



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA DE PUEBLA**

---

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**METAFULLERENOS ENDOHÉDRICOS  
 $Cd_n@C_{60}n=1-4$ : UN ESTUDIO POR DINAMICA  
MOLECULAR CUANTICA**

**T E S I S**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO MECÁNICO Y  
ELÉCTRICO**

**PRESENTA:**

**Jesus Cano Rodríguez**

**DIRECTOR:**

**Dr. Martín Salazar Villanueva**

**PUEBLA, PUE**

**SEPTIEMBRE 2022**

## **Agradecimientos**

Primeramente, agradecer a mis padres por darme la vida y por el sacrificio que han hecho para brindarme la oportunidad de estudiar una carrera. A mi abuela, por enseñarme el valor de las cosas y que aun sin los medios necesarios se puede salir adelante. Agradecer a mis hermanos que siempre han confiado y creído en mí, apoyándome en todos mis proyectos. También, a mi asesor de tesis por el tiempo dedicado, la paciencia y los conocimientos brindados. Y, por último, mejores amigos que me acompañaron en los momentos buenos y malos, dándome una segunda familia en una ciudad donde no tienes a nadie.

## Resumen

Las propiedades estructurales y electrónicas de los metafullerenos endohédricos  $C_{60}$ ,  $Cd@C_{60}$ ,  $Cd_2@C_{60}$ ,  $Cd_3@C_{60}$  y  $Cd_4@C_{60}$  se obtuvieron mediante cálculos DFT. Este conjunto de metafullerenos endohédricos son enérgicamente estables a pesar de que, en el caso de  $C_{60}$ , la energía de enlace/Átomo es de 7.07 eV; por tanto, cuando el fullereno se encuentra en estado prístino, su energía de enlace es superior que cuando alberga átomos de otras especies en su interior, observando que a medida que aumentan los átomos del cumulo en el interior, la energía de enlace total puede disminuir alrededor de 2 eV por sistema. Una vez analizados todas las propiedades estructurales de estos sistemas, se observó que son vibracionalmente estables, es decir, no hay modos imaginarios asociados a los modos de vibración relacionados a cada átomo. Los cambios electrónicos que tienen estos sistemas se explican mediante PDOS, iso-superficies HOMO y LUMO, y transferencia de carga. Debido a las propiedades físico-químicas que se generan existen aplicaciones potenciales como son: encapsulado de metales pesados, diseño de dispositivos electrónicos, sensores de gases y celdas solares.

# Índice

<b>1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1 Fullerenos .....	1
1.2 Estructura y propiedades del fullereno C <sub>60</sub> .....	2
1.3 Metafullerenos endohédricos .....	3
1.4 Síntesis de Metafullerenos Endohédricos .....	3
1.5 Clasificación, estructuras generales y propiedades de los CEM .....	4
1.6 Encapsulación de EMF dentro de nanotubos de carbono (CNT) .....	5
1.7 Aplicaciones potenciales de los CEM y sus derivados.....	5
1.7.1 Derivados de CEM solubles en agua: Materiales útiles en biomedicina .....	6
1.7.2 Conjugados donante-aceptor para energía fotovoltaica.....	6
1.7.3 Nanomateriales .....	7
1.8 Importancia de los metafullerenos endohédricos .....	7
1.9 Fotosíntesis artificial .....	8
1.10 Cadmio (Cd) .....	9
1.11 Zinc (Zn).....	9
1.12 Metales pesados (Cd y Zn) en los suelos .....	10
<b>2. Justificación</b> .....	<b>11</b>
<b>3. Objetivo general</b> .....	<b>12</b>
<b>4. Objetivos particulares</b> .....	<b>12</b>
<b>5. Planteamiento del Problema</b> .....	<b>12</b>
<b>6. Hipótesis</b> .....	<b>13</b>
<b>7. Antecedentes</b> .....	<b>13</b>
<b>8. Marco teórico</b> .....	<b>17</b>
8.1 Aproximación de Born-Oppenheimer .....	17
8.2 Aspectos fundamentales de la teoría de funcionales de la densidad .....	19
8.2.1 Introducción .....	19
8.3 Aproximación local de la densidad (LDA) .....	24
8.4 Aproximación local de la densidad de spin (LSDA) .....	25
8.5 Corrección por gradiente .....	26
8.6 Cálculos con funcionales de la densidad .....	27

8.7 Teoría de la densidad .....	28
<b>9. Metodología.....</b>	<b>29</b>
<b>10. Resultados y discusiones .....</b>	<b>30</b>
<b>11. Conclusiones .....</b>	<b>34</b>
<b>12. Referencias bibliográficas.....</b>	<b>36</b>

## Índice de figuras

**Figura 1.** Estructura del grafito

**Figura 2.** Estructura del Fullerenos  $C_{60}$

**Figura 3.** Diferentes enfoques para sintetizar fullerenos endohédricos

**Figura 4.** Calculo con teoría de funcionales de la densidad

**Figura 5.** Espectros vibracionales que muestran todos los campos electromagnéticos y el sistema  $C_{60}$  prístino analizado

**Figura 6.** Las iso-superficies relacionadas con HOMO (lado izquierdo) y LUMO (lado derecho) para: (a)  $C_{60}$ , (b)  $C_{60}@Cd$ , (c)  $C_{60}@Cd_2$ , (d)  $C_{60}@Cd_3$ , (e)  $C_{60}@Cd_4$ , que se muestran respectivamente. Las bolas azules representan los átomos de Cadmio, mientras que las zonas azules y amarillas de las iso-superficies de los orbitales fronterizos corresponden a las zonas negativas y positivas.

## Índice de tablas

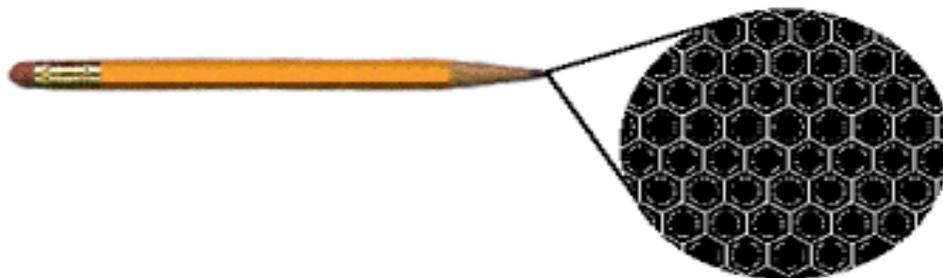
**Tabla 1.** Datos de sistemas de metafullerenos endohedricos, obtenidos a partir de los cálculos DFT.

## 1. Introducción

El estudio de los materiales a través del tiempo ha sido de suma importancia, debido a que, amplia de manera significativa su campo de estudios en torno a diversas necesidades que se presentan en nuestra vida cotidiana. De esta manera, se crean diferentes áreas encargadas de desarrollar investigaciones sobre nuevas aplicaciones para los materiales, que servirán para sustituir a otros, que, en su aplicación, tienen niveles más altos de contaminación, son más caros e incluso son materiales finitos.

### 1.1 Fullerenos

El carbono es uno de los elementos más peculiares y se presenta en varias formas y colores; donde, la más común es en su forma sólido negro (coque, grafito) como se observa en la figura 1. También se presenta como un cristalino y duro diamante, el cual tiene átomos de carbono que solo se consiguen bajo presiones altas. El grafito tiene átomos de carbono que forman capas en las que cada átomo es rodeado por otros tres átomos idénticos, y de esta manera, se forma una estructura hexagonal. En el caso del diamante, cada átomo de carbono está enlazado a cuatro partes vecinas iguales dispuestos que forman un tetraedro. Recordemos que, la estructura de cada uno de estos materiales, es lo que determina sus propiedades dependiendo del orden interno de los átomos [1].

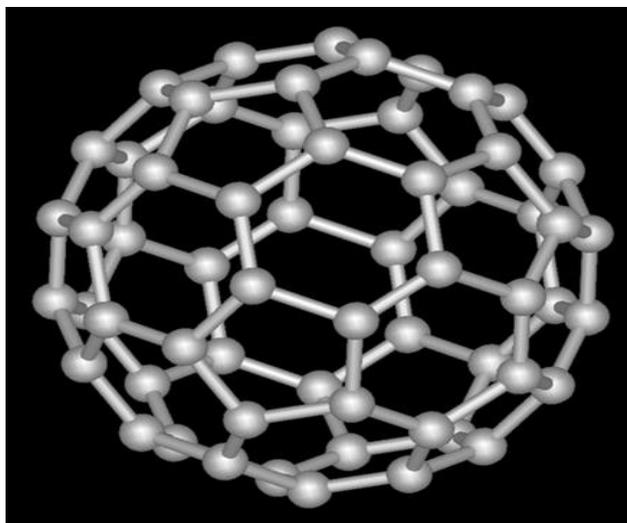


**Figura 1. Estructura del grafito.**

El carbono ha irrumpido recientemente en el mundo de los materiales, ya que, se encontró una tercera forma de carbono ( $C_{60}$ ), mejor conocido como fullereno [1].

## 1.2 Estructura y propiedades del fullereno $C_{60}$

El fullereno  $C_{60}$ , es una molécula formada por 60 átomos de carbono con 12 capas y 20 esferas hexagonales (con forma similar de un balón de fútbol), como se observa en la figura 2. La propiedad más importante de la molécula  $C_{60}$  es su alta simetría, ya que, tiene 120 operaciones de simetría, como rotaciones en su eje o reflexiones en el plano [1]



**Figura 2. Estructura del Fullereno  $C_{60}$**

Hablando químicamente la molécula  $C_{60}$  es electronegativa y forma fácilmente compuestos con átomos donadores de electrones. La combinación más común es de una molécula  $C_{60}$  y un metal alcalino, debido a que los metales alcalinos son altamente electropositivos. Cuando las moléculas de  $C_{60}$  se exponen a la luz ultravioleta intensa como lo es el láser, estas se polimerizan formando enlaces entre las esferas más cercanas. La molécula de  $C_{60}$  en estado polímero, ya no se disuelve en tolueno. Entonces, si la molécula  $C_{60}$  cambia sus propiedades al ser expuesta a la luz esto la hace fotosensible [1].

Otra de las propiedades de los fullerenos es la superconducción eléctrica a temperaturas desde los 10 a 40 K [1]. Pero no está claro el comportamiento electrónico de los compuestos de metales alcalinos –  $C_{60}$ .

Los fullerenos forman nanotubos que resultarán muy útiles en la industria, ya que combinan la investigación y las aplicaciones que dependen directamente de las propiedades de estos nanotubos [1]. Las cuales son:

- Conductividad eléctrica. Probablemente a nivel nanoescala, los nanotubos son los mejores conductores eléctricos.
- Conductividad térmica. La cual, es comparable a la del diamante a lo largo del eje en el tubo.
- Mecánica. Puede llegar a ser la fibra más potente.
- Perfección molecular, que está esencialmente libre de defectos.
- Fuerzas fuertes de Van der Waals. Llevan al reforzamiento espontáneo de muchos nanotubos, importantes para su aplicación [1].

### **1.3 Metafullerenos endohédricos**

En los últimos 30 años, se ha experimentado un desarrollo en el campo de los fullerenos y se han sintetizado de, manera que, encapsulan diferentes átomos, iones, grupos e incluso pequeñas moléculas. A estos fullerenos se les denomina "endohédricos" [2].

Los fullerenos endohédricos se pueden dividir en dos clases principales: metafullerenos endohédricos (EMF) y fullerenos endohédricos no metálicos (NMEF) [2]. Nos enfocaremos en los metafullerenos endohédricos (EMF), los cuales, incluyen fullerenos que encapsulan uno, dos o tres átomos de metales, igual que, grupos complejos que llegan a tener de cuatro átomos de metales a tres átomos de no metales electronegativos (N, O, C, S) [2].

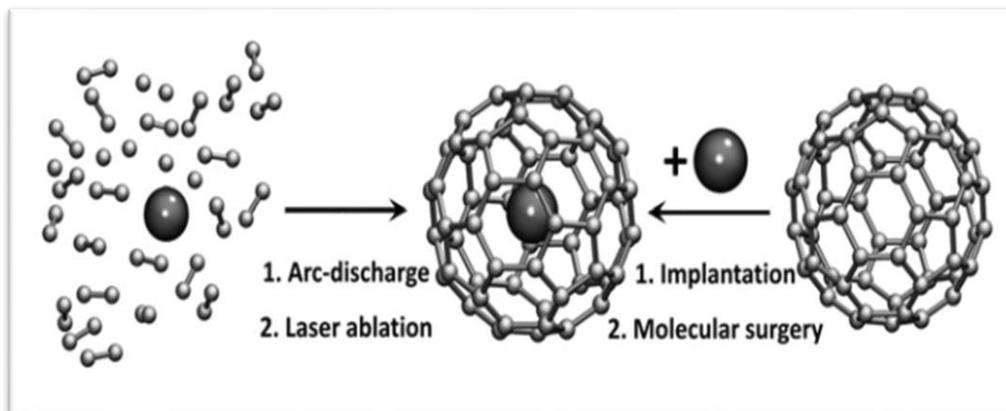
### **1.4 Síntesis de metafullerenos endohédricos**

Existen diferentes enfoques para sintetizar fullerenos endohédricos. Los cuales son:

- i) Encapsulación en su forma de fullereno, con el método de ablación por láser o descarga por arco; método principal para metalofullerenos endohédricos.
- ii) Encapsulación en un fullereno vacío ya disponible; donde, las variantes típicas son:
  - a) La implantación (a través de un haz de iones o un tratamiento de alta presión y alta temperatura)

- b) La cirugía molecular (la encapsulación se logra en una serie de reacciones químicas que "abren" y luego "cierran" la jaula de carbono).

Estos enfoques se aplican para la síntesis de fullerenos endohédricos no metálicos y de metales alcalinos [2] como se muestra en la Figura 3.



**Figura 3. Diferentes enfoques para sintetizar fullerenos endohédricos.**

### 1.5 Clasificación, estructuras generales y propiedades de los CEM.

Los átomos de metal dentro de los fullerenos transfieren sus electrones de valencia a la jaula de carbono formando así "sales" no disociadas. La facilidad de ionización de los iones metálicos y la estabilidad de las jaulas de carbono cargadas negativamente juegan un papel importante en la formación de campos electromagnéticos [2].

Los elementos metálicos de los Grupos 2, 3 y 4 pueden formar EMF en cantidades macroscópicas utilizando el método de descarga de arco más efectivo. También se han identificado uno o dos átomos de metal puro y varios grupos metálicos para los campos electromagnéticos. Por lo tanto, los campos electromagnéticos aislados, según el tipo de especies metálicas encapsuladas, se clasifican generalmente en tres categorías que son útiles para comprender sus estructuras y propiedades inherente. Las cuales son:

- 1) Mono-EMF. Es cuando solo existe un metal. Se consideran el prototipo más simple de EMF y son los candidatos ideales para dilucidar las interacciones metal-jaula. Cuando se encapsula un metal alcalinotérreo o cualquiera de Sm, Eu, Tm, Yb, se transfieren dos electrones desde el metal interno a la jaula y se denominan EMF divalentes. Los campos

electromagnéticos que contienen un metal de tierras raras distinto de los anteriores, se donan tres electrones; por tanto, son campos electromagnéticos trivalentes. Estos dos grupos difieren entre sí en términos estructurales y de propiedad. Por ejemplo, cuando los campos electromagnéticos divalentes tienen un rendimiento de producción mucho menor que los trivalentes, pero pueden formar más isómeros para una jaula determinada, lo que brinda más oportunidades para interacciones metal-jaula y sus aplicaciones [3].

- 2) Di-EMF. No contienen ningún elemento no metálico, sino solo dos átomos de metal.  $M_2@C_{80}$  (M = La, Ce, etc.) es siempre el di-EMF más accesible. En contraste con la localización del metal en mono-EMF, los dos metales en di-EMF se mueven rápidamente [3].
- 3) CEM de clúster.  $Sc_2C_2@D_{2d}(23)-C_{84}$  fue el primer EMF que se identificó a base de racimo de carburo. Estos racimos de carburo con Sc, Y y Er se han encontrado con frecuencia en los campos electromagnéticos, debido a los pequeños radios iónicos de estos metales [3].

### **1.6 Encapsulación de EMF dentro de nanotubos de carbono (CNT)**

Para el encapsulamiento se usan moléculas invitadas como son los fullerenos y los campos electromagnéticos, ideales para insertarse dentro de los nanotubos de carbono (CNT), formando los llamados nano 'peapods'. A partir de resultados experimentales se observaron interacciones fuertes entre el fullereno insertado o las moléculas EMF y la pared interna de CNT. Debido al confinamiento de los CNT, los campos electromagnéticos están dispuestos uniformemente en el interior, esto permite observar de manera directa los movimientos de los metales y/o jaula, prometiendo aplicaciones novedosas como son: unidades de computación cuántica, memorias de alta densidad, portadores de fármacos y nano reactores [3].

### **1.7 Aplicaciones Potenciales de los CEM y sus derivados.**

El carácter híbrido que maneja el metal-carbono de los campos electromagnéticos los hace más atractivos y más útiles para diferentes aplicaciones que los fullerenos vacíos. Los resultados en pruebas preliminares han demostrado muchas aplicaciones prometedoras de los campos electromagnéticos en diferentes campos, como son: la biomedicina, la energía fotovoltaica y la ciencia de los materiales [3].

### 1.7.1 Derivados de CEM solubles en agua: Materiales útiles en biomedicina.

Los derivados solubles en agua de los campos electromagnéticos compuestos de gadolinio son reactivos de contraste de resonancia magnética (MRI) prometedores con una alta relajación y baja toxicidad. Los cuales han tenido resultados satisfactorios.

Los Gd-EMF parecen ser reactivos de contraste de resonancia magnética de alta eficiencia de próxima generación, ya que, presentan diversas ventajas, como son:

- (i) Alta estabilidad y baja toxicidad. las jaulas de fullereno protegen a los iones metálicos tóxicos, mientras que la molécula no muestra toxicidad evidente para los cuerpos vivos.
- (ii) Gran relaxividad. Los Gd-EMF solubles en agua brindan el mismo contraste a una dosis más baja de lo normal y en un tiempo de exposición más corto, esto hace que se reduzca el riesgo de exposición.
- (iii) Multifuncionalidad. La superficie de los Gd-EMF es capaz de transportar varias biomoléculas, junto con grupos hidrófilos, que permite un diagnóstico que se dirige al objetivo; mientras que la parte interna de los Gd-EMF alberga diferentes metales con múltiples funciones [3].

### 1.7.2 Conjugados donante-aceptor para energía fotovoltaica.

Los fullerenos vacíos con sistemas de donante-aceptor se han investigado ampliamente; y de esta forma se han sintetizado algunos materiales útiles. Se espera que sean más útiles que los fullerenos vacíos debido a que las abundantes características electrónicas de los campos electromagnéticos son el resultado de la transferencia de carga [3].

Los  $Sc_3N@C_{80}$ - establecidos en díadas tienen estados separados de carga con una vida considerablemente más larga que los correspondientes  $C_{60}$  análogos, demostrando la superioridad de  $Sc_3N@C_{80}$  a  $C_{60}$  en la aplicación de celdas solares orgánicas [3].

Las díadas de  $M_3N@C_{80}$  ( $M = Sc, Y$ ) que llevan diferentes donantes como tetratrafalvaleno, ftalocianina y ferroceno se obtuvieron utilizando las reacciones 1,3-dipolar o BingelHirsch. Debido a las investigaciones fotofísicas de algunos compuestos, se pudo confirmar la existencia de procesos de transferencia de electrones fotoinducidos con un tiempo de vida más largo, pero con una estabilidad más baja que los de  $C_{60}$  análogos [3].

### 1.7.3 Nanomateriales

Los campos electromagnéticos forman nanoclusters con una mezcla que involucra un buen solvente y un disolvente pobre. Los nanoclusters de  $Sc@C_{82}$  (15-35 nm) formados en tolueno / acetonitrilo se utilizaron para sintetizar nanoestructuras 1-D y 2-D en la plantilla AAO con un método electroquímico. Con un tiempo de deposición ajustado, se obtuvieron nanotubos y nanocables respectivamente [3].

El derivado carbeno de  $La@C_{82}$  forma nanobarras cristalinas durante el proceso de crecimiento de monocristales, que muestra una propiedad inusual tipo-p de FET en contraste con las películas delgadas semiconductoras de tipo-n bien conocidas de fullerenos vacíos. Los resultados mostraron que estas nanovarillas hechas de paramagnético  $La@C_{82}Ad$  orienta con su eje perpendicular al campo magnético, esto indica que las nanovarillas tienen una anisotropía magnética negativa [3].

### 1.8 Importancia de los metalofullerenos endohédricos (CEM)

Los metalofullerenos endohédricos (CEM) es una familia de jaulas de carbono con átomos metálicos aprisionados o grupos metálicos. Una de las características de los campos electromagnéticos es que, siempre hay cargas sustanciales transferidas desde las especies metálicas internas hasta la capa exterior de fullereno. Por tanto, los electrones donados son aceptados principalmente por los 12 pentágonos de la jaula de fullereno. La estabilidad de los fullerenos vacíos está dada por la famosa regla del pentágono aislado (IPR por sus siglas en inglés), la cual dice que, cada pentágono debe estar rodeado solo por hexágonos. A los que no son IPR, el átomo de metal generalmente reside muy cerca de las adyacencias del pentágono (PA), que resulta en una tensión local liberada por la transferencia de carga y las interacciones de coordinación [4].

Hay varios estudios dedicados a dilucidar las estructuras de los metalofullerenos endohédricos, ya que sus propiedades físicas y químicas dependen en gran medida de factores como el elemento y el número de átomos metálicos encapsulados, y el tamaño y simetría de las jaulas de fullereno [5].

Desde la década de los noventa hasta la actualidad, los metalofullerenos endohédricos (CEM) han atraído la atención de investigadores debido a que su comportamiento físico y

químico es diferente al de los fullerenos vacíos, lo que se atribuye en gran medida a la transferencia de electrones de los átomos de metal hacia la jaula de carbono. Unas características a los campos electromagnéticos son diferentes a los fullerenos vacíos, por ejemplo, la Regla del Pentágono Aislado no rige a esos campos electromagnéticos, pero, en los fullerenos prístinos es muy estricta y esto abre la posibilidad de que estos campos electromagnéticos se utilicen como aplicaciones magnéticas, como puede ser: eliminar algunos contaminantes, almacenamiento de hidrógeno, aplicación de batería recargable, entre otras [6].

Es necesario mencionar la importancia de un EMF en particular, el  $Sc_3N@C_{80}$ . Cuando el  $Sc_3N@C_{80}$  sistema se sintetizó, se convirtió en el fullereno más abundante después de  $C_{60}$  y  $C_{70}$ , ya que mejoró su estabilidad cinética debido a su mayor brecha HOMO-LUMO. De esta manera los CEM se pueden aplicar como agentes de contraste y dispositivos electrónicos, a pesar de que el mecanismo electroquímico de los campos electromagnéticos es claro, la transferencia de electrones todavía no se logra comprender en su mayoría [6].

En el comportamiento electrónico de  $Zn_m@C_{60}$  sistemas se exhiben dos tipos: de semiconductores  $\rightarrow$ conductor  $\rightarrow$ semiconductor; mientras el  $Zn_m@C_{70}$  sistemas presenta solo uno: de semiconductores  $\rightarrow$ conductor. Estos cambios electrónicos se explican mediante iso-superficies PDOS, HOMO y LUMO y transferencia de carga. Tomando en cuenta espectros de absorción, estos campos electromagnéticos mejoran la captación de luz visible y ultravioleta, con respecto a sus casos prístinos. Estas propiedades físico-químicas se pueden aplicar potencialmente en: encapsulado de metales pesados, diseño de dispositivos electrónicos [6].

### **1.9 Fotosíntesis Artificial.**

La fotosíntesis natural debe lograr una conversión eficiente de energía solar artificial en energía química, esto mediante la captación de luz, la transferencia de energía y la transferencia de electrones. La más importante es la captación de luz y debe optimizarse en la fotosíntesis artificial, teniendo en cuenta que, cuanta más luz se aprovecha, más cargas se separan y se pueden utilizar [7].

Se han estudiado varios cromóforos que absorben la luz en la región visible del espectro solar, de los cuales podemos resaltar los macrociclos tetrapirrólicos - porfirinas (Por),

ftalocianinas (Pc) o cloro - carotenoides, subftalocianinas, boro dipirrometeno (BODIPY), perilenobisimidias (PDI), tetratíafulvalenos (TTF) y pag-tetratíafulvaleno extendido (exTTF) [7].

Para garantizar una transferencia de electrones eficiente, surge la necesidad de seleccionar donantes de electrones adecuados y combinarlos con fullerenos. En términos de imitaciones de reacciones fotosintéticas, deben presentar la capacidad de recolectar luz de manera eficiente y cumplir con los requisitos redox de C60 y / o EMF [7].

### **1.10 Cadmio (Cd)**

El cadmio (número atómico 48, estado sólido) es un metal de tonalidades plateadas, blanquecinas. Es dúctil, de apariencia brillante, si bien en la superficie puede adquirir matices azulados [8].

Casi no se encuentra en estado libre. Por lo común se halla en la naturaleza asociado al zinc, por ejemplo, a manera de corteza (cristales amarillentos de sulfuro de cadmio) que suele crecer en la superficie del mineral llamado greenockita, o bien en el interior de la esfalerita (sulfuro de zinc) [8].

La mayor parte del cadmio que se extrae de las minas y se refina es utilizado en la fabricación de pilas (en aleación con níquel), si bien también tiene aplicaciones en la industria de los pigmentos, enchapados y otros recubrimientos [8].

### **1.11 Zinc (Zn)**

El zinc (número atómico 30, estado sólido) químicamente es un metal poco usado debido a sus sales, ya que, suelen ser blancas y su reactividad es limitada. Pero industrialmente hablando se usa para galvanizar el acero y brindarle durabilidad, también como catalizador en la producción de caucho, y como pigmento blanco en la pintura [8].

En el caso de la bioquímica, nos muestra que cargamos en nuestro cuerpo dos gramos de este metal, por lo que, debemos consumirlo con regularidad para mantener nuestro organismo sano. En esta área, el Zinc es necesario durante la transcripción del ADN, además de que regula el pH en el cuerpo, metaboliza el alcohol y degrada la insulina [8].

### **1.12 Metales pesados (Cd y Zn) en suelos**

Se ha demostrado científicamente que la exposición a metales pesados causa problemas ambientales graves, como pueden ser la degradación y muerte de suelos, vegetación, ríos, animales y humanos. Como sabemos, 84 de los 106 elementos conocidos por el hombre son metales, y a pesar de tener un papel muy importante en nuestra vida, el problema surge cuando su uso es industrial y se emplea en nuestra vida cotidiana. Entre los metales más contaminantes se encuentran el Zinc (Zn) y el Cadmio (Cd) ya que, cuando uno de estos metales tóxicos se abandona en el ambiente en grandes cantidades contaminan los suelos, pasando por plantas y animales [9].

La producción industrial de Zn, Cd y sus compuestos han incrementado en grandes cantidades, por consecuencia también aumentaron las emisiones al suelo. Las fuentes de contaminación más grandes por estos metales son, la minería y fundición de Zn y las aplicaciones de lodos residuales durante períodos largos de tiempo; mientras que el Cd, tiene impactos negativos debido a su uso en plásticos, anticorrosivos y otros productos industriales. El Cd y el Zn pueden llegar a los suelos y a las plantas, para posteriormente pasar al resto de la cadena trófica. Estos metales son elementos móviles, por lo que es necesario reducir su concentración en suelos a niveles inferiores a los fitotóxicos, porque las cantidades de Cd muy superiores a las recomendadas son dañinas para consumo animal y humano [9].

## 2. Justificación

La constante preocupación por el cuidado del medio ambiente, es un tema que ha hecho que se busquen diferentes alternativas para preservar o disminuir el incremento de tóxicos en el aire, en el agua y en los suelos.

A diferencia de otras alternativas, los metafullerenos endohédricos, no son un tema de estudio recurrente aun, ya que, son pocos los avances que se tienen en cuanto a sus funciones y aplicaciones, siendo posible que esta sea una opción bastante viable para futuros avances en cuanto a reducción de la contaminación se refiere.

Por lo cual, la intención de este trabajo es el análisis de los metafullerenos endohédricos  $C_{60}@C_{60}$ , donde  $n=1-4$ , mediante un estudio por dinámica molecular cuántica, que nos permitirá calcular las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos metálicos de nuestros metafullerenos endohédricos en su estado de mínima energía. De esta manera, se discutirá la estabilidad vibracional por medio de las gráficas arrojadas, además de, comparar la distribución y transferencia electrónica que tendrán los átomos de cadmio y carbono.

Todo esto a través de cálculos DFT, los cuales han demostrado ser un método eficiente para este tipo de análisis, obteniendo así, parámetros cuánticos para su aplicación como encapsulador de contaminantes tóxicos en el suelo.

### 3. Objetivo general

A través de cálculos DFT determinar si los cúmulos metálicos de Cadmio de 1-4 átomos son estables dentro del fullereno  $C_{60}$ . Mediante estos cálculos, obtener sus parámetros cuánticos para su aplicación como encapsulador de contaminantes en el suelo.

### 4. Objetivos particulares:

1. Calcular las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos metálicos de Cadmio y el fullereno  $C_{60}$  en el estado de mínima energía.
2. Calcular el estado de mínima energía de los endofullerenos  $Cd_n@C_{60}$   $n=1-4$  y determinar los cambios estructurales y electrónicos de estos sistemas comparados con los prístinos.
3. Discutir la estabilidad vibracional por medio de las gráficas de modos vibracionales.
4. Comparar las distribuciones electrónicas de las iso-superficies de los endofullerenos y transferencia de carga electrónica.

### 5. Planteamiento del problema

La contaminación del suelo por metales pesados es una problemática en el ambiente ya que una vez emitidos pueden permanecer en el suelo cientos de años, esto debido a que no son química ni biológicamente degradables.

Entre los metales mas contaminantes destacan el Zinc (Zn) y el Cadmio (Cd), los cuales cuando se abandonan en el ambiente pueden contaminar el suelo mientras que se acumulan en plantas y tejidos orgánicos.

El Zn como metal pesado es categorizado como esencial, con una densidad de  $7.1 \text{ g/cm}^3$  y una abundancia de  $70.0 \text{ mg/kg}$  en rocas es considerado un contaminante vegetal y animal. (12pg34) Dicha contaminación se origina por la minería y la fundición de este material, además de grandes aplicaciones de lodos residuales en largos periodos de tiempo [9].

Por otro lado, el Cd con una densidad de  $8.7 \text{ g/cm}^3$  y una abundancia de  $0.2 \text{ mg/kg}$  en rocas, no es categorizado como esencial entre los materiales pesado, pero si es un contaminante

vegetal como animal. (12pag34) A diferencia del Zn, el Cd contamina debido a su uso en plásticos, anticorrosivos y otros productos industriales con impactos negativos [9].

Debido a su impacto en plantas y animales, y a que son elementos móviles, es necesario reducir su concentración en los suelos a niveles muy inferiores, ya que los síntomas y problemas en la salud solo aparecen en cantidades de Cd muy superiores a las recomendadas por el consumo animal y humano.

## **6. Hipótesis**

Para evitar que el suelo contaminado por metales pesados mantenga altos índices de toxicidad, se propone exfoliar grafito para depositar grafeno en el suelo. Recordemos que del grafeno se obtiene el C<sub>60</sub>, el cual, por medio del arco eléctrico generara endofullerenos y de esta manera se podrán encapsular los metales pesados que se encuentran en el suelo contaminado que pueden provenir de pilas o baterías Zn-Cd o de otras fuentes contaminantes que contengan Cadmio.

## **7. Antecedentes**

Mediante recientes avances logrados en la funcionalización química de los metafullerenos endohédricos (CEM), se han presentado nuevos conocimientos fundamentalmente sobre las estructuras y propiedades de estas moléculas híbridas de metal y carbono, en especial, caracterizaciones de rayos X monocristalográficos de sus derivados, además de amplias aplicaciones potenciales [3].

Se ha estudiado e investigado que la posición y el movimiento de los metales encapsulados que pueden controlarse eficazmente mediante la modificación exoédrica. Por otro lado, se investigan las estructuras de la jaula, el comportamiento químico de los carbonos de la jaula y la reactividad química de las moléculas que aparentemente están influenciados por la configuración electrónica y la conformación geométrica de los metales internos. En diversos trabajos se ha contribuido con una revisión sistemática de las transformaciones químicas de los campos electromagnéticos que se han reportado, incluyendo también la disililación, 1,3-dipolar cicloadición con iluros, la ciclopropanación con carbenos y carbaniones, la cicloadición con dienos y bencina, reacciones radicales y otras diversas reacciones, además de interacciones no covalentes como la complejación supramolecular [3].

Las jaulas de fullereno son capaces de encapsular una amplia gama de átomos, moléculas e incluso especies inestables en sus vacantes internas formando endofullerenos con propiedades más fascinantes y funciones intrigantes que un fullereno vacío. Cuando se encapsulan átomos metálicos o grupos metálicos, cierta cantidad de electrones se transfieren del metal interno a la jaula de fullereno, a esta familia de materiales híbridos metal-carbono se le conoce como metafullerenos endohédricos, los cuales provocan estructuras únicas, propiedades novedosas y aplicaciones potenciales en ciencia de materiales, electrónica, fotovoltaica, catálisis, biomedicina y dispositivos moleculares. Es por esto que, durante los últimos veinte años, los campos electromagnéticos han atraído una gran atención por parte de químicos, físicos y científicos de materiales [3].

En la última década, debido al progreso logrado en la síntesis y extracción/aislamiento de CEM, su funcionalización química se ha convertido en un tema importante, como son:

- (i) La introducción de diferentes grupos funcionales en los CEM, que seguramente ampliará sus aplicaciones en diversos campos.
- (ii) Las propiedades químicas de los CEM, que son diferentes a las de los fullerenos vacíos por la presencia de especies metálicas y la transferencia de carga.
- (iii) Los campos electromagnéticos funcionalizados que presentan la gran oportunidad de ser caracterizados con cristalografía de rayos X, que es la solución para dilucidar las estructuras de los campos electromagnéticos con respecto a los comportamientos dinámicos de los metales internos [3].

Los metalofullerenos endohédricos, presentan una transferencia de carga desde el núcleo metálico a la capa de carbono con los electrones donados, que en gran medida son aceptados por los pentágonos de la jaula. Se ha investigado a fondo una serie de  $\text{Th} @ \text{C}_{2n}$  ( $2n = 64-88$ ) mediante cálculos de la teoría funcional de la densidad y se ha encontrado que el átomo de torio tetravalente se coordina con tres anillos pentagonales con las interacciones metal-pentágono independientes de la distribución y la distancia entre estos pentágonos. Este patrón contrasta fuertemente con el de los complejos organometálicos comunes, donde cuatro pentágonos son indispensables para estabilizar Th (IV), pero también, es diferente al de los fullerenos que contienen Ti, cuyo estado de valencia depende de la distribución del pentágono [4].

Se ha investigado que la encapsulación de Th en una gran cantidad de diferentes jaulas de fullereno de varios tamaños y tipos. A diferencia de las contrapartes de Ti-based con valencia de metal variable, el átomo de Th siempre transfiere formalmente 4e a la jaula. En contraste, los complejos organometálicos, solo necesitan tres pentágonos para estabilizar el Th (IV), la cual es insensible a la distribución y distancia entre los pentágonos. Esta investigación no nos dice lo importante sobre las interacciones de jaula de metal en los EMF de actínidos en aumento, también destaca la especificidad de los EMF en comparación con los complejos organometálicos comunes, y se espera que estimule más esfuerzos en este campo [4].

Otra de las investigaciones es el  $Ti_2C_2$ , donde las estructuras intracajas se visualizan en una sola molécula de endofullereno de titanio-carbono ( $Ti_2C_2$ ) @  $C_{78}$  por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). Al menos dos configuraciones de  $Ti_2C_2$  se pronostican energéticamente favorables ( $Ti_2C_2$ ) @  $C_{78}$  isómeros por los cálculos de la teoría funcional de la densidad [5].

En esta misma investigación, el dímero de carbono encapsulado en ( $Ti_2C_2$ ) @  $C_{78}$  se visualiza sin ambigüedades por HR-TEM en el presente estudio. En dos tipos de  $Ti_2C_2$  configurados dentro de la  $C_{78}$  las jaulas se distinguen claramente entre sí. El primer tipo tiene un par de átomos de Ti en las posiciones simétricas con respecto al centro de la jaula, mientras que el segundo implica una disposición de Ti unilateral. Se atribuyen razonablemente a la ( $Ti_2C_2$ ) @  $C_{78}$  isómeros que tienen el de extremo y lado tipo  $Ti_2C_2$  clúster propuestos por el cálculo DFT [5].

Por último, en la investigación del metafullereno endohédrico  $Zn_m@C_{60}$  y  $Zn_m@C_{70}$  las propiedades estructurales y electrónicas ( $m = 1-5$ ) se obtuvieron mediante cálculos de DFT. Todo el conjunto de metafullerenos endohédricos son energéticamente estables a pesar de que son más altos en energía de unión que los prístinos ( $C_{60}$  y  $C_{70}$ ). Se encontró que hay una transformación estructural para  $Zn_4$  y  $Zn_5$  clústeres, cuando estos se encapsulan dentro de los fullerenos  $C_{60}$  y  $C_{70}$ ; el primero cambia de trigonal por pirámide a pirámide cuadrada, mientras que el segundo pasa de tetraedro a rombos planos. Este efecto genera transiciones en el comportamiento electrónico, el sistema  $Zn_m@C_{60}$  exhibe dos transiciones en su comportamiento electrónico: de semiconductor  $\rightarrow$  conductor  $\rightarrow$  semiconductor, mientras que el sistema  $Zn_m@C_{70}$  presenta solo una: de semiconductor  $\rightarrow$  conductor. Estas transiciones electrónicas están dirigidas

por dos mecanismos: la distribución electrónica de los orbitales fronterizos y la transferencia electrónica de los cúmulos metálicos hacia el fullereno. El cambio de los bordes de absorción hacia las zonas visibles e IR hace que ambos campos electromagnéticos sean adecuados para aplicaciones como las células solares. Por lo tanto, de los espectros de absorción, los sistemas  $Zn_5@C_{60}$  y  $Zn_5@C_{70}$  son los mejores candidatos para aplicaciones fotovoltaicas, esta investigación [6].

Los análisis de estos espectros de absorción nos dicen que, los campos electromagnéticos mejoran la captación de luz visible y ultravioleta para ambos casos, con respecto a sus casos prístinos y debido a estas propiedades físico-químicas se generan aplicaciones potenciales como: encapsulado de metales pesados, diseño de dispositivos electrónicos, sensores de gases y células solares [6].

## 8. Marco Teórico

### 8.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

La resolución del hamiltoniano de una molécula es muy complicada; pero la clave para efectuarla está en las posibles simplificaciones que se le pueden hacer.

La primera simplificación se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer y se basa en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones  $m_\alpha \gg m_e$  (Goodsiman, 1993). Por tanto, los electrones se mueven más rápido que los núcleos y se puede considerar que estos últimos se encuentran fijos en el espacio, mientras que los electrones llevan a cabo su movimiento [10]. De esta manera se puede omitir el término de energía cinética de núcleos y así el hamiltoniano se simplifica para obtener la ecuación de valores propios siguiente:

$$(H_{el} + V_{NN}) \Psi_{el} = U \Psi_{el} \quad (\text{Ecuación 20})$$

Donde el Hamilton puramente electrónico  $H_{el}$  tiene la fórmula:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$V_{NN} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad (\text{Ecuación 21})$$

En la que  $V_{NN}$  es la repulsión entre los núcleos y  $r_{\alpha\beta}$  es la distancia entre los núcleos  $\alpha$  y  $\beta$ . En esta aproximación las distancias  $r_{\alpha\beta}$  no son variables si no constantes. La energía  $U$  es la suma de la energía electrónica y la repulsión Inter nuclear.

Como existe un número infinito de posibles configuraciones nucleares, para cada una de estas se puede resolver la ecuación de Schrödinger y así obtener un conjunto de funciones de onda y sus energías correspondientes. Cada miembro de ese conjunto está relacionado con los diferentes estados electrónicos de la molécula para una determinada configuración nuclear, de esta manera la función de onda electrónica y la energía dependen de la configuración nuclear [10].

Como las variables en la ecuación de Schrödinger son las coordenadas electrónicas y la cantidad  $V_{NN}$  es independiente de esas coordenadas,  $V_{NN}$  se puede considerar una constante para

una configuración nuclear dada, así  $V_{NN}$  se puede omitir, de la ecuación 21, quedando la expresión siguiente:

$$H_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el} \quad (\text{Ecuación 22})$$

Donde  $H_{el}$  es la energía puramente electrónica y se relaciona con la energía electrónica  $U$  cuando se le adiciona el termino  $V_{NN}$ , que se puede calcular fácilmente a partir de la posición de los núcleos:

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad (\text{Ecuación 23})$$

Asumiendo que se ha resuelto la ecuación de Schrödinger para los electrones, lo siguiente es considerar el movimiento nuclear. Acorde con la idea de que los electrones se mueven más rápido que los núcleos, cuando estos cambian su configuración un poco, digamos que  $q_\alpha$  a  $q'_\alpha$ , los electrones inmediatamente se ajustan, pasando de la función de onda de  $\Psi_{el}(q_i, q_\alpha)$  a la función de onda  $\Psi_{el}(q_i, q'_\alpha)$  y la energía de  $U(q_\alpha)$  a  $U(q'_\alpha)$ . Por tanto, a medida que los núcleos se mueven, la energía electrónica varía ligeramente como una función de los parámetros que definen la configuración nuclear, donde  $U(q_\alpha)$  se puede considerar como la energía potencial del movimiento nuclear. Se puede pensar que los electrones actúan como resortes que conectan a los núcleos, y conforme la distancia intermolecular cambia, la energía se acumula y el resorte también cambia [10]. La ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear puede aproximarse por:

$$H_N\Psi_N = E\Psi_N$$

$$H_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U \quad (\text{Ecuación 24})$$

Donde la variable de la ecuación nuclear de Schrödinger son las coordenadas nucleares  $q_\alpha$ . La energía  $E$  en la ecuación 24 es la energía total de la molécula y el hamiltoniano incluye los operadores tanto para la energía nuclear como la electrónica.  $E$  es el valor propio y no depende de las coordenadas. Hay que notar para cada estado electrónico de una molécula se debe resolver una ecuación de Schrödinger nuclear diferente, ya que  $U$  difiere de estado a estado [10].

## 8.2 Aspectos fundamentales de la teoría de funcionales de la densidad.

### 8.2.1 Introducción.

En 1964, Hohenberg y Kohn probaron un teorema que establecía que para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado  $\rho_0(x, y, z)$ , por lo que se puede decir que la energía del estado basal  $E_0$  es funcional (función de una función) de la densidad electrónica  $E_0 = E_0[\rho_0]$ .

Si se considera el hamiltoniano de una molécula de  $n$  electrones se tiene:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde  $v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$  es la energía potencial entre el electrón  $i$  y los núcleos, que depende de las coordenadas  $(\vec{r})$  del electrón  $i$  y de las coordenadas nucleares. Pero al utilizar un sistema con núcleos fijos, las coordenadas nucleares dejan de ser variables y la energía potencial  $v(r_i)$  solo depende de las coordenadas electrónicas, lo que se conoce como el potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$ , ya que tiene un origen externo al sistema de electrones [10].

Una vez que se establece el potencial externo  $v(r_i)$  y el número de electrones  $n$  en el sistema, se puede determinar la función de onda y la energía de la molécula al solucionar la ecuación de Schrödinger, como se ha hecho en los métodos analizados en los capítulos anteriores.

Hohenberg y Kohn demostraron que la probabilidad de densidad electrónica determina tanto el potencial externo como el número de electrones y, por tanto, la función de onda y la energía molecular [10]. De esta manera, se puede decir que la densidad electrónica contiene toda información necesaria para describir el sistema (Compárese con el postulado 1 del capítulo III).

Como se ha mencionado, el Hamiltoniano puramente electrónico es la suma de la energía cinética, el potencial debido a la atracción entre el núcleo y los electrones y el potencial debido a la repulsión entre electrones [10]. Así, se puede escribir:  $E = \bar{T} + \bar{V}_{ne} + \bar{V}_{ee}$ . Cuando se

introduce el teorema de Hohenberg y Kohn, se encuentra que estos términos son dependientes de la densidad, por lo que se llega a la ecuación siguiente:

$$E_0 = E_v[p_0] = \bar{T}[p_0] + \bar{V}_{ne}[p_0] + \bar{V}_{ee}[p_0] \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde  $E_v$  es la energía que depende del potencial externo. Cada una de las cantidades son propiedades promedio obtenidas de la densidad electrónica.

El operador de la energía potencial, producto de la interacción núcleo-electrón, es  $V_{ne} = \sum_{i=1}^n v(r_i)$  donde  $v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}$ , que es la suma de la interacción del electrón  $i$  con cada uno de los núcleos  $\alpha$  [10]. De esta manera, el operador es la suma de las interacciones de todos los electrones con todos los núcleos y, si se aplica el operador  $V_{ne}$  a la densidad electrónica, que es un continuo, se tiene:

$$\bar{V}_{ne} = \int p_0(r)v(r)dr \quad (\text{Ecuación 3})$$

Si esta última expresión se introduce en la ecuación 2 se obtiene:

$$E_0 = E_v[p_0] = \int p_0(r)v(r)dr + \bar{T}[p_0] + \bar{V}_{ee}[p_0] \quad (\text{Ecuación 4})$$

De esta ecuación se conoce la cantidad  $\bar{V}_{ne}[p_0]$  pero no las cantidades  $\bar{T}[p_0] + \bar{V}_{ee}[p_0]$ .

Otro teorema propuesto por Hohenberg y Kohn establece que se puede encontrar la energía molecular empleando el método variacional mediante la expresión:

$$\bar{T}[p] + \bar{V}_{ee}[p] + \int pv(v)dr \geq E_v[p_0] \quad (\text{Ecuación 5})$$

Y en principio se puede calcular la energía sin que se requiera el cálculo de la función de onda; sin embargo, el teorema aquí analizado no indica como calcular  $E_0$  a partir solamente de  $p_0$  cuando se conoce el funcionamiento  $E(p)$ . Con la finalidad de resolver este problema, Kohn y Sham propusieron un método práctico para encontrar la densidad  $p_0$  y, a partir de ella, la energía  $E_0$  (1965) [10].

En este método en principio permite obtener resultados exactos, pero en realidad solo arroja resultados aproximados, ya que opera con funcionales que son desconocidas.

Kohn y Sham consideran un sistema de referencia ficticio (descrito por la letra  $S$ ) y denominado sistema no interactuante de  $n$  electrones (electrones que no interactúan entre ellos), los cuales experimentan el mismo potencial externo  $v_s(r_i)$ , que es una cantidad elegida de tal manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta de la molécula de estudio.

$$p_s = p_0 \quad (\text{Ecuación 6})$$

El sistema de partículas no interactuantes tiene un hamiltoniano de la forma siguiente:

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde  $h_i^{KS}$  es el hamiltoniano de Kohn-Sham de un electrón.

Como el sistema de referencia  $S$  está formado de partículas no interactuantes, es posible separar el efecto de cada una y, a partir del principio de Pauli, se obtiene una función de onda del sistema de referencia en el estado basal  $\Psi_{s,0}$ , que se escribe como un determinante de Slater de espín orbitales de Kohn-Sham  $u_i^{KS}$ , donde la parte espacial  $\theta_i^{KS}(r_i)$  de cada espín orbital es función propia del hamiltoniano  $h_i^{KS}$ , que depende solo de un electrón. De esta manera se tiene que:  $\Psi_{s,0} = |u_1, u_2, \dots, u_n|$ , donde  $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$  [10]. Aquí  $\sigma_i$  es la función de espín ( $\alpha$  o  $\beta$ ). Con esto es posible escribir la ecuación de valores propios siguiente:

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde  $\varepsilon_i^{KS}$  es la energía del orbital de Kohn-Sham.

Considerando el sistema de referencia, se pueden definir las diferencias entre este sistema y el sistema real, como:

$$\Delta T[p] = T[p] - T_s[p] \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde  $\Delta T$  es la diferencia entre la energía cinética electrónica de la molécula real y la del sistema de referencia de electrones no interactuantes, con densidad electrónica igual a la de la molécula real. De la misma manera, se establece a diferencia siguiente:

$$\Delta V_{ee}[p] = V_{ee}[p] - \frac{1}{2} \int \int \frac{p(r_1)p(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde  $r_{1,2}$  es la distancia entre los puntos  $r_1(x_1, y_1, z_1)$  y  $r_2(x_2, y_2, z_2)$ . La cantidad  $\frac{1}{2} \int \int \frac{p(r_1)p(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$  es la expresión clásica para la energía potencial de repulsión electrostática entre los electrones, si se les consideran sumergidos en una distribución de carga continua con densidad electrónica  $p$ . A carga  $dQ_p$  en un pequeño elemento de volumen  $dr$  de dicha distribución es igual a  $dQ_1 = -ep(r_1)dr_1$  y la energía potencial de repulsión entre  $dQ_1$  y la carga en el elemento de volumen  $dr_2$ , localizado a una distancia  $r_2$  es  $e^2 \frac{p(r_1)p(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$  [10].

La integración sobre  $dr_2$  produce la energía de repulsión entre  $dQ_1$  y la distribución de carga, mientras la integración sobre  $dr_1$  y la multiplicación por 1/2 produce la energía de repulsión total, donde el factor 1/2 es necesario para prevenir el contar dos veces una repulsión entre  $dQ_1$  y  $dQ_2$  y la otra entre  $dQ_2$  y  $dQ_1$  [10].

Al tomar en cuenta las ecuaciones 9 y 10 y despejar las cantidades necesarias, se puede reescribir la ecuación 4, con lo que se tiene:

$$E_v[p] = \int p(r)v(r)dr + T_s[p] + \frac{1}{2} \int \int \frac{p(r_1)p(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + \Delta T[p] + \Delta V_{ee}[p] \quad (\text{Ecuación 11})$$

En esta ecuación  $\Delta T$  y  $\Delta V_{ee}$  no se conocen. En este punto, estas cantidades desconocidas se incluyen en la definición de un nuevo funcional, el funcional de energía de intercambio y correlación de la manera siguiente:

$$E_{xc}[p] = \Delta T[p] + \Delta V_{ee}[p] \quad (\text{Ecuación 12})$$

La energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$  contiene los términos siguientes: la energía de correlación cinética, la energía de intercambio (que se origina en el requerimiento de anti simetría), y la energía de correlación coulombica (descrita en el capítulo anterior). Por lo que se puede reescribir el funcional de energía de la ecuación 4, de la manera siguiente:

$$E_v[p] = \int p(r)v(r)dr + T_s[p] + \frac{1}{2} \int \int \frac{p(r_1)p(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[p] \quad (\text{Ecuación 13})$$

Como se puede observar, es posible expresar  $E_v[p_0]$  por medio de cuatro términos en la relación 13. Los tres primeros términos pueden ser evaluados fácilmente a partir de la densidad

electrónica y en ellos se incluyen las contribuciones más importantes a la energía del estado basal. El cuarto término  $E_{xc}$  no se puede evaluar con la misma facilidad [10].

Para poder resolver completamente estas ecuaciones se necesita, primero, determinar la densidad electrónica del estado basal. En este punto es preciso recordar que se definió a densidad electrónica del sistema de referencia como la densidad electrónica de la molécula real en su estado basal:  $p_s = p_0$ .

La densidad electrónica para un sistema de  $n$  partículas que se expresa como un determinante a Slater de espín orbitales, donde  $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$ , se obtiene por la relación siguiente:

$$p = p_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (\text{Ecuación 14})$$

Para valorar los términos de la ecuación 13 se utiliza el procedimiento siguiente. Se cuenta con la expresión  $\int p(r)v(r)dr = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{p(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1$ , que se puede evaluar fácilmente si se conoce la densidad. El término  $T_s$  es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes con una función de onda  $\Psi_s$ , igual a la determinante de Slater de espín orbitales de Kohn-Sham ortonormales, por lo que se tiene que  $T_s[p] = -\frac{1}{2}\langle \Psi_s | \sum_i \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle$ , y utilizando la parte espacial de los espín orbitales se obtiene la expresión  $T_s[p] = -\frac{1}{2}\sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle$  [10]. Por lo tanto, se puede reescribir la ecuación 13 de la manera siguiente:

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{p(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 - \frac{1}{2}\sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \int \int \frac{p(r_1)p(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[p] \quad (\text{Ecuación 5})$$

Así es posible determinar  $E_0$  a partir de la densidad, siempre y cuando se puedan encontrar los orbitales Kohn-Sham  $\theta_i^{KS}$  y se conozca el funcional  $E_{xc}$ .

Los orbitales de Kohn-Sham  $\theta_i^{KS}$  son los orbitales para de sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes y, de manera estricta, no tienen un significado físico; su utilidad

es la de permitir que la densidad molecular exacta del estado basal pueda ser calculada a partir de la ecuación 14. Lo mismo se puede decir de los orbitales en el método HF [10].

Los orbitales de Kohn-Sham ( $KS$ ) se obtienen siguiendo el teorema de Hohenberg y Kohn que propone que se puede encontrar la energía del estado basal variacionalmente, es decir, cambiando la densidad con el fin de minimizar  $E_v[p]$ , lo que es equivalente a variar los orbitales  $\theta_i^{KS}$  para determinar la densidad y satisfacer el sistema de ecuaciones siguiente:

$$h^{KS}(1)\theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - v_s(1)\right]\theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1) \quad (\text{Ecuación 16})$$

El operador de Kohn-Sham  $h^{KS}(1)$  para un electrón es similar al de Fock utilizado en las ecuaciones de Hartree-Fock, excepto que el operador de intercambio  $-\sum_{j=1}^n k$ , es reemplazado por el potencial  $V_{XC}$  [10].

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum \frac{Z_\alpha}{r_{1,2}} + \int \frac{p(r_2)}{r_{1,2}} dr_2 + V_{XC}\right]\theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1) \quad (\text{Ecuación 17})$$

El potencial de intercambio y correlación  $V_{XC}$  es la derivada del funcional de la energía de intercambio y correlación  $E_{XC}$ :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[p(r)]}{\delta p(r)} \quad (\text{Ecuación 18})$$

El problema que se presenta en este punto es que el funcional  $E_{XC}[p]$  no se conoce. Se han desarrollado varios métodos para encontrar aproximaciones y de esta manera poder resolver la ecuación 18; algunas de estas aproximaciones son analizadas en las secciones siguientes (Parr y Yang, 1989).

### 8.3 Aproximación local de la densidad (LDA)

Hohenberg y Kohn mostraron que si la densidad  $p$  varía de forma extremadamente lenta con la posición, la energía  $E_{XC}(p)$  está dada por la expresión:

$$E_{XC}^{LDA}[p] = \int p(r)\varepsilon_{XC}(p)dr \quad (\text{Ecuación 19})$$

Donde la integral corre sobre todo el espacio y,  $\varepsilon_{XC}(p)$  es la energía de intercambio y de correlación por el electrón de un gas de electrones homogéneo y con densidad  $p$ . Este gas, denominado “Jellium”, es un sistema hipotético, eléctricamente neutro, de volumen infinito y con un número infinito de electrones no interactuantes moviéndose en el espacio. A través del gas, la carga positiva es continua y está distribuida de manera uniforme [10].

Al considerar la derivada del funcional  $E_{XC}^{LSA}$  se tiene:

$$V_{XC}^{LDA} = \frac{\delta E_{XC}^{LSA}}{\delta p} = \varepsilon_{XC}(p(r)) + p(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}(p)}{\partial p} \quad (\text{Ecuación 20})$$

Dentro de esta aproximación se puede separar  $E_{XC}$  como la suma de la parte de intercambio y la de correlación:

$$\varepsilon_{XC}(p) = \varepsilon_X(p) + \varepsilon_C(p) \quad (\text{Ecuación 21})$$

$\varepsilon_X(p)$  está definida por la relación siguiente:

$$\varepsilon_X(p) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (p(r))^{1/3} \quad (\text{Ecuación 22})$$

La parte de correlación  $\varepsilon_C(p)$  ha sido calculada numéricamente y los resultados han sido parametrizados por Vosko, Wilk y Nussar en la función  $\varepsilon_C^{VWN}$ , que resulta muy complicada. Con  $\varepsilon_C(p)$  y  $\varepsilon_X(p)$  definidos, se puede encontrar  $E_{XC}$  por la ecuación 21 y, a partir de aquí, obtener  $V_{XC}$  utilizando la ecuación 20 [10].

#### 8.4 Aproximación local de la densidad de espín (LSDA)

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la aproximación LSDA ofrece mejores resultados que la LDA. El término “densidad de espín” se refiere a que el modelo considera explícitamente la existencia del espín. Mientras que en LDA los electrones con espines apareados ocupan el mismo orbital espacial  $\theta_i^{KS}$ , la aproximación LSDA permite que los dos electrones que ocupan un orbital estén descritos por funciones diferentes  $\theta_{i\alpha}^{KS}$  y  $\theta_{i\beta}^{KS}$  [10].

En esta aproximación se separa a la densidad electrónica según el espín en  $p^\alpha(r)$ , originada por los electrones de espín  $\alpha$ , y en  $p^\beta(r)$ , debida a los electrones con espín  $\beta$ . Con

esta idea,  $E_{XC}$  se convierte en un funcional que depende de las dos densidades  $E_{XC} = E_{XC}[p^\alpha, p^\beta]$ ; y el potencial se obtiene al sustituir el nuevo funcional  $E_{XC}$  en la ecuación 18, quedando  $V_{XC}^\alpha = \frac{\delta E_{XC}[p^\alpha, p^\beta]}{\delta p^\beta}$ ; con una relación similar se obtendría el potencial  $V_{XC}^\beta$ .

Los cálculos se realizan de la misma manera que en la aproximación LDA, separando cada uno de los espines [10].

### 8.5 Corrección por gradiente

Las aproximaciones LDA y LSDA están basadas en el modelo del gas uniforme de electrones, que es apropiado para sistemas donde  $p$  varía lentamente con la posición. El integrando en la expresión 19 para  $E_{XC}^{LSDA}$  es función solo de  $p^\alpha$  y  $p^\beta$ . Ambas funcionales se pueden mejorar si se corrigen, mediante la variación de la densidad electrónica con la posición [10]. Esto se hace incluyendo el gradiente de  $p^\alpha$  y  $p^\beta$  en el integrando de la ecuación 19.

$$E_{XC}^{GGA}[p^\alpha, p^\beta] = \int f(p^\alpha, p^\beta, \nabla p^\alpha, \nabla p^\beta) dr \quad (\text{Ecuación 23})$$

Donde  $f$  es una función de la densidad de espín y sus gradientes. Las letras GGA se refieren a la aproximación de gradiente generalizado (en inglés, Generalized Gradient Approximation). Usualmente  $E_{XC}^{GGA}$  se divide en las partes de intercambio y de correlación de la siguiente:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (\text{Ecuación 24})$$

Se han desarrollado varias aproximaciones a estos funcionales de intercambio y correlación corregidos por el gradiente, haciendo algunas consideraciones teóricas y en algunos casos incorporando algunos parámetros empíricos [10].

Algunos de los funcionales de intercambio corregidos por los gradientes más comúnmente usados son el de Perdew y Wang de 1986 (que no contiene parámetros empíricos), designado como *PW86*; el de Becke de 1988, denominado *B88*, y el de Perdew y Wang de 1991 (*PW91*). Cada uno de estos funcionales tiene una expresión matemática particular [10].

Los funcionales  $E_C^{GGA}$  más utilizados son los de Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew de 1986 (*P86*), Perdew-Wang 1991 (*PW91*) y Becke (*B96*).

Un funcional de intercambio puede ser combinado con un funcional de correlación. Por ejemplo, la expresión *BLYP/6-31G\*(d)* quiere decir que se utiliza el funcional de intercambio Becke 1988 y el funcional de correlación de Lee-Yang-Parr, donde los orbitales de Kohn-Sham se expanden con un conjunto de bases 6-31G(d) [10].

Los funcionales híbridos de intercambio y correlación son ampliamente usados. Un funcional híbrido mezcla los funcionales de intercambio y correlación corregidos por el gradiente con otro tipo de expresiones. Por ejemplo, el popular B3LYP se define como:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_xE_X^{B88} + (1 - a_c)E_C^{VWN} + a_cE_C^{LYP}$$

(Ecuación 25)

Donde  $E_X^{HF}$  es la energía de intercambio Hartree-Fock y los parámetros  $a_0$ ,  $a_x$  y  $a_c$  fueron elegidos de tal manera que los cálculos concordaran con los datos experimentales. Este funcional es híbrido porque se mezclan funcionales que dependen de la densidad con una expresión Hartree-Fock [10]. El número 3 del funcional híbrido (B3LYP) se debe a que hay tres coeficientes que definen el tipo de combinación.

Otros funcionales híbridos son B3PW91 y el B1B96. Los funcionales corregidos por el gradiente y los híbridos no solo proporcionan buenos resultados en las geometrías al equilibrio, frecuencias vibracionales y momentos dipolares, sino también en la energía de automatización. Es importante considerar que al realizar un estudio se deben elegir los funcionales adecuados a la propiedad de interés [10].

## 8.6 Cálculos con funcionales de la densidad

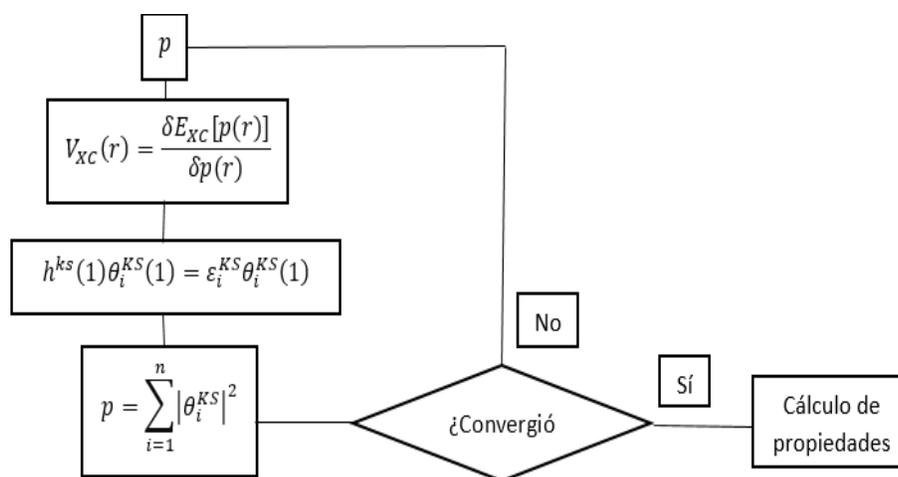
Los cálculos se inician con una densidad de partida, que usualmente se encuentra superponiendo las densidades calculadas de los átomos individuales en la geometría molecular. De esta  $p$  inicial se estima  $V_{XC}(r)$  inicial por la ecuación 20, la cual se usa en las ecuaciones Kohn-Sham (ecuación 17), lo que permite obtener – de la misma manera que en el método Hartree-Fock- los orbitales  $\theta_I^{KS}$  con una ecuación secular:

$$\sum_{s=1}^b C_{si} (h_{rs}^{KS} - \varepsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0 \text{ con } r = 1, 2, \dots, b \quad (\text{Ecuación 26})$$

Una vez obtenidos los orbitales  $\theta_i^{KS}$ , estos son usados para conseguir una densidad electrónica, y con ello se inicia el ciclo de nuevo (Véase figura 4) [10].

Las iteraciones continúan hasta que no exista una diferencia en la densidad y en los orbitales KS. Y una vez que el cálculo converge, se puede calcular la energía, ya que se conoce  $p$  y el funcional aproximado  $E_{xc}$  [10].

### 8.7 Teoría de funcionales de la densidad



**Figura 4. Cálculo con teoría de funcionales de la densidad**

## 9. Metodología

Las propiedades estructurales y electrónicas de todo el conjunto de endofullerenos y fullereno prístino, se obtuvieron dentro de la teoría del funcional de la densidad (DFT) [11] en un enfoque implementado en el software DMol3 [12,13].

Se ha elegido la aproximación de gradiente generalizada para describir la interacción intercambio-correlación, empleando el Perdew-Burke-Expresión de Ernzerhof (PBE) [14]. Se seleccionó la corrección DFT-D debido a su capacidad para describir interacciones de largo alcance para C60 y sus respectivos endofullerenos, así como también se utilizó para la optimización completa de los sistemas completos [15].

Hemos seleccionado un conjunto base compuesto de doble base numérica (4s y 3d) con función polarizada (4p), y se ha considerado un cálculo de todos los electrones. La convergencia criterio de optimización se fijó en  $1 \times 10^{-5}$  eV Å<sup>-1</sup> para la energía gradiente y  $5 \times 10^{-4}$  Å para los desplazamientos atómicos. La carga la densidad converge hasta  $1 \times 10^{-6}$ , lo que permite una convergencia de energía total de  $1 \times 10^{-5}$  eV. En la generación de los conjuntos de bases numéricas, se utilizó un corte orbital global de 5,2 Å. Todos los cálculos se realizaron sin restricciones de spin, lo que permite establecer el mínimo de energía geométrico. Se estableció la condición de frecuencias no complejas como criterio de estabilidad para los sistemas estudiados. El electrónico brechas (Eg) se evaluaron para las estructuras de energía más baja de sus correspondientes diferencias de energía entre el HOMO y el LUMO. Es bien sabido que los valores de Eg se subestiman al usar cálculos DFT, sin embargo, es posible establecer una tendencia respecto a los datos experimentales.

Por otro lado, se optimizaron los cúmulos metálicos y el fullereno prístino y posteriormente se ubicaron dentro del segundo y se procedió a una completa optimización geométrica para obtener los endofullerenos Cd<sub>n</sub>@C<sub>60</sub> n=1-4 y así evaluar sus propiedades estructurales y electrónicas.

## 10.Resultados y discusiones

El fullereno C<sub>60</sub> exhibe 14 hexágonos y 12 pentágonos recursivos que forman dicha superficie. La distancia promedio de los enlaces son 1.43Å y 1.46Å para los hexágonos y pentágonos, respectivamente. El diámetro del fullereno tiene una longitud de 6.53Å medida desde los extremos de la nanoestructura. En este caso, la energía de enlace/Átomo es de 7.07 eV, por tanto, cuando el fullereno se encuentra en estado prístino, su energía de enlace es superior que cuando alberga átomos de otras especies en su interior, tal como se aprecia en la Tabla 1. De esta última, se observa que a medida que aumenta en un átomo el cumulo en el interior, la energía de enlace total disminuye de hasta alrededor de 2 eV por cada sistema.

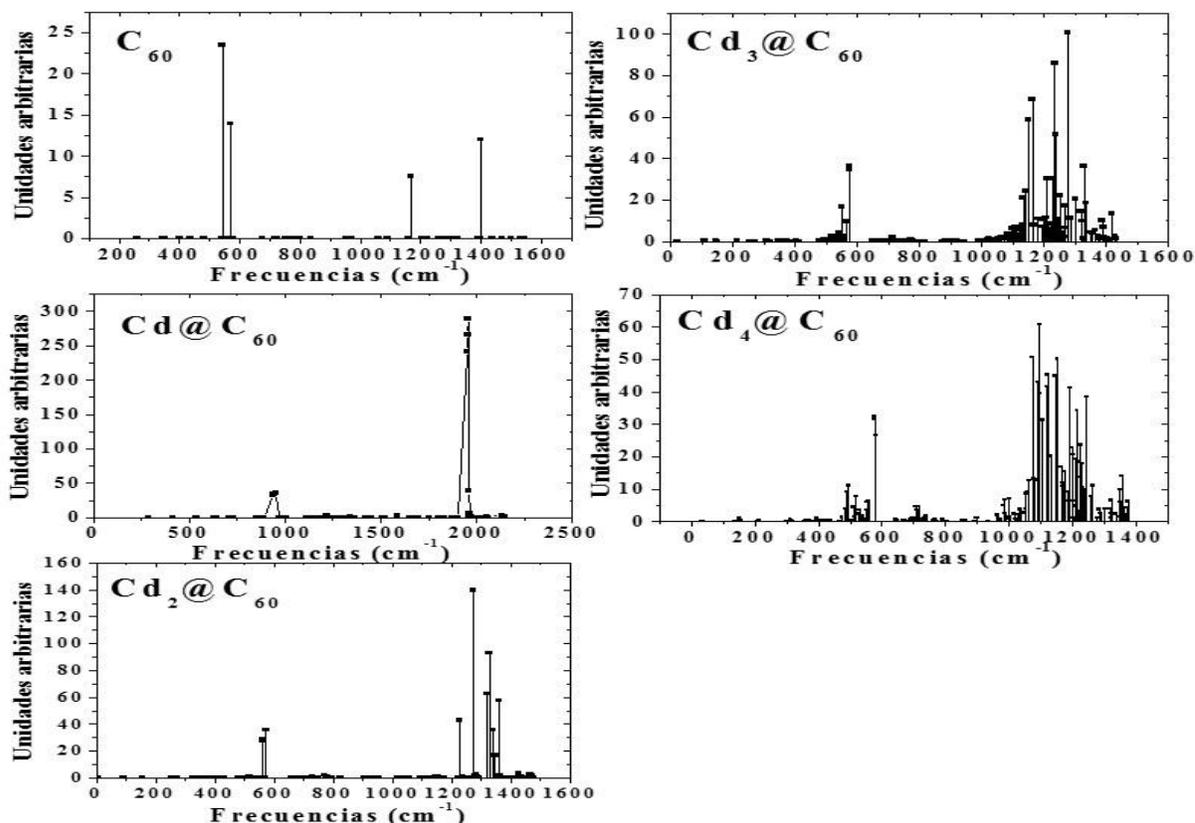
	Eb	Eb/átomo	HOMO	LUMO	H-L	H-L eV	L
<b>C60</b>	<b>424.404</b>	<b>7.0734</b>	<b>0.207339</b>	<b>0.146233</b>	<b>0.061106</b>	<b>1.662755366</b>	<b>6.53</b>
<b>C60@Cd</b>	<b>422.730</b>	<b>7.4326815</b>	<b>0.204716</b>	<b>0.165904</b>	<b>0.038812</b>	<b>1.056113332</b>	<b>6.53</b>
<b>C60@Cd2</b>	<b>418.434</b>	<b>6.74893548</b>	<b>0.220294</b>	<b>0.169297</b>	<b>0.050997</b>	<b>1.387679367</b>	<b>6.54</b>
<b>C60@Cd3</b>	<b>411.538</b>	<b>6.53234587</b>	<b>0.174864</b>	<b>0.145991</b>	<b>0.028873</b>	<b>0.785663203</b>	<b>6.7</b>
<b>C60@Cd4</b>	<b>402.844</b>	<b>6.29443688</b>	<b>0.184137</b>	<b>0.157243</b>	<b>0.026894</b>	<b>0.731812634</b>	<b>6.69</b>

**Tabla 1. Datos de sistemas de metafullerenos endohédricos, obtenidos a partir de los cálculos DFT. Eb, Eb/átomo, H-L, y L, son: Energía de enlace, energía de enlace por átomo, energía de gap electrónico y longitud del fullereno y metafullerenos, respectivamente.**

Para el sistema C60@Cd<sub>2</sub> la longitud medida desde los centroides de los dos anillos en cada extremo sufre ligero cambio, de alrededor de 0.2%, puesto que el albergar 1 átomo de Cadmio no se presentan cambios estructurales drásticos. Sin embargo, la energía de enlace disminuye con respecto al caso prístino; por lo tanto, el hecho de albergar un átomo huésped dentro del fullereno ocasiona menor estabilidad, sin embargo, es estructuralmente estable.

En este sentido, todos los sistemas analizados son vibracionalmente estables, es decir no hay modos imaginarios asociados a ellos en los modos de vibración relacionado a cada átomo (ver Figura 5). El C<sub>60</sub> muestra a 542 cm<sup>-1</sup> modos vibracionales tipo “blending” y a 569.52 cm<sup>-1</sup> hay modos tipo “wagging”, mientras que a 1166.64 y 1397.68 cm<sup>-1</sup> se exhiben modos tipo

“stretching”. El sistema  $\text{Cd}@C_{60}$  presenta características similares, así como también, el  $\text{Cd}_2@C_{60}$  presenta a  $1228.41\text{ cm}^{-1}$  modos vibratorios tipo “stretching” al igual que en  $1274.47\text{ cm}^{-1}$ . De la misma manera  $1327.92\text{ cm}^{-1}$  y  $1362.29\text{ cm}^{-1}$  presentan modos vibratorios tipo “stretching”.



**Figura 5.** Espectros vibratorios que muestran todos los campos electromagnéticos y el sistema  $C_{60}$  prístino analizado.

Así, analizando las propiedades electrónicas, se observa para el  $C_{60}$  que la distribución electrónica del HOMO se localiza sobre los átomos de carbono, con enlaces “ $\sigma^*$ ” es decir, contribución de electrones “s” y el LUMO presenta enlaces  $\pi-\pi^*$  con contribución de electrones “p” (ver Figura 4).

En el análisis de propiedades electrónicas del  $C_{60}@Cd$  se puede apreciar que la distribución electrónica de HOMO se concentra en el centro, abarcando solamente la molécula

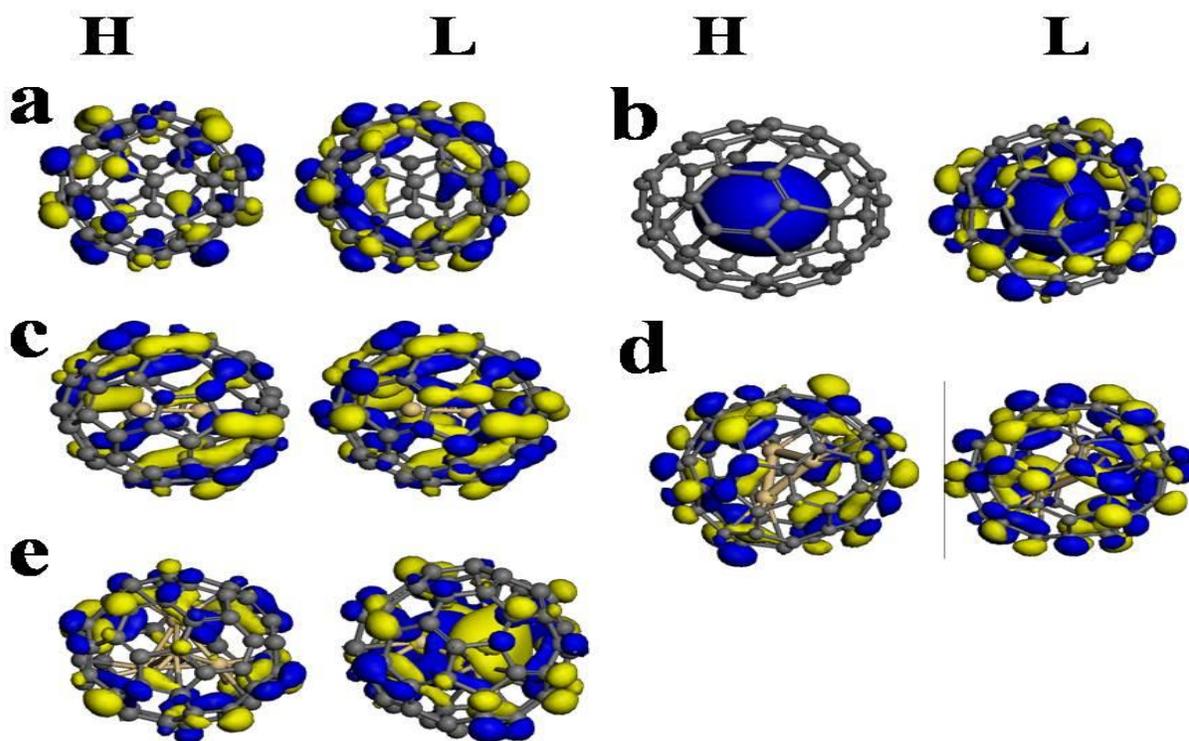
de cadmio, mientras que la distribución electrónica de LUMO abarca la molécula de Cadmio y presenta enlaces " $\pi-\pi^*$ " con contribución de electrones "p" y pocos enlaces " $\sigma^*$ " con contribución electrónica "s" en los átomos de carbono. (ver Figura 4).

Para el caso de  $C_{60}@Cd_2$  se observa que la distribución electrónica de HOMO se localiza en su minoría sobre los átomos de carbono con enlaces " $\sigma^*$ " con contribución electrónica "s" y en su mayoría presenta enlaces " $\pi-\pi^*$ " con contribución de electrones "p"; por otro lado, la distribución electrónica LUMO presenta una mayoría de enlaces " $\pi-\pi^*$ " con contribución de electrones "p" sobre sus átomos de carbono (ver Figura 4).

Siguiendo el mismo análisis que los casos anteriores, tenemos que para  $C_{60}@Cd_3$  la distribución electrónica de HOMO cada vez es menor sobre enlaces de carbono con enlaces " $\sigma^*$ " con contribución electrónica "s", mientras que, " $\pi-\pi^*$ " con contribución de electrones "p" cada vez es mayor abarcando más enlaces de carbono; en el caso de LUMO se observan enlaces " $\pi-\pi^*$ " con contribución de electrones "p" sobre sus átomos de carbono (ver Figura 4).

Por último, tenemos el análisis  $C_{60}@Cd_4$  en el cual podemos observar la distribución electrónica de HOMO sobre los enlaces de carbono con enlaces " $\pi-\pi^*$ " con contribución de electrones "p" y una pequeña parte de enlaces " $\sigma^*$ " con contribución electrónica "s" sobre sus enlaces de carbono; mientras en el caso de LUMO se observa que la distribución electrónica es tanto en los enlaces de carbono como en los de cadmio, con enlaces " $\pi-\pi^*$ " con contribución de electrones "p" y una mínima de enlaces " $\sigma^*$ " con contribución electrónica "s" (ver Figura 6).

Con respecto, a los orbitales frontera HOMO y LUMO, la contribución electrónica de enlaces  $\pi-\pi^*$  aumenta y por lo tanto la reactividad química aumenta, esto se pudo corroborar en el decremento del valor del gap electrónico.



**Figura 6.** Las iso-superficies relacionadas con HOMO (lado izquierdo) y LUMO (lado derecho) para: (a) C<sub>60</sub>, (b) C<sub>60</sub>@Cd, (c) C<sub>60</sub>@Cd<sub>2</sub>, (d) C<sub>60</sub>@Cd<sub>3</sub>, (e) C<sub>60</sub>@Cd<sub>4</sub>, que se muestran respectivamente. Las bolas azules representan los átomos de Cadmio, mientras que las zonas azules y amarillas de las iso-superficies de los orbitales frontierizos corresponden a las zonas negativas y positivas.

## 11. Conclusiones

Por medio de los cálculos DFT para investigar y analizar las propiedades estructurales y electrónicas de los metafullerenos endohédricos  $C_{60}$ ,  $Cd@C_{60}$ ,  $Cd_2@C_{60}$ ,  $Cd_3@C_{60}$  y  $Cd_4@C_{60}$ . Los cambios estructurales que se explicaron fueron mediante la energía de enlace total, las distancias de las superficies de campos electromagnéticos medidas de un extremo a otro y la longitud de enlace promedio de los grupos metálicos.

El  $C_{60}$  tiene una energía de enlace/Átomo de 7.07 eV en su estado prístino, aun así, su energía de enlace es superior que cuando alberga otros átomos en su interior, observando que a medida que aumentan los átomos del cumulo en el interior, la energía de enlace total puede disminuir alrededor de 2 eV por sistema y a pesar de esto, son energéticamente estables.

Teniendo modos de vibración tipo “blending”, “wagging” y “stretching” en los sistemas analizados, se observó que no tienen modos imaginarios asociados a los modos de modos de vibración relacionados a cada átomo, por lo que son vibracional mente estables.

Cuando aparecen

Mediante el análisis de iso-superficies HOMO y LUMO, se analizaron las propiedades electrónicas de los sistemas, donde todos excepto  $C_{60}@Cd$ , cuentan con una distribución electrónica en HOMO que se localiza sobre los átomos de carbono con enlaces “ $\sigma^*$ ”, es decir, contribución de electrones “s” y el LUMO presenta enlaces  $\pi-\pi^*$  con contribución de electrones “p”, algunos en menor o mayor cantidad que otros. Por otro lado, el  $C_{60}@Cd$  concentra su distribución electrónica de HOMO en el centro, abarcando solamente la molécula de cadmio, mientras que la distribución electrónica de LUMO no solo abarca la molécula de Cadmio, si no que también presenta enlaces “ $\pi-\pi^*$ ” con contribución de electrones “p” y pocos enlaces “ $\sigma^*$ ” con contribución electrónica “s” en los átomos de carbono.

Estas transiciones electrónicas están dirigidas por dos mecanismos: la distribución electrónica de los orbitales fronterizos y la transferencia electrónica de los cúmulos metálicos hacia el fullereno. El cambio de los de los bordes de absorción hacia las zonas visibles hace que los campos electromagnéticos sean adecuados para las celdas solares, por lo tanto, los sistemas analizados en este estudio son los mejores candidatos para aplicaciones fotovoltaicas.

Los campos electromagnéticos que se generan, son prometedores para el encapsulamiento de metales pesados como el Zn y el Cd, por lo que esta aplicación de los sistemas analizados nos ayudara a desintoxicar suelos que a lo largo del tiempo han sido contaminados.

## 12.Referencias bibliográficas

- [1] Vasilievna Kharissova, O. and Ortiz Mendez, U. (2002). La estructura del fullereno C<sub>60</sub> y sus aplicaciones. Ciencia UANL. Vol. V. pp.475-479
- [2] Alexey A. Popov. (2017). Endohedral Fullerenes: Electron Transfer and Spin. Alemania: Springer Nature.
- [3] Lu, X., Akasaka, T. and Nagase, S. (2011). Chemistry of endohedral metallofullerenes: the role of metals, Chem.Commun. pp. 5942-5957
- [4] Li, Y., Yang, L., Wei, Z., Hou, Q., Li, L. and Jin, P. (2018). Robust metal-pentagon interactions in the Th-based endohedral metallofullerenes revealed by DFT calculations. Wiley. pp. 1-8
- [5] Sato, Y., Yumara, T., Suenaga, K., Moribe, H., Nishide, D., Ishida, M., Shinohara, H. and Iijima, S. (2006). Direct imaging of intracage structure in titanium-carbide endohedral metallofullerene. The American Physical Society. pp. 1-4
- [6] Bautista Hernández, A., Ibarra Hernández, W., Severiano, F., García Hernández, E., Chigo Anota, E. and Salazar Villanueva, M. (2021). Physical-chemical properties of (Znm)@C<sub>60</sub> and (Znm)@C<sub>70</sub> endohedral metallofullerenes (m = 1-5): A DFT approach. Surfaces and Interfaces. pp. 1-9
- [7] Rudolf, M., V. Kirner, S. and M. Guldi, D. (2016). A multicomponent molecular approach to artificial photosynthesis – the role of fullerenes and endohedral metallofullerenes. Royal Society of Chemistry. pp. 1-19
- [8] Passarge, M. L., Cuellar, L. and Fedorenko, R. (2019). Tabla de los Elementos. México: La Cabra Ediciones.
- [9] I. Estévez, J., Andrade, L., Marcet, P. and J. Moreno, M. (1998) Influencia de las propiedades del suelo en la fijación y movilidad de Zn y Cd. Edafología. Vol. 5. pp. 19-27
- [10] Cuevas, G. and Cortés, F. (2003). Introducción a la Química Computacional. México: Fondo de Cultura Económica.

- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (3B) (1964) B864–B87117, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [12] B. Delley, An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 508–517, <https://doi.org/10.1063/1.458452>.
- [13] B. Delley, Analytic energy derivatives in the numerical local-densityfunctional approach, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 7245–7250, <https://doi.org/10.1063/1.460208>.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [15] A. Tkatchenko, M. Scheffler, Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 073005, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.073005>.