



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# Estudio teórico del confinamiento de gases nobles en fullerenos

**William David Quintero Martínez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
Año 2018



# Estudio teórico del confinamiento de gases nobles en fullerenos

**William David Quintero Martínez**

Tesis o trabajo de grado presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ciencias-Química**

Director(a):  
Ph.D. Andrés Reyes Velasco

Grupo de Investigación:  
Grupo de Química Cuántica y Computacional

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
Año 2018



**A mi amada familia**

El primer sorbo de la copa de la ciencia te vuelve ateo, pero en el final del vaso, Dios te está esperando.

Werner Heisenberg



# Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a mi director de tesis, el profesor Andrés Reyes por su compromiso con el trabajo, por la oportunidad de entrar al grupo de investigación y por las enseñanzas en este proceso formativo. De igual manera a todos los miembros del grupo de Química Cuántica y Computacional, en particular a Félix Moncada por la valiosa asesoría y acompañamiento en el transcurso de este trabajo y corrección del documento.

A Dios y a mis seres amados; Juan Carlos, Nora, Juan Camilo y Angélica.





---

# Resumen

En este trabajo se propone una metodología para el estudio de átomos de helio, neón y argón confinados en diferentes fullerenos ( $C_{24}$ ,  $C_{30}$ ,  $C_{60}$  y  $C_{70}$ ). La metodología esta basada en la descripción de los átomos de gases nobles descritos como especies cuánticas que experimentan un potencial externo aproximado como un potencial de pares Lennard-Jones (8-6) con cada carbono del fullereno. Los resultados para dos átomos confinados señalan que las densidades nucleares cambian de acuerdo a la forma y simetría del potencial externo. Para los sistemas  $He_2@C_{24}$  y  $He_2@C_{60}$  la densidad se deslocaliza, describiendo de un modo general las posibles rotaciones de los átomos dentro de la cavidad, mientras que para los sistemas  $He_2@C_{30}$  y  $He_2@C_{70}$  la densidad de cada átomo se ubica en dos regiones definidas, de manera análoga ocurre con los sistemas de neón y argón. Los resultados muestran que las energías totales obtenidas bajo la aproximación del orbital molecular para cualquier partícula utilizando potenciales tipo Lennard-Jones (APMO-LJ, por sus siglas en inglés) son mayores a las obtenidas de forma clásica ya que se incluye la energía de punto cero. Adicionalmente, el efecto del espín fue comprobado con el cambio en las densidades obtenidas para las configuraciones singlete y triplete.

**Palabras clave:** Aproximación del orbital molecular para cualquier partícula (APMO), paquete computacional LOWDIN, fullerenos endohédricos, gases nobles, potencial Lennard-Jones, Integrales de operadores de largo alcance.

## Abstract

In this work we propose a methodology for the study of helium, neon and argon confined in different fullerenes ( $C_{24}$ ,  $C_{30}$ ,  $C_{60}$  y  $C_{70}$ ). In this methodology the noble gases atoms are treated as quantum species (dressed nuclei) interacting with each carbon coordinates in the fullerene through a Lennard-Jones (8-6) potential. The results of two confined atoms indicate that the nuclear densities change according to both shape and symmetry external potential. For the systems  $He_2@C_{24}$  and  $He_2@C_{60}$ , the density is delocalized, describing in a general way the possible rotations of the atoms inside cage, while for the systems  $He_2@C_{30}$  and  $He_2@C_{70}$ , the density for each atom is in two defined regions, analogously occurs with the neon and argon systems. The results have shown that the total energies obtained under the Any Particle Molecular Orbital using Lennard-Jones potential, APMO-LJ are higher than those obtained in a classical way since zero point energy is included. In addition, the spin effect was verified with the changes in the singlet and triplet configuration.

**Keywords:** Any Particle Molecular Orbital (APMO), LOWDIN software, endohedral fu-

llerene, noble gases, Lennard-Jones potential, integrals over long-range operators.

# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>VII</b>
<b>Resumen</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>1</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>2</b>
1.1 Sistemas confinados . . . . .	2
1.2 Fullerenos endohédricos . . . . .	2
1.3 Este trabajo . . . . .	3
1.3.1 Potencial de pares tipo Lennard-Jones . . . . .	4
1.3.2 Descripción cuántica del sistema . . . . .	4
<b>2 Fundamento teórico</b>	<b>6</b>
2.1 Fullerenos endohédricos en APMO . . . . .	6
2.1.1 Teoría APMO/FCI . . . . .	8
2.1.2 Potencial entre los átomos de gases nobles . . . . .	8
2.2 Integrales de operadores de largo alcance . . . . .	8
<b>3 Implementación computacional</b>	<b>11</b>
3.1 Desarrollo de las integrales de interacción gas noble-fullereno . . . . .	11
3.1.1 Valores para la función de corte . . . . .	12
3.1.2 Ecuaciones implementadas en LOWDIN . . . . .	13
3.2 Cálculos en Lowdin . . . . .	16
<b>4 Aplicaciones</b>	<b>19</b>
4.1 Sistemas estudiados . . . . .	19
4.1.1 Ajuste del potencial LJ . . . . .	19
4.1.2 Cálculo clásico de la energía potencial en los fullerenos endohédricos .	23
4.2 Energías APMO-LJ/FCI para los diferentes fullerenos endohédricos . . . . .	28
4.3 Densidades de los átomos confinados . . . . .	29
<b>5 Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>35</b>

**Bibliografía**

**36**

# Lista de Figuras

1-1. Forma del potencial Lennard Jones en función de la distancia ( $r$ ) entre dos puntos. Se indica la zona atractiva y repulsiva del potencial, así como los parámetros $\sigma$ y $\epsilon$ . . . . .	5
3-1. Función de corte por el operador $ r^{-k} $ variando el valor del exponente ( $\alpha$ ) en función de la distancia $r$ . En el caso 3.1(a) se evaluaron valores de 0,25; 0,5; 1,0; y 2,0 y $r^{-6}$ . Para el caso 3.1(b) se evaluaron los valores 0,25; 0,5; 1,0; 3,0 y $r^{-12}$ . El eje $y$ se encuentra en escala logarítmica para facilidad de análisis .	13
3-2. Valores de la integral para los operadores $r^{-6}$ y $r^{-12}$ con diferentes exponentes para la función de base ( $\alpha_p$ ). En los dos casos la líneas azules corresponden a los valores calculados clásicamente. . . . .	15
3-3. Ejemplo de un archivo de entrada de LOWDIN para el cálculo de He@C <sub>60</sub> usando potencial de pares LJ(8-6) . . . . .	17
3-4. Ejemplo de un archivo de potencial para $r^{-6}$ leído en el bloque LJPOTENTIAL	17
3-5. Ejemplo de un archivo de potencial para $r^{-8}$ leído en el bloque EXTERPOTENTIAL . . . . .	18
4-1. Estructura de los fullerenos endohédricos estudiados con un átomo de helio. .	19
4-2. Ajuste de potencial calculado MP2/cc-pVDZ para helio, neón y argón confinados en diferentes fullerenos (C <sub>24</sub> , C <sub>30</sub> , C <sub>60</sub> y C <sub>70</sub> ) a potencial Lennard-Jones (8-6) . . . . .	21
4-3. (a) Representación gráfica de la polarización a la función de base que describe el átomo confinado adicionando otra función con un solapamiento adecuado y (b) un ejemplo de una rejilla de lebedev con 194 puntos donde se ubicaran las funciones de base . . . . .	23
4-4. Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de helio en C <sub>24</sub> . . . . .	24
4-5. Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de helio en C <sub>30</sub> . . . . .	25
4-6. Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de helio en C <sub>60</sub> . . . . .	25
4-7. Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de helio en C <sub>70</sub> . . . . .	26

4-8. Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de neón en $C_{60}$ . . . . .	26
4-9. Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de neón en $C_{70}$ . . . . .	27
4-10. Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de argón en $C_{60}$ . . . . .	27
4-11. Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de argón en $C_{70}$ . . . . .	28
4-12. Densidad de los átomos de helio en el sistema $He_2@C_{24}$ . En (a) se muestra la densidad calculada con APMO-LJ/HF, en (b) y (c) con APMO-LJ/FCI para el estado singlete y triplete, respectivamente. Valor de contorno:0.01 . .	31
4-13. Densidad de los átomos de helio en el sistema $He_2@C_{30}$ . En (a) se muestra la densidad calculada con APMO-LJ/HF, en (b) y (c) con APMO-LJ/FCI para el estado singlete y triplete, respectivamente. Valor de contorno:0.01 . .	32
4-14. Densidad de los átomos de helio en el sistema $He_2@C_{60}$ . En (a) se muestra la densidad calculada con APMO-LJ/HF, en (b) y (c) con APMO-LJ/FCI para el estado singlete y triplete, respectivamente. Valor de contorno:0.01 . .	32
4-15. Densidad de los átomos de helio en el sistema $He_2@C_{70}$ . En (a) se muestra la densidad calculada con APMO-LJ/HF, en (b) y (c) con APMO-LJ/FCI para el estado singlete y triplete, respectivamente. Valor de contorno:0.01 . .	33
4-16. Densidad de los átomos de neón en el sistema $Ne_2@C_{60}$ y $Ne_2@C_{70}$ . En (a) y (c) se muestra la densidad calculada con APMO-LJ/HF, en (b) y (d) con APMO-LJ/FCI. Valor de contorno:0.01 . . . . .	33
4-17. Densidad de los átomos de neón en el sistema $Ar_2@C_{60}$ y $Ar_2@C_{70}$ . En (a) y (c) se muestra la densidad calculada con APMO-LJ/HF, en (b) y (d) con APMO-LJ/FCI. Valor de contorno:0.01 . . . . .	34

# Lista de Tablas

<b>3-1.</b> Resultados de la integral evaluada en <i>Wolfram Mathematica 9</i> y programada en <i>LOWDIN</i> para diversos valores de $(\alpha_p)$ y CP. Los valores se encuentran en unidades atómicas. . . . .	14
<b>3-2.</b> Resultados de la integral evaluada en <i>Wolfram Mathematica 9</i> y programada en <i>LOWDIN</i> para diversos valores de $(\alpha_p)$ y CP. Los valores se encuentran en unidades atómicas. . . . .	14
<b>3-3.</b> Valores de la integral para una función 1s a una distancia r de un carbono. La columna APMO-LJ es el cálculo con la expresión analítica, APMO-LJ-GTF es el cálculo con el término $r^{-12}$ ajustado con gaussianas y APMO-GTF es toda la expresión LJ ajustada con gaussianas . . . . .	16
<b>4-1.</b> Parámetros B y C para los diferentes gases nobles (He, Ne, Ar) en los fullerenos $C_{24}$ , $C_{30}$ , $C_{60}$ y $C_{70}$ . . . . .	20
<b>4-2.</b> Valores de exponente de la función base 1s para cada gas noble confinado en los diferentes fullerenos y valores de energía total y potencial, calculadas con los niveles de teoría APMO-LJ/HF y MP2/cc-PVDZ en <i>LOWDIN</i> y <i>ORCA</i> , respectivamente. . . . .	22
<b>4-3.</b> Energía de los sistemas endohédricos $He_2@C_{24}$ , $He_2@C_{30}$ , $He_2@C_{60}$ y $He_2@C_{70}$ calculada con APMO-LJ/FCI, usando min (dos funciones de base), funciones de base extra en P.C (polarización hacia el centro del fullereno), P.P (polarización hacia la pared del fullereno) y en rejillas de lebedev. En parentésis se indican el número de puntos . . . . .	29
<b>4-4.</b> Energía de los sistemas endohédricos $Ne_2@C_{60}$ , $Ne_2@C_{70}$ , $Ar_2@C_{60}$ y $Ar_2@C_{70}$ calculada con APMO-LJ/FCI, usando min (dos funciones de base), funciones de base extra en P.C (polarización hacia el centro del fullereno), P.P (polarización hacia la pared del fullereno) y en rejillas de lebedev. En parentésis se indican el número de puntos . . . . .	30
<b>4-5.</b> Energía calculada para los fullerenos endohédricos de helio calculada con APMO-LJ/HF y APMO-LJ/FCI para los estados singlete y triplete. En parentésis se muestran el número de estados degenerados . . . . .	34

# 1 Introducción

## 1.1. Sistemas confinados

Los sistemas confinados han sido de gran interés desde los primeros días de la mecánica cuántica; desde el caso hipotético de la partícula en una caja unidimensional donde las barreras infinitas de potencial, limitan a un región del espacio con energía potencial cero, y así permiten encontrar soluciones a la ecuación de Schrödinger; hasta recientes aplicaciones en semiconductores en la construcción de átomos artificiales, que en esencia son un número de electrones confinados en un pozo de potencial.<sup>1</sup> Otra área de confinamiento espacial ha permitido avances recientes en nanotecnología en el campo de puntos cuánticos,<sup>2</sup> partículas atrapadas usando láseres,<sup>3</sup> átomos y moléculas colocados dentro de nanocavidades como cajas de zeolitas, nanogotas de helio, fullerenos, nanotubos e incluso la hipótesis del desarrollo de fármacos con actividad antitumoral y antimicrobiana.<sup>4-9</sup>

El confinamiento puede ser visto desde dos perspectivas: La primera, como el confinamiento por una pared o capa repulsiva, la cual puede ser penetrable o impenetrable, tal es el caso de átomos bajo presiones extremas, zeolitas, nanogotas de helio, inserción de átomos o iones en sólidos, entre otros. Y la segunda, como el confinamiento por una capa atractiva, la cual es siempre penetrable como en átomos atrapados en el centro de un fullereno.<sup>10</sup>

## 1.2. Fullerenos endohédricos

Los fullerenos son moléculas formadas por átomos de carbono en forma de esferas, elipsoides, tubos u otras figuras vacías. Considerado como un alótropo del carbono, su estructura molecular está conformada por anillos de cinco o seis miembros; por ejemplo el  $C_{60}$  formado por 12 pentágonos y 20 hexágonos tiene simetría icosaédrica, cercana a una esfera, mientras el  $C_{70}$  al tener 12 pentágonos y 25 hexágonos tiene forma más alargada.<sup>11</sup>

Una de las propiedades interesantes de los fullerenos es la capacidad de contener otros átomos o moléculas debido a su forma de cavidad hueca, estas estructuras se han reportado incluso desde el descubrimiento de los fullerenos en 1985. El término utilizado para describir especies encapsuladas es endohédrico, el cual se origina de la combinación de palabras griegas “endon” dentro y “hedra” cara de una figura geométrica, adaptado en 1991 por Cioslows-



ki y la notación sistemática utilizada y recomendada por la IUPAC<sup>12</sup> consiste en utilizar el símbolo “@” indicando el átomo o molécula que se encuentra dentro de la cavidad, por ejemplo M@Cn (M confinado en un fullereno de n carbonos).<sup>7</sup>

A la fecha se han introducido en fullerenos especies atómicas y moleculares tales como La, Y, Sc y Ga,<sup>13</sup> He, Ne, Ar y Xe,<sup>7,14,15</sup> H<sub>2</sub>O.<sup>16</sup> La inserción se puede lograr mediante tratamientos de alta energía con el fin de atravesar las paredes de carbono o por medio de métodos como la cirugía molecular en la que por medio de reacciones químicas se abre el fullereno para la inserción por el espacio formado.<sup>17</sup> Los fullerenos endohédricos presentan cambios en sus propiedades con respecto al fullereno vacío, por ejemplo en el aumento de su potencial de ionización y disminución de la afinidad electrónica.<sup>13</sup>

Desde el punto de vista teórico, algunas investigaciones se centran en el estudio del cambio en las propiedades electrónicas de todo el fullereno o de los átomos confinados,<sup>18–21</sup> en el cálculo de la energía de interacción entre la cavidad y especie confinada utilizando funciones de potencial átomo-átomo bajo métodos semiempíricos o desarrollando funcionales en la teoría del funcional de la densidad (DFT).<sup>22–25</sup> También se ha estudiado la dinámica en la inserción de diferentes especies atómicas en los fullerenos, teniendo en cuenta principalmente interacciones tipo van der Waals<sup>26</sup> y el movimiento de dos gases nobles confinados haciendo uso de dinámica molecular ab initio.<sup>27</sup>

Con respecto al interés en estudiar el cambio de las rotaciones, traslaciones y vibraciones bajo condiciones de confinamiento, por ejemplo se han utilizado métodos acoplados de dinámica molecular y mecánica cuántica con el fin de estudiar los estados vibracionales de la molécula de agua confinada en el C<sub>60</sub>, encontrando corrimientos en ciertos modos vibracionales debido a efectos del confinamiento<sup>28</sup> y también han podido calcular los estados traslacionales, rotacionales y vibracionales de moléculas de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en otro tipo de cavidades confinantes, como son cajas de clatratos mediante el uso de dinámica cuántica<sup>29–31</sup>.

### 1.3. Este trabajo

En cuanto a los estudios mencionados anteriormente, es fundamental realizar una adecuada descripción de la interacción entre la especie confinada y la cavidad. En el caso particular de fullerenos endohédricos de gases nobles, dicha interacción es de tipo no covalente.<sup>24</sup> Esta interacción puede estudiarse con métodos de estructura electrónica tales como coupled-cluster y teoría del funcional de la densidad. En el caso de coupled-cluster con excitaciones sencillas, dobles y triples perturbativas (CCSD(T)) se requiere de alto poder computacional y en el caso de DFT los resultados dependen del funcional empleado, haciendo su uso un poco ar-

bitrario . Como alternativa, se han propuesto diferentes potenciales modelo como Brenner, Gupta, Yakawa, Woods-Saxon, entre otros<sup>32,33</sup> para calcular interacciones no covalentes . A pesar de su amplio uso, estos modelos de potencial presentan algunas desventajas, por ejemplo que se requieren condiciones de frontera a la función de onda para cada sistema, es decir, resolver un modelo diferente cada vez que se realice un estudio;<sup>10,34</sup> y que estos modelos se limitan a confinamientos con simetría isotrópica.<sup>35</sup> Varios estudios describen el potencial de interacción entre el átomo confinado y la cavidad a través de un potencial tipo Lennard Jones, ya que es adecuado para la descripción de interacciones tipo van der Waals.<sup>9,36</sup>

### 1.3.1. Potencial de pares tipo Lennard-Jones

En un sistema molecular formado por  $N$  cuerpos, es posible describir las fuerzas intermoleculares mediante un modelo derivado de la energía potencial  $V$  como se describe en la ecuación 1-1.

$$V = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u(r_{ij}) \quad (1-1)$$

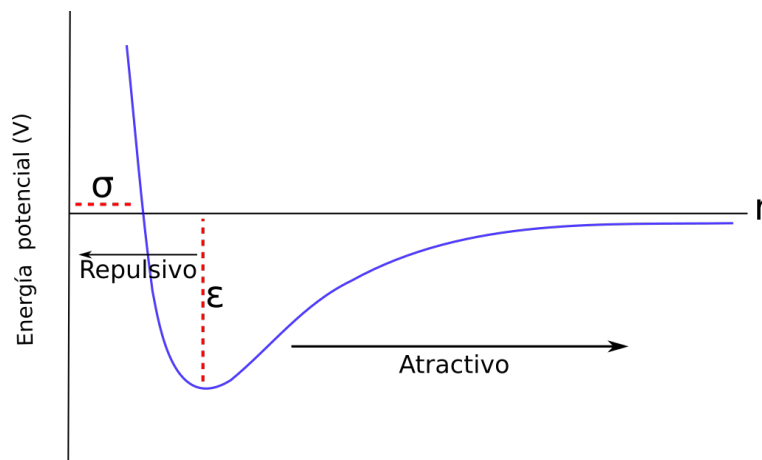
donde la función  $u(r_{ij})$  es llamada función de energía potencial de pares, que depende de las distancias entre los centros de los cuerpos  $i$  y  $j$ .<sup>36</sup> Una aproximación común para la función de potencial de pares es la función potencial de Lennard-Jones (L-J).<sup>36</sup> Este potencial contiene un término positivo que modela repulsiones fuertes y un término negativo que representa (ver ecuación 1-2), las fuerzas atractivas débiles.<sup>37</sup>

$$u_{L-J} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1-2)$$

En la ecuación 1-2 el parámetro  $\varepsilon$  describe la profundidad del pozo de energía, el parámetro  $\sigma$  la separación intermolecular en la que la energía potencial es igual a cero y  $r$  se refiere a la distancia entre los dos átomos (ver figura 1-1). El potencial Lennard-Jones ha sido utilizado para describir la interacción entre el átomo o la molécula confinada y la cavidad que lo rodea, resaltando la sencillez de la formulación y el bajo costo computacional.<sup>38-40</sup>

### 1.3.2. Descripción cuántica del sistema

En cuanto a la descripción del sistema de fullerenos endohédricos de gases nobles, se tendrá en cuenta el trabajo realizado por Jungwirth y Krylov<sup>41</sup>. Ellos estudiaron agregados de <sup>3</sup>He dopados por especies atómicas o moleculares, planteando una nueva aproximación para el cálculo de la función de onda nuclear y la energía del agregado de helio. Teniendo en cuenta



**Figura 1-1:** Forma del potencial Lennard Jones en función de la distancia ( $r$ ) entre dos puntos. Se indica la zona atractiva y repulsiva del potencial, así como los parámetros  $\sigma$  y  $\epsilon$

que los átomos de helio (de estadística fermiónica) rodean la molécula dopante, la aproximación consiste en que la impureza dopante actúa como un centro atractivo fijado en una posición y los átomos de helio como orbitales nucleares expandidos en conjunto de funciones de base,<sup>42</sup> de manera similar a la descripción de un átomo donde el núcleo es rodeado por electrones .

Considerando la aproximación mencionada, los átomos de gases nobles (helio, neón y argón) serán descritos como funciones de onda confinadas por un potencial externo centrado en cada posición de los carbonos que conforman el fullereno. Esta tesis está organizada de la siguiente manera: En el capítulo 2 se presenta el fundamento teórico sobre la descripción del sistema endohédrico bajo el esquema del orbital molecular para cualquier partícula (APMO, por sus siglas en inglés Any Particle Molecular Orbital) y las integrales de operadores de largo alcance. En el capítulo 3 se presenta la implementación computacional realizada en el programa LOWDIN. En el capítulo 4 se muestran los resultados de densidades nucleares y energías calculadas con nivel de teoría APMO-LJ/HF y APMO-LJ/FCI y finalmente en el capítulo 5 se presentan las conclusiones.

## 2 Fundamento teórico

Para resolver la ecuación de Schrödinger nuclear, en la cual se describen vibraciones, rotaciones y traslaciones obteniendo la energía y función de onda nuclear,<sup>43</sup> se han desarrollado métodos aproximados que construyen la función de onda de los núcleos con orbitales moleculares; entre estos métodos están: orbital molecular orbital nuclear (NOMO, por sus siglas en inglés),<sup>44</sup> orbital núcleo-electrónico (NEO, por sus siglas en inglés)<sup>45</sup> y orbital molecular para cualquier partícula (APMO, por sus siglas en inglés) implementado en el paquete computacional LOWDIN.<sup>46</sup> El método APMO y el programa LOWDIN se crearon con el fin de extender los estudios cuánticos a otro tipo de partículas como muones,<sup>47</sup> positrones,<sup>48</sup> núcleos de diferentes masas<sup>49</sup> y pseudopartículas.<sup>50</sup> Como ejemplo de pseudopartícula es posible describir un átomo como una partícula conformada por el núcleo y los electrones, conocido en inglés como *"dressed nuclei"*.

En este capítulo se describen las ecuaciones del esquema APMO utilizadas para el estudio de gases nobles en diferentes fullerenos.

### 2.1. Fullerenos endohédricos en APMO

El estudio de fullerenos endohédricos involucra un gran número de átomos. En el caso del sistema  $\text{He}_2@C_{60}$  se debe tener en cuenta los grados de libertad de 62 núcleos y 362 electrones. La alta dimensionalidad del sistema dificulta el tratamiento teórico y eleva el costo computacional. Con el fin de reducir significativamente la dimensionalidad, los grados de libertad de la especie confinada y de la cavidad se separan adiabáticamente aprovechando que sus movimientos no están acoplados.

Los átomos confinados son tratados como pseudopartículas (explicadas anteriormente), que interactúan con el fullereno por medio de un potencial efectivo. Considerando un sistema general de cualquier número ( $m$ ) de gases nobles confinados en un fullereno de  $n$  átomos de carbono ( $Gn_m@C_n$ ) el hamiltoniano del sistema es:

$$H^{Gn} = - \sum_i^m \frac{\nabla_i^2}{2M_{Gn_i}} + \sum_i^m V^{Gn_i-C_n} + \sum_{i=1}^m \sum_{i>j}^m V^{Gn_i-Gn_j} \quad (2-1)$$

donde el primer término da cuenta de la energía cinética e incluye la masa  $M$  de la pseudo-partícula,  $V_i^{Gn-Cn}$  el potencial efectivo entre el gas noble y el fullereno y  $V_{ij}^{Gn-Gn}$  el potencial de interacción entre los gases nobles.

Podemos obtener soluciones aproximadas a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para las especies confinadas, empleando la metodología Hartree-Fock (HF). Para este caso se construyen orbitales espaciales  $\psi_k$ , como combinaciones lineales de funciones tipo gaussianas que se obtienen resolviendo iterativamente las ecuaciones de Fock,

$$f(i)\psi_k = \epsilon_k\psi_k \quad (2-2)$$

$$\psi_k = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i}\phi_{\mu}, \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (2-3)$$

$$f(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2M_{Gn}} + V^{Gn-Cn} + \sum_j [J_j^{Gn-Gn} - K_j^{Gn-Gn}] \quad (2-4)$$

En la ecuación 2-4  $J_j^{Gn-Gn}$  y  $K_j^{Gn-Gn}$ , son los operadores de interacción e intercambio entre los átomos de gases nobles, respectivamente. El término  $V^{Gn-Cn}$  se aproximó a un potencial de interacción entre pares, como se discutirá más adelante. En notación matricial el operador de Fock se calcula:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad (2-5)$$

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(1)h(1)\phi_{\nu}(1) \quad (2-6)$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu)] \quad (2-7)$$

$$(2-8)$$

donde  $H_{\mu\nu}$  es la parte de la matriz de Fock que involucra el operador de una especie, mientras que  $G_{\mu\nu}$  la de dos especies, para sistemas de capa cerrada.

La energía total APMO/HF se determina según la ecuación:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}(H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (2-9)$$

### 2.1.1. Teoría APMO/FCI

En el método de interacción de configuraciones (CI) la función de onda se escribe como una combinación lineal de determinantes de excitaciones sencillas, dobles y así hasta la n-ésima excitación. La función de onda se representa con la siguiente ecuación:

$$|\Phi\rangle = c_0|\psi_0\rangle + c_s|S\rangle + c_D|D\rangle + c_T|T\rangle + c_Q|Q\rangle + \dots \quad (2-10)$$

donde  $|S\rangle$  representa los términos que involucran las excitaciones sencillas,  $|D\rangle$  las excitaciones dobles y así sucesivamente.

La energía es escrita como

$$E = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle \quad (2-11)$$

$$= \sum_{ij}^K c_i^* c_j \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle \quad (2-12)$$

$$= \sum_{ij}^K c_i^* c_j \mathbf{H}_{ij} \quad (2-13)$$

### 2.1.2. Potencial entre los átomos de gases nobles

El potencial  $V^{\text{Gn-Gn}}$  puede aproximarse con un ajuste en términos de funciones tipo gaussianas (ecuación 2-14).

$$V^{\text{Gn-Gn}}(r_{ij}) = \sum_l^Q c_l \exp(-\alpha_l (r_i - r_j)^2) \quad (2-14)$$

donde  $Q$ , indica el número de funciones gaussianas utilizadas para ajustar el potencial. El valor esperado de la energía entre los átomos de gas noble ubicados en las posiciones  $r_i$  y  $r_j$  queda expresado en términos de integrales de la forma:  $\langle \exp(-\mu r_i^2) | \exp(-\alpha (r_i - r_j)^2) | \exp(-\nu r_j^2) \rangle$ . Esta integral se puede resolver con la librería LIBINT<sup>51</sup> ya implementada en LOWDIN.

## 2.2. Integrales de operadores de largo alcance

El potencial  $Gn - C_i$ , donde  $i$  es un índice que representa el número de uno de los carbonos del fullereno, se aproximó como se muestra en la ecuación 2-15 a un potencial de interacción de pares LJ, donde A y B corresponden a  $4\epsilon\sigma^{12}$  y B es igual a  $4\epsilon\sigma^6$ , respectivamente.

$$V^{\text{Gn-C}_i} = \frac{A}{r_i^{12}} - \frac{B}{r_i^6} \quad (2-15)$$

Al resolver la ecuación 2-4 se debe calcular el valor esperado de la energía potencial:

$$\langle V_{\text{Gn-C}_i} \rangle = \left\langle \phi_\mu \left| \frac{A}{r_i^{12}} - \frac{B}{r_i^6} \right| \phi_\nu \right\rangle \quad (2-16)$$

$$\langle V_{\text{Gn-C}_i} \rangle = \left\langle \phi_\mu \left| \frac{A}{r_i^{12}} \right| \phi_\nu \right\rangle - \left\langle \phi_\mu \left| \frac{B}{r_i^6} \right| \phi_\nu \right\rangle$$

$$\langle V_{\text{Gn-C}_i} \rangle = A \left\langle \phi_\mu \left| \frac{1}{r_i^{12}} \right| \phi_\nu \right\rangle - B \left\langle \phi_\mu \left| \frac{1}{r_i^6} \right| \phi_\nu \right\rangle$$

donde  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$  son funciones de base que describen al átomo confinado y  $r_i$  a la distancia entre cada posición del carbono y la función de onda,  $r - R_i$ . En las integrales de la ecuación 2-16 las funciones de base son representadas como orbitales tipo gaussiano cartesianos, de la forma  $\phi_A = (x_A^{n_1} + y_A^{n_2} + z_A^{n_3}) * \exp(-\beta r^2)$ , donde  $\beta$  es el exponente del orbital y  $n_i$  depende del momento angular. Además que el operador de la forma  $1/r^k$ , es utilizado para describir interacciones de largo alcance en química cuántica.<sup>52</sup>

Al resolver este tipo de integrales, la solución diverge. Así pues, se hace necesario el uso de funciones de corte, que son factores que multipliquen al operador y permiten obtener soluciones. La función de corte utilizada para exponentes de  $r$  en el operador  $1/r^k$  mayores de dos es  $(1 - \exp(-\alpha r^2))^q$  donde  $q \in \mathbb{N}$  que satisface la desigualdad  $q \geq \kappa(k) - \sum_{i=1}^3 \kappa(n_i)$  y la función  $\kappa$  cuando  $k$  es par corresponde a la mitad del valor de  $k$ .

Teniendo en cuenta la ecuación 2-17, donde el exponente  $k$  del operador es igual a 6 y 12; se utilizó la expresión desarrollada por Smit<sup>52,53</sup> para resolver integrales donde el exponente de  $r$  es par (ecuación 2-18). Esta expresión general depende del exponente de la función de corte ( $\alpha$ ), del orden de la función de corte ( $q$ ), del exponente de la nueva función que proviene del producto gaussiano entre las funciones orbitales ( $\alpha_p$ ) y la distancia entre esta función centrada en  $\mathbf{P}$  y las coordenadas de cada átomo de carbono centrado en  $\mathbf{C}$ . El término 2-20 proviene también del producto gaussiano.

$$I_k(q, \alpha, \alpha_p, \overline{CP}) = \left\langle \phi_\mu \left| \frac{(1 - e^{-\alpha r_c^2})^q}{r^k} \right| \phi_\nu \right\rangle \quad (2-17)$$

$$\boxed{I_k(q, \alpha, \alpha_p, \overline{CP}) = -E_{\mu\nu} \frac{\pi^2}{\alpha_p \overline{CP}} \sum_{j=1}^n (-1)^{j+k/2-1} j^{k/2-1} \binom{n}{j} e^{-\alpha_p \overline{CP}^2} \int_a^b i \text{Erf} \left( \frac{i \alpha_p \overline{CP}}{\sqrt{\alpha_p + j\alpha}} \right) d\alpha^{k/2-1}} \quad (2-18)$$

donde,

$$\overline{CP} = \sqrt{(P_x - C_x)^2 + (P_y - C_y)^2 + (P_z - C_z)^2}, \quad (2-19)$$

$$E_{\mu\nu} = e^{-\frac{\alpha_\mu \alpha_\nu |\boldsymbol{\mu} - \boldsymbol{\nu}|^2}{\alpha_\mu + \alpha_\nu}}, \quad \alpha_p = \alpha_\mu + \alpha_\nu, \quad \mathbf{P} = \frac{(\alpha_\mu \boldsymbol{\mu} + \alpha_\nu \boldsymbol{\nu})}{(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \quad (2-20)$$

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \quad (2-21)$$

De manera alternativa se puede describir la parte repulsiva del potencial con un ajuste de funciones gaussianas.

$$\langle V_{Gn-C_i} \rangle = A \sum_l^Q c_l \langle \phi_\mu | \exp(-\alpha_l (r_i - R_l)^2) | \phi_\nu \rangle - B \left\langle \phi_\mu \left| \frac{1}{r_i^6} \right| \phi_\nu \right\rangle$$

En este caso el primer término de la expresión será resuelto como la integral de solapamiento de tres centros.<sup>54</sup> Para el caso de funciones con momento angular  $s$  está dada por,

$$(0_\mu | 0_\gamma | 0_\nu) = \left( \frac{\alpha_p}{\alpha_p + \alpha_\gamma} \right) (0_\mu | | 0_\nu) \exp \left[ -\frac{\alpha_p \alpha_\gamma}{\alpha_p + \alpha_\gamma} (\mathbf{P} - \boldsymbol{\gamma})^2 \right] \quad (2-22)$$

$$(0_\mu | | 0_\nu) = \left( \frac{\pi}{\alpha_p} \right)^{3/2} \exp [-\xi (\boldsymbol{\mu} - \boldsymbol{\nu})^2] \quad (2-23)$$

$$\xi = \frac{\alpha_\mu \alpha_\nu}{\alpha_\mu + \alpha_\nu}$$



## 3 Implementación computacional

### 3.1. Desarrollo de las integrales de interacción gas noble-fullereno

Al desarrollar la expresión general 2-18, se necesitó resolver las integrales que involucran la función erf imaginaria. Con ayuda del software *Wolfram Mathematica 9* se llegó a las expresiones 3-1 y 3-2, cada una corresponde a la expresión analítica de  $I_6$  e  $I_{12}$ , respectivamente. En ambos casos, son expansiones polinomiales que dependen en casi todos sus términos de la distancia entre el centro de la función de base y la posición de cada átomo de carbono del fullereno, además del exponente reducido de la función de base y del exponente de la función de corte. El primer término mencionado da cuenta de la distancia entre la función que describe al gas noble y cualquier posición de un carbono, esto permite resolver sistemas con simetría diferente a la esférica y potenciales no isotrópicos, donde el átomo de gas noble no necesariamente se encuentra en el origen de coordenadas. El segundo término permite tener en cuenta el carácter cuántico de la especie confinada, es decir la deslocalización de la función. Dicho exponente en la ecuación corresponde al exponente reducido al hacer producto gaussiano. El tercer término mencionado permite tener en cuenta la influencia de la función de corte que permite evaluar la integral. Con respecto a los valores de la función de corte, estos fueron definidos antes de la implementación computacional en el programa *LOWDIN*.

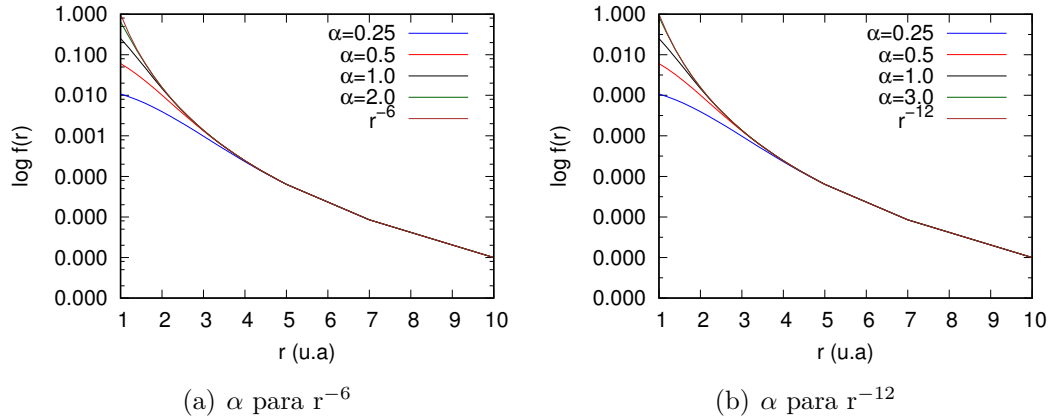
$$\begin{aligned}
 I_6(q, \alpha, \alpha_p, \overline{CP}) = & -\frac{E_{\mu\nu}\pi^2}{\alpha_p\overline{CP}} \sum_{j=1}^q \frac{1}{6\sqrt{\pi}} (-1)^{j+2} e^{-\alpha_p\overline{CP}^2} \binom{n}{j} \\
 & \left( 2\alpha_p\overline{CP} \left( e^{\alpha_p\overline{CP}^2} \sqrt{\alpha_p} (6j\alpha + \alpha_p(5 - 2\alpha_p\overline{CP}^2)) + e^{\frac{\alpha_p^2\overline{CP}^2}{\alpha_p+j\alpha}} \sqrt{\alpha_p + j\alpha} \right. \right. \\
 & \left. \left. (-5j\alpha + \alpha_p(-5 + 2\alpha_p\overline{CP}^2)) \right) + \sqrt{\pi} \left( \alpha_p(6j\alpha(1 - 2\alpha_p\overline{CP}^2) \right. \right. \\
 & \left. \left. + \alpha_p(3 + 4\alpha_p\overline{CP}^2(-3 + \alpha_p\overline{CP}^2)) \right) * -i\text{Erf}(i\overline{CP}\sqrt{\alpha_p}) - (3j^2\alpha^2 + 6j\alpha \right. \\
 & \left. \left. \alpha_p(1 - 2\alpha_p\overline{CP}^2) + \alpha_p^2(3 + 4\overline{CP}^2\alpha_p(-3 + \alpha_p\overline{CP}^2)) \right) * -i\text{Erf}\left(\frac{i\alpha_p\overline{CP}}{\sqrt{\alpha_p + j\alpha}}\right) \right) \right)
 \end{aligned} \tag{3-1}$$

$$\begin{aligned}
I_{12}(q, \alpha, \alpha_p, \overline{CP}) = & \\
& - \frac{E_{\mu\nu}\pi^2}{\alpha_p \overline{CP}} \sum_{j=1}^q \frac{1}{2520\sqrt{\pi}} (-1)^{j+5} e^{-\alpha_p \overline{CP}^2} \binom{n}{j} \\
& \left( \frac{2\alpha_p \overline{CP}}{j} \left( -2e^{\frac{\alpha_p^2 \overline{CP}^2}{j\alpha + \alpha_p}} (j\alpha + \alpha_p)^{\left(\frac{5}{2}\right)} (31j^2\alpha^2 + 2j\alpha\alpha_p(31 - 22\alpha_p \overline{CP}^2) + \alpha_p^2(31 + 4\alpha_p \overline{CP}^2 \right. \right. \\
& (-11 + \alpha_p \overline{CP}^2)) + e^{\alpha_p \overline{CP}^2} \sqrt{\alpha_p} (105j^4\alpha^4 + 70j^3\alpha^3\alpha_p(5 - 2\alpha_p \overline{CP}^2) + 2\alpha_p^4(31 + 4\alpha_p \overline{CP}^2 \\
& (-11 + \alpha_p \overline{CP}^2)) + 14j^2\alpha^2\alpha_p^2(33 + 4\alpha_p \overline{CP}^2(-7 + \alpha_p \overline{CP}^2)) + j\alpha\alpha_p^3(279 - 2\alpha_p \overline{CP}^2 \\
& (185 - 54\alpha_p \overline{CP}^2 + 4\alpha_p^2 \overline{CP}^4)) + \sqrt{\pi}\alpha\alpha_p(105j^3\alpha^3(1 - 2\alpha_p \overline{CP}^2) - 14j\alpha\alpha_p^2 \\
& (-15 + 90\alpha_p \overline{CP}^2 - 60\alpha_p^2 \overline{CP}^4 + 8\alpha_p^3 \overline{CP}^6) + 70j^2\alpha^2\alpha_p(3 + 4\alpha_p \overline{CP}^2(-3 + \alpha_p \overline{CP}^2)) \\
& + \alpha_p^3(105 + 8\alpha_p \overline{CP}^2(-105 + \alpha_p \overline{CP}^2(105 + 2\alpha_p \overline{CP}^2(-14 + \alpha_p \overline{CP}^2)))) * -i\text{Erf}(i\overline{CP}\sqrt{\alpha_p}) \\
& - \frac{1}{45j} \left( 2\alpha_p \overline{CP} \left( e^{\alpha_p \overline{CP}^2} \alpha_p^{\frac{9}{2}} (-105 + 1320\alpha_p \overline{CP}^2 - 1192\alpha_p^2 \overline{CP}^4 + 352\alpha_p^3 \overline{CP}^6 - 16\alpha_p^4 \overline{CP}^8) \right. \right. \\
& + e^{\frac{\alpha_p^2 \overline{CP}^2}{j\alpha + \alpha_p}} \sqrt{j\alpha + \alpha_p} (105j^4\alpha^4 - 60j^3\alpha^3\alpha_p(-7 + 22\alpha_p \overline{CP}^2) + 6j^2\alpha^2\alpha_p(105 - 660\alpha_p \overline{CP}^2 \\
& + 332\alpha_p^2 \overline{CP}^4) - 4j\alpha\alpha_p^3(-105 + 990\alpha_p \overline{CP}^2 - 996\alpha_p^2 \overline{CP}^4 + 88\alpha_p^3 \overline{CP}^6) + \alpha_p^4(105 - 1320\alpha_p \\
& \overline{CP}^2 + 1992\alpha_p^2 \overline{CP}^4 - 352\alpha_p^3 \overline{CP}^6 + 16\alpha_p^4 \overline{CP}^8)) + \sqrt{\pi}\alpha_p^5(-945 + 9450\alpha_p \overline{CP}^2 \\
& - 12600\alpha_p^2 \overline{CP}^4 + 5040\alpha_p^3 \overline{CP}^6 - 720\alpha_p^4 \overline{CP}^8 + 32\alpha_p^5 \overline{CP}^{10}) * -i\text{Erf}(i\overline{CP}\sqrt{\alpha_p}) + \sqrt{\pi}(945j^5\alpha^5 \\
& - 4725j^4\alpha^4\alpha_p(-1 + 2\alpha_p \overline{CP}^2) + 3150j^3\alpha^3\alpha_p^2(3 - 12\alpha_p \overline{CP}^2 + 4\alpha_p^2 \overline{CP}^4) - 630j^2\alpha^2\alpha_p^3 \\
& (-15 + 90\alpha_p \overline{CP}^2 - 60\alpha_p^2 \overline{CP}^4 + 8\alpha_p^3 \overline{CP}^6) + 45j\alpha\alpha_p^4(105 - 840\alpha_p \overline{CP}^2 + 840\alpha_p^2 \overline{CP}^4 \\
& - 224\alpha_p^3 \overline{CP}^6 + 16\alpha_p^4 \overline{CP}^8) + \alpha_p^5(945 - 9450\alpha_p \overline{CP}^2 + 12600\alpha_p^2 \overline{CP}^4 - 5040\alpha_p^3 \overline{CP}^6 \\
& + 720\alpha_p^4 \overline{CP}^8 - 32\alpha_p^5 \overline{CP}^{10})) * -i\text{Erf}\left(\frac{i\alpha_p \overline{CP}}{\sqrt{\alpha_p + j\alpha}}\right) \left. \right) \left. \right) \right) \right) \tag{3-2}
\end{aligned}$$

### 3.1.1. Valores para la función de corte

Como se mencionó anteriormente, la función de corte es necesaria para la evaluación de la integral, ya que permite la convergencia numérica en los límites de la función (valores cuando  $r$  tiende a cero o a infinito). La función de corte tiene dos valores importantes tales como el exponente ( $\alpha$ ) y el orden de la función ( $q$ ). En el caso de ( $q$ ) se tuvo en cuenta según la sección 2.2 la función  $\kappa$ , que para el caso de la integral con el operador  $r^{-6}$  corresponde a un valor de 3 y para  $r^{-12}$  de 6. Los valores de  $\alpha$  se evaluaron resolviendo la expresión  $r^{-k}(1 - \exp(-\alpha r^2))^q$ . Esta última fue graficada en función de diferentes distancias como se muestra en la figura 3.1.1 escogiendo para el caso de  $r^{-6}$  y  $r^{-12}$  valores de  $\alpha$  de 1 y 3,

respectivamente. El valor óptimo del exponente fue escogido teniendo en cuenta la cercanía al valor del operador sin la función de corte, dado que esta función no debe alterar los resultados del operador evaluado, sino acotar los valores cercanos a  $r=0$  donde los valores divergen.



**Figura 3-1:** Función de corte por el operador  $|r^{-k}|$  variando el valor del exponente ( $\alpha$ ) en función de la distancia  $r$ . En el caso 3.1(a) se evaluaron valores de 0,25; 0,5; 1,0; y 2,0 y  $r^{-6}$ . Para el caso 3.1(b) se evaluaron los valores 0,25; 0,5; 1,0; 3,0 y  $r^{-12}$ . El eje y se encuentra en escala logarítmica para facilidad de análisis

### 3.1.2. Ecuaciones implementadas en LOWDIN

Posteriormente las expresiones 3-1 y 3-2 fueron programadas bajo el lenguaje fortran 90 en el programa LOWDIN. Teniendo en cuenta los valores de la función de corte ya establecidos y la cantidad de sumandos en las expresiones de las integrales se compararon los valores calculados en el software Wolfram Mathematica 9 con respecto a los programados en LOWDIN, con el fin de evaluar la programación realizada. En la tabla 3-1 y 3-2 se muestran los resultados de los valores calculados para la integral con el operador  $r^{-6}$  y  $r^{-12}$  a diferentes distancias (CP) y valores del exponente  $\alpha_p$ . Considerando que Wolfram Mathematica 9 permite obtener resultados usando alta precisión y así evitando propagación del error numérico, los valores allí calculados serán establecidos como valores de comparación.

En las tablas 3-1 y 3-2 se puede ver que la estabilidad numérica de la integral  $r^{-6}$  es mayor que la  $r^{-12}$ ; a pesar de diferentes estrategias de programación empleadas para por aumentar la precisión en las operaciones de punto flotante en fortran. Algunas de ellas consistieron en realizar las operaciones ordenando los sumandos, hacer las sumas mediante el algoritmo de Kahan<sup>55</sup> (estrategia en análisis numérico que reduce el error haciendo una suma compensada) y evitar exponenciales de números muy grandes o muy pequeños. No obstante, para

evitar errores generados por la falta de precisión numérica, se propuso otra manera de hallar el término repulsivo. El término  $(A/r^{12})$  y toda la expresión  $(A/r^{12} - B/r^6)$  fueron ajustados a una serie de funciones tipo gaussianas. Los resultados se muestran en la tabla **3-3**. La sección resaltada indica la región de distancias, en las cuales los errores entre el cálculo de referencia y el cálculo en LOWDIN difieren significativamente. En cuanto a los resultados utilizando los ajustes con funciones gaussianas se evidencia una reducción del error en promedio del 6%, tanto para el caso de ajustar sólo el término repulsivo como toda la expresión LJ(12-6).

Este resultado sugiere que debe cambiarse el término  $r^{-12}$  por otro término repulsivo en el potencial de pares. De este modo, teniendo en cuenta otras formas funcionales del potencial LJ, fue escogido el término repulsivo  $r^{-8}$  también reportado en literatura,<sup>9,33</sup> posteriormente se ajustó con funciones gaussianas y se resolvió la ecuación 2-24, también implementada.

**Tabla 3-1:** Resultados de la integral evaluada en Wolfram Mathematica 9 y programada en LOWDIN para diversos valores de  $(\alpha_p)$  y CP. Los valores se encuentran en unidades atómicas.

cp	$\alpha_p=0.1$			$\alpha_p=1$			$\alpha_p=10$			$\alpha_p=50$			$\alpha_p=100$		
	Math	f90	%Error	Math	f90	%Error	Math	f90	%Error	Math	f90	%Error	Math	f90	%Error
0.1	3.6E+00	3.6E+00	0.00	1.5E+00	1.5E+00	0.00	1.41E-01	1.41E-01	0.00	1.49E-02	1.49E-02	0.00	5.37E-03	5.37E-03	0.00
1	3.3E+00	3.3E+00	0.00	8.9E-01	8.9E-01	0.00	4.37E-02	4.37E-02	0.00	3.97E-03	3.97E-03	0.00	1.41E-03	1.41E-03	0.00
2	2.5E+00	2.5E+00	0.00	1.9E-01	1.9E-01	0.00	2.99E-03	2.99E-03	0.00	2.39E-04	2.39E-04	0.00	8.35E-05	8.35E-05	0.00
3	1.6E+00	1.6E+00	0.00	2.1E-02	2.1E-02	0.00	2.63E-04	2.63E-04	0.00	2.20E-05	2.20E-05	0.00	7.70E-06	7.70E-06	0.00
4	8.6E-01	8.6E-01	0.00	2.5E-03	2.5E-03	0.00	4.51E-05	4.51E-05	0.00	3.88E-06	3.88E-06	0.00	1.37E-06	1.37E-06	0.00
5	3.9E-01	3.9E-01	0.00	5.1E-04	5.1E-04	0.00	1.16E-05	1.16E-05	0.00	1.01E-06	1.01E-06	0.00	3.57E-07	3.57E-07	0.00
6	1.5E-01	1.5E-01	0.00	1.5E-04	1.5E-04	0.00	3.85E-06	3.85E-06	0.00	3.39E-07	3.39E-07	0.00	1.20E-07	1.20E-07	0.00
7	4.8E-02	4.8E-02	0.00	5.6E-05	5.6E-05	0.00	1.52E-06	1.52E-06	0.00	1.34E-07	1.34E-07	0.00	4.74E-08	4.74E-08	0.00
8	1.4E-02	1.4E-02	0.00	2.4E-05	2.4E-05	0.00	6.80E-07	6.80E-07	0.00	6.02E-08	6.02E-08	0.00	2.13E-08	2.13E-08	0.01
9	3.6E-03	3.6E-03	0.00	1.2E-05	1.2E-05	0.00	3.34E-07	3.34E-07	0.00	2.97E-08	2.97E-08	0.00	1.05E-08	1.05E-08	0.01
10	9.9E-04	9.9E-04	0.00	6.0E-06	6.0E-06	0.00	1.77E-07	1.77E-07	0.00	1.58E-08	1.58E-08	0.00	5.57E-09	5.57E-09	0.02

**Tabla 3-2:** Resultados de la integral evaluada en Wolfram Mathematica 9 y programada en LOWDIN para diversos valores de  $(\alpha_p)$  y CP. Los valores se encuentran en unidades atómicas.

cp	$\alpha_p=0.1$			$\alpha_p=1$			$\alpha_p=10$			$\alpha_p=50$			$\alpha_p=100$		
	Math	f90	%Error	Math	f90	%Error	Math	f90	%Error	Math	f90	%Error	Math	f90	%Error
1	5.6E+02	5.6E+02	0.00	2.2E+02	2.2E+02	0.00	1.6E+00	1.6E+00	0.00	2.4E-02	2.4E-02	0.00	6.5E-03	6.5E-03	-0.60
2	4.1E+02	4.1E+02	0.00	1.4E+01	1.4E+01	0.00	1.2E-04	1.2E-04	0.00	4.6E-06	-1.4E-05	>1	1.5E-06	-5.5E-03	>1
3	2.5E+02	2.5E+02	0.00	1.6E-01	1.6E-01	0.00	4.9E-07	4.9E-07	-0.23	3.2E-08	-4.3E-04	>1	1.1E-08	-7.1E-02	>1
4	1.3E+02	1.3E+02	0.00	3.0E-04	3.0E-04	0.00	1.3E-08	3.4E-09	>1	9.8E-10	-2.7E-03	>1	3.4E-10	3.0E-01	>1
5	5.2E+01	5.2E+01	0.00	2.7E-07	2.7E-07	0.00	8.3E-10	-1.7E-08	>1	6.6E-11	-8.7E-04	>1	2.3E-11	3.6E+00	>1
6	1.7E+01	1.7E+01	0.00	8.2E-09	8.2E-09	0.00	8.9E-11	-1.0E-07	>1	7.4E-12	3.0E-02	>1	2.6E-12	1.6E+01	>1
7	4.8E+00	4.8E+00	0.00	8.8E-10	8.8E-10	0.00	1.4E-11	-4.4E-07	>1	1.2E-12	1.5E-01	>1	4.1E-13	5.0E+01	>1
8	1.1E+00	1.1E+00	0.00	1.4E-10	1.4E-10	-0.01	2.7E-12	-1.1E-06	>1	2.3E-13	4.5E-01	>1	8.1E-14	1.3E+02	>1
9	2.0E-01	2.0E-01	0.00	3.1E-11	3.1E-11	-0.10	6.5E-13	-2.0E-06	>1	5.6E-14	1.1E+00	>1	2.0E-14	2.8E+02	>1
10	3.1E-02	3.1E-02	0.00	7.9E-12	7.9E-12	-0.57	1.8E-13	-2.3E-06	>1	1.6E-14	2.4E+00	>1	5.6E-15	5.5E+02	>1

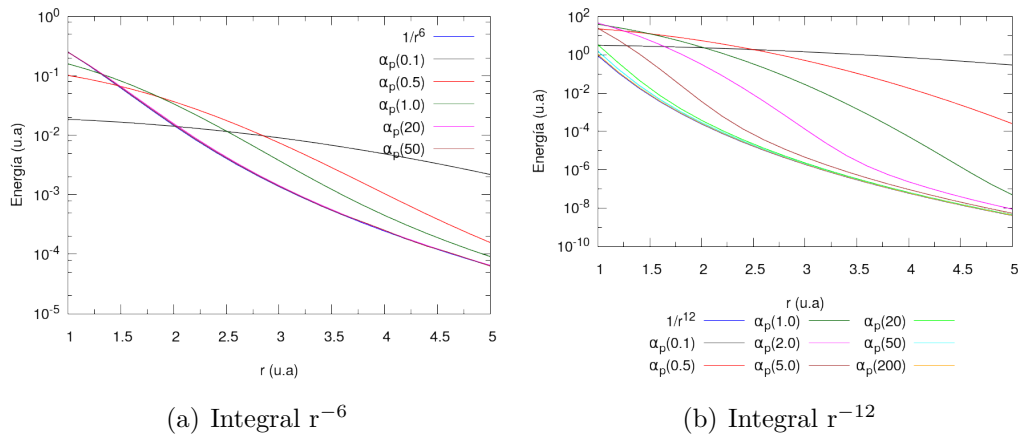
Para los cálculos de las aplicaciones se tomó la decisión de dejar el término  $r^{-6}$  con la expresión analítica y el  $r^{-8}$  con el ajuste de gaussianas. Finalmente el potencial gas noble-fullereno quedó expresado de forma general así:

$$V^{\text{Gn-C}_i} = \frac{C}{r_i^8} - \frac{B}{r_i^6} \quad (3-3)$$

$$V^{\text{Gn-C}_i} = C \sum_{l=1}^{13} c_l \exp(-\gamma_l r_i^2) - \frac{B}{r_i^6}$$

En un segundo análisis de las expresiones 3-1 y 3-2, se evaluó la respuesta de las ecuaciones con respecto al cambio del exponente del producto de funciones de base ( $\alpha_p$ ) con funciones gaussianas de prueba 1s. Se realizó el análisis para distintos valores de  $\alpha_p$  en un rango que incluyera funciones gaussianas localizadas y deslocalizadas. Los resultados comprueban la validez de las expresiones, ya que al ir aumentando el valor del exponente la función gaussiana que representa al átomo confinado se hace más localizada y en consecuencia su comportamiento tiende a ser de partícula clásica, como se muestra en la figura 3.1.2.

Finalmente, los resultados permiten proponer dos metodologías diferentes para el cálculo de  $V^{\text{Gn-C}_i}$ , implementadas en LOWDIN, que arrojan resultados con valores cercanos a los de referencia. Las metodologías están acopladas a módulos del programa para que el valor de energía sea sumado a la matriz de una partícula en el término  $H_{\mu\nu}$  en la ecuación 2-8.



**Figura 3-2:** Valores de la integral para los operadores  $r^{-6}$  y  $r^{-12}$  con diferentes exponentes para la función de base ( $\alpha_p$ ). En los dos casos la líneas azules corresponden a los valores calculados clásicamente.

**Tabla 3-3:** Valores de la integral para una función 1s a una distancia  $r$  de un carbono. La columna APMO-LJ es el cálculo con la expresión analítica, APMO-LJ-GTF es el cálculo con el término  $r^{-12}$  ajustado con gaussianas y APMO-GTF es toda la expresión LJ ajustada con gaussianas

r(u.a)	Math	APMO-LJ	%ERROR	APMO-LJ-GTF	%ERROR	APMO-GTF	%ERROR
4.4	7.88E-03	6.37E-03	-19.17	7.88E-03	-0.08	7.89E-03	0.05
4.6	4.28E-03	3.48E-03	-18.74	4.23E-03	-1.11	4.24E-03	-0.99
4.8	2.33E-03	1.89E-03	-18.77	2.29E-03	-1.75	2.29E-03	-1.64
5	1.26E-03	1.02E-03	-19.45	1.24E-03	-1.66	1.24E-03	-1.55
5.2	6.64E-04	5.24E-04	-21.16	6.59E-04	-0.75	6.60E-04	-0.61
5.4	3.30E-04	2.48E-04	-24.94	3.33E-04	0.94	3.34E-04	1.13
5.6	1.43E-04	9.41E-05	52.31	1.48E-04	3.60	1.49E-04	3.91
6.2	-4.41E-05	-5.58E-05	26.45	-4.32E-05	-2.02	-4.33E-05	-1.83
6.4	-5.68E-05	-6.43E-05	13.12	-5.69E-05	0.10	-5.71E-05	0.40
6.6	-6.07E-05	-6.56E-05	7.95	-6.12E-05	0.78	-6.14E-05	1.12
6.8	-5.98E-05	-6.30E-05	5.30	-6.04E-05	0.91	-6.05E-05	1.22
7	-5.64E-05	-5.85E-05	3.73	-5.68E-05	0.77	-5.70E-05	1.04
7.2	-5.18E-05	-5.33E-05	2.73	-5.21E-05	0.53	-5.22E-05	0.73
7.4	-4.69E-05	-4.79E-05	2.05	-4.70E-05	0.28	-4.71E-05	0.39
7.6	-4.20E-05	-4.27E-05	1.57	-4.21E-05	0.07	-4.21E-05	0.10
7.8	-3.74E-05	-3.79E-05	1.23	-3.74E-05	-0.08	-3.74E-05	-0.12
8	-3.32E-05	-3.35E-05	0.97	-3.31E-05	-0.17	-3.31E-05	-0.26
8.2	-2.93E-05	-2.96E-05	0.77	-2.93E-05	-0.20	-2.93E-05	-0.32
8.4	-2.59E-05	-2.61E-05	0.62	-2.59E-05	-0.18	-2.59E-05	-0.31
8.6	-2.29E-05	-2.30E-05	0.51	-2.29E-05	-0.14	-2.29E-05	-0.26

## 3.2. Cálculos en Lowdin

LOWDIN está programado de manera modular para realizar cálculos HF y post-Hartree-Fock como Möller-Plesset (MP2), coupled cluster (CC), interacción de configuraciones (CI), para sistemas con cualquier número y tipo de especie cuántica. Inicialmente el programa CORE, está conectado con otros programas que realizan las tareas cómo procesar el archivo de entrada, hacer cálculos con diferentes niveles de teoría, cálculo de integrales para una y dos partículas resueltas con la librería LIBINT, entre otras.<sup>56</sup> Teniendo en cuenta la estructura del programa, se realizaron modificaciones a las rutinas del cálculo de integrales de tres centros y se generó un modulo para el cálculo de la integral tipo Lennard-Jones, de aquí en adelante denominado APMO-LJ.

En la figura 3-3 se presenta un ejemplo de archivo de entrada de LOWDIN para el sistema He@C<sub>60</sub>, allí se especifica con un grupo LJPOTENTIAL al archivo de potencial que leerá para el término atractivo del potencial y con un grupo EXTERPOTENTIAL se especifica el archivo que leerá para el término repulsivo. El primero se muestra en la figura 3-4, allí se especifica la

**Figura 3-3:** Ejemplo de un archivo de entrada de LOWDIN para el cálculo de He@C<sub>60</sub> usando potencial de pares LJ(8-6)

```

Archivo.lowdin
SYSTEM_DESCRIPTION="He-C60"
GEOMETRY
  HEA3 1S-HEC60 0.0000 0.00000 0.00000
END GEOMETRY
TASKS
  method = ÜHF"
END TASKS
CONTROL
  UNITS="BOHR"
END CONTROL
LJPOTENTIAL
  HEA3 HEC60R6
END LJPOTENTIAL
EXTERPOTENTIAL
  HEA3 HEC60R8
END EXTERPOTENTIAL
INTERPOTENTIAL
  HEA3 HEA3 HEHE
END INTERPOTENTIAL

```

**Figura 3-4:** Ejemplo de un archivo de potencial para  $r^{-6}$  leído en el bloque LJPOTENTIAL

```

HEC60R6
O-HEA3
# Add commentary
60
C
0 17.17
0 2.33929 6.296
C
0 17.17
-2.22477 0.72282 6.296
...

```

especie cuántica (en este caso <sup>3</sup>He), luego el número de carbonos que componen el fullereno, el símbolo atómico del carbono, el valor de los parámetros A y B y finalmente las coordenadas

**Figura 3-5:** Ejemplo de un archivo de potencial para  $r^{-8}$  leído en el bloque EXTERPOTENTIAL

```
HEC60R8
O-HEA3
# Potencial R8 fit
780
0 0
27.5334 325745
0 2.33929 6.296
1 0
3.77033 7312.17
0 2.33929 6.296
...
```

de ese átomo de carbono. El segundo archivo se muestra en la figura **3-5**; de la misma manera se especifica la especie cuántica, luego el total de funciones gaussianas (número de carbonos del fullereno por el número de funciones utilizadas para el ajuste), luego la numeración de las gaussianas con su momento angular, el valor de exponente y el coeficiente multiplicado por el parámetro C y termina igual que el archivo previamente descrito.

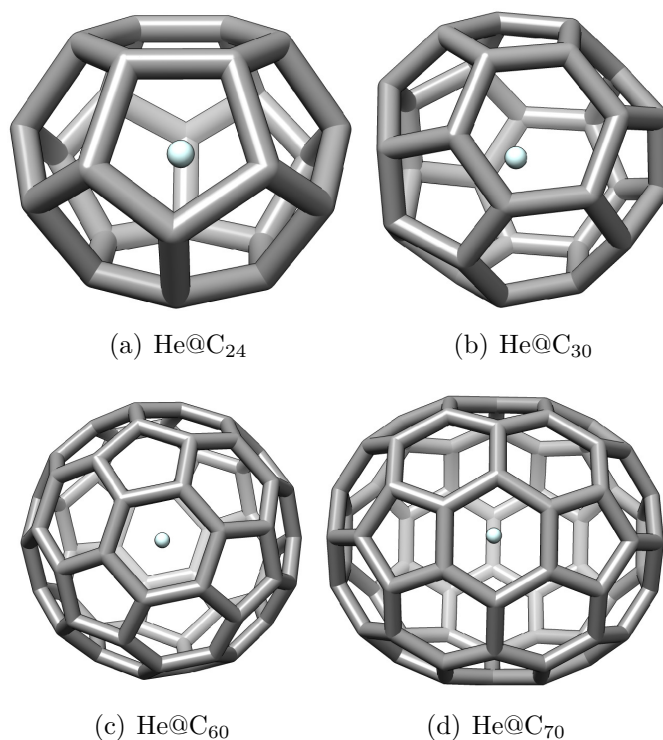


## 4 Aplicaciones

### 4.1. Sistemas estudiados

En esta sección se muestran los resultados de las energías y las densidades calculadas para los fullerenos endohédricos escogidos. En la figura 4.1 están las estructuras de los sistemas  $\text{He@C}_{24}$ ,  $\text{He@C}_{30}$ ,  $\text{He@C}_{60}$  y  $\text{He@C}_{70}$ , tomados como ejemplo para resaltar las diferentes formas de las cavidades. También fueron estudiados los sistemas  $\text{He}_2\text{@C}_{24}$ ,  $\text{He}_2\text{@C}_{30}$ ,  $\text{He}_2\text{@C}_{60}$ ,  $\text{He}_2\text{@C}_{70}$  y los análogos con neón y argón de  $\text{C}_{60}$  y  $\text{C}_{70}$ .

**Figura 4-1:** Estructura de los fullerenos endohédricos estudiados con un átomo de helio.



#### 4.1.1. Ajuste del potencial LJ

En la figura 4-2 se muestra el ajuste realizado de la energía potencial de cada fullereno endohédrico al potencial LJ(8-6). Para esto se calculó la energía del potencial gas noble-

fullereno ( $Gn-C_n$ ), como  $V_{Gn-C_n} = E_{Gn@C_n} - E_{C_n} - E_{Gn}$ , con un nivel de teoría MP2/cc-pVDZ en el programa ORCA. La energía potencial  $V_{Gn-C_n}$  fue ajustada como se indica en la ecuación 4-1, a la suma del potencial LJ(8-6) para cada distancia ( $r$ ) entre el átomo de gas noble y cada carbono  $i$  del fullereno (con un total de  $N$  carbonos). La posición del átomo confinado ( $R$ ) fue variando desde el centro hasta una pared de la cavidad.

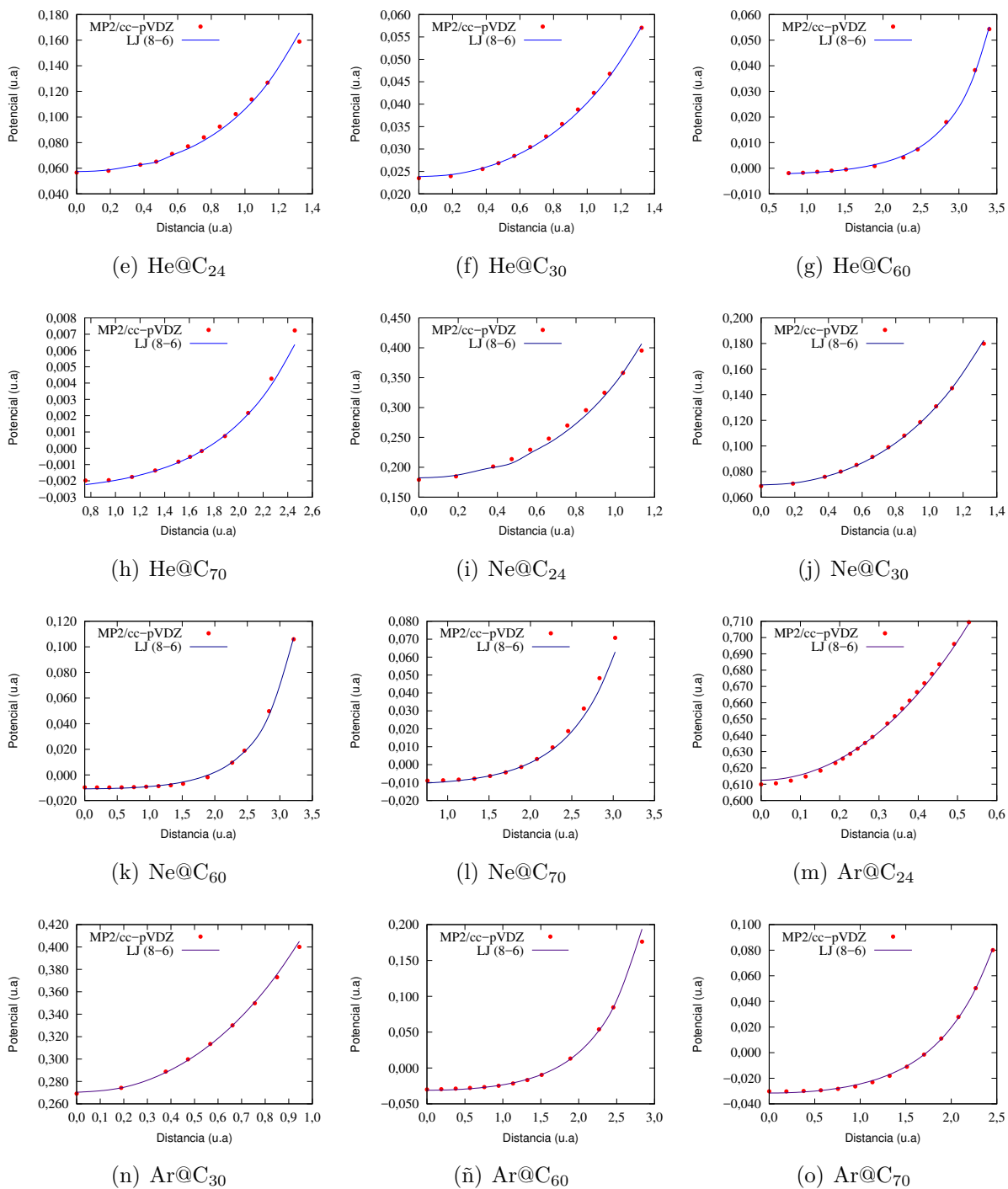
$$V_{Gn-C_n}(R) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{C}{r_i^8} - \frac{B}{r_i^6} \right) (R) \quad (4-1)$$

En primer lugar, se observa que la propuesta mencionada en la ecuación 3-3 es válida, ya que el ajuste de la energía potencial que experimenta el gas noble confinado se describe bien con el término LJ(8-6). En segundo lugar, en la tabla 4-1 se muestran los valores de los parámetros para el término atractivo ( $B$ ) y el término repulsivo ( $C$ ) del potencial LJ(8-6), que serán usados para cada cálculo en APMO de acuerdo al fullereno endohédrico estudiado.

**Tabla 4-1:** Parámetros  $B$  y  $C$  para los diferentes gases nobles (He, Ne, Ar) en los fullerenos  $C_{24}$ ,  $C_{30}$ ,  $C_{60}$  y  $C_{70}$

	He		Ne		Ar	
	Parámetro B	Parámetro C	Parámetro B	Parámetro C	Parámetro B	Parámetro C
$C_{24}$	5,9868	347,4736	28,7335	1265,5697	$3,311 \times 10^{-5}$	2580,8025
$C_{30}$	15,3713	520,0390	60,0345	1846,5728	107,7700	4453,7254
$C_{60}$	17,1699	604,0449	58,8909	1907,8057	202,5131	6995,1398
$C_{70}$	15,6281	549,4193	57,1131	1863,1771	196,9011	6944,026

Posteriormente se realizaron cálculos APMO-LJ/HF con una función 1s de un gas noble confinado en los diferentes fullerenos teniendo en cuenta los parámetros calculados. Los resultados se muestran en la tabla 4-2. En cada caso se optimizó el exponente de la función de base mediante el método de Newton para minimizar la energía APMO-LJ/HF calculada en LOWDIN. Como se esperaba los valores de energía de los fullerenos  $C_{24}$  y  $C_{30}$  son positivos ya que predomina el carácter repulsivo, mientras que en fullerenos de mayor tamaño como  $C_{60}$  y  $C_{70}$  predomina el carácter atractivo. Analizando los valores de energía, calculados con APMO-LJ/HF en LOWDIN y MP2/cc-PVDZ ORCA, se encuentra que son de magnitud comparable. Las variaciones se deben a errores propios del ajuste al potencial con las funciones gaussianas y a la energía de punto cero (ZPE, por sus siglas en inglés) que incluye el cálculo APMO.



**Figura 4-2:** Ajuste de potencial calculado MP2/cc-pVDZ para helio, neón y argón confinados en diferentes fullerenos (C<sub>24</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub>) a potencial Lennard-Jones (8-6)

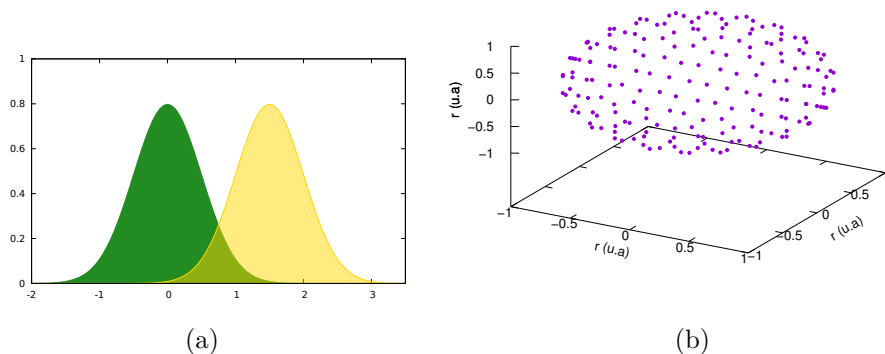
**Tabla 4-2:** Valores de exponente de la función base 1s para cada gas noble confinado en los diferentes fullerenos y valores de energía total y potencial, calculadas con los niveles de teoría APMO-LJ/HF y MP2/cc-PVDZ en LOWDIN y ORCA, respectivamente.

Sistema	Exponente 1s (u.a)	Energía total APMO-LJ/HF (mHartrees)	Energía potencial APMO-LJ/HF (mHartrees)	Energía potencial MP2/cc-PVDZ (mHartrees)
He@C <sub>24</sub>	10,4890	63,1581	60,2948	56,6179
He@C <sub>30</sub>	7,6729	27,6192	25,5247	23,4980
He@C <sub>60</sub>	1,6946	-1,2444	-1,7070	-1,9145
He@C <sub>70</sub>	1,4485	-1,5082	-1,9037	-1,9744
Ne@C <sub>60</sub>	5,6552	-10,5018	-10,7346	-9,8089
Ne@C <sub>70</sub>	4,6802	-10,7607	-10,9534	-9,0458
Ar@C <sub>60</sub>	17,4521	-28,3543	-28,7136	-29,8914
Ar@C <sub>70</sub>	13,7374	-31,3452	-31,6281	-30,2878

Con respecto a la discusión de los demás sistemas endohédricos, se hace necesario definir el conjunto de funciones base adecuado para la descripción del sistema con dos átomos confinados. Para ello fue necesario establecer una metodología con el fin de definir las posiciones de los átomos dentro de las cajas, así como el número de funciones base colocadas que describan correctamente los átomos confinados y de este modo calcular la energía con un alto nivel de teoría (interacción de configuraciones completa, FCI) y las densidades correspondientes. Para llevar a cabo estos cálculos se propuso la siguiente metodología:

- I) Cálculo clásico de la energía potencial LJ(8-6) en todas las posiciones posibles de los átomos confinados dentro de cada fullereno, teniendo en cuenta la interacción entre átomos de gases nobles, previamente ajustada
- II) Búsqueda de las coordenadas correspondientes a los valores mínimos de energía potencial
- III) Cálculo de energía APMO-LJ/HF en las posiciones del mínimo con funciones de base 1s, optimizando los exponentes de las funciones de base con el método Newton.
- IV) Adición de funciones de base auxiliares en las regiones cercanas al centro de las bases
  - I) Polarización radial: Adición de otra función con un centro tal que el solapamiento sea óptimo (ver figura 4.3(a))
  - II) Puntos angulares: Adición de funciones bases en los puntos de una rejilla de Lebedev a la distancia desde el centro a los mínimos hallados en el punto II (ver figura 4.3(b))

- v) Cálculo de la energía APMO-LJ/FCI
- vi) Gráfica de la densidad de los átomos confinados



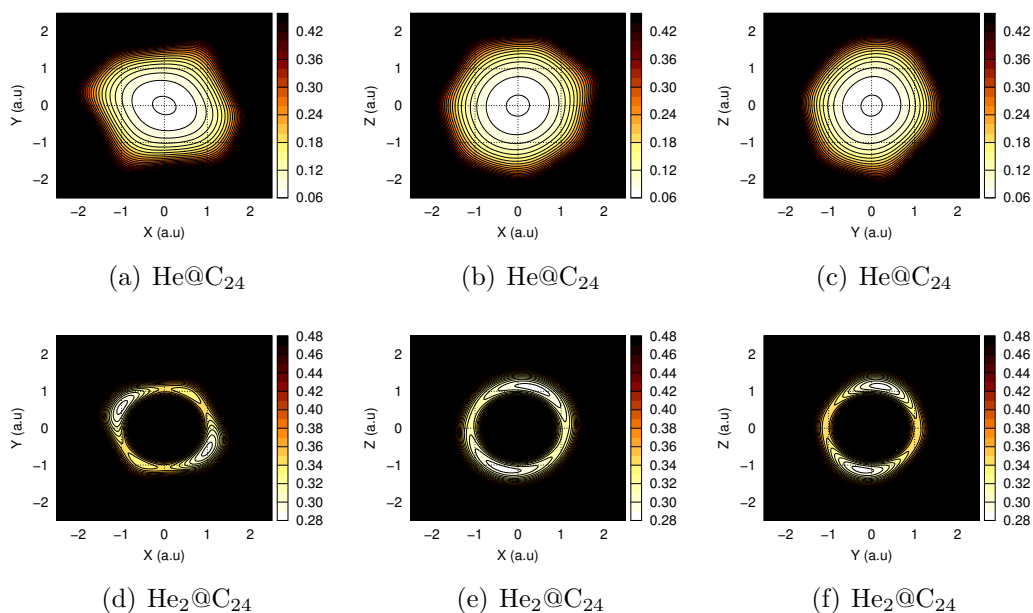
**Figura 4-3:** (a) Representación gráfica de la polarización a la función de base que describe el átomo confinado adicionando otra función con un solapamiento adecuado y (b) un ejemplo de una rejilla de lebedev con 194 puntos donde se ubicaran las funciones de base

#### 4.1.2. Cálculo clásico de la energía potencial en los fullerenos endohédricos

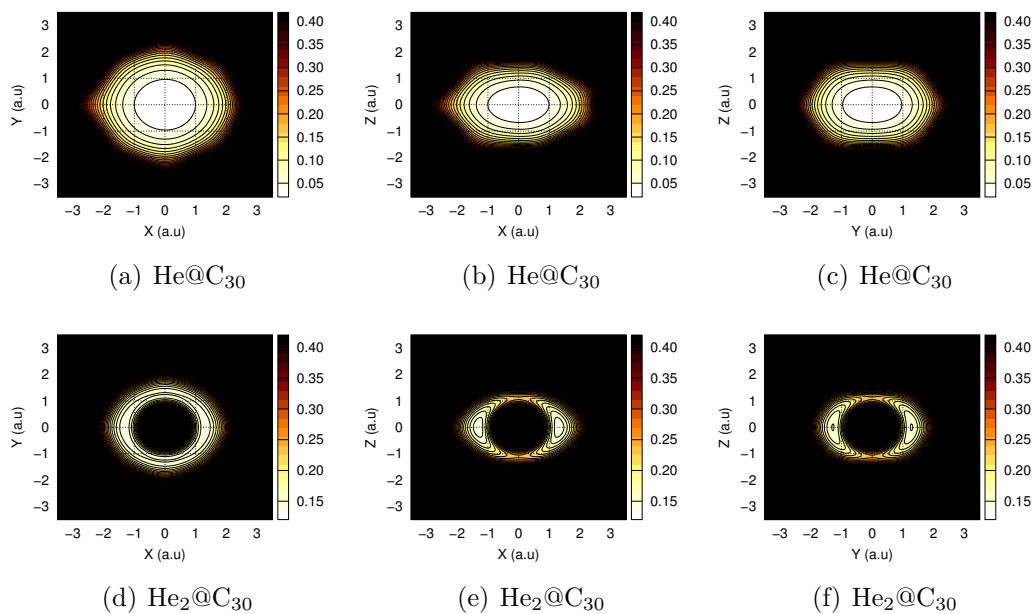
De la figura 4-4 a la 4-11 se muestran las gráficas del potencial clásico LJ(8-6) con los parámetros hallados en la tabla 4-1 para todos los fullerenos endohédricos con uno y dos átomos confinados. Con el propósito de evaluar la forma completa del potencial, se realizaron los cortes en los diferentes ejes cartesianos. Los valores mínimos de la energía potencial se encuentran en la región blanca; para el caso de los recuadros (a), (b) y (c) correspondientes a un átomo confinado dicha región se ubica en el centro del fullereno como era de esperarse. La región del mínimo en los recuadros (d), (e) y (f) corresponde a dos átomos que se encuentran confinados, en este caso la región central es prohibida dada la repulsión interatómica. Los respectivos mapas de contorno del potencial LJ(8-6) clásico presentados en las figuras, permiten evidenciar que la forma del potencial responde a su vez a la forma del fullereno, mostrando una esfera para el  $C_{60}$  mientras que formas no regulares para las demás cavidades.

Con base en esto se puede ver la asimetría del potencial que experimentan los átomos confinados para los fullerenos endohédricos de forma  $C_{24}$ ,  $C_{30}$  y  $C_{70}$ , lo que fundamenta entre otras razones la presente investigación, mientras que para el fullereno  $C_{60}$ , la aproximación a

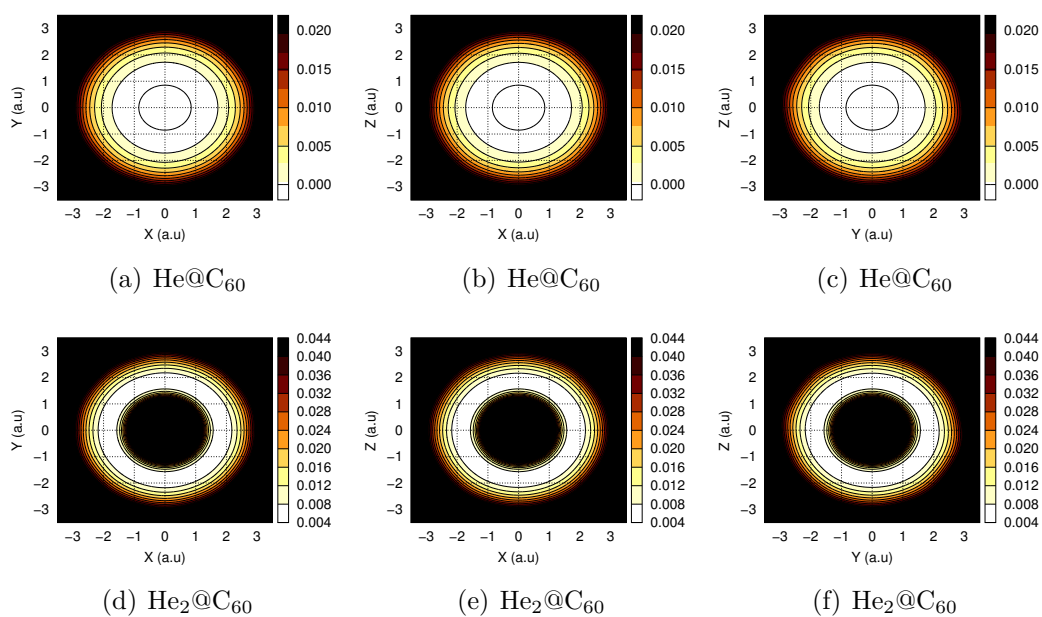
un potencial isotrópico puede ser adecuada. En las figuras 4-6, 4-8 y 4-10, se grafica el potencial de  $\text{He}_2@C_{60}$ ,  $\text{Ne}_2@C_{60}$  y  $\text{Ar}_2@C_{60}$ , respectivamente. Al compararlas la región blanca se hace más pequeña, como era de esperarse ya que el radio atómico aumenta conforme se desciende en el grupo de los gases nobles.



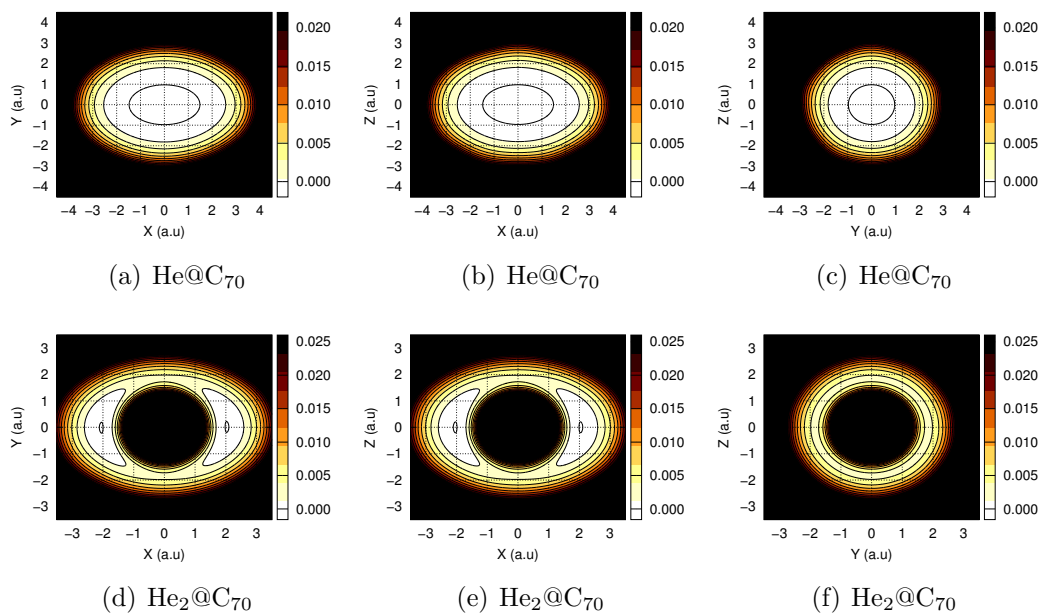
**Figura 4-4:** Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de helio en  $C_{24}$



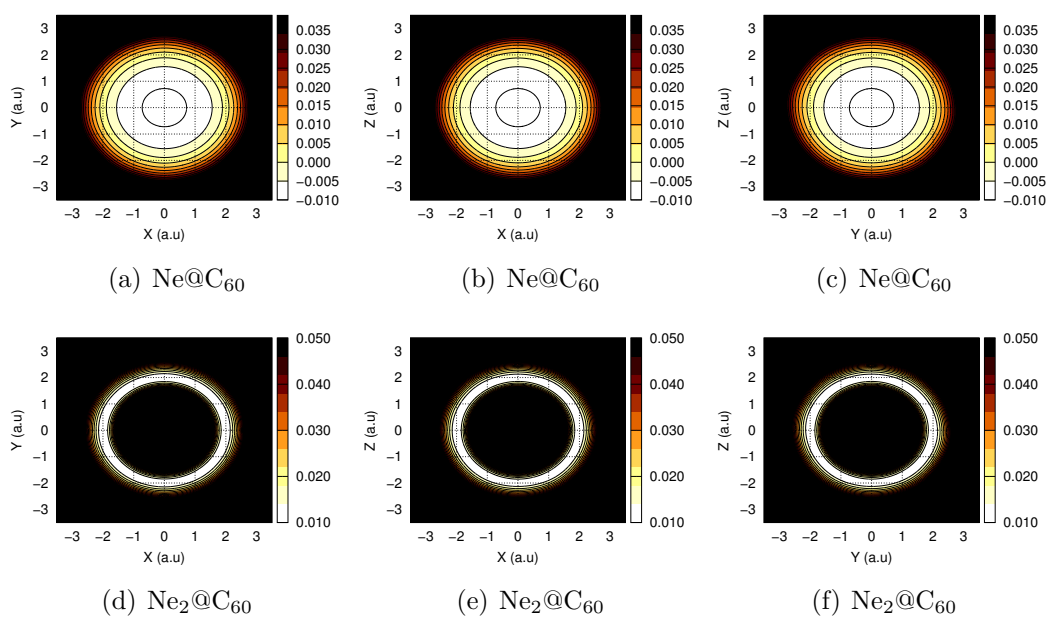
**Figura 4-5:** Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de helio en C<sub>30</sub>



**Figura 4-6:** Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de helio en C<sub>60</sub>

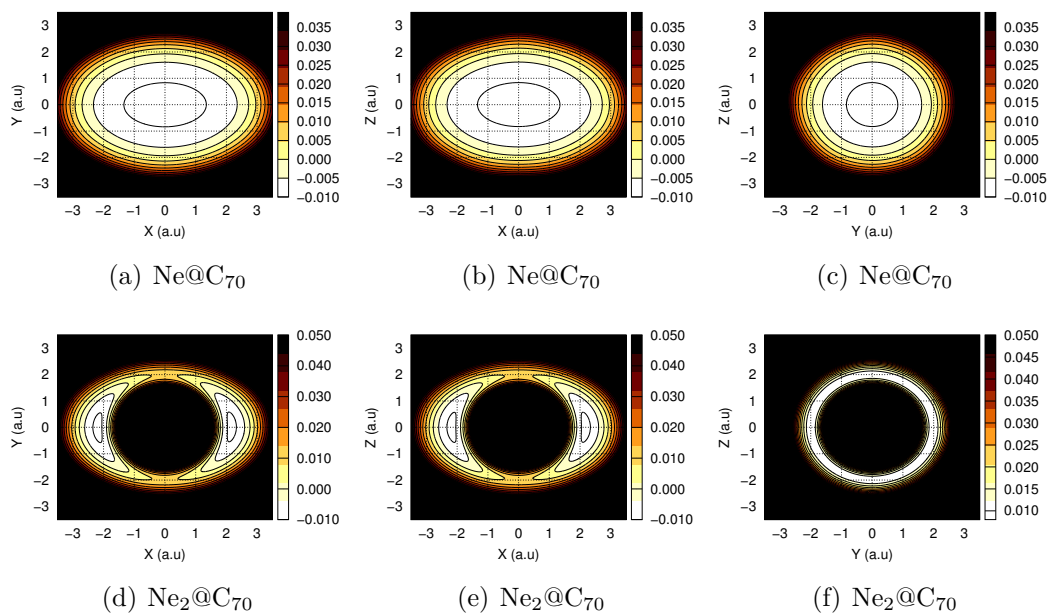


**Figura 4-7:** Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de helio en C<sub>70</sub>

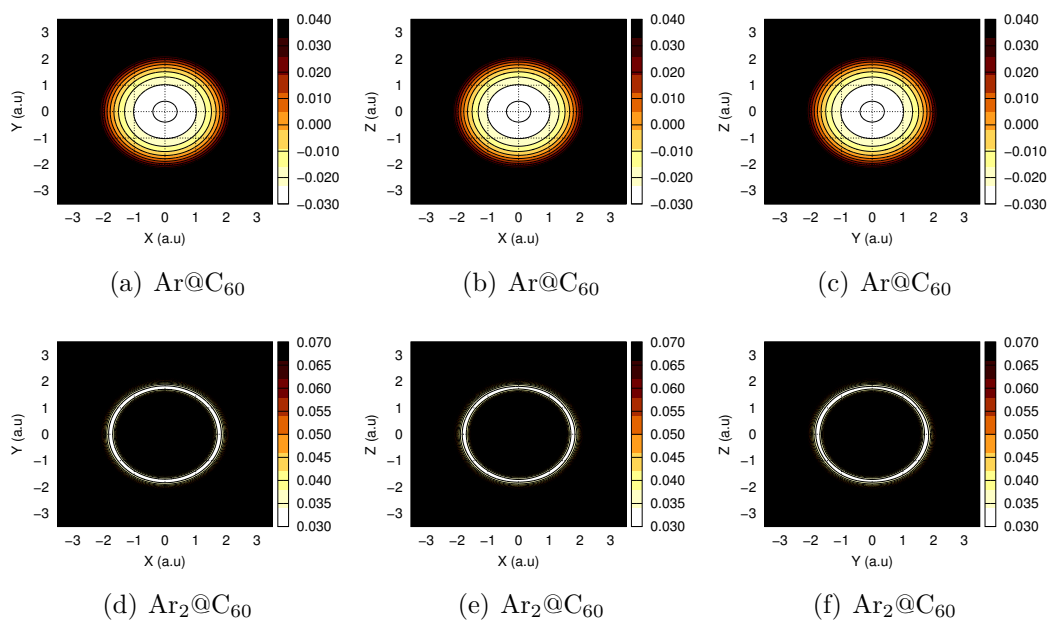


**Figura 4-8:** Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de neón en C<sub>60</sub>

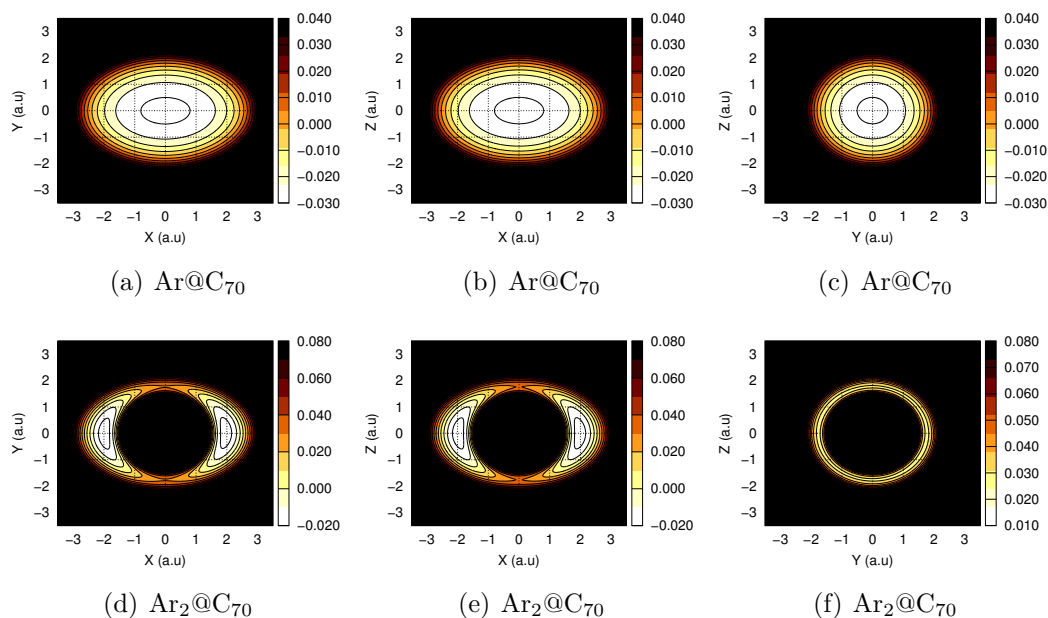




**Figura 4-9:** Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de neón en C<sub>70</sub>



**Figura 4-10:** Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de argón en C<sub>60</sub>



**Figura 4-11:** Mapa de contorno de energía potencial LJ(8-6) clásico para uno y dos átomos de argón en C<sub>70</sub>

## 4.2. Energías APMO-LJ/FCI para los diferentes fullerenos endohédricos

Teniendo en cuenta los valores mínimos del potencial LJ(8-6) calculados de forma clásica y las coordenadas de los átomos correspondientes, se realizaron cálculos en LOWDIN de la energía APMO-LJ/HF y APMO-LJ/FCI para todos los sistemas estudiados, teniendo en cuenta la ubicación de las funciones de base como se describió en la sección 4.1.1. En la tabla 4-3 se reportan las energías para dos átomos de helio en los distintos fullerenos estudiados. Según se muestra en todos los casos el cambio de energía al adicionar una función de base extra que polarice el átomo ya sea hacia la pared o el centro del fullereno, con respecto al cálculo sin las funciones extra, no es significativo. Por el contrario adicionar funciones de base en los puntos de la rejilla de Lebedev sí conlleva a una disminución de la energía conforme aumentan el número de puntos. Aún así realizamos los cálculos de las densidades con 110 puntos angulares debido a que el valor que se calcula no difiere significativamente con el valor calculado con 194 puntos.

Para el caso de neón y argón solo se analizaron los sistemas con los fullerenos C<sub>60</sub> y C<sub>70</sub>, dado que el confinamiento en las cavidades más pequeñas quedan imposibilitados de acuerdo al radio atómico de estos gases nobles. El análisis de los resultados en la tabla 4-4 presentan

el mismo comportamiento anteriormente descrito. Este resultado sugiere que aumentar el número de funciones base dentro del fullereno mejora la descripción del sistema, sin embargo la limitante en el número de funciones base colocadas está relacionado con el tiempo de computo en LOWDIN para cálculos APMO-LJ/FCI.

**Tabla 4-3:** Energía de los sistemas endohédricos  $\text{He}_2@C_{24}$ ,  $\text{He}_2@C_{30}$ ,  $\text{He}_2@C_{60}$  y  $\text{He}_2@C_{70}$  calculada con APMO-LJ/FCI, usando min (dos funciones de base), funciones de base extra en P.C (polarización hacia el centro del fullereno), P.P (polarización hacia la pared del fullereno) y en rejillas de lebedev. En parentésis se indican el número de puntos

	Energía total APMO-LJ/FCI (mhartree)			
	$\text{He}_2@C_{24}$	$\text{He}_2@C_{30}$	$\text{He}_2@C_{60}$	$\text{He}_2@C_{70}$
min	309,437	156,567	8,358	1,107
P.C	309,083	156,375	8,227	1,107
P.P	308,276	156,359	8,312	1,107
Lebedev (6)	306,140	156,594	8,389	1,117
Lebedev (14)	306,140	156,594	8,389	1,117
Lebedev (26)	306,140	156,594	8,319	1,115
Lebedev (38)	305,825	156,537	8,065	1,072
Lebedev (74)	304,705	156,133	7,838	1,027
Lebedev (110)	304,860	156,168	7,709	1,019
Lebedev (146)	304,631	156,095	7,702	1,018
Lebedev (170)	304,052	155,924	7,701	1,017
Lebedev (194)	303,955	155,906	7,701	1,017

### 4.3. Densidades de los átomos confinados

En la figura 4-14 se contrasta la densidad nuclear de dos átomos de helio confinados en el  $C_{24}$ , para un cálculo APMO-LJ/HF (a) y para un cálculo APMO-LJ/FCI (b). En el primer caso se observa que la densidad es máxima en dos posiciones fijas correspondientes a las coordenadas del valor mínimo de potencial. Para el segundo caso la densidad tiende a deslocalizarse formando una especie de anillo con una región hueca en el centro del fullereno. Un primer análisis refleja la concordancia con las gráficas de la sección 4.1.2, es decir la función de onda responde a la forma del potencial externo, efecto que hasta entonces no era posible observar en la descripción de estos sistemas con APMO.<sup>56</sup> Los estudios hasta ahora realizados estaban enfocados para el  $C_{60}$ , ajustando un potencial isotrópico a una suma de funciones gaussianas. En un segundo análisis la descripción con APMO-LJ/FCI permite evidenciar la influencia del nivel de teoría utilizado. Los cálculos FCI describen la función

**Tabla 4-4:** Energía de los sistemas endohédricos  $\text{Ne}_2@C_{60}$ ,  $\text{Ne}_2@C_{70}$ ,  $\text{Ar}_2@C_{60}$  y  $\text{Ar}_2@C_{70}$  calculada con APMO-LJ/FCI, usando min (dos funciones de base), funciones de base extra en P.C (polarización hacia el centro del fullereno), P.P (polarización hacia la pared del fullereno) y en rejillas de lebedev. En parentésis se indican el número de puntos

	Energía total APMO-LJ/FCI (mhartree)			
	$\text{Ne}_2@C_{60}$	$\text{Ne}_2@C_{70}$	$\text{Ar}_2@C_{60}$	$\text{Ar}_2@C_{70}$
min	13,2732	-9,0095	154,2525	30,2783
P.C	13,1761	-9,0095	154,2216	30,2783
P.P	13,2190	-9,0096	154,2216	30,2783
Lebedev (6)	13,4215	-9,0111	155,6723	30,3685
Lebedev (14)	13,4215	-9,0111	155,6723	30,3685
Lebedev (26)	13,3419	-9,0111	155,0473	30,3685
Lebedev (38)	13,4009	-9,0111	155,5110	30,3685
Lebedev (74)	13,2710	-9,0154	155,0473	30,3685
Lebedev (110)	13,3105	-9,0346	154,8685	30,3685
Lebedev (146)	13,2085	-9,0624	154,7907	30,3684
Lebedev (170)	13,2316	-9,0351	154,6794	30,3685
Lebedev (194)	13,0757	-9,0953	154,6624	30,3666

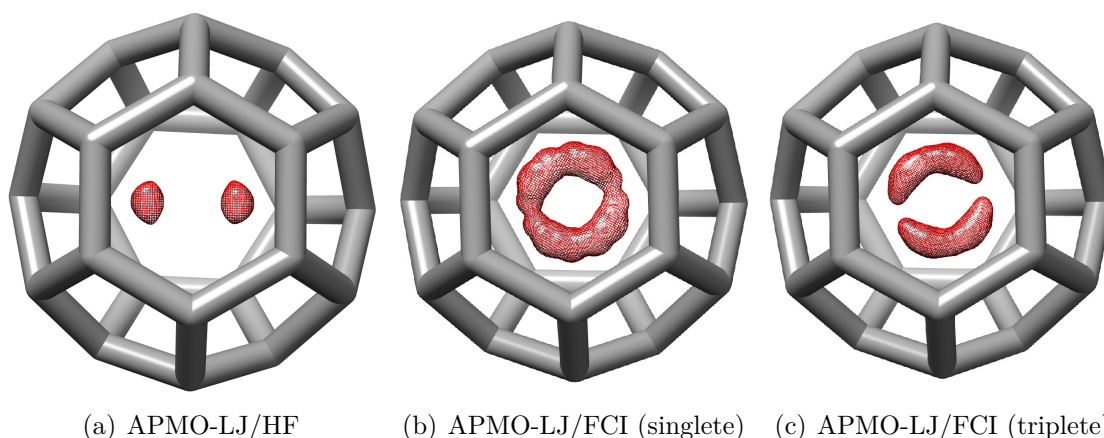
de onda con varios determinantes lo que permite ver la deslocalización.

Teniendo en cuenta que en este sistema el átomo confinado es  $^3\text{He}$ , pueden presentarse estados de espín singlete (4.12(b)) y triplete (4.12(c)). Al respecto, se visualiza como en el estado triplete la densidad a pesar de estar deslocalizada se divide en dos regiones, en comparación con la densidad del estado singlete; esta diferencia resulta de la antisimetría de la función espacial en el estado triplete. Al anterior análisis sobre la densidad de los dos átomos de helio en el  $C_{24}$ , se puede añadir que sucede lo mismo en el sistema  $\text{He}_2@C_{60}$  (ver figura 4-14). En el caso del estado singlete, la densidad se deslocaliza en forma esférica con una zona nodal en el centro del fullereno, conforme a la simetría del potencial, mientras que en el estado triplete se mantienen las dos regiones como se explicó anteriormente. Las densidades de los sistemas  $\text{He}_2@C_{30}$  y  $\text{He}_2@C_{70}$  no presentan deslocalización, sugiriendo que las regiones del mínimo no están conectados entre sí a diferencia de los sistemas antes analizados.

Todas las densidades graficadas corresponden a las formas vistas en las gráficas del potencial de la sección 4.1.2. Por ejemplo, las densidades de la gráfica 4.15(b) corresponden a las regiones mínimas del potencial vistas en la gráfica 4-7. Este comportamiento sugiere una relación entre los mínimos calculados de manera clásica, es decir tratando los átomos como puntos y las regiones correspondientes a los máximos en la densidad donde los átomos

son definidos como funciones de onda. Para el caso de la comparación entre las densidades calculadas APMO-LJ/HF y APMO-LJ/FCI, se observa en todos los casos que a nivel HF los helios tienden a estar lo más alejados posibles, sin mezcla alguna de funciones, mientras que al incluir una función de onda multiconfiguracional como en el caso del FCI se logran mezclar estados que resultan en diferentes configuraciones en el espacio que mantienen la distancia interespecie.

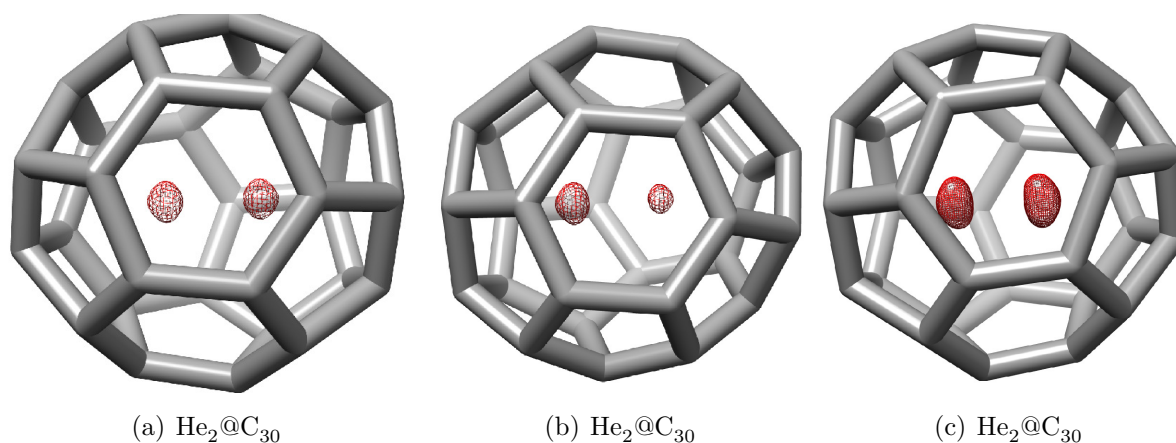
En ese sentido, al calcular las densidades nucleares de los átomos de helio dada la descripción cuántica realizada, es posible observar las posiciones que pueden llegar a tener dentro de la cavidad. De un modo más general, este resultado permite asociar la posible rotación en el sistema confinado.



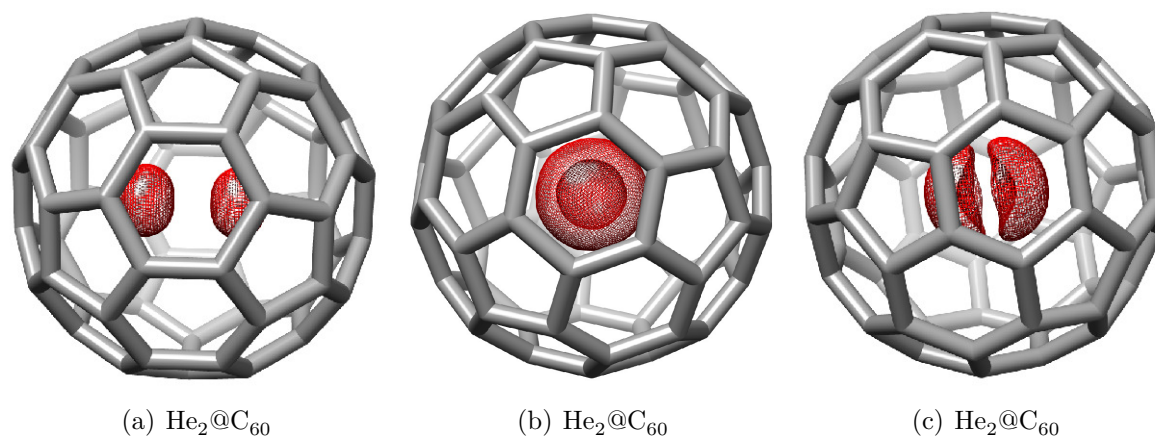
**Figura 4-12:** Densidad de los átomos de helio en el sistema  $\text{He}_2@C_{24}$ . En (a) se muestra la densidad calculada con APMO-LJ/HF, en (b) y (c) con APMO-LJ/FCI para el estado singlete y triplete, respectivamente. Valor de contorno: 0.01

En la tabla 4-5 se registran los valores de energía para los fullerenos endohédricos con dos átomos de helio. El primer aspecto relevante de esta tabla es que se evidencian grandes diferencias de energía entre los fullerenos  $C_{24}$ ,  $C_{30}$ ,  $C_{60}$  y  $C_{70}$ , explicadas por el carácter confinante de las cavidades. Al comparar el valor calculado APMO-LJ/HF con APMO-LJ/FCI se muestran que en todos los casos los valores de APMO-LJ/FCI son menores, lo que era de esperarse al tratarse de un método variacional que incluye más de un determinante en la construcción de la función de onda.

Las energías calculadas APMO-LJ están por encima del valor LJ(8-6), calculado con la ecuación clásica. Se observa que en los átomos más pesados como neón y argón las diferencias son más pequeñas, como era de esperarse ya que disminuye el valor de la energía de punto cero acercándose al mínimo del pozo de potencial. Por otra parte, comparando los resultados de la energía entre los estados singlete y triplete revelan una cercanía entre las



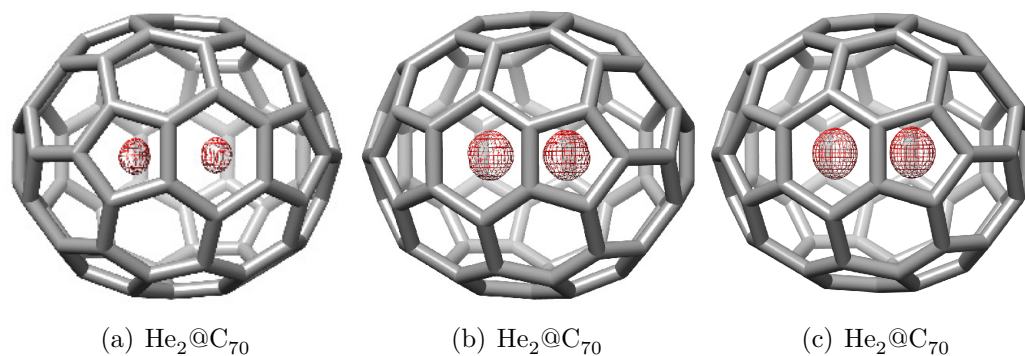
**Figura 4-13:** Densidad de los átomos de helio en el sistema  $\text{He}_2@C_{30}$ . En (a) se muestra la densidad calculada con APMO-LJ/HF, en (b) y (c) con APMO-LJ/FCI para el estado singlete y triplete, respectivamente. Valor de contorno:0.01



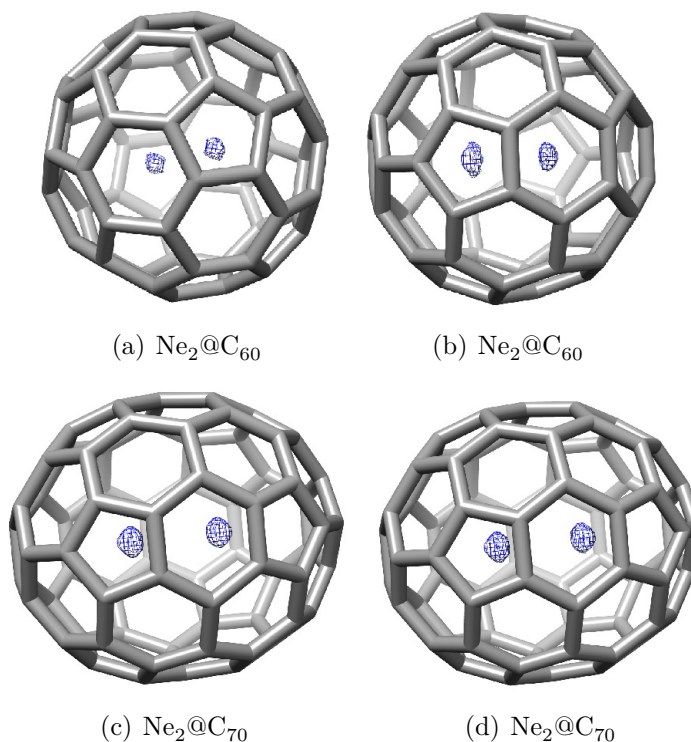
**Figura 4-14:** Densidad de los átomos de helio en el sistema  $\text{He}_2@C_{60}$ . En (a) se muestra la densidad calculada con APMO-LJ/HF, en (b) y (c) con APMO-LJ/FCI para el estado singlete y triplete, respectivamente. Valor de contorno:0.01

configuraciones, esto quiere decir que fácilmente los átomos de helio pueden pasar de un estado singlete (basal) al estado excitado triplete.

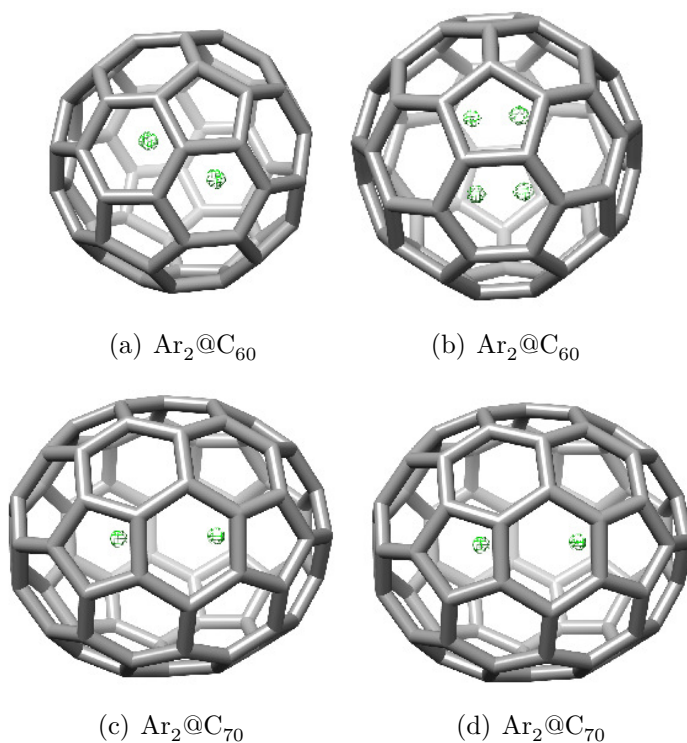
Para el caso de los sistemas con  $^3\text{He}$  se presentan estados degenerados en el caso del confinamiento con el  $C_{60}$ , a diferencia de las demás esferas. La degeneración de los estados responde a la simetría del potencial en el  $C_{60}$ .



**Figura 4-15:** Densidad de los átomos de helio en el sistema  $\text{He}_2@C_{70}$ . En (a) se muestra la densidad calculada con APMO-LJ/HF, en (b) y (c) con APMO-LJ/FCI para el estado singlete y triplete, respectivamente. Valor de contorno:0.01



**Figura 4-16:** Densidad de los átomos de neón en el sistema  $\text{Ne}_2@C_{60}$  y  $\text{Ne}_2@C_{70}$ . En (a) y (c) se muestra la densidad calculada con APMO-LJ/HF, en (b) y (d) con APMO-LJ/FCI. Valor de contorno:0.01



**Figura 4-17:** Densidad de los átomos de neón en el sistema  $\text{Ar}_2@C_{60}$  y  $\text{Ar}_2@C_{70}$ . En (a) y (c) se muestra la densidad calculada con APMO-LJ/HF, en (b) y (d) con APMO-LJ/FCI. Valor de contorno:0.01

**Tabla 4-5:** Energía calculada para los fullerenos endohédricos de helio calculada con APMO-LJ/HF y APMO-LJ/FCI para los estados singlete y triplete. En paréntesis se muestran el número de estados degenerados

	LJ(8-6) Clásico (mHartress)	APMO-LJ/HF (mHartrees)	APMO-LJ/FCI (mHartrees)	
			singlete	triplete
$\text{He}_2@C_{24}$	285,1938	309,2954	303,9548 (1)	304,8604 (1)
$\text{He}_2@C_{30}$	140,8209	156,5674	156,1686 (1)	156,1687 (1)
$\text{He}_2@C_{60}$	4,3187	8,0407	7,685 (3)	7,7097 (3)
$\text{He}_2@C_{70}$	-1,6502	1,1071	0,8926 (1)	1,0190 (1)
$\text{Ne}_2@C_{60}$	10,4424	13,5784	13,0757 (2)	-
$\text{Ne}_2@C_{70}$	-11,2875	-9,0888	-9,0953 (2)	-
$\text{Ar}_2@C_{60}$	149,4565	154,6650	154,6624 (4)	-
$\text{Ar}_2@C_{70}$	26,2287	30,3666	30,3666 (3)	-



## 5 Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo se encontró que la función de onda nuclear de los átomos confinados, responde a la forma del potencial del fullereno que los contiene. Ya que las densidades nucleares graficadas con el método APMO-LJ/FCI se deslocalizan en los valores mínimos del potencial. Por otra parte, se encontró que el estado fundamental para los sistemas con  $^3\text{He}$  corresponde a la configuración singlete y que la comparación de las densidades entre singlete y triplete revelaron la influencia del espín sobre la función de onda. En términos de energía los resultados revelan una cercanía entre las configuraciones singlete y triplete, en el caso del  $\text{He}_2@C_{60}$  con tres estados degenerados que responden a la simetría del potencial.

Se desarrolló la expresión analítica para resolver las integrales que describen el valor esperado de la energía potencial entre átomos de gases nobles confinados en cuatro fullerenos diferentes:  $C_{24}$ ,  $C_{30}$ ,  $C_{60}$  y  $C_{70}$ . En las ecuaciones se involucran los términos de distancia entre el centro de la función de base del átomo confinado y las coordenadas de cada carbono del fullereno, lo que permite estudiar cualquier forma de potencial externo.

Se establecieron los valores de exponente y orden de las funciones de corte, necesarias para la evaluación de la integral. Con la implementación computacional de las expresiones para LJ(12-6) se obtuvieron valores en el caso del operador  $r^{-12}$  con alta inestabilidad numérica comparados con respecto a los datos arrojados por un software de alta precisión en operaciones de punto flotante como *Wolfram Mathematica*, por lo que el modelo de potencial fue de la forma LJ(8-6).

Finalmente, con este estudio se logró proponer una metodología que permite el estudio cuántico de átomos de gases nobles confinados en diferentes fullerenos haciendo uso del paquete computacional LOWDIN. En perspectiva, se requiere mejorar la descripción de la base ya que el número de funciones colocadas dentro del fullereno es insuficiente. También se recomienda realizar el estudio de los sistemas con diferentes átomos de gases nobles confinados.

# Bibliografía

- [1] Sako, T.; Diercksen, G. H. F. **2003**, *4075*, 1681–1702.
- [2] Pfannkuche, D.; Gerhardt, R. R. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 132–135.
- [3] Ashkin, A. *Opt. Photonics News* **1999**, *10*, 41.
- [4] Enyashin, A. N.; Makurin, Y. N.; Ivanovskii, A. L. *Theor. Exp. Chem.* **2004**, *40*, 71–76.
- [5] Sen, K. D. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*.
- [6] Ren, Y. X.; Ng, T. Y.; Liew, K. M. *Sci. Direct. Carbon* **2006**, *44*, 397–406.
- [7] Popov, A.; Yang, S.; Dunsch, L. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5989–6113.
- [8] Silva-Molina, R. A.; Muñoz-Sandoval, E.; Gómez-Corrales, R.; Guirado- López, R. A. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25576–25584.
- [9] Hauser, A. W.; Mitrushchenkov, A. O.; De Lara-Castells, M. P. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 3807–3821.
- [10] Connerade, J.-P.; Kengkan, P. *Europhys. Conf. Abstr. ECA*; 2003; Vol. 27; p 22.
- [11] Smalley, R. E. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36*, 1594–1601.
- [12] McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *Compendium of Chemical Terminology*. 1997; <http://www.iupac.org/goldbook/H02899.pdf>.
- [13] Nagase, S.; Kobayashi, K.; Akasaka, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2131–2142.
- [14] Bethune, D. S.; Johnson, R. D.; Salem, J. R.; De Vries, M. S.; Yannoni, C. S. *Nature* **1993**, *366*, 123–128.
- [15] Pang, L.; Brisse, F. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8562–8563.
- [16] Kurotobi, K.; Murata, Y. *Science (80-. )*. **2011**, *333*, 613–616.
- [17] Lockwood, D. J. *Nanostructure Science and Technology Endohedral Fullerenes : Electron Transfer and Spin*; 2017; p 328.
- [18] Cioslowski, J.; Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8734–8741.

- [19] Sun, G.; Kertesz, M. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 7398–7403.
- [20] Dolmatov, V. K.; Connerade, J. P.; Lakshmi, A. P.; Manson, S. T. *Surf. Rev. Lett.* **2002**, *9*, 39–43.
- [21] Guha, S.; Nakamoto, K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1111–1132.
- [22] Straka, M.; Vaara, J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12338–12341.
- [23] Krapp, A.; Frenking, G. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 8256–8270.
- [24] Frecus, B.; Buta, C. M.; Oprea, C. I.; Stroppa, A.; Putz, M. V.; Cimpoesu, F. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 1–9.
- [25] Durbin, D.; Allan, N.; Malardier-Jugroot, C. *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 13116–13130.
- [26] Williams, C. I.; Whitehead, M. A.; Pang, L. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11652–11656.
- [27] Khatua, M.; Pan, S.; Chattaraj, P. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *610*, 351–356.
- [28] KIYOSHI YAGI, D. W. *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 2080–2090.
- [29] Valdés, Á.; Kroes, G.-J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2935–2944.
- [30] Valdés, A.; Kroes, G. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21664–21672.
- [31] Valdés, Á.; Arismendi-Arrieta, D. J.; Prosimiti, R. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 3945–3956.
- [32] Umran, N. M.; Kaur, N.; Seema, K.; Kumar, R. *Mater. Res. Express* **2015**, *2*.
- [33] Shizgal, B. D. *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1114*, 25–32.
- [34] Martinez-Sanchez, M.-A.; Rodriguez-Bautista, M.; Vargas, R.; Garza, J. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 207.
- [35] Costa, L.; Prudente, F. V.; Acioli, P. H.; Neto, S.; Vianna, J. M. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **1999**, *32*, 2461.
- [36] Mortimer, R. G. *Physical Chemistry*; Elsevier Science, 2008.
- [37] Laurendeau, N. M. *Statistical Thermodynamics: Fundamentals and Applications*; Cambridge University Press, 2005.
- [38] Freindorf, M.; Gao, J. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 386–395.
- [39] Heidenreich, A.; Even, U.; Jortner, J. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10175–10185.

- [40] Locatelli, M.; Schoen, F. *Comput. Optim. Appl.* **2002**, *21*, 55–70.
- [41] Jungwirth, P.; Krylov, A. I. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 10214–10219.
- [42] Aguirre, N.; Villarreal, P.; Delgado-Barrio, G.; Mitrushchenkov, A. O.; de Lara-Castells, M. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 10126–10140.
- [43] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Books on Chemistry; Dover Publications, 1989.
- [44] Nakai, H. *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *86*, 511–517.
- [45] Webb, S. P.; Iordanov, T.; Hammes-Schiffer, S. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4106–4118.
- [46] Flores-Moreno, R.; Posada, E.; Moncada, F.; Romero, J.; Charry, J.; Díaz-Tinoco, M.; González, S. A.; Aguirre, N. F.; Reyes, A. *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 50–56.
- [47] Moncada, F.; Cruz, D.; Reyes, A. *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *539*, 209–213.
- [48] Charry, J.; Varella, M. T. d. N.; Reyes, A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**,
- [49] Posada, E.; Moncada, F.; Reyes, A. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 9491–9499.
- [50] González, S. A.; Aguirre, N. F.; Reyes, A. *J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 1742–1749.
- [51] J.T.Fermann.; E.F.Valeev, <http://libint.valeyev.net/> **2003**,
- [52] Schwerdtfeger, P. Silberbach, H. *Phys. Rev. A* **1988**, *37*, 2834–2842.
- [53] Smit, M. J. *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *73*, 403–416.
- [54] Obara, S.; Saika, A. *J. Chem. Phys.* **1986**,
- [55] N, H. *J. Sci. Comput.* **1993**, *14*, 783–799.
- [56] Flores-Moreno, R.; Posada, E.; Moncada, F.; Romero, J.; Charry, J.; Díaz-Tinoco, M.; González, S. A.; Aguirre, N. F.; Reyes, A. *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 50–56.