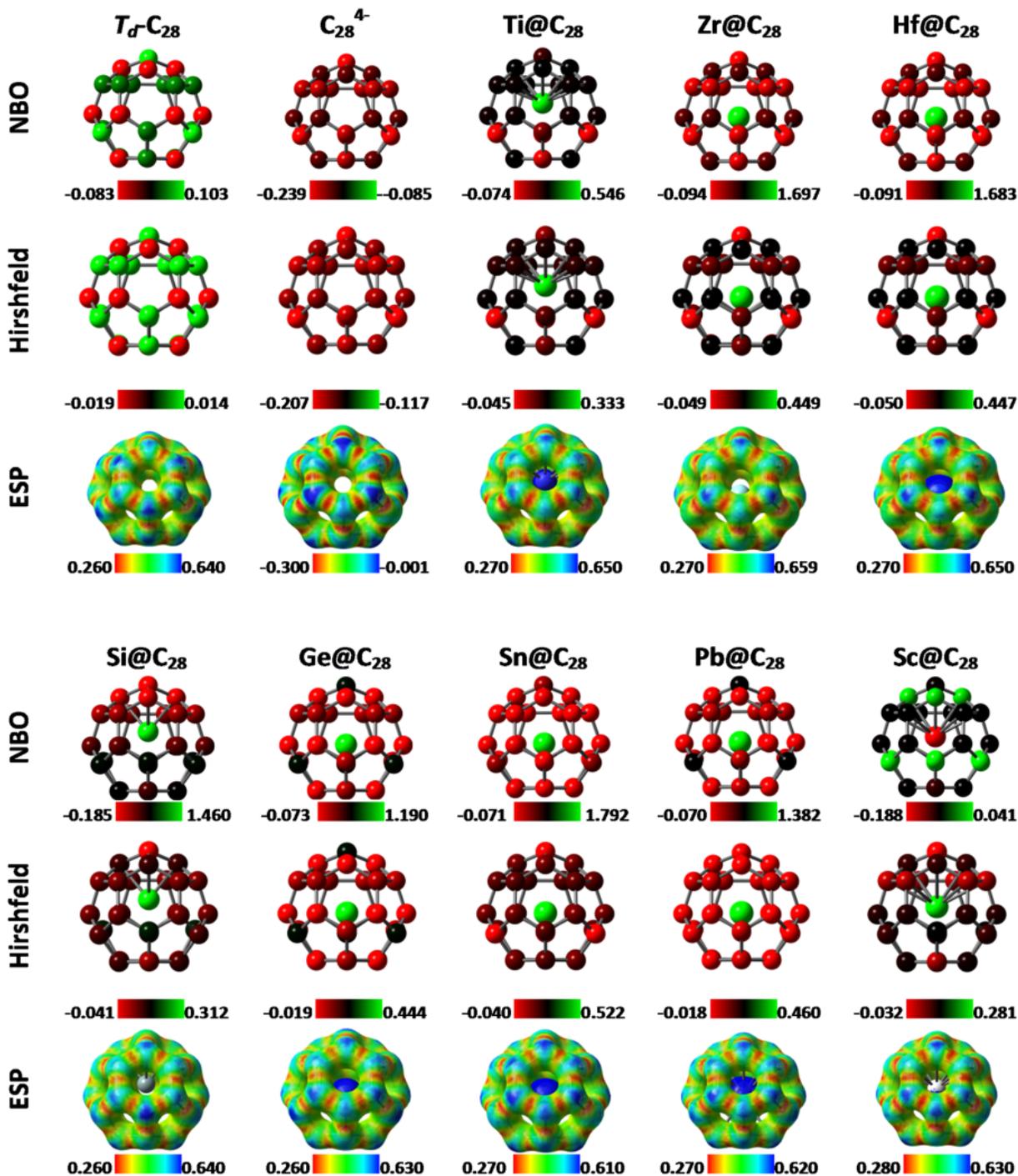
Figura 8: HOMO, HOMO-1 y LUMO del C₂₈, C₂₈⁴⁺ y todos los X@C₂₈. Los estados degenerados se muestran como la superposición de orbitales. Etiqueta y energía en eV anotadas debajo de cada orbital.

Por otro lado, estudiamos las propiedades de aromaticidad del C₂₈ neutro y tetraanión mediante el índice magnético NICS(0)_{iso} (Figura 7). Estos valores se obtuvieron del tensor de apantallamiento NMR calculado con el método GIAO. Tomamos el negativo del coeficiente isotrópico calculado en el centroide de diversos anillos pentagonales y hexagonales. De acuerdo con este índice, un valor NICS(0)_{iso} negativo denota el carácter aromático del anillo y uno positivo el antiaromático. Los anillos no aromáticos tienen valores cercanos al cero [18,111]. Para realizar estos cálculos se empleó la base LANL2DZ [112] en el programa Gaussian 09. Al igual que la base def2-TZVP, esta emplea un ECP que incluye los efectos relativistas escalares para átomos pesados.

A modo de comparación se utilizó el índice del *modelo del oscilador armónico de aromaticidad (HOMA)* en los mismos anillos analizados con los NICS(0)_{iso}. De acuerdo a los HOMA, un índice igual a uno denota un anillo totalmente aromático, además de que geoméricamente sus distancias de enlace igualan a la distancia de enlace óptima R_{opt} en un anillo plano. Por el

contrario, un HOMA negativo denota un carácter antiaromático y uno cercano a cero el no aromático [113]. Para esto se realizó una reparametrización de los HOMA tomando $R_{opt}=1.46546\text{\AA}$ y $\alpha=1103.38\text{\AA}^{-2}$. Estos parámetros se obtuvieron mediante la formulación dada por Krygowski [113]. En esta se deben tomar como referencia las distancias de enlace C-C simple y doble. Para esto se tomó en cuenta el tetraanión C_{28}^{4-} como sistema aromático de referencia. En la fórmula de parametrización de Krygowski se utilizó la mayor distancia de enlace del tetraanión $R(s) = 1.504\text{\AA}$ y la menor $R(d) = 1.446\text{\AA}$ calculadas con el método PBE/def2-TZVP (Figura 7). Esta reparametrización se empleó en el programa Multifwn 3.3.7 para calcular los HOMA.

En la Figura 7 se puede observar que todos los anillos del C_{28} neutro quinteto tienen un carácter antiaromático de acuerdo a sus $NICS(0)_{iso}$ positivos. Por esto, la inestabilidad del fullereno se puede entender en parte como una consecuencia de la naturaleza antiaromática de sus anillos. En el mismo sentido, los HOMA indican que sus anillos hexagonales tienen carácter débilmente antiaromático o no aromático y los pentagonales son no aromáticos (Figura 7). Ambos cálculos están de acuerdo con los $NICS(0)_{iso}$ que reportó otro grupo calculándolos con el método GIAO-B3LYP/6-31G(d) [114]. En contraste, el tetraanión C_{28}^{4-} tiene todos sus $NICS(0)_{iso}$ negativos, lo cual indica un carácter aromático en todos sus anillos (Figura 7), además sus HOMA son positivos y cercanos a 1, lo cual también está de acuerdo con la aromaticidad. Como se discutió en los antecedentes, el C_{28}^{4-} se considera totalmente aromático [18,19,114].



Continúa en la página siguiente

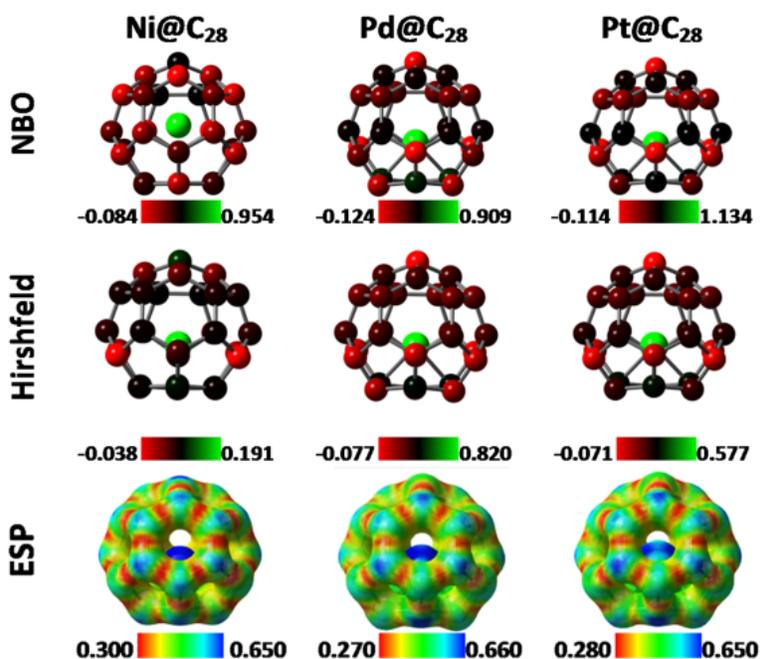


Figura 9: Distribuciones de carga NBO, Hirshfeld y mapa del ESP del C₂₈, C₂₈⁴⁺ y todos los X@C₂₈. Rangos anotados en a.u. y ESP mapeado sobre una isosuperficie de 0.1 a.u. de densidad electrónica.

6.4. Propiedades de los fulerenos X@C₂₈

6.4.1. Estructuras de mínima energía

En cuanto a los fulerenos endoedrales X@C₂₈ se estudiaron primero los formados con átomos endoedrales del grupo 4 (Ti, Zr y Hf). Estos se escogieron ya que mayormente son tetravalentes y pueden tener estados de oxidación 4+. Junto con el U, el grupo 4 forma los únicos compuestos endoedrales del C₂₈ que se conocen experimentalmente [17,68].

La estructura de más baja energía para el Ti@C₂₈ fue el singulete con simetría C_{3v} (Tabla 3). El átomo de Ti se encuentra desplazado fuera del centro del fullereno por 0.460Å en dirección de un vértice 5:5:5 (Tabla 3). Lo anterior está de acuerdo con otros cálculos que localizaron al Ti desplazado 0.487Å fuera del centro [68]. Del mismo modo concuerda con otros cálculos

[69,109]. Comparando con el fullereno vacío (Figura 7), las distancias de enlace 5:5 y 5:6 más cercanos al Ti se incrementaron a 1.464Å y 1.486Å, respectivamente. Las distancias 6:6 se redujeron a 1.498Å.

Por otro lado, el Zr@C₂₈ se obtuvo en estado singulete y con simetría T_d (Tabla 3), es decir, el átomo de Zr se encuentra centrado dentro del fullereno. Todo lo anterior está de acuerdo con otros cálculos encontrados en la literatura [68]. En cuanto a distancias de enlace, estas se comportaron de forma similar al C₂₈⁴⁺. En este fullereno endoedral las distancias de enlace 5:5 y 5:6 se incrementaron a 1.458Å y 1.462Å, mientras que las distancias de enlace 6:6 se redujeron a 1.502Å, todo esto respecto del C₂₈ neutro. En este compuesto la diferencia entre el enlace más largo y el más corto se redujo a 0.044Å.

Similar al caso anterior, el Hf@C₂₈ tiene simetría T_d y estado singulete (Tabla 3). De igual manera, las distancias de enlace 5:5 y 5:6 se incrementaron mientras que los 6:6, con valores 1.459Å, 1.463Å y 1.503Å respectivamente. En este también se encontró el átomo endoedral centrado dentro del fullereno. Con una diferencia entre distancias de enlace de 0.044Å. De lo anterior se puede ver que las geometrías del Zr@C₂₈ y el Hf@C₂₈ son casi idénticas.

Tabla 3: Multiplicidad, simetría y desplazamiento fuera del centro del átomo endoedral de todos los X@C₂₈.

X@C ₂₈	M	Symmetry	Off-centre displacement (Å)
Si	1	C _{3v}	0.583
Sc	2	C _{3v}	0.255
Ti	1	C _{3v}	0.460
Ni	3	C ₁	0.463
Ge	1	T _d	0.000
Zr	1	T _d	0.000
Pd	1	C _{3v}	0.458
Sn	1	T _d	0.000
Hf	1	T _d	0.000
Pt	1	C _{3v}	0.467
Pb	1	T _d	0.000

El desplazamiento fuera del centro se reporta en Å

Los siguientes fulerenos endoedrales X@C₂₈ que se estudiaron fueron los formados por átomos endoedrales del grupo 14 (Si, Ge, Sn y Pb). Se escogieron estos ya que han sido estudiados anteriormente por otros grupos [68,115]. Con el método utilizado, se obtuvo que el Si@C₂₈ tiene estado singlete, con el Si desplazado 0.583Å en dirección de un vértice 5:5:5 (Tabla 3). Esto provoca la disminución de la simetría hasta un grupo C_{3v}. Los enlaces 5:6 más cercanos al Si se redujeron a 1.455Å y los 5:5 se incrementaron a 1.475Å. Los 6:6 se redujeron a 1.495Å. Lo anterior está en desacuerdo con cálculos previos realizados con HF [68] y con DFT al nivel LDA [115] según las cuales este EF tiene simetría T_d y el Si se encuentra centrado dentro del fullereno en estado triplete. Según el estudio de la superficie de energía potencial de este compuesto realizado al nivel PBE/def2-TZVP, el Si posicionado en el centro del fullereno es un punto inestable. Además de esto, el estado singlete es el estado de menor energía, con diferencia de energía 0.430eV respecto del triplete. En el caso del Ge@C₂₈, este se obtuvo en estado singlete y con simetría T_d, con el átomo de Ge centrado (Tabla 3). En comparación del fullereno C₂₈ vacío. Las distancias de enlace 5:5, 5:6 y 6:6 se incrementaron a 1.457Å, 1.467Å, y 1.515Å. En este

caso la diferencia entre el enlace más corto y el más largo fue de 0.058Å (igual al valor obtenido en el C₂₈⁴⁻). Igualmente el Sn@C₂₈ en estado singulete tiene simetría T_d y el Sn se encuentra centrado. Sus distancias de enlace 5:5 se incrementaron a 1.468Å, y las 5:6 se redujeron a 1.473Å. Curiosamente los 6:6 siguieron prácticamente igual que en el C₂₈ vacío (1.511Å). En este caso la diferencia entre distancias de enlace es muy similar a la encontrada en el grupo 4, con un valor de 0.043Å. Además de esto, el Pb@C₂₈ también se obtuvo con simetría T_d y en estado singulete (Tabla 3). De forma similar al Ge@C₂₈ y al Sn@C₂₈, el Pb endoedral está centrado dentro del fullereno (Tabla 3). En este caso, las distancias de enlace se incrementaron a 1.478Å, 1.481Å y 1.529Å para los enlaces 5:5, 5:6 y 6:6 respectivamente. Comparado con el C₂₈, la diferencia entre la distancia de enlace mayor y la menor disminuyó a 0.051Å.

Con el grupo 10 obtuvimos resultados muy diferentes a los obtenidos con el grupo 4. El Ni@C₂₈ rompe completamente con la simetría del C₂₈ vacío al tener un grupo C_1 . La multiplicidad del sistema es triplete (Tabla 3) con una diferencia de energía de 1.354eV respecto del estado singulete. A diferencia de todos los compuestos discutidos anteriormente, el Ni se colocó sobre un anillo hexagonal, en sentido contrario a un vértice 5:5:5. El Ni se desplazó 0.463Å fuera del centro (Tabla 3). Similarmente el Pd@C₂₈ redujo su simetría a un grupo C_{3v} y tiene un estado sigulete. En este también se obtuvo el átomo endoedral desplazado 0.458Å fuera del centro sobre un anillo hexagonal. En este anillo las distancias de enlace se incrementaron de manera importante a 1.536Å. Además de esto, el Pt@C₂₈ también tiene simetría C_{3v} (Tabla 3). Similar a los casos anteriores, el Pt se desplazó fuera del centro 0.467Å por encima de un anillo hexagonal, con distancias de enlace de 1.551Å. En conjunto se puede observar que los átomos del grupo 10 prefieren enlazarse a los anillos hexagonales, en lugar de los vértices 5:5:5 que son preferidos por algunos elementos de los grupos 4 y 14.

Finalmente, el Sc@C₂₈ tiene una estructura de capa abierta, con un estado doblete (Tabla 3). De forma similar al Ti@C₂₈, la simetría es C_{3v} con el Sc enlazado a un vértice 5:5:5, y un desplazamiento fuera del centro de 0.255Å (Tabla 3). Todo esto concuerda con un cálculo reportado en la literatura[68], este cálculo lo realizaron con HF. Las distancias de enlace 5:5 y 5:6 más cercanas al Sc se incrementaron a 1.460Å y 1.469Å respectivamente. Como en el caso del Ti@C₂₈, las distancias de enlace 6:6 más cercanas al Sc se redujeron a 1.501Å.

6.4.2. Energías de enlace

En la literatura se encontró [68,109,115] que la energía de enlace se ha usado satisfactoriamente para el estudio de la estabilidad en los compuestos endoedrales. En nuestro estudio de los X@C₂₈ se empleó la siguiente definición de *energía de enlace* (**BE**):

$$BE = E(X@C_{28}) - E(C_{28}) - E(X) \quad (6.1)$$

En esta definición el término $E(C_{28})$ se refiere a la energía total del T_d -C₂₈ neutro en estado quinteto en la geometría optimizada al nivel PBE/def2-TZVP. El segundo término $E(X)$ es la energía del átomo endoedral X en su estado base atómico. Finalmente $E(X@C_{28})$ es la energía del compuesto endoedral completamente optimizado y en el estado de más baja energía (no se debe confundir con la energía de interacción en la cual se emplean las energías de las partes en la geometría del compuesto). Según esta definición, una energía de enlace negativa denota un compuesto estable en comparación del fullereno C₂₈ vacío y del átomo endoedral. Por el contrario, un valor positivo de la energía de enlace denota un compuesto inestable en comparación de las partes que lo forman. En las referencias se encuentra más comúnmente el uso del negativo de nuestra definición [68,109,115].

Desde el descubrimiento del U@C₂₈ [17] sólo otros tres fulerenos endoedrales se han obtenido y se consideran estables [17,69], todos estos fulerenos se forman por átomos metálicos del grupo 4 (X= Ti, Zr and Hf). Las abundancias relativas obtenidas en estos estudios [17] mediante la síntesis por evaporación laser siguieron el siguiente orden Ti@C₂₈<<Zr@C₂₈<Hf@C₂₈<U@C₂₈. Las energías de enlace que calculamos en estos compuestos siguieron el mismo orden (Figura 10). Este comportamiento demuestra que la energía de enlace calculada al nivel PBE/def2-TZVP es un buen indicador de la estabilidad. Debido a que existe la posibilidad de una fuerte influencia de la dispersión [94] se hizo la siguiente comparación: se tomó el método sin corrección PBE/def-2TZVP y el método con corrección por la dispersión PBE-D3(BJ)/def2-TZVP [95], las

energías de enlace difieren entre sí sólo por 0.059eV (diferencia media absoluta). De esto se concluye que la contribución a la energía de las interacciones de dispersión es muy pequeña y para nuestros fines puede ser despreciada.

La energía de enlace calculada para el Ti@C₂₈ es -8.072eV (Figura 10), esto concuerda con cálculos previos realizados con LDA (-9.8eV) [115] y está en desacuerdo con otros obtenidos con HF [68], según este último la energía de enlace es de 0.8eV. Otros cálculos de la energía de enlace realizados al nivel R(O)MP2/6-31G(d) obtuvieron -9.340eV [109]; esta energía disminuye hasta -7.862eV al tomar en cuenta el error de superposición de bases, lo cual concuerda muy bien con nuestro resultado. De forma similar al caso anterior, el Zr@C₂₈ tiene una gran energía de enlace, calculada como -8.957eV (Figura 10). Lo anterior está de acuerdo con otros estudios [68,115] (-2.8eV al nivel HF level y -12.9eV al LDA). También el Hf@C₂₈ tiene una gran energía de enlace, con valor -13.759eV (Figura 10), con lo cual es la mayor energía de enlace de todos los compuestos bajo estudio. Todo lo anterior está de acuerdo con los experimentos [17], ya que el Hf@C₂₈ es el más abundante de los X@C₂₈ del grupo 4.

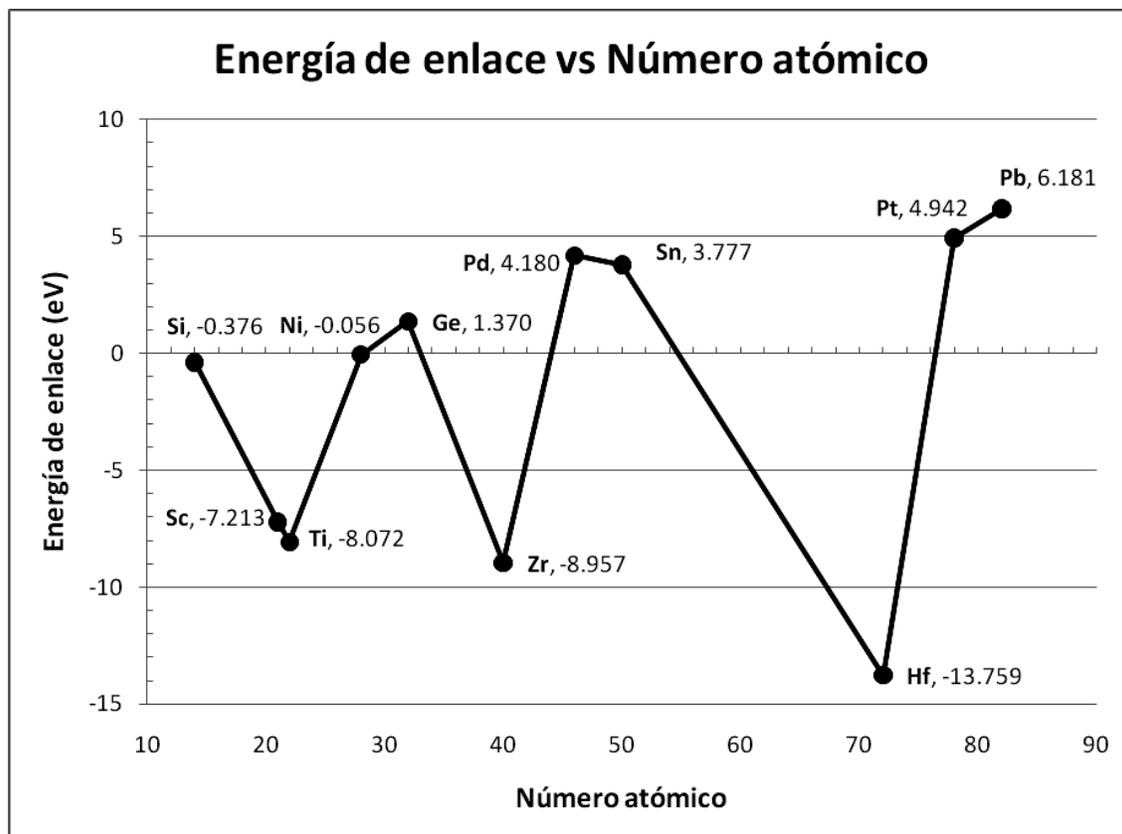


Figura 10: Energías de enlace de todos los X@C₂₈ en eV contra número atómico del átomo X.

Con respecto a los compuestos X@C₂₈ del grupo 14, el Si@C₂₈ tiene una pequeña energía de enlace, calculada como -0.376eV (Figura 10), esto concuerda parcialmente con un cálculo LDA que obtuvo -1.5eV de energía de enlace [115], pero está en desacuerdo con un estudio realizado en HF que obtuvo 7.8eV [68]. La energía de enlace en el Si@C₂₈ es muy pequeña en comparación de los X@C₂₈ del grupo 4. De acuerdo a la definición, el Si@C₂₈ no puede considerarse muy estable. La evidencia experimental ha demostrado que el [69] Si no forma un compuesto endoedral con el C₂₈.

De forma similar el Ge@C₂₈ puede considerarse como un compuesto inestable. Este tiene una energía de enlace positiva, calculada como 1.370eV (Figura 10). Lo anterior está de acuerdo con un cálculo en Hartree-Fock [68] y en desacuerdo con el gran valor negativo [115] obtenido en un

cálculo LDA (-0.8eV). Además de la energía de enlace desfavorable, la información experimental ha mostrado que este compuesto no se forma [69].

En el caso del Sn@C₂₈, la energía de enlace es 3.777eV (Figura 10). Este valor indica que es un compuesto inestable y de nuevo está de acuerdo con la información experimental disponible [69] además de otros estudios teóricos [68,115]. Finalmente, el Pb@C₂₈ tiene una gran energía de enlace, con valor 6.181eV (Figura 10). Claramente puede considerársele como inestable. Todo lo anterior valida el estudio de la energía de enlace, ya que la evidencia experimental muestra que no se forman compuestos X@C₂₈ con Si, Ge y Sn [69].

En el caso del grupo 10, el Ni@C₂₈ tiene una energía de enlace de -0.056eV (Figura 10), valor muy por debajo de lo obtenido con el grupo 4. Esta energía se puede relacionar con la no formación en experimentos de este compuesto [69]. Lo anterior concuerda con el único estudio teórico del que se tiene referencia [75], en este se obtuvo una energía de enlace de -0.54eV, calculada al nivel PBE/DZP. En este caso la energía de enlace se incrementa de manera considerable si se toman en cuenta las interacciones de dispersión. Utilizando el método corregido PBE-D3(BJ)/def2-TZVP se pudo calcular una energía de enlace de -0.148eV (Figura 10). Si bien es casi el triple de la energía calculada sin dispersión, está muy lejos de ser considerado como estable.

La energía de enlace calculada en el Pd@C₂₈ con valor 4.180eV (Figura 10) denota un compuesto inestable. Esto concuerda con los experimentos que han demostrado la imposibilidad de formar este compuesto [69]. De forma similar el Pt@C₂₈ ha sido predicho como un compuesto inestable debido a su energía de enlace muy positiva, de valor 4.942eV (Figura 10).

Un caso muy particular fue el Sc@C₂₈, en este se obtuvo una energía de enlace muy similar a la calculada en el Ti@C₂₈, obteniendo un valor de -7.213eV. De acuerdo con la evidencia experimental disponible [51,69], el Sc atómico endoedral forma una gran cantidad de fulerenos endoedrales, pero en ningún experimento se observó la formación de EF con jaula de C₂₈ [51,69]. Nuestros cálculos denotan un compuesto favorecido energéticamente. Aunado a esto, un estudio teórico realizado con HF obtuvo también una energía de enlace [68] en este compuesto (-1.5eV),

aunque estos cálculos no consideraron una simetría C_{3v} en el compuesto.

6.4.3. Orbitales moleculares

Los fulerenos endoedrales X@C₂₈ del grupo 4 muestran principalmente orbitales moleculares que se asemejan a los orbitales obtenidos en el tetraanión C₂₈⁴⁻ (Figura 8). En particular, el Ti@C₂₈ tiene un LUMO doblemente degenerado que corresponde al estado 31e₁. El LUMO tiene forma similar al obtenido en el C₂₈⁴⁻ (Figura 8), el cual mezcla orbitales π enlazantes y orbitales p con pequeñas contribuciones en los vértices. Igual que en otros cálculos [69], el HOMO corresponde al estado no degenerado 27a₁ e igualmente es similar al HOMO del tetraanión (Figura 8), con orbitales p en los vértices 5:5:5 y átomos vecinos, con pequeñas contribuciones en los átomos cercanos al Ti. El HOMO-1 es también similar a su contraparte; muestra orbitales π enlazantes, extendidos sobre todo el fullereno y orbitales p en los vértices 5:5:5, sin contribuciones en el carbono más cercano al Ti (Figura 8). Este orbital corresponde al estado doblemente degenerado 30e. La brecha HOMO-LUMO se calculó como 1.943eV (Figura 11), ligeramente menor a los 2.379eV obtenidos para el C₂₈⁴⁻. Junto con su gran energía de enlace, la gran brecha HOMO-LUMO denota gran estabilidad al tener una baja reactividad. La simetría C_{3v} y la brecha HOMO-LUMO hace que difiera de la estructura del C₂₈⁴⁻, esto está relacionado con el enlace parcialmente covalente entre el fullereno y el Ti [109].

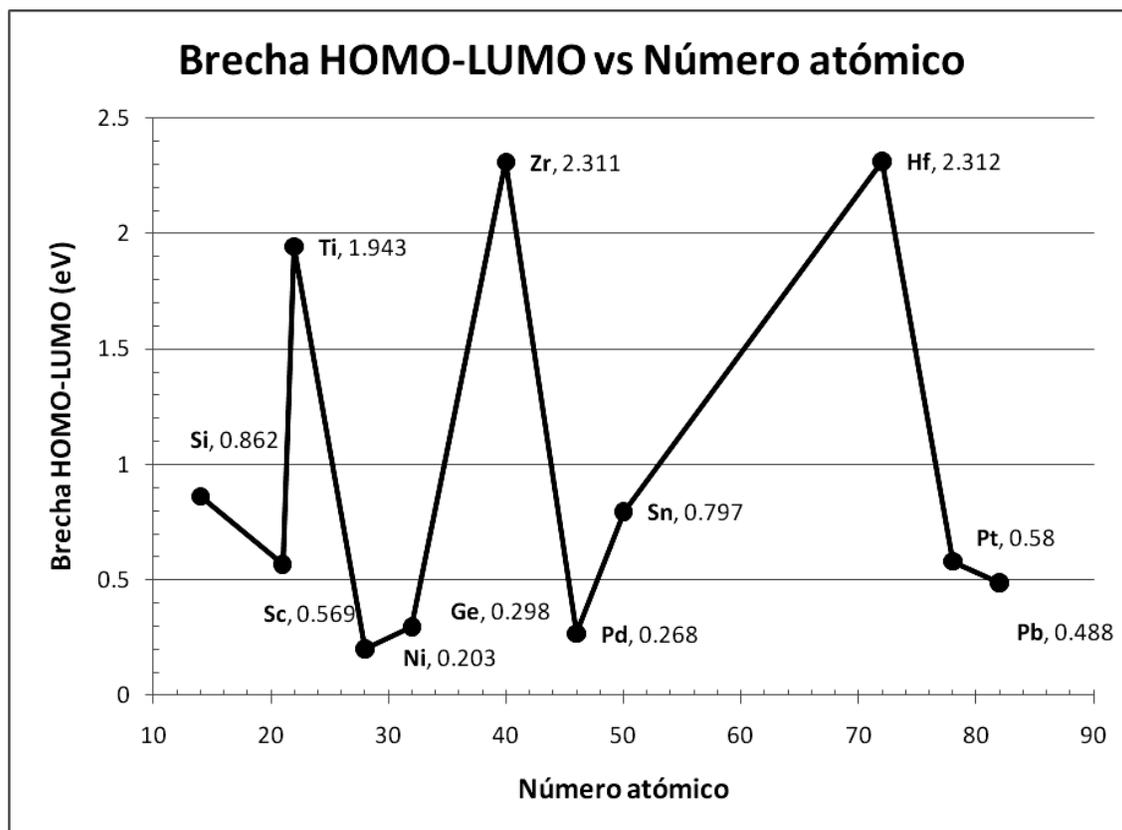


Figura 11: Brecha HOMO-LUMO de los X@C₂₈ vs número atómico de los átomos endoedrales.

Tanto Zr@C₂₈ como Hf@C₂₈ tienen LUMO, HOMO y HOMO-1 con la misma forma y degeneración de los obtenidos en el tetraanión (Figura 8), estos corresponden con los estados doblemente degenerados, no degenerados y triplemente degenerados 8e, 9a₁ y 15t₂ respectivamente. El LUMO muestra (Figura 8) una mezcla de orbitales π enlazantes y orbitales p , sin contribuciones en los vértices. Los HOMO son muy similares a los del tetraanión (Figura 8), con orbitales p en los vértices y contribuciones extendidas por todo el interior del fullereno. Igualmente los HOMO-1 se asemejan a los orbitales del tetraanión, con orbitales π enlazantes por todo el fullereno y orbitales p en los vértices 5:5:5.

Tanto Zr@C₂₈ como Hf@C₂₈ tienen brechas HOMO-LUMO cercanas a la brecha de 2.379 eV del tetraanión, con valores 2.311 eV y 2.312 eV respectivamente (Figura 11). El primer valor concuerda muy bien con los 2.3 eV calculados por Jackson y colaboradores [115]. Como se

discutió previamente, la estabilidad en el caso de los X@C₂₈ se debe a los estados electrónicos muy similares a los obtenidos en el C₂₈⁴⁻, lo cual resulta en una reactividad relativamente baja de acuerdo con sus brechas HOMO-LUMO.

Por otro lado, los X@C₂₈ del grupo 14 muestran orbitales que difieren enormemente de los mostrados por el tetraanión del C₂₈ (Figura 8). El Si@C₂₈ tiene un HOMO y un LUMO que muestran principalmente orbitales π enlazantes y unos orbitales p en los vértices para el LUMO, con pequeñas contribuciones en el vértice alineado con el Si. El HOMO-1 tiene orbitales π enlazantes sobre toda la superficie del fullereno y orbitales p en los vértices.

La brecha HOMO-LUMO fue calculada como 0.862eV y es menor a la brecha del tetraanión (Figura 11). Todos los otros X@C₂₈ del grupo 14: Ge@C₂₈, Sn@C₂₈ y Pb@C₂₈ muestran (Figura 8) LUMOs con orbitales p sobre toda la superficie. Los HOMOs tienen orbitales π enlazantes sobre toda la superficie y orbitales p en los vértices. Sus LUMOs y HOMOs son muy similares al no degenerado HOMO y al triplemente degenerado HOMO-1 encontrado en el C₂₈⁴⁻. Estos compuestos redujeron sus brechas HOMO-LUMO a valores muy por debajo de los 2.379eV calculados para el tetraanión. Sus brechas son 0.298eV, 0.797eV y 0.488eV para Ge@C₂₈, Sn@C₂₈ y Pb@C₂₈ respectivamente (Figura 11). Estos valores pueden relacionarse con la alta reactividad de estos compuestos.

Similarmente a los compuestos discutidos anteriormente, los X@C₂₈ del grupo 10 muestran orbitales (Figura 8) que difieren significativamente de los orbitales del tetraanión C₂₈⁴⁻. Por ejemplo, el Ni@C₂₈ muestra su LUMO, HOMO y HOMO-1 alfa y beta compuestos principalmente por enlaces π sobre la superficie del fullereno y con algunos orbitales p en los vértices, así como un plano nodal en el HOMO α y en el HOMO-1 β que corta al átomo de Ni. Los orbitales no están degenerados debido a su falta de simetría. La brecha HOMO-LUMO de valor 0.203eV (Figura 11) corresponde a la brecha entre HOMO β y LUMO α , esta brecha es muy pequeña en comparación de las obtenidas en los compuestos del grupo 4.

Tanto Pd@C₂₈ como Pt@C₂₈ tienen orbitales similares. Sus LUMOs, HOMOs y HOMOs-1 muestran (Figura 8) principalmente orbitales π enlazantes y orbitales p en los vértices en los HOMOs y HOMOs-1. Sus LUMOs están doblemente degenerados y corresponden a los estados 31e y a los 30e, en el caso de los HOMOs-1 a los estados 30e. Sus HOMOs son muy similares al HOMO del tetraanión C₂₈⁴⁻, estos orbitales corresponden a los estados no degenerados 25a₁. También tienen brechas muy pequeñas en comparación de los compuestos del grupo 4, con valores 0.268eV y 0.580eV para el Pd@C₂₈ y el Pt@C₂₈ respectivamente. En conjunto, el grupo-10 produce compuestos altamente reactivos debido a sus pequeñas brechas HOMO-LUMO.

Finalmente, el Sc@C₂₈ tiene orbitales alfa que se asemejan (Figura 8) en forma, etiquetado y casi en energía a los obtenidos en el Ti@C₂₈. Similarmente, sus LUMO β y HOMO β concuerdan con los orbitales HOMO y HOMO-1, respectivamente, obtenidos para el Ti@C₂₈. Por el contrario, el HOMO-1 β muestra orbitales π sobre toda la superficie del fullereno, incluidos los vértices y corresponde al estado no degenerado 31a₁. Su brecha HOMO-LUMO se calculó en 0.569eV (Figura 11), pequeña en comparación del fullereno vacío y está de acuerdo con los 0.306eV calculados por Guo [68]. Por todo lo anterior, el Sc@C₂₈ es altamente reactivo y dificulta su formación.

6.4.4. Distribuciones de carga y mapas ESP

La estabilidad de los X@C₂₈ con átomos endoedrales del grupo 4 puede ser explicada en parte por la formación de compuestos iónicos X⁴⁺@C₂₈⁴⁻ que se asemejan al tetraanión C₂₈⁴⁻. Por ejemplo, en el Ti@C₂₈ el Ti tiene cargas positivas NBO y de Hirshfeld, con valores 0.546 y 0.333 respectivamente. El compuesto se puede entender como el compuesto iónico Ti⁴⁺@C₂₈⁴⁻. La carga donada por el Ti se transfirió principalmente a los vértices 5:5:5, el vértice que está frente al Ti tiene una carga NBO de -0.017 y Hirshfeld de -0.022 (Tabla 4). De forma similar todos sus vértices tienen cargas negativas, tanto NBO como Hirshfeld. Además de esto, el mapa de ESP muestra un hemisferio superior con potencial menos positivo en comparación del otro hemisferio.

Tanto el Zr@C₂₈ como el Hf@C₂₈ tienen distribuciones de cargas y mapa de ESP (Figura 9) muy similares a lo obtenido en el C₂₈⁴⁺. En el Zr@C₂₈ los vértices tienen las cargas más negativas, con valores -0.094 y -0.049 en los análisis NBO y Hirshfeld respectivamente. Además de esto, las regiones alrededor de los vértices tienen potencial electrostático menos positivo. El Zr tiene una carga positiva, con valores 1.697 para el análisis NBO y 0.449 para el de Hirshfeld.

En el caso del Hf@C₂₈, los vértices obtuvieron las cargas más negativas, con valores -0.091 y -0.050 para NBO y Hirshfeld respectivamente (Tabla 4). Esta carga viene del Hf, el cual tiene carga positiva, con valores 1.683 y 0.447 para NBO y Hirshfeld, respectivamente. Además, el mapa de ESP muestra (Figura 9) regiones menos positivas alrededor de los vértices. En este caso el átomo se localizó en el centro de la jaula, de esta forma la distribución de cargas equilibra de manera más eficiente a las atracciones electrostáticas que hay entre el catión y la jaula, en especial con los vértices. Esta distribución de cargas ya se ha reportado anteriormente [69].

Tabla 4: Cargas NBO y Hirshfeld de los átomos endoedrales X y los vértices alineados con estos.

X@C ₂₈	Carga del vértice		Carga del átomo X	
	NBO	Hirshfeld	NBO	Hirshfeld
X				
Si	-0.185	-0.041	1.46	0.312
Sc	-0.007	-0.032	-0.188	0.281
Ti	-0.017	-0.022	0.546	0.333
Ni	0.101	0.03	0.954	0.191
Ge	0.064	0.001	1.19	0.444
Zr	0.094	-0.049	1.697	0.449
Pd	-0.11	-0.077	0.909	0.82
Sn	-0.04	-0.04	1.792	0.522
Hf	-0.091	-0.05	1.683	0.447
Pt	-0.1	-0.071	1.134	0.577
Pb	0.014	-0.017	1.382	0.46

Por otro lado, el grupo 14 forma EF que difieren importantemente en las distribuciones de carga y mapas de ESP de los obtenidos para el tetraanión C₂₈⁴⁻. De acuerdo con la distribución de cargas obtenida, el Si@C₂₈ tiene a su átomo endoedral cargado positivamente, con carga NBO de 1.460 y Hirshfeld de 0.312 (Tabla 4). La mayor parte de la carga fue transferida al vértice ubicado frente al Si, con cargas NBO y Hirshfeld de -0.185 y -0.041 respectivamente. Del mismo modo, el ESP muestra (Figura 9) potencial menos positivo en este vértice y mucho más positivo en el anillo localizado en la posición opuesta. Tanto las distribuciones de carga como el mapa de ESP difieren ligeramente de lo obtenido en el tetraanión. Su inestabilidad puede ser relacionada con una distribución de carga desfavorable, la cual incrementa las repulsiones electrostáticas entre el catión y el hemisferio inferior mayormente positivo.

Los miembros restantes del grupo 14 localizaron al catión en el centro. En el caso del Ge@C₂₈ sus vértices están cargados positivamente, con valores 0.064 y 0.001 según el análisis de NBO y Hirshfeld (Tabla 4). Por lo tanto, la carga NBO de 1.190 y Hirshfeld de 0.444 donada por el Ge no fue donada a los vértices y estos repelen al catión endoedral. Además, el ESP es más positivo en las regiones cercanas a los vértices (Figura 9). Por el contrario, el Sn@C₂₈ tiene una distribución de carga y ESP similares a las del tetraanión C₂₈⁴⁻. El Sn quedó positivamente cargado, con cargas de NBO 1.792 y de Hirshfeld de 0.522. En particular, la distribución NBO muestra a los vértices como las cargas menos negativas (con valores -0.040). Por el contrario, tanto la distribución de Hirshfeld como el mapa de ESP son muy similares a los obtenidos en el tetraanión (Figura 9). Por lo tanto, el Sn@C₂₈ se asemeja más al tetraanión en su distribución de cargas en comparación de otros miembros de su grupo.

Finalmente, el Pb@C₂₈ es comparable con el Ge@C₂₈ ya que tienen distribuciones de carga NBO similares. De acuerdo con la distribución de cargas NBO, el Pb@C₂₈ tiene sus vértices positivamente cargados (carga NBO 0.014) y de forma similar, su mapa de ESP tiene regiones con potencial más positivo cerca de los vértices (Figura 9). Por el contrario, la distribución de cargas de Hirshfeld difieren de lo anterior y en este caso los vértices tienen cargas negativas, con valor -0.017 (Tabla 4). Lo anterior está de acuerdo con el mapa de ESP, este muestra (Figura 9) que los vértices no son las regiones más negativas, sus primeros vecinos tienen cargas más negativas y un potencial menos positivo. En resumen, el Pb@C₂₈ puede ser inestable por las

mismas razones del Ge@C₂₈. La carga donada por el átomo endoedral no se localizó en los vértices, esto incrementa la repulsión entre estos y el catión

De forma similar a los casos previos, los X@C₂₈ del grupo 10 produjeron fulerenos endoedrales que difieren de lo obtenido con el grupo 4. En el Ni@C₂₈ la especie endoedral donó carga a la jaula, quedando positivamente cargado, con valores 0.954 y 0.191 para NBO y Hirshfeld, respectivamente. En este caso el vértice más cercano al Ni es ligeramente positivo, con carga NBO de 0.101 y Hirshfeld de 0.030. Claramente esto no es esperado ya que en el fullereno vacío y neutro estos vértices tienen las cargas y potenciales más positivos, por lo que la tendencia es a atraer carga. En este caso, la carga fue preferencialmente transferida a los otros tres vértices y a los primeros vecinos del vértice positivo.

Tanto Pd@C₂₈ como Pt@C₂₈ tienen distribuciones de carga y mapas de ESP similares. En el Pd@C₂₈ el C más cercano al Pd está cargado negativamente, este vértice tiene cargas NBO y Hirshfeld con valores -0.110 y -0.077 respectivamente (Tabla 4). Además de esto, el Pd tiene carga positiva, con valores 0.909 y 0.820 según el análisis de NBO y Hirshfeld, respectivamente (Tabla 4). Otra cosa notable es que el ESP tiene regiones menos positivas en los vértices y la más positiva alrededor del anillo hexagonal localizado debajo del Pd (Figura 9).

Similar al caso anterior, el Pt@C₂₈ tiene al Pt cargado positivamente (NBO 1.134 y Hirshfeld 0.577), los vértices están cargados negativamente con carga NBO -0.100 y Hirshfeld -0.071 (Tabla 4). Igualmente el potencial electrostático es menos positivo en los vértices. Aunque Pd@C₂₈ y Pt@C₂₈ tienen distribuciones muy parecidas a las del C₂₈⁴⁺, el mapa de ESP (Figura 9) revela que en los anillos hexagonales opuestos a los átomos endoedrales el potencial es más positivo en comparación del C₂₈⁴⁺ y de los compuestos endoedrales del grupo 4.

Finalmente, el Sc@C₂₈ discrepa importantemente de las distribuciones de carga y mapas de ESP encontradas en los compuestos más estables. De acuerdo con el análisis de NBO, el Sc no dona carga al fullereno y tiene una carga ligeramente negativa de -0.188 (Tabla 4). Además de esto, los vértices del fullereno permanecieron casi neutros, con una carga de -0.007 (Tabla 4). Estos resultados no son esperados, ya que este átomo metálico es una única especie electropositiva en

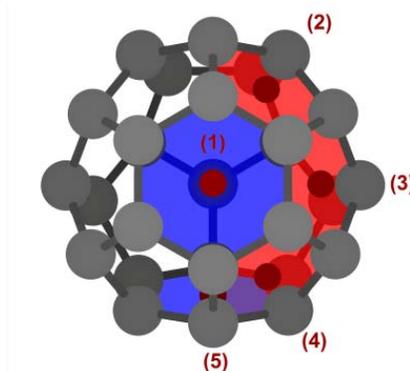
el compuesto, por lo que se espera que done carga a la jaula. En otras palabras, la distribución NBO va en contra del sentido común. Este problema no fue mostrado en los otros análisis, la distribución de carga de Hirshfeld arrojó como resultado al Sc cargado positivamente, con carga 0.281. Por otro lado la jaula está cargada negativamente, con la carga más negativa sobre el C cercano al Sc, con valor -0.032 (Tabla 4). Además de esto, el mapa de ESP concuerda con esto, ya que presenta un potencial más positivo alrededor de la especie endoedra y menor en los vértices, especialmente el más cercano al Sc (Figura 9). Aun así, la acumulación de carga es mayor en el vértice más cercano al Sc, dando como resultado una distribución diferente a la mostrada por los compuestos del grupo 4 y tetraanión.

Como consecuencia de lo anterior, se utilizó el análisis de población de Hirshfeld basado en la densidad para la segunda parte de este trabajo, ya que pudo ser comparado con los mapas de potencial electrostático a diferencia del análisis de NBO.

6.4.5. Aromaticidad

La aromaticidad juega un rol muy importante en la estabilización de los fulerenos endoedrales que tienen jaulas que violan la IPR. Mientras un fullereno vacío muy estable como es el C₆₀ tiene un carácter aromático en sus anillos hexagonales y antiaromático o débilmente aromático en sus anillos pentagonales [18,111], la estabilidad en muchos EF cuyas jaulas son no-IPR ha sido explicada por la carga donada a la jaula por la especie endoedra. Esta carga es transferida principalmente a los anillos pentagonales fusionados, aumentando su carácter aromático. Como una consecuencia de esto, la estabilidad de las jaulas no-IPR ha sido explicada de la misma forma que en el pentaleno dianión, esto se debe a que el dianión es aromático en comparación de la especie neutra, lo cual aumenta su estabilidad [4]. Por esta razón se analizó el carácter aromático de los fulerenos bajo estudio.

Tabla 5: Valores NICS(0)_{iso} y HOMA de los X@C₂₈



NICS(0)_{iso}/(HOMA)

X@C ₂₈	Anillo 1	Anillo 2	Anillo 3	Anillo 4	Anillo 5
Si	-6.33 (0.83)	-3.10 (0.45)	-7.60 (0.59)	-1.24 (0.25)	-13.40 (-0.30)
Sc	-15.97 (0.85)	-8.63 (0.70)	-7.18 (0.66)	-3.24 (0.24)	-13.44 (0.25)
Ti	-18.12 (0.84)	-16.23 (0.58)	-12.94 (0.61)	-7.32 (0.59)	-16.69 (0.38)
Ni	2.59 (0.24)	1.39 (-0.24)	10.78 (-0.28)	8.90 (0.47)	-32.09 (0.33)
Ge	-9.36 (0.92)	0.72 (0.42)			
Zr	-16.98 (0.94)	-8.27 (0.68)			
Pd	36.70 (0.71)	-21.12 (0.62)	77.97 (-0.34)	59.35 (-1.05)	-79.23 (-4.52)
Sn	-9.54 (0.99)	-6.11 (0.52)			
Hf	-16.87 (0.95)	-8.06 (0.67)			
Pt	6.32 (0.75)	-13.69 (0.64)	21.35 (-0.74)	-23.45 (-1.84)	-41.56 (-7.11)
Pb	-9.08 (0.84)	-2.68 (-0.06)			

Valores NICS(0)_{iso} en ppm y HOMA (entre paréntesis) calculados en el centro de los anillos mostrados arriba.

Los valores en blanco se omitieron por simetría, en el Ni@C₂₈ se calcularon para 5 anillos

La Tabla 5 lista los valores obtenidos con el índice magnético NICS(0)_{iso} y el índice geométrico HOMA calculados para todos los anillos que no son equivalentes, con excepción del Ni@C₂₈, ya que este tiene una simetría C₁, por lo que sólo se calcularon en 5 anillos.

En el caso de los X@C₂₈ del grupo 4, todos sus anillos mostraron índices aromáticos (NICS(0)_{iso} y HOMA) que denotan un carácter aromático, este carácter es similar e incluso mayor al mostrado por el tetraanión C₂₈⁴⁻. Una excepción es el anillo hexagonal opuesto al Ti en el Ti@C₂₈, en este caso el índice HOMA es de 0.33, lo cual está por debajo de los 0.52 obtenidos para el tetraanión en el mismo anillo (Figura 7). De todas formas, este anillo muestra un carácter completamente aromático. De forma similar, todos los anillos del Zr@C₂₈ y el Hf@C₂₈ tienen carácter aromático según sus NICS(0)_{iso} y HOMA. Su carácter aromático fue incrementado en comparación del tetraanión C₂₈⁴⁻. La interpretación geométrica de los HOMA nos dice que las distancias de enlace C-C en estos compuestos son muy similares entre sí. De igual manera, los anillos son planos. La evidencia sugiere que la inclusión de estos átomos endoedrales produce anillos localmente más aromáticos, esto también se suma a la aromaticidad global producida por los 32 electrones π conjugados [19].

A diferencia del grupo anterior, el grupo 14 produjo un comportamiento más complejo en los compuestos endoedrales X@C₂₈. El Si@C₂₈ tiene un carácter aromático según ambos índices, con excepción del anillo hexagonal localizado debajo del Si, en este el HOMA es de -0.30, lo cual denota un carácter antiaromático (Tabla 5): Por el contrario, su valor NICS(0)_{iso} de -13.40ppm denota un carácter aromático. El valor HOMA negativo puede ser atribuido a la pérdida de simetría del compuesto, esto se debe a que ese anillo hexagonal tiene distancias de enlace más pequeñas (1.431Å), que además se aleja de lo obtenido en el tetraanión (1.446Å).

En el Ge@C₂₈, los HOMA indican un carácter aromático en todos sus anillos (Tabla 5). Por el contrario, los NICS(0)_{iso} positivos (0.72ppm) en sus anillos pentagonales indican un carácter antiaromático. Como se discutió anteriormente, la carga en estos compuestos no está bien distribuida (en comparación de los compuestos del grupo 4) y no se asejema a la distribución mostrada por el tetraanión. La carga en los vértices (formados sólo por anillos pentagonales

adyacentes) no es suficiente para producir anillos aromáticos. Por el contrario, los anillos hexagonales sí son aromáticos según ambos índices. Por otro lado, todos los anillos en el Sn@C₂₈ son aromáticos según todos los NICS(0)_{iso} negativos y los HOMA por arriba de 0.5 (Tabla 5). Como se discutió en el análisis de carga, el Sn@C₂₈ tiene ESP y cargas muy similares a la referencia aromática, el tetraanión C₂₈⁴⁻.

El Pb@C₂₈ también tiene anillos aromáticos según sus NICS(0)_{iso}, con valores -9.08ppm y -2.68ppm para los anillos hexagonales y los pentagonales respectivamente (Tabla 5). Además de esto, los HOMA en los anillos hexagonales es cercano a 1, con valores 0.84, lo cual denota un carácter aromático. Por el contrario, los anillos pentagonales tienen índices HOMA (Tabla 5) pequeños y negativos (-0.06), lo cual denota un carácter débilmente antiaromático o no-aromático, esto puede deberse al incremento de las distancias de enlace, contrario a lo observado en el tetraanión C₂₈⁴⁻ respecto del neutro.

Finalmente, los NICS(0)_{iso} negativos y los HOMA positivos obtenidos en el Sc@C₂₈ denotan un carácter aromático en todos sus anillos. Igual que el Zr@C₂₈ y el Hf@C₂₈, el Sc@C₂₈ tiene anillos más aromáticos en comparación de la referencia aromática, esto tomando en cuenta sus HOMA más cercanos a 1 (Tabla 5).

6.4.6. Conclusiones

Nuestros resultados se compararon muy bien con la evidencia experimental disponible. La energía de enlace parece ser el mejor indicador de estabilidad, en general esta reproduce la abundancia relativa obtenida en las síntesis de los X@C₂₈ del grupo 4. Esto falla en el caso del Sc@C₂₈, el cual tiene energía de enlace favorable, pero experimentalmente no se observa. Además de una energía de enlace favorable, la estabilidad en los compuestos endoedrales de C₂₈ se debe a la formación de compuestos iónicos X⁴⁺@C₂₈⁴⁻, estos se asemejan a la estructura del C₂₈⁴⁻. La carga donada por la especie endoedral se acumuló mayormente en los vértices compartidos por grupos de 3 anillos pentagonales, formando un compuesto totalmente aromático. Como consecuencias, las propiedades de los compuestos estables (el potencial electrostático, la distribución de carga y la brecha HOMO-LUMO) se asemejan a las del C₂₈⁴⁻.

El método empleado reprodujo satisfactoriamente el conocimiento previo sobre la inestabilidad de varios de los compuestos analizados en este trabajo. De acuerdo con nuestro análisis, los grupos 14 y 10 y el Sc no forman compuestos endoedrales estables. De estos, el grupo 10 no había sido estudiado anteriormente. Además, una brecha HOMO-LUMO de aproximadamente 2eV resulta en compuestos endoedrales menos reactivos y más estables. Asimismo, el carácter aromático y las distribuciones de carga con los valores más negativos en los vértices 5:5:5 son otras propiedades observadas en los X@C₂₈ estables. Con el fin de evitar predicciones incorrectas, las propiedades de los compuestos endoedrales deben ser estudiadas de varias maneras complementarias, independientemente de la metodología empleada.

7. Metalofulerenos endoedrales M@C₃₆

7.1. Método computacional

Las estructuras de mínima energía de los metalofulerenos endoedrales M@C₃₆ (M = Sc, Y y La) se estudiaron con la teoría de los funcionales de la densidad con la corrección para la dispersión. Se empleó el funcional GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof [103] junto con la corrección en la energía debida a las fuerzas de dispersión, para esto se utilizó la tercera versión de la corrección propuesta por Grimme (**D3**) junto con el término de amortiguamiento de Becke-Johnson (**BJ**)[95]. Al igual que en la parte anterior, se utilizó la base triple- ζ con un conjunto de polarización def2-TZVP[98], esta utiliza un ECP que reemplaza 28 electrones de core en el Y y 46 en el La. Los efectos relativistas en estos elementos se tomaron en cuenta con esos ECP escalares relativistas. Este método se denotará como: PBE-D3(BJ)/def2-TZVP.

El método descrito anteriormente se usó en Turbomole 6.5 code [101] para obtener las geometrías optimizadas y calcular otras propiedades. En este código se empleó la malla de integración más fina disponible, la m5. Con el fin de comparar con otros cálculos, se optimizaron los isómeros D_{6h} y D_{2d} del fulereno C₃₆, en estados singulete y triplete. El proceso para obtener las estructuras optimizadas de los EMF bajo estudio se comenzó al colocar a las especies endoedrales en diferentes posiciones dentro del D_{6h} -C₃₆, con multiplicidad doblete y cuarteto. Sólo se analizaron las estructuras que tuvieran todas sus frecuencias vibracionales reales. Además, se escanearon las superficies de energía potencial de estos compuestos en estados doblete, cuarteto y sexteto, mediante el cálculo de energías de punto simple en función de la posición del átomo endoedral a lo largo de una dirección relevante (desde el centro del fulereno y hasta el centro del anillo hexagonal más lejano). Las distribuciones de carga se obtuvieron mediante el análisis de población de Hirshfeld basado en la densidad. Además de esto, se graficaron los HOMO, LUMO y los mapas de ESP sobre isosuperficies de 4×10^{-4} a.u. de densidad electrónica.

Para analizar las propiedades aromáticas se calcularon los NICS(0)_{iso}, los cuales se obtuvieron del tensor de apantallamiento NMR mediante el método GIAO. Los valores se obtuvieron al tomar el negativo del coeficiente isotrópico calculado en el centroide de varios anillos pentagonales y hexagonales.

Con el fin de determinar la estabilidad en estos compuestos se calcularon las energías de enlace corregidas con la energía del punto cero (**BE_{ZPE}**) de la siguiente forma:

$$BE_{ZPE} = E_{ZPE}(M@C_{36}) - E(M) - E_{ZPE}(C_{36}) \quad (7.1)$$

Donde $E_{ZPE}(M@_{36})$ se refiere a la energía electrónica total del fullereno D_{6h} -C₃₆ en estado doblete más la energía del punto cero (**ZPE**); $E(M)$ es la energía del átomo endoedral M en su estado base atómico $^2D_{3/2}$, y $E_{ZPE}(C_{36})$ es la energía electrónica del compuesto endoedral totalmente optimizado en el estado indicado y sumada a la ZPE.

Adicionalmente, se calcularon energías de ionización vertical (**VIE**) y afinidades electrónicas verticales (**VEA**).

Tabla 6: Comparación entre 12 frecuencias vibracionales medidas experimentalmente en el $Ar@C_{60}$ y calculadas

Método	Error (%)
PBE/def2-TZVP	1.52
PBE-D3/def2-TZVP	1.47
PBE-D3(BJ)/def2-TZVP	1.46

* El error se refiere al error medio absoluto porcentual en comparación con el experimento [106]

Para probar el método de la misma forma que en otros estudios [106,116], se optimizó al fullereno I_h -C₆₀ en estado singulete y neutro al nivel PBE-D3(BJ)/def2-TZVP. Se utilizó este método ya que al comparar sus resultados contra el radio y distancias de enlace simple y doble del fullereno I_h -C₆₀ medidas experimentalmente por difracción de electrones [105] se disminuyó el error (medio porcentual absoluto) a 0.28%, lo cual es ligeramente mejor a lo obtenido (error de 0.30%) con el método no corregido PBE/def2-TZVP empleado en el estudio previo (Tabla 1). En comparación de 14 frecuencias vibracionales del I_h -C₆₀ medidas mediante espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) [106], el método teórico obtuvo un error de 1.39%, significativamente menor al 1.48% obtenido con el método sin corrección de dispersión (Tabla 2).

También se compararon las propiedades energéticas predichas por el método PBE-D3(BJ)/def2-

TZVP. La energía de ionización predicha para el I_h -C₆₀ fue de 7.4eV, lo cual subestima por 2.63% los 7.6eV medidos por técnicas de impacto de electrones [108]. Por otro lado, la afinidad electrónica se calculó como 2.6691eV, lo cual subestima por 0.54% los 2.6835eV medidos por espectroscopía fotoelectrónica láser. [107].

Una última comparación fue realizada entre el método propuesto y otros dos más: el método sin corrección de dispersión PBE/def2-TZVP usado en estudio previo y el método con corrección de dispersión PBE-D3/def2-TZVP (sin el término de amortiguamiento). La Tabla 6 muestra los errores obtenidos por estos tres métodos en comparación de 12 frecuencias vibracionales experimentales [106] obtenidas por FT-IR en el compuesto endoedral Ar@C₆₀. Como se puede ver, los errores se redujeron de 1.52% (con el método sin corrección) hasta 1.46% con el método con la corrección D3(BJ). La inclusión del término de amortiguamiento BJ produjo prácticamente el mismo error en esta comparación que el obtenido sin éste (1.47%). De acuerdo a Grimme y colaboradores, ambas variantes se recomiendan en general, pero el término BJ mejora ligeramente los cálculos de la energía en compuestos con interacciones no covalentes [95].

Tomando todo lo anterior en cuenta, el método PBE-D3(BJ)/def2-TZVP fue utilizado en esta parte de la tesis, ya que da resultados más cercanos a los experimentos en comparación de los métodos discutidos anteriormente [116].

7.2. Fulereo C₃₆

Con el fin de estudiar la formación de los fulerenos endoedrales M@C₃₆ (M = Sc, Y y La), se empezó el estudio obteniendo la estructuras de mínima energía del fulereno C₃₆ neutro y vacío. Como se discutió en la introducción, el fulereno C₃₆ tiene 15 isómeros posibles [13], de los cuales los más favorables energéticamente son los de simetrías D_{6h} y D_{2d} .

La comparación hecha por Yuan [34] demostró que el nivel de teoría usado es muy importante para realizar estudios realistas de estos sistemas. El método de HF predice que el D_{6h} triplete es el isómero de menor energía, obteniendo lo mismo con los funcionales B3LYP y B3PW91 [34]. Por otro lado, cálculos DFT al nivel LDA y otros con funcionales GGA dieron al D_{6h} singulete como el estado de mínima energía [34]. Nuestro resultado es consistente con un estudio hecho mediante espacio activo completo en un campo autoconsistente (CASSCF) con MP2 multireferencial, en este

estudio se obtuvo también al D_{6h} singulete como el estado de mínima energía [35]. De acuerdo con este estudio, la función de onda del estado de mínima energía tiene un importante carácter diradical [35]. Según pudieron concluir, el sobresimplificar la función de onda puede resultar en la predicción del isómero D_{2d} -C₃₆ como la estructura de mínima energía.

Tabla 7: Propiedades de los isómeros D_{6h} y D_{2d} del fullereno C₃₆

Simetría	M	ΔE_{ZPE} (eV)	Brecha HOMO-LUMO (eV)	$\langle S^2 \rangle$	VIE (eV)	VEA (eV)
D_{6h}	1	0.000	0.484	0.000	7.100	2.973
D_{2d}	1	0.039	0.412	0.000	6.757	2.708
D_{2d}	3	0.135	0.189	2.008		
D_{6h}	3	0.154	0.092	2.023		

Simetría, multiplicidad M, diferencia de energía ΔE_{ZPE} (incluyendo ZPE) relativa al sistema de mínima energía, brecha HOMO-LUMO, valor de $\langle S^2 \rangle$, VIE y VEA. Energías en eV

Para este estudio, ambos isómeros fueron optimizados en estados singulete y triplete al nivel PBE-D3(BJ)/def2-TZVP. Según los valores $\langle S^2 \rangle$ ninguno de estos cálculos muestra contaminación del spin. De acuerdo con las energías obtenidas, el D_{6h} en estado singulete es el isómero de menor energía, seguido por el D_{2d} singulete por una diferencia de energía (tomando en cuenta la ZPE) de $\Delta E_{ZPE} = 0.039$ eV. Los isómeros D_{2d} y D_{6h} en estados triplete tienen diferencias de energía de 0.135eV y 0.154eV respectivamente. Estas pequeñas diferencias son consistentes con estudios previos realizados con DFT los cuales concluyeron que ambos isómeros son casi isoenergéticos [26–34]; como se dijo anteriormente, en estos estudios la estructura de mínima energía dependió de la metodología usada.

A lo anterior se puede sumar que de acuerdo a experimentos de NMR, el C₃₆ sólido se encontró formado por moléculas D_{6h} -C₃₆ covalentemente enlazadas entre sí. Además, espectros de transmisión infrarroja de polvos de C₃₆ en KBr pudieron ser comparados con espectros de emisión infrarroja calculados para el D_{6h} -C₃₆ mediante LDA [37]. Por lo anterior, se determinó que el D_{6h} -C₃₆ singulete es el estado de mínima energía.

Debido a su simetría, el fullereno D_{6h} -C₃₆ tiene sólo cuatro diferentes distancias de enlace C-C (Figura 12), los cuales se denotarán como: Enlaces (5:5)_A, (5:5)_B, (5:6) y (6:6). Los enlaces (5:5)_A conectan dos anillos pentagonales, y tienen la longitud de enlace más pequeña (1.415Å). Estos

anillos forman dos anillos hexagonales perpendiculares al eje de simetría C_6 (llamados anillos h_A en referencias subsecuentes), estas distancias de enlace son comparables a las del benceno (1.40 Å). Las distancias de enlace más grandes se obtuvieron en los enlaces (6:6), estos conectan a dos anillos hexagonales, con una longitud de 1.493Å. Longitudes intermedias se obtuvieron para los enlaces (5:6) y (5:5)_B, con valores 1.434Å and 1.440Å respectivamente, los primeros conectan un anillo pentagonal con uno hexagonal y los segundos a dos anillos pentagonales (Figura 12). Ambos enlaces forman los seis anillos hexagonales restantes (denotados h_B), los cuales se encuentran alrededor del eje de simetría C_6 .

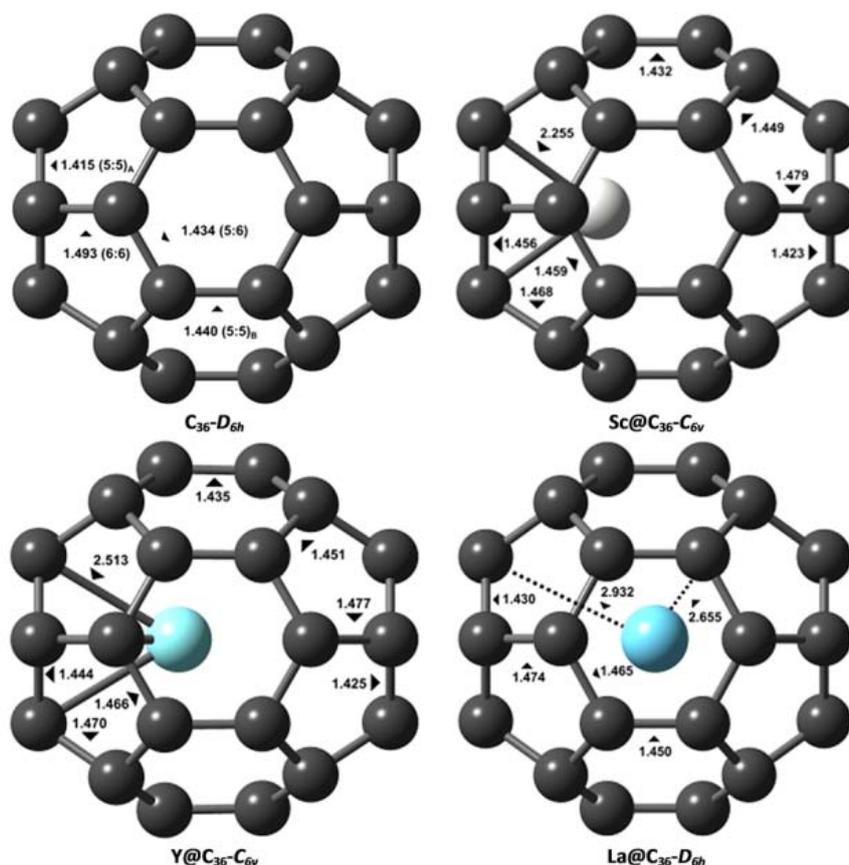


Figura 12: Geometrías optimizadas del D_{6h} - C_{36} singulete, $Sc@C_{6v}$ - C_{36} cuarteto, $Y@C_{6v}$ - C_{36} cuarteto, y $La@D_{6h}$ - C_{36} doblete calculadas al nivel PBE-D3(BJ)/def2-TZVP. Longitudes de enlace en Å.

Los orbitales moleculares del C_{36} muestran (Figura 13) orbitales π enlazantes en el HOMO, así como un LUMO con orbitales π antienlazantes y un plano nodal perpendicular al eje de simetría C_6 . HOMO y LUMO corresponden a los estados no degenerados $5b_{1u}$ y $5b_{2g}$, respectivamente (Figura 13). Interesantemente, ambos orbitales son muy similares en los anillos h_A al orbital antienlazante B_{1g} del benceno. De forma similar, el HOMO-1 que corresponde al estado degenerado e_{1g} , es muy similar al orbital enlazante e_{1g} del benceno (Figura 13). Igualmente. El LUMO+1 que corresponde

al orbital e_{2g} se asemeja al orbital antienlazante e_{2u} del benceno (Figura 13). Estas similitudes locales entre los orbitales del benceno y los anillos hexagonales se usarán más adelante para comparar los compuestos endoedrales y la interacción entre el benceno y los metales.

La brecha HOMO-LUMO se calculó en 0.484eV (Tabla 8), este valor está dentro del error experimental de los 0.8eV medidos en el C₃₆ molecular mediante espectroscopía fotoelectrónica de aniones [23]. Por otro lado, Yuan et al., concluyeron que el resultado de calcular las brechas HOMO-LUMO depende fuertemente de la metodología usada [23], obteniendo brechas por encima de 1.4 eV con HF, B3LYP y B3PW91 [34]. En contraste, mediante LDA y GGA [34] obtuvieron valores cercanos a 0.5eV, los cuales se pueden comparar directamente con la medición experimental [23] realizada en el C₃₆ sólido mediante espectroscopía de tunelamiento de barrido, con valor 0.8eV. Por otro lado, estudios DFT han probado que esta brecha es el resultado de la formación de dímeros y trímeros de C₃₆ moleculares, enlazados covalentemente.

La alta reactividad observada experimentalmente [38] pudo ser explicada por la relación entre esta propiedad y la brecha HOMO-LUMO pequeña [110]. Otras estructuras posibles tienen brechas más pequeñas, esto está de acuerdo con la correlación entre brecha HOMO-LUMO y la reactividad química [110,117], de forma tal que el isómero menos reactivo y el más estable es aquel que tiene la mayor brecha HOMO-LUMO [117].

Mediante espectroscopía fotoelectrónica [23], la VEA del D_{6h} -C₃₆ se estimó en 2.8eV [34], lo cual concuerda si se compara directamente con los 2.973eV reportados en la Tabla 7. La estructura de mínima energía tiene las mayores VIE y VEA, 7.100eV y 2.973eV, respectivamente. Por otra parte, el isómero D_{2d} tiene valores de 6.757eV y 2.708eV respectivamente.

Según la distribución de cargas (Figura 14) de Hirshfeld obtenida para el D_{6h} -C₃₆, los anillos hexagonales h_A (perpendiculares al eje de simetría C_6) tienen las cargas más negativas (valores -0.010). Del mismo modo, el mapa de ESP muestra (Figura 14) un potencial más negativo en las regiones que rodean a estos anillos. De acuerdo a la distribución de carga de Hirshfeld, los anillos hexagonales perpendiculares al eje de simetría C_6 tienen la carga más negativa, con valores -0.010. De la misma forma, el mapa de ESP alrededor de estas regiones es más negativo. Las cargas de Hirshfeld más positivas están localizadas en los primeros vecinos de los anillos pentagonales mencionados anteriormente, ya que están muy próximas unas de otras, el ESP es casi neutro en estas regiones.

Algo interesante es que esta acumulación de carga puede generar un potencial electrostático apropiado para producir una interacción π -catión [118] con ciertos átomos, como son: Li⁺, Na⁺, K⁺ o Al⁺. Este tipo de compuestos se han estudiado anteriormente de forma teórica [39]. Además de esto, debido a sus propiedades similares a las del benceno, se puede esperar que haya interacción entre los anillos h_A y los metales propuestos como especies endoedrales (Sc, Y y La).

El índice magnético de aromaticidad NICS(0)_{iso} se utilizó para estudiar las propiedades aromáticas de los compuestos bajo estudio. La Tabla 9 lista los valores de estos índices, calculados para el fullereno vacío D_{6h}-C₃₆. Todos los anillos del C₃₆ tiene un carácter aromático de acuerdo con sus NICS(0)_{iso} negativos (Tabla 9). Entre los anillos hexagonales, los más aromáticos son los anillos h_A, con índice -20.41ppm. En comparación, los anillos h_B tienen valores -7.16ppm. Cálculos realizados a los niveles de teoría GIAO-HF/6-311(d) [31] y GIAO-B3LYP/6-31G(d)[114] obtuvieron resultados muy similares, incluyendo el comportamiento más aromático de los anillos h_A. Por su parte, los anillos pentagonales son aromáticos, con índices -3.54ppm (Tabla 9). Estos valores son consistentes con estudios previos [19,26,31]. Según Kerim et al., no existe una correlación entre los NICS calculados en el centro de los isómeros de C₃₆ y la estructura más estable [43]. Adicionalmente, la regla 2(N+1)² no está asociada con la aromaticidad en estos isómeros, la aromaticidad entonces es sólo local y puede ser relacionada con los NICS(0)_{iso}. No se espera que la estabilización aromática juegue un papel importante en los compuestos endoedrales de este trabajo, como sí lo hace en otros EMF.

Por todo lo anterior, en el análisis de los fulerenos endoedrales sólo se tomará en cuenta el isómero del C₃₆ de D_{6h}, neutro y en estado singulete. Por otro lado, la comparación entre los resultados obtenidos con el método PBE-D3(BJ)/def2-TZVP y los experimentos justifican que este método sea usado en este trabajo y en los siguientes análisis de compuestos endoedrales.

7.3. Propiedades de los fulerenos M@C₃₆

7.3.1. Estructuras de mínima energía de los M@C₃₆

Se estudiaron los M@C₃₆, donde la especie endoedral M es un elemento del grupo 3 (Sc, Y y La). Para la búsqueda de las estructuras de mínima energía se partió de optimizar diversas estructuras con el átomo endoedral localizado en diferentes posiciones, dentro del fullereno D_{6h}-C₃₆. Las estructuras fueron optimizadas en multiplicidades doblete y cuarteto. Además de esto, las PES en

ambos estados y en sexteto fueron escaneadas como función de la distancia, desde el centro del fullereno y hasta el centro de un anillo h_A.

Se reportaron sólo las estructuras de energía mínima (tomando en cuenta la ZPE) con todas sus frecuencias vibracionales reales. Además, ninguno mostró contaminación de espín según los valores $\langle S^2 \rangle$ obtenidos en cada cálculo. Debido a la falta de estudios en estos sistemas, se propusieron dos sistemas de referencia complementarios: los complejos metal-benceno M-C₆H₆ [119–122] y los derivados de los EMF M@C₈₂-C_{2v}(82) con adamantilideno (Ad)[46,47,123]; ambos interactuando con los metales propuestos (Sc, Y y La). Es sabido que el benceno puede formar enlaces con los metales del bloque d, creando compuestos similares al Cr(C₆H₆)₂[124]. Complejos M= (Sc, Y y La)-C₆H₆ han sido estudiados, tanto teórica como experimentalmente [119–122]; siendo así, estos compuestos serán usados como referencia.

Tabla 8: Propiedades de los compuestos M@C₃₆ (M= Sc, Y y La).

M@C ₃₆	Simetría	M	ΔE_{ZPE} (eV)	Δr (Å)	$\langle S^2 \rangle$	BE _{ZPE} (eV)	Brecha			Hirshfeld
							HOMO-LUMO (eV)	VIE (eV)	VEA (eV)	
Sc@C ₃₆	C _{6v}	4	0.000	0.794	3.772	-5.726	0.294	6.866	2.774	0.333
Sc@C ₃₆	C _{6v}	2	0.156	0.766	0.752	-5.570	0.133	6.611	2.973	0.348
Sc@C ₃₆	C _{6v}	6	2.232	0.878	8.781	-3.494	-2.02	-	-	-
Y@C ₃₆	C _{6v}	4	0.000	0.505	3.764	-5.549	0.123	6.745	2.970	0.387
Y@C ₃₆	C _{6v}	2	0.024	0.418	0.751	-5.524	0.112	6.622	2.989	0.425
Y@C ₃₆	C _{6v}	6	2.040	0.343	8.763	-3.508	-2.05	-	-	-
La@C ₃₆	D _{6h}	2	0.000	0.000	0.750	-4.946	0.105	6.702	3.077	0.422
La@C ₃₆	D _{6h}	4	0.054	0.000	3.758	-4.891	-0.018	6.586	3.242	0.421
La@C ₃₆	D ₂	6	1.988	0.000	8.762	-2.958	-1.915	-	-	-

Simetría, multiplicidad *M*, diferencia de energía ΔE_{ZPE} incluyendo ZPE relativa al sistema de mínima energía, desplazamiento Δr fuera del centro del átomo M, valor de $\langle S^2 \rangle$, energía de enlace BE_{ZPE}, brecha HOMO-LUMO, VIE, VEA y carga de Hirshfeld del átomo endoedral

La estructura de mínima energía del Sc@C₃₆ se obtuvo en estado cuarteto y con simetría C_{6v} (Tabla 8). El Sc se desplazó 0.794 Å fuera del centro del fullereno (Tabla 8), en dirección de un anillo h_A, cuyas longitudes de enlace se incrementaron a 1.456 Å; las distancias Sc-C (del anillo h_A) son de

2.255Å. En comparación, el Sc-benceno fue encontrado experimentalmente en estado cuarteto [119] y las distancias Sc-C se han calculado en 2.44Å [119] al nivel B3LYP/6-311+G(d). Adicionalmente, las distancias de enlace Sc-C en el Sc@C₈₂-C_{2v}(9)(Ad) fueron medidas experimentalmente como 2.323Å mediante difracción de rayos X [123]. Del mismo modo que en el Sc@C₃₆, el Sc en el Sc@C₈₂-C_{2v}(9)(Ad) se situó sobre un anillo hexagonal [123] que está en uno de los extremos del fullereno. En cuanto a otros estados del Sc@C₃₆, el estado cuarteto es seguido del doblete y el sexteto con energías relativas de 0.156 eV y 2.232eV, ambos con simetrías C_{6v}.

Del mismo modo que en el compuesto anterior, el Y@C₃₆ en su estado de mínima energía se encontró en cuarteto y con simetría C_{6v} (Tabla 8). El Y está desplazado 0.505Å del centro en dirección de un anillo h_A (Tabla 8). La distancia de enlace Y-C fue mayor que en el compuesto anterior, calculada como 2.513Å. Esta distancia es completamente comparable con la obtenida mediante cálculos MP2 en el Y-benceno (distancia de enlace Y-C = 2.524Å) en estado cuarteto y simetría C_{6v} [121]. Además de esto, la distancia Y-C de 2.475Å medida por difracción de rayos X en el Sc@C₈₂-C_{2v}(9)(Ad) es muy similar a este valor [47]. En este compuesto también encontraron al Y localizado sobre un anillo hexagonal ubicado en un extremo del fullereno. Por otro lado, según la evidencia experimental y estudios teóricos, el estado de mínima energía en el Y-benceno tiene simetría C_{2v} y estado doblete, esto debido a un efecto Jahn-Teller [121]. La estructura anterior es seguida por el estado cuarteto de simetría C_{6v}, con una diferencia de energía de 0.497eV [121] (Tabla 8), calculada al nivel CCSD(T)//MP2. La estructura de simetría C_{6v} en estado doblete es 0.024eV superior en energía, seguida por el sexteto, con 2.040eV sobre el estado de mínima energía. Tanto el cuarteto como el doblete en el Y@C₃₆ podrían aparecer en experimentos, debido a la pequeña diferencia de energía entre ambos estados, aunque, según nuestros resultados, el C_{6v} en estado cuarteto es el más favorecido.

En contraste, el La@C₃₆ se encontró en estado doblete y con simetría D_{6h} (Tabla 8). El cuarteto de simetría C_{6v} y el sexteto de simetría D₂ tienen diferencias de energía de 0.054eV y 1.988eV respectivamente (Tabla 8). Como en el compuesto de benceno discutido anteriormente, el La-benceno tiene una distorsión de Jahn-Teller, teniendo una simetría C_{2v} y un estado doblete [121]. Según cálculos al nivel CCSD(T)//MP2, el estado cuarteto está muy cerca del estado doblete, con una energía relativa de 0.324eV sobre el estado de mínima energía [121]. En el La@C₃₆ el átomo endoedral está localizado en el centro del fullereno y a una distancia La-C de 2.655Å; en este caso el La está más cerca de los anillos h_B que de los h_A. En el La-benceno, la distancia La-C es de 2.659Å en el C_{6v} en estado cuarteto [121]; no se reportó ningún estado doblete. En el caso del La@C₈₂-

C_{2v}(9)(Ad) la distancia La-C es de 2.658Å [46]. Como se puede ver, todas estas distancias La-C son casi equivalentes. Este incremento en las distancias M-C es clara consecuencia del incremento en los radios iónicos de los metales M³⁺. Por otro lado, tanto el Sc@C₃₆ como el Y@C₃₆ incrementaron sus distancias C-C en los anillos h_A, mientras que estas distancias se redujeron en el caso de los anillos h_B. En contraste, los anillos h_B en el La@C₃₆ incrementaron más sus distancias C-C en comparación de los anillos h_A. Esta elongación en las distancias C-C también se ha encontrado en los complejos metal-benceno [119–122].

7.3.2. Orbitales moleculares y propiedades energéticas

Recientemente Dunk et al. Reportaron la formación de pequeños, medianos y gigantes EMF de muchos elementos [51], reportando los espectros de masas FT-ICR de todos los EMF en función del número de átomos de carbono en el compuesto [51]. En el caso de los EMF formados con M = Sc, Y y La, concluyendo que los EMF más pequeños formados fueron los M@C₃₆. Sus abundancias relativas mostraron que estos compuestos M@C₃₆ no son tan abundantes como otros de mayor tamaño, por ejemplo: M@C₄₄ and M@C₅₀ [51]. Otro punto de interés es que, el La@C₃₆ mostró menor abundancia relativa en comparación del Sc@C₃₆ y del Y@C₃₆ [51]. En contraste, los Sc@C_{2n} y Y@C_{2n} mostraron abundancias muy similares, particularmente entre Sc@C₃₆ e Y@C₃₆.

Igual que en el estudio anterior, calculamos la energía de enlace BE_{ZPE} para analizar la estabilidad de los compuestos [116]: El Sc@C₃₆ tiene la BE_{ZPE} mayor, con valor -5.726eV (Tabla 8), seguido de cerca por el Y@C₃₆, con BE_{ZPE} = -5.549eV (Tabla 8). Finalmente, el La@C₃₆ tiene la BE_{ZPE} más baja, con valor -4.946eV (Tabla 8). Por lo tanto, las energías de enlace en estos compuestos siguen el orden: BE_{ZPE}(La@C₃₆) < BE_{ZPE}(Y@C₃₆) ~ BE_{ZPE}(Sc@C₃₆), lo cual es muy similar a las abundancias relativas experimentales encontradas en las síntesis de los compuestos M@C₃₆ (M = Sc, Y y La) [51]. De lo anterior se puede decir que la abundancia observada en los experimentos es el resultado de la inclusión energéticamente favorable de los átomos metálicos. Esto incrementa la estabilidad del compuesto entero, particularmente con Sc e Y.

Para estudiar la reactividad de estos compuestos calculamos su brecha HOMO-LUMO. Ésta ha probado tener una relación directa con la reactividad química [110], particularmente en fulerenos [117]. Como se puede ver en la Tabla 8, las estructuras de mínima energía en cada M@C₃₆ tienen las brechas HOMO-LUMO más grandes, todas estas son menores a la brecha de 0.484eV encontrada en el fullereno vacío D_{6h}-C₃₆ en estado singulete. Cabe aclarar que las brechas que

aparecen como negativas en la Tabla 8 se obtuvieron al forzar a los sistemas a tener ocupaciones de alto espín (cuarteto y sexteto), ninguno de los cuales es un estado de mínima energía. Por otro lado, los orbitales que pertenecen a los complejos metal-benceno son una aproximación simple y conveniente a los orbitales moleculares de los M@C₃₆.

Un átomo M = Sc, Y o La con un estado base atómico ²D_{3/2}, que interactúa con una molécula de benceno D_{6h}-C₆H₆ en estado singlete, puede formar un complejo M-benceno en estado cuarteto y de simetría C_{6v}, a pesar del efecto pseudo Jahn-Teller observado experimentalmente [121]. El traslape entre los orbitales del metal y el benceno forman tres tipos de enlaces: δ, π y σ. El orbital e_{2u} doblemente degenerado del benceno se traslapa con los orbitales d_{xy} y d_{x²-y²} del metal, formando un enlace δ entre el metal y el benceno, resultando en el orbital doblemente degenerado e₂, el cual es ocupado por dos electrones desapareados [120]. El otro orbital débilmente enlazante a₁ ocupado por un electrón desapareado se forma por las contribuciones del a_{2u} del benceno, junto con los orbitales s y d_{z²} del metal; finalmente, el doblemente denegerado e_{1g} del benceno se traslapa con los d_{yz} y el d_{xz} del metal, creando π antienlazantes entre ambos, obteniendo el orbital desocupado e₁. El orbital restante del benceno b_{1g} no interactua con el metal. Los orbitales de energía más baja están todos doblemente ocupados.

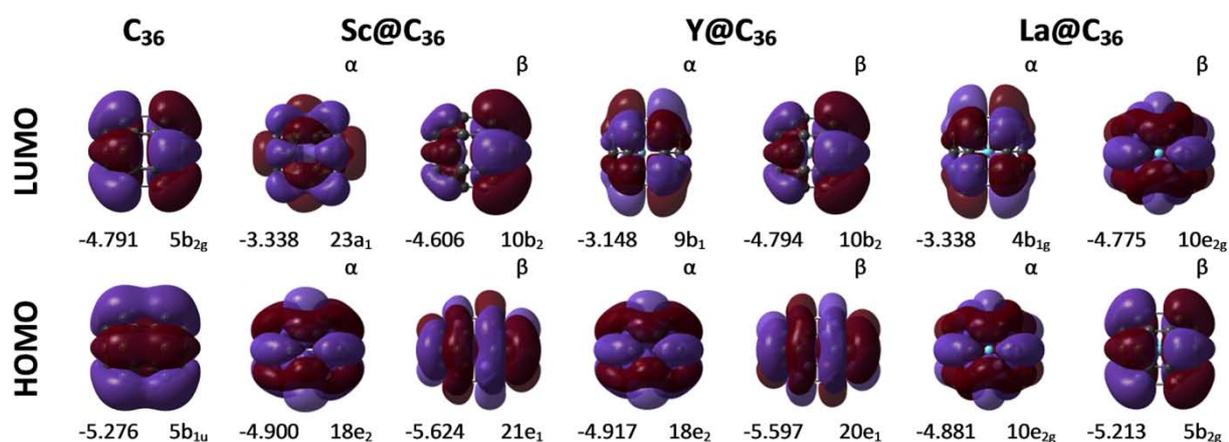


Figura 13: HOMOs Y LUMOs del D_{6h}-C₃₆ y los M@C₃₆ (M= SC, Y y La) en sus estructuras de mínima energía. En estados degenerados se muestra la superposición de los orbitales. Etiqueta del orbital y energías en eV anotadas debajo de cada uno. Isosuperficies de 5x10⁻³ a.u.

De los compuestos endoedrales, el Sc@C₃₆ tiene la brecha HOMO-LUMO más grande (Tabla 8), con valor 0.294eV, que corresponde a la brecha entre HOMOα y LUMOβ. La Figura 13 muestra que el HOMOα es un estado doblemente degenerado 18e₂ que forma enlaces δ entre el Sc y un

anillo h_A, como los mostrados en el orbital e₂ del complejo metal-benceno. Además, el HOMOβ es un estado doblemente degenerado 21e₁, en el cual el Sc forma π enlazantes con la jaula. Su LUMOα es un estado no degenerado 23a₁ y tiene contribuciones del orbital d_z² del Sc, junto con π enlazantes sobre toda la jaula. Similar a otros casos, el orbital 23a₁ se asemeja al a₁ de los complejos metal-benceno, con un enlace σ entre el metal y el anillo. El LUMOβ es el estado no degenerado 10b₂ y muestra π enlazantes sobre toda la jaula, con un plano nodal perpendicular al eje de simetría C₆. Además, el orbital se asemeja localmente al orbital b_{1g} del benceno alrededor de los anillos h_A.

En relación con el Y@C₃₆, su HOMOα es el estado doblemente degenerado 18e₂ (Figura 13). Como en el caso anterior, el orbital se asemeja localmente al orbital e₂ de los complejos metal-benceno, con la formación de enlaces δ entre el Y y un anillo h_A. De la misma forma, el HOMOβ que corresponde al estado doblemente degenerado 20e₁. Este orbital muestra (Figura 13) enlaces π entre Y y un anillo h_A. Tanto HOMOα como HOMOβ muestran orbitales π sobre todo el fullereno. En contraste, LUMOα y LUMOβ no muestran enlaces entre la jaula y el Y; adicionalmente, estos orbitales corresponden a los estados 9b₁ y 10b₂. Como se esperaba, tanto el LUMOα como el LUMOβ se asemejan localmente al orbital b_{1g} del benceno. En este caso, la brecha HOMO-LUMO entre HOMOα y LUMOβ se calculó en 0.123eV (Tabla 8).

Finalmente, el HOMOα en el La@C₃₆ es el estado doblemente degenerado 10e_{2g} (Figura 13). Este orbital no muestra contribuciones del átomo endoedral y se asemeja localmente al orbital e_{2u} del benceno. Similarmente, el HOMOβ no muestra contribuciones entre el La y la jaula, siendo casi igual al LUMO del C₃₆ vacío. También el LUMOα no muestra enlaces entre el La y la jaula; mostrando enlaces π sobre toda la superficie, con un plano nodal perpendicular al eje de simetría C₆. De igual forma, el LUMOβ no muestra (Figura 13) enlaces entre la especie endoedral y el fullereno; de hecho las contribuciones entre el La y la jaula aparecen muy adentro en términos de energía, hasta los HOMOα-6 y HOMOβ-5, que corresponden a los estados 9a_{2u}. La brecha HOMO-LUMO entre el HOMOα y el LUMOβ fue la más pequeña de los tres compuestos endoedrales estudiados, con valor 0.105eV (Tabla 8).

Las distancias de enlace e interacciones mostradas por el Sc@C₃₆ y el Y@C₃₆ son consistentes con la formación de enlaces covalentes entre los metales y la jaula; mientras que el La en el La@C₃₆ no interactúa covalentemente, siendo consistente con una interacción de tipo iónico, similar a la mostrada por otros EMF [116]. Esto puede ser explicado por la energía de ionización del La (5.58eV), considerablemente menor a las energías de ionización del Sc e Y (6.56eV y 6.21eV

respectivamente) tal que, los electrones de valencia del La pueden ser transferidos más fácilmente a la jaula, llenando completamente el estado $5b_{2g}$ y dejando al estado $10e_{2g}$ con un electrón desapareado.

La brechas HOMO-LUMO encontradas en todos los compuestos indican una alta reactividad en todos ellos [117]. Estos sistemas dan evidencias sobre la posible formación de los EMF mayores mediante un mecanismo de crecimiento, debido a las altas reactividades mostradas por los compuestos más pequeños [51]. Como se puede ver en la Tabla 8, tanto la energías de enlace BE_{ZPE} como las brechas HOMO-LUMO siguen el mismo orden, con los valores más bajos en el $La@C_{36}$ y los mayores para el $Sc@C_{36}$. Similarmente, las energías verticales de ionización disminuyen del $Sc@C_{36}$ al $La@C_{36}$, con valores 6.866eV y 6.702eV respectivamente (Tabla 8). En el medio se encuentra el $Y@C_{36}$, con $VIE = 6.745eV$. Por lo tanto, los compuestos más estables tienden a tener mayores VIE. Por otro lado, la afinidad electrónica vertical calculada para estos compuestos sigue el orden inverso: El $Sc@C_{36}$ tiene la VAE más baja, con valor 2.774eV, seguida por el $Y@C_{36}$ con 2.970eV y el $La@C_{36}$ con 3.077eV, esta última es la VAE más grande.

7.3.3. Distribuciones de carga y mapas ESP

El potencial electrostático y la distribución de carga proveen información sobre la carga transferida entre las especies endoedrales y la jaula. En comparación de los otros compuestos, el Sc en el $Sc@C_{36}$ transfirió la menor carga a la jaula. El Sc está positivamente cargado, con carga de Hirshfeld de 0.333 (Tabla 8). Esta carga se transfirió principalmente a los primeros vecinos del anillo h_A enlazado al Sc. La carga transferida crea una región con ESP casi neutro alrededor de los anillos h_B (Figura 14); mientras que el anillo h_A opuesto al Sc muestra un ESP negativo, similar al ESP alrededor de los anillos h_B del fullereno C_{36} vacío.

El $Y@C_{36}$ presenta propiedades muy similares al caso anterior, con un ESP casi neutro alrededor de los anillos h_B (ESP ligeramente negativo), con regiones positivas en el centro del anillo. El Y tiene una carga de Hirshfeld positiva de 0.387 (Tabla 8). Como en el compuesto anterior, la carga se transfirió principalmente a los primeros vecinos del anillo hexagonal. Además, la región que rodea al anillo h_A , opuesto al átomo Y, muestra el ESP más negativo.

El La dentro del $La@C_{36}$ tiene carga más positiva de todos los compuestos estudiados (0.422). Como se pudo ver en el análisis de orbitales moleculares, la interacción entre el La y la jaula es

omnidireccional y sus electrones de valencia son transferidos completamente a la jaula, llenando los orbitales del fullereno. Esto sugiere una interacción puramente de tipo iónico, entre el La y la jaula. Esto implica que la interacción iónica entre el La y la jaula es similar a la observada en el La³⁺@C₈₂³⁻-C_{2v}(9) [125].

Como en casos previos, la carga se acumuló preferencialmente en los primeros vecinos de los dos anillos h_A, quedando sólo cuatro C positivamente cargados, con valores 0.006 (Figura 14). El ESP muestra una región neutral alrededor de los anillos h_B, con potencial positivo en el centro de estos. El ESP más negativo se encuentra en las regiones que rodean a los C con la carga más negativa (Figura 14). Se puede concluir que la interacción entre el átomo endoedroal y la jaula pueden ser descritos como parcialmente covalentes e iónicos en el Sc@C₃₆ e Y@C₃₆. En contraste, la interacción metal-fullereno en el La@C₃₆ es consistente con una interacción puramente iónica.

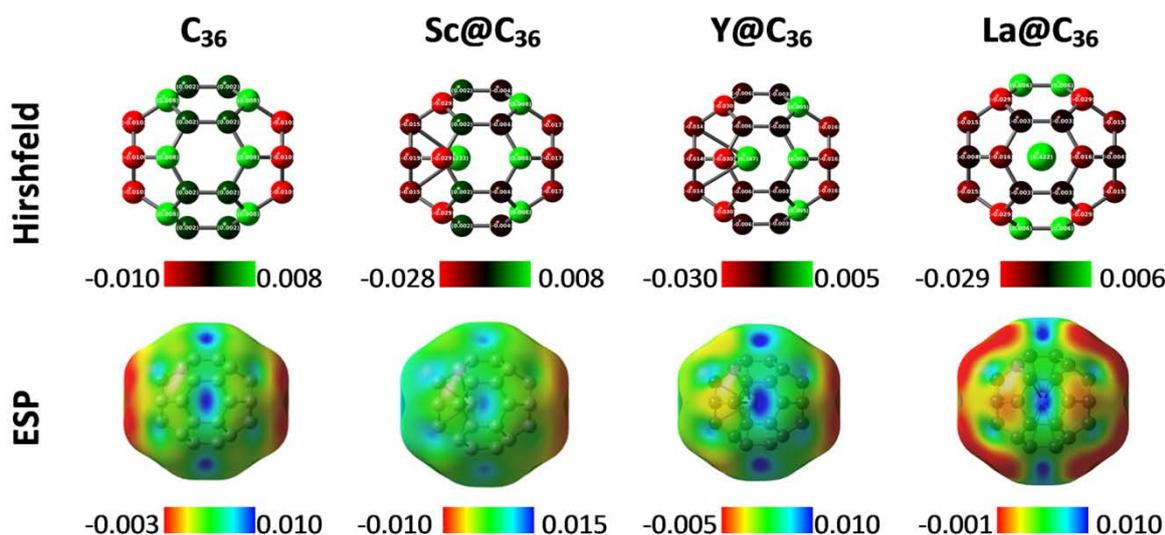


Figura 14: Distribución de carga de Hirshfeld y mapa de ESP en el D_{6h} -C₃₆ y los M@C₃₆ (M = Sc, Y y La). ESP mapeado sobre una isosuperficie de 4×10^{-4} a.u. de densidad electrónica.

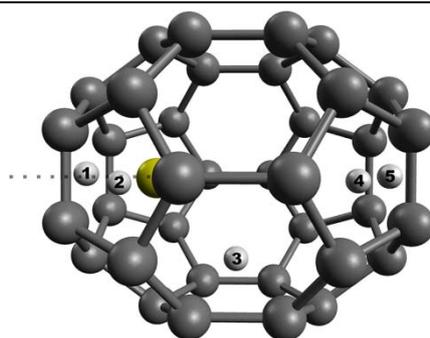
7.3.4. Aromaticidad

Como se discutió previamente, el C₃₆ no obedece la regla $2(N+1)^2$ de la aromaticidad esférica [43], aunque localmente todos sus anillos son aromáticos según sus NICS(0)_{iso} negativos (Tabla 9). En este trabajo estudiamos las propiedades aromáticas de todos los compuestos M@C₃₆ con el fin de establecer si el dopaje endoedroal incrementa la aromaticidad, como en los fulerenos X@C₂₈ con

átomos endoedrales del grupo 4 [116]. El análisis fue hecho considerando que existen cinco anillos inequivalentes en los compuestos de simetría C_{6v} y tres diferentes para el D_{6h} .

En el Sc@C₃₆, los anillos hexagonales h_A disminuyeron su carácter aromático (anillos 1 y 5), con NICS(0)_{iso} de valor -16.98ppm y -11.29ppm (Tabla 9). En contraste, el anillo pentagonal más cercano al Sc (anillo 2) incrementó ligeramente su carácter aromático, con NICS(0)_{iso} de valor -4.69ppm (Tabla 9). Interesantemente, aunque los anillos hexagonales h_B (anillo 3) son aromáticos en el fullereno vacío, estos son no aromáticos o ligeramente antiaromáticos en el compuesto endoedral, con NICS(0)_{iso} =1.78ppm (Tabla 9). Similarmente, los anillos pentagonales restantes (anillo 4) del Sc son no aromáticos o ligeramente antiaromáticos, con NICS(0)_{iso} positivos, con valores 1.42ppm (Tabla 9).

Similar al caso previo, en el Y@C₃₆ el anillo 1 (el h_A más cercano al Y) disminuyó su carácter aromático; estos anillos son antiaromáticos, de acuerdo con sus NICS(0)_{iso} positivos (6.04ppm). Del mismo modo, los h_B (anillo 3) tienen un carácter antiaromático, según sus valores NICS(0)_{iso} positivos (30.73ppm). En contraste, los otros anillos aumentaron considerablemente su carácter aromático; por ejemplo, el anillo h_A opuesto al Y (anillo 5) incrementó su carácter aromático, con un gran NICS(0)_{iso} negativo (-47.67ppm). Además, ambos anillos pentagonales (anillos 2 y 4) incrementaron su carácter aromático, con valores NICS(0)_{iso} de -9.96ppm y -20.62ppm respectivamente (Tabla 9).

Tabla 9: Valores NICS(0)_{iso} del D_{6h}-C₃₆ singulete y los M@C₃₆ (M = Sc, Y y La)


	NICS(0) _{iso} (ppm)				
	Anillo 1	Anillo 2	Anillo 3	Anillo 4	Anillo 5
C₃₆	-20.41	-3.54	-7.16		
Sc@C₃₆	-16.98	-4.69	1.78	1.42	-11.29
Y@C₃₆	6.04	-9.96	30.73	-20.62	-47.67
La@C₃₆	3.88	-5.83	-16.00		

Valores NICS(0)_{iso} (en ppm) calculados en el centro de los anillos mostrados arriba.

Los valores en blanco se omitieron por simetría.

En el **La@C₃₆**, ambos anillos h_A (Ring 1) son antiaromáticos según sus NICS(0)_{iso} positivos, calculados como 3.88 ppm; mientras que los anillos pentagonales (anillo 2) y los h_B (anillos 3) tienen carácter aromático, con NICS(0)_{iso} de valores -5.83ppm y -16.00ppm (Tabla 9). Como se puede ver, este compuesto iónico no conduce a una jaula localmente más aromática. A diferencia de los X@C₂₈ con átomos endoedrales del grupo 4 que sí lo hacen. Siendo así, el La@C₃₆ y los otros compuestos, incrementan la aromaticidad en algunos anillos y la disminuyen en otros, respecto del fullereno vacío.

7.3.5. Conclusiones

Nuestros resultados se compararon positivamente con la evidencia experimental disponible. La energía de enlace parece ser el mejor indicador de estabilidad. Sus valores pudieron explicar la menor abundancia obtenida en la síntesis del La@C₃₆ en comparación del Sc@C₃₆ y el Y@C₃₆. Aunque todos los compuestos son favorables energéticamente, la energía de enlace del La@C₃₆ es considerablemente menor. Sc@C₃₆ e Y@C₃₆ se encontraron en un estado de alto espín, en estado cuarteto. El La@C₃₆ se encontró en doblete. Además, el enlace átomo-jaula en estos compuestos es diferente. El La se enlazó de forma iónica y se localizó en el centro del fullereno. Mientras que Sc e Y se enlazaron covalentemente a un anillo hexagonal, a pesar de lo anterior, todos los átomos

transfieren carga a la jaula. Este comportamiento se puede explicar por la energía de ionización más baja del La en comparación del Sc y el Y, del mismo modo su radio iónico es mayor. Las brechas HOMO-LUMO de todos los compuestos denotan su alta reactividad. Esto sustenta a las observaciones experimentales que proponen mecanismos de crecimiento en fulerenos endoedrales. La inclusión de estos átomos endoedrales no produce compuestos más aromáticos, por lo tanto no contribuye a estabilizarlos. Podemos esperar que otros lantánidos tengan un comportamiento similar al La, situándose en el centro de la jaula.

8. Conclusiones globales

Los compuestos $X@C_{28}$ con átomos endoedrales de los grupos 4, 10, 14 y el Sc se estudiaron al nivel PBE/def2-TZVP. Sus propiedades se pudieron comparar con el fullereno C_{28-T_d} neutral y tetraanión. La energía de enlace mostró ser el mejor indicador de estabilidad, concordando bien con las abundancias relativas reportadas en la literatura.

Los $X@C_{28}$ estables formaron los compuestos iónicos $X^{4+}@C_{28}^{4-}$ ($X = Ti, Zr$ y Hf) que se asemejan al C_{28}^{4-} . La formación de estos compuestos iónicos incrementó sus brechas HOMO-LUMO a aproximadamente 2eV, siendo menos reactivos. De la misma forma, la aromaticidad en los anillos del fullereno se incrementó. Según las distribuciones de carga NBO y Hirshfeld, así como el potencial electrostático, la carga donada por el átomo endoedral se acumuló principalmente en los vértices compartidos por tres anillos pentagonales. Todo lo anterior estabilizó a los compuestos.

Los grupos 10, 14 no formaron compuestos $X@C_{28}$ energéticamente favorables. El aumento en la aromaticidad en algunos de sus anillos no fue lo suficiente como para estabilizar estos compuestos. La inestabilidad teórica del grupo 14 concuerda con la evidencia experimental. En el caso del grupo 10, se espera que sean inestables experimentalmente, siendo el primer estudio teórico sobre estos compuestos.

Los compuestos $M@C_{36}$ con átomos endoedrales del grupo 3 se estudiaron por primera vez de forma teórica, se estudiaron mediante la teoría de los funcionales de la densidad con corrección de la dispersión al nivel PBE-D3(BJ)/def2-TZVP. A diferencia de los compuestos anteriores, los $M@C_{36}$ no se estabilizan por la formación de un compuesto iónico aromático. La interacción entre Sc e Y con el fullereno pudo ser descrita en términos de la interacción metal-benceno y $M@C_{82-C_{2v}(9)}(Ad)$.

Las energías de enlace reprodujeron correctamente la abundancia encontrada experimentalmente en la síntesis de estos compuestos. Las brechas HOMO-LUMO pequeñas obtenidas en estos compuestos denotan su alta reactividad. Por otro lado, los átomos endoedrales no incrementaron la aromaticidad en los anillos del fullereno.

9. Bibliografía

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, others, C₆₀: buckminsterfullerene, *Nature*. 318 (1985) 162–163.
- [2] S. Iijima, others, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*. 354 (1991) 56–58.
- [3] K.S. Novoselov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*. 306 (2004) 666–669. doi:10.1126/science.1102896.
- [4] A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch, Endohedral fullerenes, *Chem. Rev.* 113 (2013) 5989–6113.
- [5] A.D.J. Haymet, C₁₂₀ and C₆₀: Archimedean solids constructed from sp² hybridized carbon atoms, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 421–424. doi:10.1016/0009-2614(85)87239-0.
- [6] J.R. Pinzón, A. Villalta-Cerdas, L. Echegoyen, Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Graphene for Molecular Electronics, in: R.M. Metzger (Ed.), *Unimolecular Supramol. Electron. I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011: pp. 127–174. http://link.springer.com/10.1007/128_2011_176 (accessed February 22, 2016).
- [7] R. Bakry, Medicinal applications of fullerenes, *Int. J. Nanomedicine*. 2 (2007) 639–649.
- [8] S. Guha, K. Nakamoto, Electronic structures and spectral properties of endohedral fullerenes, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1111–1132. doi:10.1016/j.ccr.2004.11.017.
- [9] H.W. Kroto, D.R. Walton, Stable derivatives of small fullerenes, *Chem. Phys. Lett.* 214 (1993) 353–356.
- [10] H. Prinzbach, A. Weiler, P. Landenberger, F. Wahl, J. Wörth, L.T. Scott, M. Gelmont, D. Olevano, B. v Issendorff, Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, C₂₀, *Nature*. 407 (2000) 60–63.
- [11] D.M. Cox, D.J. Trevor, K.C. Reichmann, A. Kaldor, C₆₀La: a deflated soccer ball?, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2457–2458.
- [12] H. Kroto, The stability of the fullerenes C_n, with n= 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70, *Nature*. 329 (1987) 529–531.
- [13] P.W. Fowler, D. Manolopoulos, *An atlas of fullerenes*, Courier Corporation, 2007.
- [14] S.-J. Zhong, C.-W. Liu, Stability of X₄Y₂₄q (X□C, Si; Y□B, Al, C, Si, N, P; q= -4 to 4) and C₂₈X₄(X□H, F, Cl, Br, I), *J. Mol. Struct. THEOCHEM*. 392 (1997) 125–136.
- [15] R.K. Mishra, Y.-T. Lin, S.-L. Lee, Growth mechanism of C₂₈ (Td) fullerene: energetics and transition-state structures analysis, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 437–444.
- [16] B. Zhang, C. Wang, K. Ho, C. Xu, C. Chan, The geometry of small fullerene cages: C₂₀ to C₇₀, *J. Chem. Phys.* 97 (1992) 5007–5011.
- [17] T. Guo, M. Diener, Y. Chai, M. Alford, R. Haufler, S. McClure, T. Ohno, J. Weaver, G.

BIBLIOGRAFÍA

- Scuseria, R. Smalley, Uranium Stabilization of C_{28} : A Tetravalent Fullerene, *Science*. 257 (1992) 1661–1664.
- [18] X. Lu, Z. Chen, Curved pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes, *Chem. Rev.* 105 (2005) 3643–3696.
- [19] Z. Chen, H. Jiao, A. Hirsch, W. Thiel, The $2(N+1)2$ rule for spherical aromaticity: further validation, *Mol. Model. Annu.* 7 (2001) 161–163.
- [20] O. Ori, F. Cataldo, A. Graovac, Topological Ranking of C_{28} Fullerenes Reactivity, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*. 17 (2009) 308–323. doi:10.1080/15363830902782332.
- [21] H. Kroto, Space, stars, C_{60} , and soot, *Science*. 242 (1988) 1139–1145.
- [22] S.C. O'Brien, J.R. Heath, R.F. Curl, R.E. Smalley, Photophysics of buckminsterfullerene and other carbon cluster ions, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 220. doi:10.1063/1.454640.
- [23] H. Kietzmann, R. Rochow, G. Ganteför, W. Eberhardt, K. Vietze, G. Seifert, P.W. Fowler, Electronic Structure of Small Fullerenes: Evidence for the High Stability of C_{32} , *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 5378–5381. doi:10.1103/PhysRevLett.81.5378.
- [24] A. Koshio, M. Inakuma, Z.W. Wang, T. Sugai, H. Shinohara, In Situ Laser-Furnace TOF Mass Spectrometry of C_{36} and the Large-Scale Production by Arc-Discharge, *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000) 7908–7913. doi:10.1021/jp001263i.
- [25] Y.A. Yang, P. Xia, A.L. Junkin, L.A. Bloomfield, Direct ejection of clusters from nonmetallic solids during laser vaporization, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 1205–1208. doi:10.1103/PhysRevLett.66.1205.
- [26] Z. Chen, H. Jiao, A. Hirsch, W. Thiel, Fullerenes C_{36n} ($n=0,2,4$) and their B- and N-doped analogues, *Chem. Phys. Lett.* 329 (2000) 47–51. doi:10.1016/S0009-2614(00)00916-7.
- [27] M. Côté, J.C. Grossman, M.L. Cohen, S.G. Louie, Electron-Phonon Interactions in Solid C_{36} , *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 697–700. doi:10.1103/PhysRevLett.81.697.
- [28] P.W. Fowler, T. Heine, K.M. Rogers, J.P.B. Sandall, G. Seifert, F. Zerbetto, C_{36} , a hexavalent building block for fullerene compounds and solids, *Chem. Phys. Lett.* 300 (1999) 369–378. doi:10.1016/S0009-2614(98)01385-2.
- [29] J.C. Grossman, M. Côté, S.G. Louie, M.L. Cohen, Electronic and structural properties of molecular C_{36} , *Chem. Phys. Lett.* 284 (1998) 344–349. doi:10.1016/S0009-2614(97)01433-4.
- [30] E. Halac, E. Burgos, H. Bonadeo, Molecular structure and dynamical properties of C_{36} : a semi-empirical calculation, *Chem. Phys. Lett.* 299 (1999) 64–68. doi:10.1016/S0009-2614(98)01226-3.
- [31] A. Ito, T. Monobe, T. Yoshii, K. Tanaka, Do C_{36} and $C_{36}H_6$ molecules have [36-D6h]fullerene structure?, *Chem. Phys. Lett.* 328 (2000) 32–38. doi:10.1016/S0009-2614(00)00911-8.

BIBLIOGRAFÍA

- [32] M.N. Jagadeesh, J. Chandrasekhar, Computational studies on C₃₆ and its dimer, *Chem. Phys. Lett.* 305 (1999) 298–302. doi:10.1016/S0009-2614(99)00387-5.
- [33] D.S. Sabirov, R.G. Bulgakov, Polarizability exaltation of endofullerenes X@C_n (n = 20, 24, 28, 36, 50, and 60; X is a noble gas atom), *JETP Lett.* 92 (2010) 662–665. doi:10.1134/S0021364010220054.
- [34] L.-F. Yuan, J. Yang, K. Deng, Q.-S. Zhu, A First-Principles Study on the Structural and Electronic Properties of C₃₆ Molecules, *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 6666–6671. doi:10.1021/jp0009913.
- [35] S.A. Varganov, P.V. Avramov, S.G. Ovchinnikov, M.S. Gordon, A study of the isomers of C₃₆ fullerene using single and multireference MP2 perturbation theory, *Chem. Phys. Lett.* 362 (2002) 380–386. doi:10.1016/S0009-2614(02)01117-X.
- [36] Y. Jin, C. Hao, Computational Study of the StoneWales Transformation in C₃₆, *J. Phys. Chem. A.* 109 (2005) 2875–2877. doi:10.1021/jp046910a.
- [37] C. Piskoti, J. Yarger, A. Zettl, C₃₆, a new carbon solid, *Nature.* 393 (1998) 771–774.
- [38] P.G. Collins, J.C. Grossman, M. Côté, M. Ishigami, C. Piskoti, S.G. Louie, M.L. Cohen, A. Zettl, Scanning Tunneling Spectroscopy of C₃₆, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 165–168. doi:10.1103/PhysRevLett.82.165.
- [39] H.S. Kang, Theoretical Study of Endohedral C₃₆ and Its Dimers, *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 4780–4786. doi:10.1021/jp055850l.
- [40] Y.-H. Cheng, C.-Y. Zhang, J. Ren, K.-Y. Tong, Hydrogen storage in Li-doped fullerene-intercalated hexagonal boron nitrogen layers, *Front. Phys.* 11 (2016). doi:10.1007/s11467-016-0559-4.
- [41] S. Du, Y. Huang, Y. Li, R. Liu, Stabilities and Electronic Properties of Two-Dimensional C₃₆ Crystals, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 4098–4104. doi:10.1021/jp013623n.
- [42] M. Maruyama, N.T. Cuong, S. Okada, Geometric and Electronic Structures of Two-Dimensional Networks of Fused C₃₆ Fullerenes, *J. Phys. Soc. Jpn.* 84 (2015) 84706. doi:10.7566/JPSJ.84.084706.
- [43] A. Kerim, Aromaticity and kinetic stability of fullerene C₃₆ isomers and their molecular ions, *J. Mol. Model.* 17 (2011) 3257–3263.
- [44] J. Heath, S. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. Curl, F. Tittel, R. Smalley, Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7779–7780.
- [45] M.N. Chaur, F. Melin, A.L. Ortiz, L. Echegoyen, Chemical, electrochemical, and structural properties of endohedral metallofullerenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 7514–7538.
- [46] Y. Maeda, Y. Matsunaga, T. Wakahara, S. Takahashi, T. Tsuchiya, M.O. Ishitsuka, T. Hasegawa, T. Akasaka, M.T.H. Liu, K. Kokura, E. Horn, K. Yoza, T. Kato, S. Okubo, K. Kobayashi,

BIBLIOGRAFÍA

- S. Nagase, K. Yamamoto, Isolation and Characterization of a Carbene Derivative of $\text{La}@C_{82}$, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 6858–6859. doi:10.1021/ja0316115.
- [47] X. Lu, H. Nikawa, L. Feng, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, N. Mizorogi, Z. Slanina, S. Nagase, Location of the Yttrium Atom in $\text{Y}@C_{82}$ and Its Influence on the Reactivity of Cage Carbons, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12066–12067. doi:10.1021/ja905001w.
- [48] A.A. Popov, L. Dunsch, Structure, Stability, and Cluster-Cage Interactions in Nitride Clusterfullerenes $\text{M}_3\text{N}@C_{2n}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}; 2n = 68\text{--}98$): a Density Functional Theory Study, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 11835–11849. doi:10.1021/ja073809l.
- [49] L. Dunsch, S. Yang, Endohedral clusterfullerenes—playing with cluster and cage sizes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 3067–3081.
- [50] K.B. Shelimov, D.E. Clemmer, M.F. Jarrold, Structures and Formation of Small LaC_n + Metallofullerenes, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 12819–12821. doi:10.1021/j100100a002.
- [51] P.W. Dunk, M. Mulet-Gas, Y. Nakanishi, N.K. Kaiser, A. Rodríguez-Forteza, H. Shinohara, J.M. Poblet, A.G. Marshall, H.W. Kroto, Bottom-up formation of endohedral mono-metallofullerenes is directed by charge transfer, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5844. doi:10.1038/ncomms6844.
- [52] R. Valencia, A. Rodríguez-Forteza, J.M. Poblet, Large fullerenes stabilized by encapsulation of metallic clusters, *Chem. Commun.* (2007) 4161. doi:10.1039/b709548a.
- [53] S. Biri, A. Valek, L. Kenéz, A. Jánossy, A. Kitagawa, Production of multiply charged fullerene and carbon cluster beams by a 14.5 GHz ECR ion source, *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002) 881. doi:10.1063/1.1429788.
- [54] G. Liu, A.N. Khlobystov, A. Ardavan, G.A.D. Briggs, K. Porfyrakis, Photochemical stability of $\text{N}@C_{60}$ and its pyrrolidine derivatives, *Chem. Phys. Lett.* 508 (2011) 187–190. doi:10.1016/j.cplett.2011.04.039.
- [55] M. Scheloske, B. Naydenov, C. Meyer, W. Harneit, Synthesis and Functionalization of Fullerenes Encapsulating Atomic Phosphorus, *Isr. J. Chem.* 46 (2006) 407–412. doi:10.1560/IJC_46_4_407.
- [56] M. Saunders, H.A. Jiménez-Vázquez, R.J. Cross, S. Mroczkowski, D.I. Freedberg, F.A.L. Anet, Probing the interior of fullerenes by ^3He NMR spectroscopy of endohedral $^3\text{He}@C_{60}$ and $^3\text{He}@C_{70}$, *Nature*. 367 (1994) 256–258. doi:10.1038/367256a0.
- [57] S.R. Plant, M. Jevric, J.J.L. Morton, A. Ardavan, A.N. Khlobystov, G.A.D. Briggs, K. Porfyrakis, A two-step approach to the synthesis of $\text{N}@C_{60}$ fullerene dimers for molecular qubits, *Chem. Sci.* 4 (2013) 2971. doi:10.1039/c3sc50395j.
- [58] L. Sun, Y. Chang, B. Hong, R. Wang, Theoretical studies of structures and stabilities of endohedral fullerenes $\text{X}_0/n+ @C_{32}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Al}, \text{C}, \text{Si}, \text{N}, \text{P}, n = 1\text{--}3$), *Int.*

BIBLIOGRAFÍA

- J. Quantum Chem. 107 (2007) 1241–1247. doi:10.1002/qua.21248.
- [59] K. Komatsu, Encapsulation of Molecular Hydrogen in Fullerene C₆₀ by Organic Synthesis, *Science*. 307 (2005) 238–240. doi:10.1126/science.1106185.
- [60] K. Komatsu, Molecular surgical synthesis of H₂@C₆₀: recollections, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 371 (2013) 20110636–20110636. doi:10.1098/rsta.2011.0636.
- [61] Z. Long, X. Zhou, H. Cai, C. Chen, L. Miao, R.E. Allen, Breathing-trap mechanism for encapsulation of atomic hydrogen in C₆₀, *Chem. Phys. Lett.* 583 (2013) 114–118. doi:10.1016/j.cplett.2013.07.070.
- [62] T.B. Lee, M.L. McKee, Endohedral Hydrogen Exchange Reactions in C₆₀ (n H₂@C₆₀, n = 1–5): Comparison of Recent Methods in a High-Pressure Cooker, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 17610–17619. doi:10.1021/ja8071868.
- [63] K. Kurotobi, Y. Murata, A Single Molecule of Water Encapsulated in Fullerene C₆₀, *Science*. 333 (2011) 613–616. doi:10.1126/science.1206376.
- [64] S. Naseri, M. Bock, Endohedral fullerenes having enclosed therein one or more ozone molecules, and their use as a UV-absorbing agent, Google Patents, 2014.
- [65] M. Ata, H. Houjin, Nitrogen-containing carbonaceous material and process for production thereof, Google Patents, 2004.
- [66] J.-P. Dognon, C. Clavaguéra, P. Pyykkö, A predicted organometallic series following a 32-electron principle: An@C₂₈ (An= Th, Pa+, U₂+, Pu₄+), *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2008) 238–243.
- [67] X. Dai, Y. Gao, W. Jiang, Y. Lei, Z. Wang, U@C₂₈: the electronic structure induced by the 32-electron principle, *Phys Chem Chem Phys*. 17 (2015) 23308–23311. doi:10.1039/C5CP04127A.
- [68] T. Guo, R.E. Smalley, G.E. Scuseria, Ab initio theoretical predictions of C₂₈, C₂₈H₄, C₂₈F₄, (Ti@C₂₈)H₄, and M@C₂₈ (M=Mg, Al, Si, S, Ca, Sc, Ti, Ge, Zr, and Sn), *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 352. doi:10.1063/1.465758.
- [69] P.W. Dunk, N.K. Kaiser, M. Mulet-Gas, A. Rodríguez-Forteza, J.M. Poblet, H. Shinohara, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, H.W. Kroto, The Smallest Stable Fullerene, M@C₂₈ (M = Ti, Zr, U): Stabilization and Growth from Carbon Vapor, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 9380–9389. doi:10.1021/ja302398h.
- [70] K.B. Shelimov, M.F. Jarrold, Networked and Endohedral La₂C_n⁺ (n = 28–100) Metallofullerenes, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6404–6405. doi:10.1021/ja00128a049.
- [71] R. Klingeler, P.S. Bechthold, M. Neeb, W. Eberhardt, Mass spectra of metal-doped carbon and fullerene clusters, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 1420. doi:10.1063/1.481962.
- [72] D. Manna, T.K. Ghanty, Enhancement in the Stability of 36-Atom Fullerene through Encapsulation of a Uranium Atom, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 17859–17869. doi:10.1021/jp406350w.

BIBLIOGRAFÍA

- [73] H. Jia, L. Wang, P. Han, X. Liu, B. Xu, DFT Studies on Structure and Properties of Metallofullerene Y@C₃₆, Chem. J. Chin. Univ.-Chin. Ed.-. 27 (2006) 1958.
- [74] T.-G. Lee, J.A. Ludlow, M.S. Pindzola, Single photoionization with excitation and double photoionization of He@C₃₆, He@C₆₀ and He@C₈₂, J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. 45 (2012) 135202. doi:10.1088/0953-4075/45/13/135202.
- [75] I. Garg, H. Sharma, N. Kapila, K. Dharamvir, V.K. Jindal, Transition metal induced magnetism in smaller fullerenes (C_n for n ≤ 36), Nanoscale. 3 (2011) 217–224. doi:10.1039/C0NR00475H.
- [76] Y.-H. Kim, Y. Zhao, A. Williamson, M.J. Heben, S.B. Zhang, Nondissociative Adsorption of H₂ Molecules in Light-Element-Doped Fullerenes, Phys. Rev. Lett. 96 (2006). doi:10.1103/PhysRevLett.96.016102.
- [77] B. Xu, Prospects and research progress in nano onion-like fullerenes, New Carbon Mater. 23 (2008) 289–301. doi:10.1016/S1872-5805(09)60001-9.
- [78] H. Shinohara, Endohedral metallofullerenes, Rep. Prog. Phys. 63 (2000) 843–892. doi:10.1088/0034-4885/63/6/201.
- [79] D. Soto, R. Salcedo, Coordination Modes and Different Hapticities for Fullerene Organometallic Complexes, Molecules. 17 (2012) 7151–7168. doi:10.3390/molecules17067151.
- [80] J. Zhang, P.P. Fatouros, C. Shu, J. Reid, L.S. Owens, T. Cai, H.W. Gibson, G.L. Long, F.D. Corwin, Z.-J. Chen, H.C. Dorn, High Relaxivity Trimetallic Nitride (Gd₃N) Metallofullerene MRI Contrast Agents with Optimized Functionality, Bioconjug. Chem. 21 (2010) 610–615. doi:10.1021/bc900375n.
- [81] E.B. Iezzi, J.C. Duchamp, K.R. Fletcher, T.E. Glass, H.C. Dorn, Lutetium-based Trimetallic Nitride Endohedral Metallofullerenes: New Contrast Agents, Nano Lett. 2 (2002) 1187–1190. doi:10.1021/nl025643m.
- [82] R.B. Ross, C.M. Cardona, D.M. Guldi, S.G. Sankaranarayanan, M.O. Reese, N. Kopidakis, J. Peet, B. Walker, G.C. Bazan, E. Van Keuren, B.C. Holloway, M. Drees, Endohedral fullerenes for organic photovoltaic devices, Nat. Mater. 8 (2009) 208–212. doi:10.1038/nmat2379.
- [83] Y. Kasama, K. Omote, N. Kudo, Endohedral fullerene derivative, proton conductor and fuel cell, Google Patents, 2004.
- [84] J.R. Pinzón, M.E. Plonska-Brzezinska, C.M. Cardona, A.J. Athans, S.S. Gayathri, D.M. Guldi, M.Á. Herranz, N. Martín, T. Torres, L. Echegoyen, Sc₃N@C₈₀-Ferrocene Electron-Donor/Acceptor Conjugates as Promising Materials for Photovoltaic Applications, Angew. Chem. 120 (2008) 4241–4244. doi:10.1002/ange.200800473.
- [85] X. Yue, J. Zhao, C. Hao, W. Ren, J. Qiu, Interaction between an endohedral N atom and a C₆₀ fullerene cage by density functional theory, J. Comput. Theor. Nanosci. 5 (2008) 1306–1309.

BIBLIOGRAFÍA

- [86] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*, John Wiley & Sons, 2013.
- [87] R.G. Parr, *Density functional theory of atoms and molecules*, Springer, 1980.
- [88] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. doi:10.1103/PhysRev.136.B864.
- [89] W. Kohn, L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [90] H. Stoll, C.M.E. Pavlidou, H. Preuß, *On the calculation of correlation energies in the spin-density functional formalism*, *Theor. Chim. Acta.* 49 (1978) 143–149. doi:10.1007/PL00020511.
- [91] O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist, *Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism*, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 4274–4298. doi:10.1103/PhysRevB.13.4274.
- [92] J.P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations*, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 9982. doi:10.1063/1.472933.
- [93] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals*, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215–241. doi:10.1007/s00214-007-0310-x.
- [94] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104. doi:10.1063/1.3382344.
- [95] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory*, *J. Comput. Chem.* 32 (2011) 1456–1465. doi:10.1002/jcc.21759.
- [96] I.N. Levine, *Química cuántica*, Pearson Educación, 2001.
- [97] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions*, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 650. doi:10.1063/1.438955.
- [98] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3297–3305.
- [99] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, others, *Gaussian 09, Revision D. 01*; Gaussian: Wallingford, CT, USA, 2009, There No Corresp. Rec. This Ref. (n.d.).
- [100] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, others, *GaussView, version 5*, Semichem Inc Shawnee Mission KS. (2009).
- [101] TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available

BIBLIOGRAFÍA

from <http://www.turbomole.com>, n.d.

- [102] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *J. Comput. Chem.* 33 (2012) 580–592. doi:10.1002/jcc.22885.
- [103] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole, *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989) 165–169.
- [104] C. Yannoni, P. Bernier, D. Bethune, G. Meijer, J. Salem, NMR determination of the bond lengths in C₆₀, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3190–3192.
- [105] K. Hedberg, L. Hedberg, D.S. Bethune, C. Brown, H. Dorn, R.D. Johnson, M. De Vries, Bond lengths in free molecules of buckminsterfullerene, C₆₀, from gas-phase electron diffraction, *Science*. 254 (1991) 410–412.
- [106] F. Cimpoesu, S. Ito, H. Shimotani, H. Takagi, N. Dragoe, Vibrational properties of noble gas endohedral fullerenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 9609–9615.
- [107] D.-L. Huang, P.D. Dau, H.-T. Liu, L.-S. Wang, High-resolution photoelectron imaging of cold C_{60}^- anions and accurate determination of the electron affinity of C₆₀, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 224315. doi:10.1063/1.4881421.
- [108] D. Muigg, P. Scheier, K. Becker, T. Märk, Measured appearance energies of fragment ions produced by electron impact on, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 29 (1996) 5193.
- [109] B. Skwara, R.W. Góra, R. Zalesny, P. Lipkowski, W. Bartkowiak, H. Reis, M.G. Papadopoulos, J.M. Luis, B. Kirtman, Electronic Structure, Bonding, Spectra, and Linear and Nonlinear Electric Properties of Ti@ C₂₈, *J. Phys. Chem. A.* 115 (2011) 10370–10381.
- [110] J. Aihara, Reduced HOMO-LUMO gap as an index of kinetic stability for polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A.* 103 (1999) 7487–7495.
- [111] M. Bühl, A. Hirsch, Spherical Aromaticity of Fullerenes, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1153–1184. doi:10.1021/cr990332q.
- [112] P.J. Hay, W.R. Wadt, Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270–283.
- [113] T.M. Krygowski, Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of pi.-electron systems, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 33 (1993) 70–78.
- [114] Z. Chen, H. Jiao, M. Bühl, A. Hirsch, W. Thiel, Theoretical investigation into structures and magnetic properties of smaller fullerenes and their heteroanalogues, *Theor. Chem. Acc.* 106 (2001) 352–363.
- [115] K. Jackson, E. Kaxiras, M.R. Pederson, Bonding of endohedral atoms in small carbon fullerenes, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 7805–7810.
- [116] A. Miralrio, L.E. Sansores, On the search of stable, aromatic and ionic endohedral compounds of C₂₈: A theoretical study, *Comput. Theor. Chem.* 1083 (2016) 53–63.

BIBLIOGRAFÍA

doi:10.1016/j.comptc.2016.03.010.

- [117] J. Aihara, Correlation found between the HOMO–LUMO energy separation and the chemical reactivity at the most reactive site for isolated-pentagon isomers of fullerenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3121–3125. doi:10.1039/b002601h.
- [118] J.C. Ma, D.A. Dougherty, The Cation π Interaction, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1303–1324. doi:10.1021/cr9603744.
- [119] B.R. Sohnlein, S. Li, D.-S. Yang, Electron-spin multiplicities and molecular structures of neutral and ionic scandium-benzene complexes, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 214306. doi:10.1063/1.2131867.
- [120] D.-S. Yang, High-Resolution Electron Spectroscopy of Gas-Phase MetalAromatic Complexes, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 25–33. doi:10.1021/jz101550d.
- [121] Y. Liu, S. Kumari, M. Roudjane, S. Li, D.-S. Yang, Electronic states and pseudo Jahn-Teller distortion of heavy metal-monobenzene complexes: $M(C_6H_6)$ ($M = Y, La, \text{ and } Lu$), *J. Chem. Phys.* 136 (2012) 134310. doi:10.1063/1.3700085.
- [122] J.S. Lee, Y. Lei, S. Kumari, D.-S. Yang, Metal coordination converts the tub-shaped cyclo-octatetraene into an aromatic molecule: Electronic states and half-sandwich structures of group III metal-cyclo-octatetraene complexes, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 104304. doi:10.1063/1.3224127.
- [123] M. Hachiya, H. Nikawa, N. Mizorogi, T. Tsuchiya, X. Lu, T. Akasaka, Exceptional Chemical Properties of $Sc@ C_{2v}(9)-C_{82}$ Probed with Adamantylidene Carbene, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15550–15555. doi:10.1021/ja306890x.
- [124] M. Weller, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, *Inorganic chemistry*, OUP Oxford, 2014.
- [125] E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Tanaka, M. Hasegawa, H. Shinohara, Giant motion of La atom inside C82 cage, *Chem. Phys. Lett.* 330 (2000) 497–502. doi:10.1016/S0009-2614(00)01079-4.