

**UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA**

**«Dinámica rotacional de especies atómicas y  
moleculares confinadas en el fullereno C<sub>60</sub>»**

**Autor: Javier Hernández Rojas  
Director: Dr. D. José María Gómez Llorente,  
Dr. D. José Bretón Peña**

**Departamento de Física Fundamental y Experimental**

*A Carol  
y a mis padres.*

# Agradecimientos

Quisiera agradecer primeramente a los doctores D. José María Gómez Llorente y D. José Bretón Peña su constante ayuda y dedicación en la dirección de este trabajo.

A mis compañeros del Departamento, especialmente a Antonia Ruiz, Antonio Padilla y Javier González Platas su interés por mi trabajo y el apoyo recibido en todo momento.

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por la Consejería de Educación y Ciencia del Gobierno Canario (Proyecto PI2/ 95) y por la beca de investigación (FPI) del Ministerio de Educación y Ciencia durante el año 1994.

## ÍNDICE

### Capítulo 1

INTRODUCCIÓN: LOS FULLERENOS .....	1
1.1 EL $C_{60}$ AISLADO: PROPIEDADES MOLECULARES .....	3
1.1.1 <i>Estructura electrónica</i> .....	5
1.1.2 <i>Vibraciones moleculares</i> .....	7
1.1.3 <i>La rotación molecular</i> .....	8
1.2 EL CHO EN FASE SÓLIDA: LAS FULLERITAS .....	9
1.3 FULLERENOS DOPADOS .....	10
1.4 COMPLEJOS ENDOÉDRICOS .....	11

### Capítulo 2

HAMILTONIANO DE ROTACIÓN-VIBRACIÓN PARA EL SISTEMA: ÁTOMO/MOLÉCULA DIATÓMICA + $C_{60}$ .....	15
2.1 ENERGÍA CINÉTICA CLÁSICA DEL MOVIMIENTO NUCLEAR .....	15
2.2 HAMILTONIANO CUÁNTICO DE VIBRACIÓN-ROTACIÓN .....	25

### Capítulo 3

POTENCIAL DE INTERACCIÓN EN COMPLEJOS ENDOÉDRICOS .....	31
3.1 POTENCIAL ESFÉRICO PARA COMPLEJOS DEL $C_{60}$ .....	33
3.1.1 <i>Potencial esférico para un átomo de capa cerrada confinado en el Cho</i> .	34
3.1.2 <i>Potencial esférico para una molécula diatómica de capa cerrada confi-</i> <i>nada en el Cho</i> .....	37
3.1.3 <i>Efectos de Polarización</i> .....	41
3.2 POTENCIAL DE INTERACCIÓN ANISÓTROPO .....	45
3.3 SIMETRÍAS DEL POTENCIAL DE INTERACCIÓN .....	49

### Capítulo 4

ENERGÍAS Y FUNCIONES DE ONDA ROTACIONALES .....	55
4.1 HAMILTONIANO EFECTIVO DE ROTACIÓN .....	55
4.2 NIVELES DE ENERGÍA ROTACIONALES .....	63

4.3 FUNCIONES DE ONDA ROTACIONALES .....	66
4.4 EFECTOS DE LA ROTACIÓN DEL $C_{60}$ : APROXIMACIÓN SEMICLÁSICA .....	72

## Capítulo 5

ESPECTROSCOPÍAS DIPOLAR ELÉCTRICA Y RAMAN .....	75
5.1 FORMA TENSORIAL PARA LA DENSIDAD ESPECTRAL EN COMPLEJOS ENDOÉDRICOS .....	75
5.2 DENSIDAD ESPECTRAL EN COMPLEJOS ENDOÉDRICOS CON EL $C_{60}$ EN REPOSO. APROXIMACIÓN DE MASA INFINITA PARA EL $C_{60}$ .....	77
5.3 DENSIDAD ESPECTRAL EN COMPLEJOS ENDOÉDRICOS CON EL $C_{60}$ ROTANDO. TRATAMIENTO SEMICLÁSICO .....	83
5.4 ESPECTROS DE ROTACIÓN PURA. REGLAS DE SELECCIÓN .....	86
5.4.1 <i>Espectros de dipolo eléctrico</i> .....	88
5.4.2 <i>Espectros de dispersión Raman</i> .....	99

## Capítulo 6 Resumen y conclusiones

### Apéndices

A.- SEPARACIÓN ADIABÁTICA DEL HAMILTONIANO VIBRO-ROTACIONAL DEL COMPLEJO ENDOÉDRICO .....	117
B.- ROTACIÓN DEL POTENCIAL ANISÓTROPO DE INTERACCIÓN .....	121
C.- SIMETRÍA EN EL ICOSAEDRO TRUNCADO ( $I_h$ ) .....	125
C.1 PRODUCTO DIRECTO DE REPRESENTACIONES IRREDUCIBLES Y REGLAS DE SELECCIÓN .....	126
C.2 DESCOMPOSICIÓN DEL MOMENTO ANGULAR EN LAS ESPECIES DE SIMETRÍA DEL $I_h$ .....	128
Bibliografía .....	131

**Capítulo 1**  
**INTRODUCCIÓN: LOS FULLERENOS**

# Capítulo 1

## Introducción: Los Fullerenos

El carbono es uno de los elementos químicos más abundantes que se encuentran en la naturaleza y de los más estudiados. Hasta el año 1985 sólo se conocían dos tipos de sólidos reticulares formados exclusivamente por carbono; el grafito y el diamante. Pero ese año, Harold W. Kroto, Robert F. Curl y Richard E. Smalley descubren experimentalmente la tercera forma del carbono puro <sup>1</sup>. En ese experimento vaporizaban láminas de grafito mediante un haz de luz láser y analizando el hollín resultante con espectroscopía de masas, obtuvieron una pléyade de agregados de carbono formados por un número par de átomos. El más abundante de todos ellos estaba formado por 60 átomos de carbono, denominándose C<sub>60</sub> [1]. Además propusieron para éste la estructura de un icosaedro truncado (balón de fútbol). Nuevas experiencias confirmaron la existencia de éste y otros agregados de carbono, tales como los C<sub>70</sub>, C<sub>84</sub>, C<sub>240</sub>, etc. A esta familia de nuevas moléculas se les llamó *fullerenos* en honor al ingeniero norteamericano R. Buckminster Fuller [2], quien diseñó cúpulas geodésicas con la simetría del icosaedro truncado.

Sin embargo, a pesar de ser descubierto experimentalmente en 1985, el origen del estudio de esta molécula de C<sub>60</sub> tan peculiar se remonta al año 1970, cuando Eiji Osawa demuestra que las moléculas con simetría icosaédrica deben ser químicamente estables

---

<sup>1</sup>Este descubrimiento les supuso la obtención del Premio Nobel de Química en 1996.

[3]. Tres años más tarde, Bochvar y Gal'pern realizan un cálculo de Hückel tridimensional sobre el  $C_{60}$  para determinar el gap de energía entre los estados HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado) de los niveles de energía electrónicos [4].

En 1981, Davidson aplica técnicas de la teoría de grupos a moléculas con alta simetría, una de las cuales es el  $C_{60}$ . Mediante esta teoría gráfica, deduce una solución algebraica del cálculo de Hückel para dicho fullereno. El diagrama de energía lo obtuvo simplemente mediante una calculadora [5].

Curiosamente, un año antes del descubrimiento de Kroto y colaboradores, un grupo de investigación de la compañía Exxon, dirigido por el profesor E.A. Rohlfing, encuentra agregados de carbono mediante la vaporización láser de una barra de grafito sólido. La conclusión más importante de este experimento es que aparecen agregados de carbono con un número par o impar de átomos para el  $C_n$  con  $1 \leq n \leq 30$ , y sólo agregados  $C_{2n}$  formados por un número par de átomos, con  $20 \leq n \leq 90$  [6]. A pesar de este descubrimiento, estos investigadores se inclinaban por una estructura lineal de átomos para los agregados  $C_n$  mayor que el  $C_{24}$ . Fue el año siguiente, como ya hemos indicado, cuando Kroto y colaboradores demuestran y confirman la estabilidad del  $C_{60}$  y proponen su estructura geométrica.

Estos agregados de carbono se pueden considerar formados por unas estructuras geométricas construidas a base de pentágonos y hexágonos. Ya en el siglo XVIII, el matemático suizo Leonhard Euler calculó que estos objetos deberían tener 12 pentágonos para generar un esferoide. El número de hexágonos podía variar. El teorema de Euler para poliedros establece la relación siguiente

$$f + v = e + 2 \quad (1.1)$$

en la que  $f$  es el número de caras,  $v$  es el número de vértices y  $e$  el número de enlaces. Considerando el poliedro formado por  $h$  caras hexagonales y  $p$  caras pentagonales, después



de hacer algunas operaciones algebraicas sencillas, se encuentra que el número de caras pentagonales tiene que ser  $p = 12$ . Así, por ejemplo, la estructura del  $C_{60}$  consta de 20 hexágonos y 12 pentágonos, mientras que el  $C_{70}$ , cuya geometría tiene forma elipsoidal, posee 25 hexágonos y 12 pentágonos.

Experiencias más recientes [7,8], han puesto en evidencia la existencia de estructuras formadas por varias capas de átomos de carbono (llamados buckyonions), tanto de geometría esferoidal como troncocónica o cilíndrica. Los fullerenos cilíndricos se conocen con el nombre de *nanotubos*.

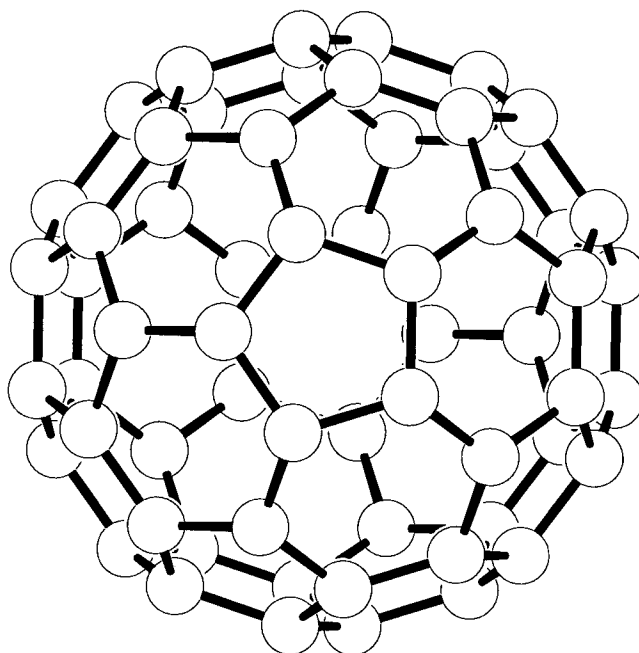
Se da un paso muy importante en el estudio de estos agregados cuando se logra en 1990 la síntesis de  $C_{60}$  y  $C_{70}$  en cantidades macroscópicas por el equipo de W. Krätschmer [9] utilizando, a diferencia del equipo de Kroto, un arco eléctrico entre dos electrodos de carbono. Estos electrodos liberan átomos de carbono que se unen entre sí formando láminas. Luego mediante helio se logran mantener éstas cerca del arco durante el tiempo necesario para que se cierren sobre ellas mismas formando los fullerenos. Además de esta nueva técnica para obtener los fullerenos en cantidades apreciables, estos experimentos permitieron detectar las cuatro frecuencias de vibración del  $C_{60}$  activas en el infrarrojo.

Entre las propiedades más importantes que tienen esta familia de agregados de carbono, cabe destacar que son moléculas solubles en tolueno y vaporizables, siendo estables en contacto con el aire. Además, superan la dureza del diamante y se comportan como materiales fuertemente elásticos [10,11].

## 1.1 El $C_{60}$ aislado: propiedades moleculares

El arquetipo de los fullerenos, el  $C_{60}$  ( Fig. 1.1), es la molécula con estructura más esférica hasta ahora conocida. Es una molécula formada por 60 átomos de carbono totalmente equivalentes que se sitúan en la superficie de una esfera, cuyo radio aproximado es de 3.55 Å. Estos átomos se distribuyen según la simetría del icosaedro truncado (Apéndice

C). Esta estructura, que estuvo al principio sujeta a especulaciones [1], se confirma más tarde con experimentos de RMN, infrarrojo, difracción de Rayos X, etc.



**Figura 1.1** *El fullereno C<sub>60</sub>.*

El primer estudio teórico sobre la simetría del icosaedro se remonta al año 1933. Fue en esta época cuando Tisza [12] propuso el grupo puntual de simetría para moléculas icosaédricas.

En cuanto a la geometría de esta molécula cabe señalar, como ya hemos afirmado, que contiene doce pentágonos y veinte hexágonos. Cada átomo de carbono posee cuatro electrones de valencia y está unido a los tres átomos de carbono más próximos, presentando una hibridación trigonal próxima al tipo  $sp^2$ . Dos de los enlaces son simples y unen un hexágono con un pentágono. El tercer enlace es doble y une dos hexágonos. Existe por tanto un total de 30 enlaces dobles y 60 enlaces simples. Las distancias de enlace simples

y dobles son, respectivamente, 1.45 Å y 1.37 Å [13].

A continuación pasamos a resumir las propiedades estructurales más importantes de la molécula de  $C_{60}$ . Como es habitual en Física Molecular, la aproximación de Born-Oppenheimer nos permite separar los diferentes grados de libertad electrónico, vibracional y rotacional del  $C_{60}$ , despreciando, en primer orden, los términos de acoplamiento entre éstos.

### 1.1.1 Estructura electrónica

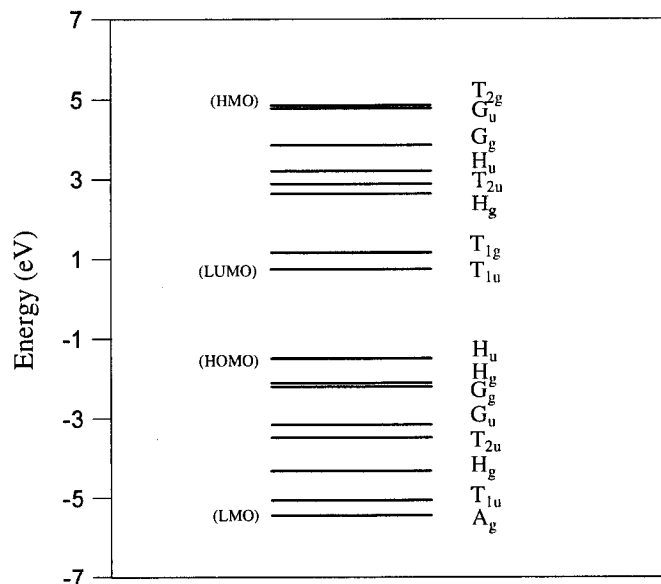
Los cálculos *ab-initio* de la estructura electrónica incluyendo los 360 electrones de la molécula son, de momento, una tarea ardua y complicada de realizar. Sin embargo, usando bases razonables y las simplificaciones inherentes a la simetría molecular, se ha podido realizar cálculos aproximados de tipo Hartree-Fock en los que la correlación interelectrónica se incluye hasta el segundo orden Møller-Plesset [14,15].

En vista de estas dificultades, los métodos semiempíricos de cálculo de la estructura electrónica han jugado un papel muy importante a la hora de obtener información valiosa acerca de esta estructura. Todos estos métodos incluyen de forma aproximada la correlación electrónica y difieren unos de otros en la forma de elegir esta correlación.

La primera aproximación que se suele hacer consiste en separar los electrones  $\pi$  de los  $\sigma$  reduciendo, por tanto, el número de electrones efectivos que se incluyen en el cálculo. Se supone que los electrones  $\pi$  se mueven en un potencial efectivo creado por los núcleos y los restantes electrones  $\sigma$ . Aunque la separación  $\sigma - \pi$  sólo funciona bien en moléculas planas, se supone que el  $C_{60}$  es lo suficientemente grande como para tratarlo, desde el punto de vista electrónico, como si fuera plano. La siguiente aproximación se refiere a la forma de evaluar las integrales bielectrónicas. El formalismo de Pariser-Parr-Pople (PPP) [16-18] desprecia aquellas integrales que involucran más de dos átomos, llamados centros o sitios, a través de la aproximación de solapamiento nulo entre orbitales atómicos (ZDO). El modelo de Hubbard [19], ampliamente usado en la Física del Estado Sólido,

va más allá y sólo retiene un parámetro de repulsión “on site” para dos electrones del mismo átomo (sitio o centro), junto con otro parámetro que da cuenta de las integrales monoeléctricas “de hopping” entre diferentes centros. En este modelo los electrones sólo interactúan si están localizados en el mismo centro. Por último, los modelos de tipo Hückel [20-22] desprecian completamente la correlación interelectrónica suponiendo que ésta está implícitamente contenida en un conjunto de parámetros semiempíricos.

En el modelo semi-empírico PPP podemos modificar convenientemente los parámetros para reproducir los resultados de otros métodos más elaborados. Este método sencillo determina de manera precisa la estructura electrónica de la molécula y otras propiedades importantes de la misma como su polarizabilidad.



**Figura 1.2** Diagrama de niveles de energía para los orbitales- $\pi$  del  $C_{60}$ .

A modo de ilustración de este modelo secular, presentamos en la figura 1.2 el diagrama de niveles de energía para los electrones- $\pi$  del  $C_{60}$  [23]. En esta figura, hemos etiquetado

a la izquierda de los niveles de energía los siguientes orbitales moleculares: el orbital molecular más bajo (LMO), el HOMO, el LUMO y el orbital molecular más alto (HMO). A la derecha de los niveles de energía aparece la simetría de estos orbitales.

La energía del gap ( $E_{HOMO} - E_{LUMO}$ ) es de 2.2 eV, resultado aceptable cuando se compara, en fase sólida, con el valor experimental de 1.7 eV [24] y con otros resultados teóricos, 1.5 eV [25,26]. El orbital molecular LUMO tiene simetría  $T_{1u}$  y el HOMO, a su vez, simetría  $H_u$ . Esto significa que las transiciones de dipolo eléctrico entre estos niveles están prohibidas (apéndice C).

### 1.1.2 Vibraciones moleculares

En cuanto a la estructura vibracional, el C<sub>60</sub> tiene 174 grados de libertad vibracional. Debido a la simetría que presenta, tan sólo aparecen 46 modos diferentes pertenecientes al conjunto  $2A_g + 3T_{1g} + 4T_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4T_{1u} + 5T_{2u} + 6G_u + 7H_u$  de representaciones irreducibles del  $I_h$ . Sólomente los cuatro modos de simetría  $T_{1u}$  son activos en el infrarrojo. El espectro Raman de vibración, a su vez, consta de dos líneas polarizadas y ocho depolarizadas que aparecen con simetrías  $A_g$  y  $H_g$ , respectivamente.

Existen numerosos estudios que determinan los modos normales de vibración [27-31]. Nosotros hemos reproducido un cálculo propuesto por Procacci y colaboradores [27] que utilizan un modelo de campo de fuerzas basado en la hipótesis de movimiento armónico para los átomos, que incluye estiramientos de enlace (tensiones), cambios en los ángulos de enlace (flexiones), torsiones e interacciones no-enlazantes entre los distintos átomos de carbono. Diagonalizando la matriz de constantes de fuerza podemos encontrar los modos normales y las correspondientes frecuencias de vibración del C<sub>60</sub>, entre 280 cm<sup>-1</sup> y 1630 cm<sup>-1</sup> [32,33].

A continuación presentamos las frecuencias de vibración del C<sub>60</sub> calculadas con este método junto con las experimentales, que aparecen entre paréntesis [34, 35]. Todos los valores se expresan en cm<sup>-1</sup>.

$A_u$	1313	$G_u$	851	$A_g$	527 (496)	$G_g$	1039
$T_{1u}$	521 (527)	$G_u$	1005	$A_g$	1435 (1470)	$G_g$	1458
$T_{1u}$	608 (577)	$G_u$	1367	$T_{1g}$	552	$G_g$	1566
$T_{1u}$	1166 (1183)	$G_u$	1529	$T_{1g}$	994	$H_g$	284 (273)
$T_{1u}$	1415 (1428)	$H_u$	419	$T_{1g}$	1408	$H_g$	422 (437)
$T_{2u}$	363	$H_u$	469	$T_{2g}$	674	$H_g$	622 (710)
$T_{2u}$	631	$H_u$	661	$T_{2g}$	735	$H_g$	761 (774)
$T_{2u}$	1044	$H_u$	831	$T_{2g}$	1130	$H_g$	1144 (1099)
$T_{2u}$	1235	$H_u$	1253	$T_{2g}$	1448	$H_g$	1244 (1250)
$T_{2u}$	1543	$H_u$	1473	$G_g$	435	$H_g$	1438 (1428)
$G_u$	367	$H_u$	1620	$G_g$	620	$H_g$	1619 (1575)
$G_u$	727			$G_g$	723		

Los modos activos en el infrarrojo son los 4  $T_{1u}$  mientras que los activos en el Raman resultan ser los 2  $A_g$  y 8  $H_g$ .

Los 32 restantes son modos no activos, también llamados modos silenciosos.

### 1.1.3 La rotación molecular

El  $C_{60}$ , desde el punto de vista rotacional, se comporta como una molécula trompo esférica en donde tres ejes cualesquiera mutuamente ortogonales que pasen por el centro de la esfera, son ejes principales de inercia. En la aproximación de rotor rígido, el Hamiltoniano de rotación adopta la siguiente forma

$$H_{rot} = \frac{J^2}{2I_c} \quad (1.2)$$

siendo  $J$  el operador momento angular de rotación de la molécula e  $I_c$  su momento de inercia respecto a cualquiera de los tres ejes de coordenadas cartesianas. El valor que se encuentra para el momento de inercia es  $\frac{2MR^2}{3}$  siendo  $M$  la masa total de los átomos de carbono que conforman la molécula y  $R$  el radio de la misma. Por tanto, encontramos los siguientes niveles de energía

$$E_{rot} = \frac{j(j+1)\hbar^2}{2I_c} \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (1.3)$$

donde  $j$  es el número cuántico asociado al operador momento angular  $J$  y  $\hbar$  la constante de Planck. Estos niveles están  $(2j+1)^2$  degenerados, como corresponde a una molécula trompo esférica.

Las autofunciones de onda resultan:

$$\Psi_{kjm_j} = \frac{1}{2\pi} e^{im_j\phi} e^{ik\psi} \Theta_{kjm_j}(\theta) \quad (1.4)$$

siendo  $\theta$ ,  $\phi$  y  $\psi$  los ángulos de Euler.  $k$  y  $m_j$ , que toman valores desde  $-j$  hasta  $j$ , son los números cuánticos asociados a la componente del momento angular de rotación a lo largo de un eje fijo de la molécula y respecto al eje Z del sistema absoluto, respectivamente. En el caso de  $k=0$ , la función  $\Theta$  se reduce simplemente a los armónicos esféricos.

## 1.2 El C<sub>60</sub> en fase sólida: las Fulleritas

Desde los primeros experimentos relacionados con el C<sub>60</sub> se encontró que esta molécula podía aparecer en fase sólida, denominándose el sólido de C<sub>60</sub>, y por extensión, el de cualquier fullereno, *fullerita*. A temperatura ambiente el C<sub>60</sub> cristaliza en una red cúbica centrada en las caras (fcc), mientras que por debajo de la temperatura  $T \approx 250$  K, la estructura cambia a una red cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

Experimentos de *Resonancia Magnética Nuclear* (RMN) demuestran que estas moléculas, que interaccionan a través de fuerzas de Van der Waals, giran como si estuviesen libres en la estructura fcc, con una velocidad angular superior a 100 millones de vueltas por segundo. Sin embargo, en la estructura bcc el movimiento que las caracteriza es el de libración en torno a la dirección cristalográfica (1,1,1) [10].

Desde el punto de vista del comportamiento electrónico, la fullerita es un semiconductor de bandas directo, como el arseniuro de galio, con un gap entre la banda de valencia

y la de conducción de aproximadamente 1.5 eV [25,26].

Para hacer la fullerita  $C_{60}$  y otras conductoras, es necesario *doparlas*, es decir, añadir impurezas en el sólido. De esta forma se modifican sustancialmente sus propiedades electrónicas.

A principio de 1991 se descubrió en los laboratorios AT&T Bell que la fullerita  $C_{60}$  dopada con potasio se volvía conductora [36]. Se encontró que la conductividad eléctrica es máxima cuando se unen tres átomos de potasio al  $C_{60}$ , formando el compuesto  $K_3C_{60}$ . Si se añaden más átomos de potasio entonces el material se comporta como aislante.

Posteriormente se encuentra que la fullerita  $K_3C_{60}$  se transforma en superconductora cuando se la enfría por debajo de 18K [37]. Si se sustituye el potasio por rubidio, la temperatura crítica a la cual se alcanza la superconductividad asciende a 30K. Un estudio realizado en la Universidad de California demuestra que esta fase superconductora es estable [38,39].

Se han obtenido también fulleritas dopadas con otros átomos alcalinos como el Na y Li, y distintas combinaciones de átomos alcalinos como  $Na_2Cs$ ,  $Na_2Rb$ ,  $Na_2K$ ,  $Li_2Cs$ . Todos estos ejemplos de fulleritas dopadas presentan estructuras fcc a temperatura ambiente.

### 1.3 Fullerenos dopados

Los átomos dopantes en las fulleritas ocupan posiciones intersticiales situadas en el exterior del fullereno. Este tipo de complejos se denominan *complejos exoédricos*. También podemos dopar los fullerenos sustituyendo un átomo de carbono de la superficie por un átomo de impureza. Este es, por tanto, un *dopaje sustitucional*. Entre los átomos candidatos para la sustitución podemos encontrar el boro, nitrógeno e incluso metales [40-42].

Por otra parte, los fullerenos son moléculas que presentan una cavidad hueca relativamente grande en su interior. La constatación de este hecho indujo a los investigadores,



desde los primeros estudios experimentales de estas moléculas, a tratar de introducir átomos o moléculas en su interior [43].

Uno de los primeros intentos consistió en introducir un átomo de una tierra rara [44], o un ión de metal alcalino en el interior de la cavidad [45]. El complejo así formado se le dio el nombre de *complejo endoédrico* y se denotó por el símbolo  $X@C_{60}$  [46], donde X representa el átomo huésped y el símbolo @ indica que éste se encuentra en el interior de la cavidad.

## 1.4 Complejos endoédricos

La posibilidad de incluir átomos o incluso pequeñas moléculas diatómicas en el  $C_{60}$  para formar complejos endoédricos supone la aparición de nuevas moléculas así como de nuevos materiales. La primera confirmación directa de la existencia de complejos endoédricos tuvo lugar con experimentos de inserción mediante colisiones de alta energía [47]. En estos experimentos, iones  $C_{60}^-$ , altamente energéticos (8 KeV), colisionaban con una nube de gas de Helio, detectando como producto de la colisión, el ión estable  $C_{60}He^+$  y confirmando el carácter endoédrico del complejo. Luego el ión  $C_{60}He^+$  se neutralizaba pasando a  $C_{60}He$ . Bajo condiciones similares, también fueron insertados Ne y  $D_2$  en la cavidad  $C_{60}$ .

Además, colisiones de  $C_{60}+Li^+$  y  $C_{60}+Na^+$  dieron lugar a complejos endoédricos del  $C_{60}$  [45]. Colisiones de  $C_{60}$  y  $O^+$  han dado lugar al complejo endoédrico  $CO@C_{58}^+$  [48].

Otra forma de insertar átomos de gases nobles es mediante técnicas de alta presión [49]. Calentando muestras de  $C_{60}$  bajo una atmósfera de He o Ne a  $600^\circ C$  y con presiones de unos 200 MPa, resultaba la formación de complejos endoédricos. Luego se verificaba esta formación con espectroscopía de masas o experimentos de RMN.

La fase sólida de estos complejos endoédricos (fullerita dopadas endoédricamente) se prevé que sea, en general, más estable que las fulleritas con dopaje exoédrico. Por otra

parte, las propiedades eléctricas y magnéticas interesantes que se han encontrado en fulleritas exoédricas también se espera que ocurran en los complejos endoédricos. De cualquier modo, muchas otras aplicaciones interesantes se han sugerido para estos materiales particulares. Como ejemplo, Cioslowski y Nanayakara propusieron fulleritas endoédricas formadas por moléculas polares tales como, CO, LiF, LiCl, NaF y NaCl [50], las cuales se suponían que podían rotar más o menos libremente dependiendo de la interacción dipolo-dipolo y de la temperatura. Estas fulleritas endoédricas podrían constituir una nueva clase de materiales ferroeléctricos y la primera realización práctica de redes dipolares eléctricas. Además, mostrarían a baja temperatura transiciones de fase entre estados de orden y desorden. Las temperaturas de transición estimadas por estos autores están en el rango de 25 a 60 K.

Hasta hace poco tiempo, no se conocía ningún procedimiento para conseguir cantidades macroscópicas de estos complejos o, al menos, en cantidades suficientes para permitir su estudio experimental exhaustivo. Recientemente, el grupo de la profesora Campbell ha desarrollado una técnica capaz de lograr complejos  $\text{Li@C}_{60}$ , mediante colisiones de  $\text{Li}^+$  que inciden sobre monocapas de  $\text{C}_{60}$ . En este trabajo se presentan, por primera vez, los espectros infrarrojos y Raman de vibración del sistema  $\text{Li@C}_{60}$  [51].

Con esta técnica se abren nuevas expectativas para poder analizar experimentalmente las propiedades estructurales y dinámicas de estos complejos endoédricos.

En esta memoria se presentan los estudios teóricos que hemos realizado sobre la dinámica rotacional de especies confinadas en el  $\text{C}_{60}$ . En el siguiente capítulo propondremos el Hamiltoniano vibro-rotacional más general para una molécula diatómica en interacción con el  $\text{C}_{60}$ . Este Hamiltoniano contiene además, como caso particular, el de un átomo y la cavidad de fullereno  $\text{C}_{60}$ . Luego, en el capítulo 3 pasaremos a estudiar el potencial de interacción entre la especie confinada y la cavidad de  $\text{C}_{60}$ , analizando en qué sistemas son importantes los efectos de anisotropía del potencial. En el capítulo 4, demostraremos que el Hamiltoniano obtenido en el capítulo 2 se puede simplificar, ha-

ciendo uso de diferentes aproximaciones adiabáticas debidamente justificadas, resultando finalmente un Hamiltoniano efectivo de rotación entre la especie confinada y el fullereno. Con este nuevo Hamiltoniano, se obtendrán las energías y funciones de onda de los grados de libertad rotacionales que son los que caracterizan las propiedades más importantes de los complejos endoédricos. También, analizaremos los diferentes diagramas de correlación energéticos de los sistemas endoédricos, pasando seguidamente en el capítulo 5, a determinar las espectroscopías dipolar eléctrica y Raman. Mediante un formalismo tensorial, unificaremos estas espectroscopías dando lugar a una simplificación importante de este estudio tanto para átomos como para moléculas diatómicas en el interior del  $C_{60}$ . Además, este tratamiento servirá para incluir, de una forma natural, la rotación de la cavidad y evaluar el efecto que ésta tiene sobre la especie confinada. Por último, ya en el capítulo 6, resumiremos las ideas más importantes sobre este trabajo así como las conclusiones más relevantes que hemos obtenido.

**Capítulo 2**  
**HAMILTONIANO DE ROTACIÓN-VIBRA-**  
**CIÓN PARA EL SISTEMA:**  
**ÁTOMO/MOLÉCULA DIATÓMICA+C60**

## Capítulo 2

# Hamiltoniano de rotación-vibración para el sistema: átomo/molécula diatómica + C<sub>60</sub>

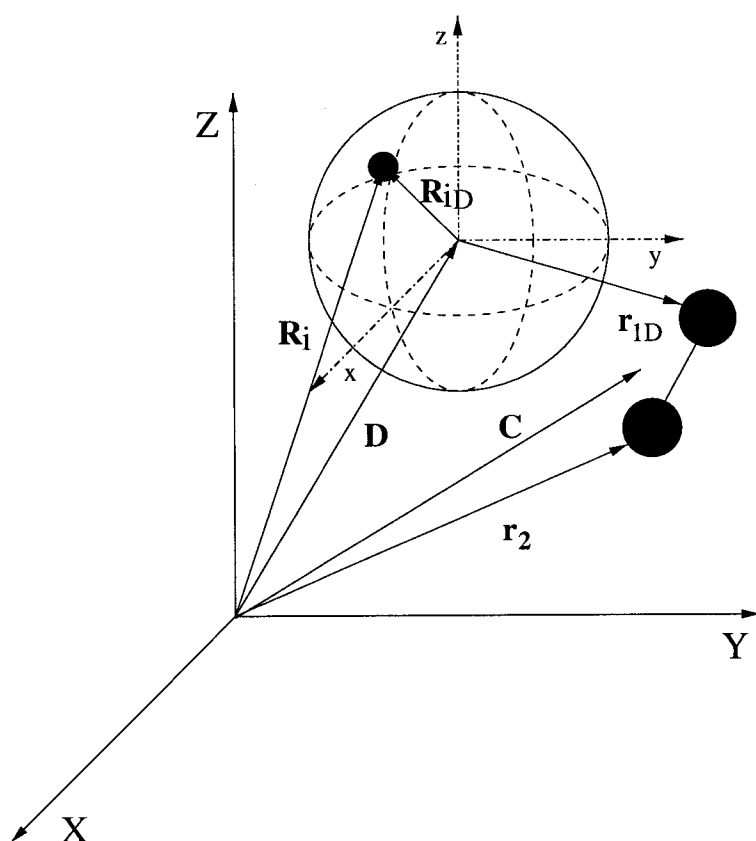
En este capítulo tenemos como objetivo fundamental el determinar el Hamiltoniano vibro-rotacional para el sistema átomo/molécula diatómica + C<sub>60</sub>. En primer lugar, abordaremos el cálculo de la energía cinética clásica del movimiento de los núcleos del sistema pasando seguidamente a cuantizar dicha expresión. Añadiendo la contribución de la energía potencial de interacción del sistema se obtendrá el correspondiente Hamiltoniano cuántico de vibración-rotación. A partir de aquí, estaremos en disposición de estudiar la dinámica de estos complejos.

### 2.1 Energía cinética clásica del movimiento nuclear

El movimiento nuclear puede separarse del electrónico utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer [52]. Como es sabido, esta aproximación, habitual en la Física Molecular [53-57], está justificada debido a que las masas de los núcleos son mucho mayores que las de los electrones. Esto hace que la energía cinética del movimiento de los núcleos sea varios órdenes de magnitud menor que la de los electrones. De la misma forma,

esto ocurre con las frecuencias de sus movimientos. Por tanto, las escalas de tiempo de estos dos movimientos están bien diferenciadas, lo que justifica la separación de ambas dinámicas.

Comenzaremos definiendo los vectores de posición de los átomos de la cavidad y de los átomos que conforman la molécula diatómica (ver Fig. 2.1).



**Figura 2.1** Vectores de posición de los átomos del  $C_{60}$  y de la molécula diatómica con respecto del sistema de referencia inercial.

Sea  $\mathbf{R}_i$  el vector de posición del átomo  $i$ -ésimo del fullereno respecto del sistema de referencia inercial (SRI), donde  $i$  puede tomar, en nuestro caso, 60 valores diferentes.  $\mathbf{r}_j$

representa la posición del átomo  $j$ -ésimo de la molécula diatómica también respecto del SRI. Los valores posibles de  $j$  para la molécula diatómica son 1 y 2, mientras que para el átomo tan sólo toma el valor de  $j = 1$ . En nuestro tratamiento, plantearemos el caso de la molécula diatómica y veremos que el del átomo es un caso particular de dicho estudio. Es decir, bastará con hacer tender el límite de la distancia entre los átomos de la molécula diatómica a cero y obtendremos el correspondiente sistema, átomo +  $C_{60}$ .

Si los vectores se toman con respecto al centro de masa (CM) del fullereno, llevarán el subíndice  $D$ . Sean  $\mathbf{C}$  y  $\mathbf{D}$ , las coordenadas del CM total del sistema y CM del fullereno, respectivamente.

Llamaremos  $M_N$  a la masa total de la cavidad,  $M_T$  a la masa total del sistema (cavidad + especie atómica o molecular) y  $m_j$  a la masa del átomo  $j$ -ésimo de la molécula diatómica.

Nuestro objetivo es eliminar el CM total del sistema y expresar todo en función de distancias al CM del fullereno, donde colocaremos el sistema de referencia fijo a la molécula.

Los vectores de posición de los átomos del sistema respecto del CM del fullereno son

$$\mathbf{R}_{iD} = \mathbf{R}_i - \mathbf{D}$$

y

$$\mathbf{r}_{jD} = \mathbf{r}_j - \mathbf{D},$$

y el del CM total satisface:

$$M_T \mathbf{C} = \sum_{j=1}^2 m_j \mathbf{r}_j + M_N \mathbf{D}.$$

Por tanto, los vectores de posición de todos los átomos y del CM total se pueden escribir como

$$\mathbf{R}_i = \mathbf{R}_{iD} + \mathbf{C} - \frac{1}{M_T} \sum_{j=1}^2 m_j \mathbf{r}_{jD}$$

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_{iD} + \mathbf{C} - \frac{1}{M_T} \sum_{j=1}^2 m_j \mathbf{r}_{jD}$$

$$M_T \mathbf{C} = M_N \mathbf{D} + \sum_{j=1}^2 m_j (\mathbf{r}_{jD} + \mathbf{D}).$$

La energía cinética clásica para el movimiento nuclear es

$$2T = M \sum_{i=1}^{60} \dot{\mathbf{R}}_i^2 + \sum_{j=1}^2 m_j \dot{\mathbf{r}}_j^2, \quad (2.1)$$

siendo  $M$  la masa de un átomo de carbono de la cavidad. Expresando los vectores de posición con respecto al CM del fullereno y utilizando la primera condición de Eckart [58]

$$M \sum_{i=1}^{60} \mathbf{R}_{iD} = \mathbf{0}, \quad (2.2)$$

la energía cinética clásica nos queda (en el sistema CM del fullereno)

$$2T = M \sum_{i=1}^{60} \dot{\mathbf{R}}_{iD}^2 + \sum_{j=1}^2 m_j \dot{\mathbf{r}}_{jD}^2 - \frac{1}{M_T} \left( \sum_{j=1}^2 m_j \dot{\mathbf{r}}_{jD} \right)^2 + M_T \dot{\mathbf{C}}^2. \quad (2.3)$$

El último término de esta expresión representa la energía cinética del CM total del sistema. Dicho término es una constante por lo que será omitido a partir de los siguientes desarrollos.

Vamos a expresar las posiciones  $\mathbf{r}_{1D}$  y  $\mathbf{r}_{2D}$  de los átomos de la molécula diatómica en términos de la posición de su centro de masa ( $\mathbf{r}_D$ ) y de su distancia relativa ( $\mathbf{s}_D$ ) (Figura 2.2). Las relaciones que se obtienen son

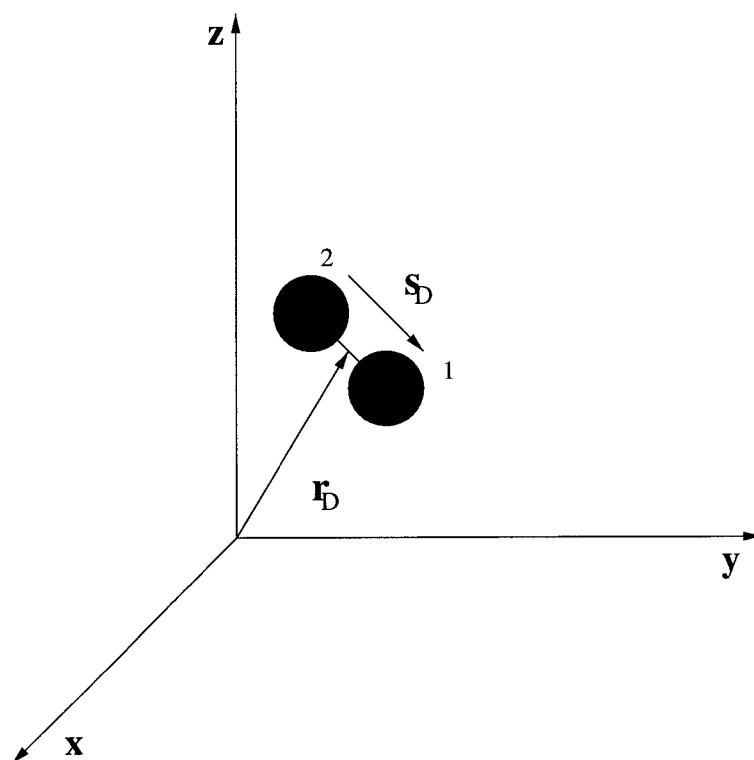
$$\mathbf{r}_{1D} = \mathbf{r}_D + \frac{m_2}{m_d} \mathbf{s}_D$$

y

$$\mathbf{r}_{2D} = \mathbf{r}_D - \frac{m_1}{m_d} \mathbf{s}_D,$$



donde  $m_d = m_1 + m_2$  es la masa total del diátomo.



**Figura 2.2** Vectores de posición de la molécula diatómica con respecto al sistema de referencia fijo al  $C_{60}$ .

Sustituyendo estas ecuaciones en la expresión (2.3), obtenemos

$$2T = M \sum_{i=1}^{60} \dot{\mathbf{R}}_{iD}^2 + \mu_s \dot{s}_D^2 + \mu_r \dot{\mathbf{r}}_D^2, \quad (2.4)$$

siendo  $\mu_s = m_1 m_2 / m_d$  la masa reducida de la molécula diatómica y  $\mu_r$  la masa reducida entre el diátomo y el fullereno, que viene dada como  $\mu_r = 60Mm_d / (60M + m_d)$ .

Para obtener la energía cinética de un átomo y el  $C_{60}$ , basta con tomar el límite  $s_D \rightarrow 0$

en la expresión (2.4). Haciendo esto nos queda

$$2T_a = M \sum_{i=1}^{60} \dot{\mathbf{R}}_{iD}^2 + \mu_r \dot{\mathbf{r}}_D^2, \quad (2.5)$$

donde  $\mu_r$  es la masa reducida del sistema átomo + C<sub>60</sub>.

A continuación vamos a pasar los vectores al sistema rotante fijo a la cavidad (*body fixed frame*)<sup>1</sup>. El origen de este sistema de referencia está colocado en el CM del fullereno C<sub>60</sub> y por tanto en el centro geométrico de la cavidad.

Teniendo esto en cuenta, la Energía cinética clásica resulta

$$\begin{aligned} 2T = & M \sum_{i=1}^{60} \dot{\mathbf{R}}_{ir}^2 + \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I}^f \boldsymbol{\omega} + 2M \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{i=1}^{60} (\mathbf{R}_{ir} \times \dot{\mathbf{R}}_{ir}) \\ & + \mu_s \dot{\mathbf{s}}_{Dr}^2 + \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I}^e \boldsymbol{\omega} + 2\mu_s \boldsymbol{\omega} \cdot (\mathbf{s}_{Dr} \times \dot{\mathbf{s}}_{Dr}) \\ & + \mu_r \dot{\mathbf{r}}_{Dr}^2 + 2\mu_r \boldsymbol{\omega} \cdot (\mathbf{r}_{Dr} \times \dot{\mathbf{r}}_{Dr}), \end{aligned} \quad (2.6)$$

siendo  $\mathbf{I}^f$  el tensor de inercia del fullereno e  $\mathbf{I}^e$  el de la molécula diatómica.  $\boldsymbol{\omega}^T$  es la transpuesta del vector  $\boldsymbol{\omega}$  en forma matricial. Por simplicidad, omitiremos el subíndice  $r$  que hace mención al sistema rotante.

Denifimos las componentes diagonales y no diagonales de los tensores de inercia

$$I_{\alpha\alpha}^f = M \sum_{i=1}^{60} (R_{i\beta}^2 + R_{i\gamma}^2)$$

$$I_{\alpha\beta}^f = -M \sum_{i=1}^{60} (R_{i\alpha} R_{i\beta})$$

<sup>1</sup>La expresión para pasar cualquier vector  $\mathbf{A}$  definido en el sistema de referencia inercial (sistema de laboratorio) al sistema rotante es

$$\left( \frac{d\mathbf{A}}{dt} \right)_{lab.} = \left( \frac{d\mathbf{A}}{dt} \right)_{rot.} + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{A},$$

en donde  $\boldsymbol{\omega}$  representa el vector velocidad angular de rotación instantánea asociada al sistema rotante.

$$I_{\alpha\alpha}^e = \mu_s (s_{D\beta}^2 + s_{D\gamma}^2) + \mu_r (r_{D\beta}^2 + r_{D\gamma}^2)$$

$$I_{\alpha\beta}^e = -\mu_s s_{D\alpha} s_{D\beta} - \mu_r r_{D\alpha} r_{D\beta}. \quad (2.7)$$

Definimos el vector de posición del átomo  $i$ -ésimo de la cavidad ( $\mathbf{R}_i$ ) como suma del vector de posición en el equilibrio ( $\mathbf{a}_i$ ) más un vector de desplazamiento instantáneo ( $\mathbf{D}_i$ ). Este último lo expresamos en función de las coordenadas normales de vibración, quedando sus componentes

$$R_{i\alpha} - a_{i\alpha} \equiv D_{i\alpha} = M_i^{-1/2} \sum_{k=1}^{3N-6} L_{i\alpha,k} Q_k, \quad (2.8)$$

donde  $L_{i\alpha,k}$  son las componentes normalizadas del vector desplazamiento vibracional del átomo  $i$ -ésimo de la cavidad en el  $k$ -ésimo modo vibracional.  $Q_k$  representa la coordenada normal de vibración y  $N = 60$ .

Para obtener la energía de Coriolis de los átomos del fullereno empleamos la segunda condición de Eckart, que fija completamente el sistema de referencia rotante <sup>2</sup>

$$M \sum_{i=1}^{60} (\mathbf{a}_i \times \mathbf{D}_i) = \mathbf{0}, \quad (2.9)$$

quedando las siguientes relaciones:

$$M \sum_{i=1}^{60} \dot{\mathbf{R}}_i^2 = \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2$$

$$2M \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_{i=1}^{60} (\mathbf{D}_i \times \dot{\mathbf{D}}_i) = 2 \sum_{\alpha=x,y,z} \omega_\alpha \sum_{i=1}^{60} \sum_{k,l=1}^{3N-6} (L_{i\beta,k} L_{i\gamma,l} - L_{i\gamma,k} L_{i\beta,l}) Q_k \dot{Q}_l$$

<sup>2</sup>Con la segunda condición de Eckart [58] conseguimos que el momento angular de los átomos respecto del sistema de referencia rotante sea cero. Esto da lugar a que desaparezcan algunos términos de acoplamiento entre los grados de libertad rotacionales y vibracionales del sistema.

HAMILTONIANO DE ROTACIÓN-VIBRACIÓN PARA EL SISTEMA:  
ÁTOMO/MOLÉCULA DIATÓMICA + C<sub>60</sub>

$$2\mu_s\boldsymbol{\omega} \cdot (\mathbf{s}_D \times \dot{\mathbf{s}}_D) = 2 \sum_{\alpha=x,y,z} \omega_\alpha \Omega_{s\alpha}$$

$$2\mu_r\boldsymbol{\omega} \cdot (\mathbf{r}_D \times \dot{\mathbf{r}}_D) = 2 \sum_{\alpha=x,y,z} \omega_\alpha \Omega_{r\alpha}, \quad (2.10)$$

donde

$$\Omega_{s\alpha} = \mu_s (s_{D\beta} \dot{s}_{D\gamma} - s_{D\gamma} \dot{s}_{D\beta})$$

$$\Omega_{r\alpha} = \mu_r (r_{D\beta} \dot{r}_{D\gamma} - r_{D\gamma} \dot{r}_{D\beta}). \quad (2.11)$$

Por tanto, la energía cinética se puede escribir como

$$2T = \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 + \mu_s \dot{\mathbf{s}}_D^2 + \mu_r \dot{\mathbf{r}}_D^2 + \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} I_{\alpha\beta}^f \omega_\alpha \omega_\beta + \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} I_{\alpha\beta}^e \omega_\alpha \omega_\beta$$

$$+ 2 \sum_{\alpha=x,y,z} \omega_\alpha \sum_{i=1}^{60} \sum_{k,l=1}^{3N-6} [L_{i\beta,k} L_{i\gamma,l} - L_{i\gamma,k} L_{i\beta,l}] Q_k \dot{Q}_l$$

$$+ 2 \sum_{\alpha=x,y,z} (\Omega_{s\alpha} + \Omega_{r\alpha}) \omega_\alpha. \quad (2.12)$$

Definiendo ahora las magnitudes

$$G_{kl}^\alpha = \sum_{i=1}^{60} [L_{i\beta,k} L_{i\gamma,l} - L_{i\gamma,k} L_{i\beta,l}] \quad (2.13)$$

$$\Omega_\alpha = \Omega_{s\alpha} + \Omega_{r\alpha} \quad (2.14)$$

y

$$I_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta}^f + I_{\alpha\beta}^e, \quad (2.15)$$

la ec. (2.12) se simplifica y adopta la siguiente forma

$$\begin{aligned}
2T = & \sum_{k=1}^{3N-6} \dot{Q}_k^2 + \mu_s \dot{s}_D^2 + \mu_r \dot{r}_D^2 + \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta \\
& + 2 \sum_{\alpha=x,y,z} \Omega_\alpha \omega_\alpha + 2 \sum_{\alpha=x,y,z} \omega_\alpha \sum_{k,l=1}^{3N-6} G_{kl}^\alpha Q_k \dot{Q}_l,
\end{aligned} \tag{2.16}$$

o también <sup>3</sup>

$$\begin{aligned}
2T = & \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} I'_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + \sum_{k=1}^{3N-6} \left( \dot{Q}_k + \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{l=1}^{3N-6} \omega_\alpha G_{lk}^\alpha Q_l \right)^2 \\
& + \mu_s \sum_{\alpha=x,y,z} (\dot{s}_{D\alpha} + (\omega_\beta s_{D\gamma} - \omega_\gamma s_{D\beta}))^2 \\
& + \mu_r \sum_{\alpha=x,y,z} (\dot{r}_{D\alpha} + (\omega_\beta r_{D\gamma} - \omega_\gamma r_{D\beta}))^2,
\end{aligned} \tag{2.17}$$

en donde se ha hecho uso de las siguientes ecuaciones

$$I'_{\alpha\alpha} = I_{\alpha\alpha} - \sum_{k,l,m=1}^{3N-6} G_{km}^\alpha G_{lm}^\alpha Q_k Q_l - \mu_s (s_{D\beta}^2 + s_{D\gamma}^2) - \mu_r (r_{D\beta}^2 + r_{D\gamma}^2) \tag{2.18}$$

$$I'_{\alpha\beta} = I_{\alpha\beta} - \sum_{k,l,m=1}^{3N-6} G_{km}^\alpha G_{lm}^\beta Q_k Q_l + \mu_s s_{D\alpha} s_{D\beta} + \mu_r r_{D\alpha} r_{D\beta}. \tag{2.19}$$

A continuación, expresamos la energía cinética en forma hamiltoniana pasando de coordenadas generalizadas a momentos conjugados. Primeramente definimos el momento conjugado  $P_k$  de la coordenada normal  $Q_k$ :

$$P_k \equiv \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_k + \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{l=1}^{3N-6} \omega_\alpha G_{lk}^\alpha Q_l. \tag{2.20}$$

De la misma forma, los momentos conjugados para la molécula diatómica resultan,

---

<sup>3</sup>Nótese que  $G_{kl}^\alpha = -G_{lk}^\alpha$

$$p_{s\alpha} \equiv \frac{\partial T}{\partial \dot{s}_{D\alpha}} = \mu_s (\dot{s}_{D\alpha} + (\omega_\beta s_{D\gamma} - \omega_\gamma s_{D\beta})) \quad (2.21)$$

y

$$p_{r\alpha} \equiv \frac{\partial T}{\partial \dot{r}_{D\alpha}} = \mu_r (\dot{r}_{D\alpha} + (\omega_\beta r_{D\gamma} - \omega_\gamma r_{D\beta})). \quad (2.22)$$

Definimos también el momento angular total, a partir de la ec. (2.16) como

$$J_\alpha \equiv \frac{\partial T}{\partial \omega_\alpha} = \sum_{\beta=x,y,z} I_{\alpha\beta} \omega_\beta + \sum_{k,l=1}^{3N-6} G_{kl}^\alpha Q_k \dot{Q}_l + \Omega_\alpha \quad (2.23)$$

ó según (2.17)

$$J_\alpha = \sum_{\beta=x,y,z} I'_{\alpha\beta} \omega_\beta + p_\alpha + l_\alpha, \quad (2.24)$$

siendo

$$p_\alpha = \sum_{k,l=1}^{3N-6} G_{kl}^\alpha Q_k P_l \quad (2.25)$$

y

$$l_\alpha = (s_{D\beta} p_{s\gamma} - s_{D\gamma} p_{s\beta}) + (r_{D\beta} p_{r\gamma} - r_{D\gamma} p_{r\beta}). \quad (2.26)$$

Según esto, la Energía cinética clásica se puede escribir como

$$2T = \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} I'_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + \frac{\mathbf{p}_s^2}{\mu_s} + \frac{\mathbf{p}_r^2}{\mu_r}, \quad (2.27)$$

ó en términos del momento angular  $\mathbf{J}$ 

$$2T = \sum_{\alpha=x,y,z} (J_\alpha - p_\alpha - l_\alpha) \omega_\alpha + \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + \frac{\mathbf{p}_s^2}{\mu_s} + \frac{\mathbf{p}_r^2}{\mu_r}. \quad (2.28)$$

Además sabemos que

$$\begin{pmatrix} J_x - p_x - l_x \\ J_y - p_y - l_y \\ J_z - p_z - l_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I'_{xx} & I'_{xy} & I'_{xz} \\ I'_{yx} & I'_{yy} & I'_{yz} \\ I'_{zx} & I'_{zy} & I'_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}$$

que se puede escribir de la siguiente forma

$$\mathbf{J} - \mathbf{p} - \mathbf{l} = \mathbf{I}'\boldsymbol{\omega}$$

$$\boldsymbol{\omega} = (\mathbf{I}')^{-1} (\mathbf{J} - \mathbf{p} - \mathbf{l}) = \boldsymbol{\mu} (\mathbf{J} - \mathbf{p} - \mathbf{l}), \quad (2.29)$$

donde se ha hecho el cambio  $(\mathbf{I}')^{-1} = \boldsymbol{\mu}$ . Cabe destacar que los elementos del tensor  $\boldsymbol{\mu}$  de orden 2, sólo dependen de las coordenadas normales.

Sustituyendo esta expresión en la ecuación (2.28), la energía cinética clásica para el movimiento nuclear nos queda finalmente

$$2T = \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - p_\alpha - l_\alpha) (J_\beta - p_\beta - l_\beta) + \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + \frac{\mathbf{p}_s^2}{\mu_s} + \frac{\mathbf{p}_r^2}{\mu_r}. \quad (2.30)$$

Una vez obtenida la expresión clásica de la energía cinética, el siguiente paso será la cuantización de dicha expresión.

## 2.2 Hamiltoniano cuántico de vibración-rotación

Para cuantizar la expresión (2.30), vamos a partir del hecho que la energía cinética clásica se puede expresar formalmente como

$$2T = \sum_{i,j} g_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad (2.31)$$

siendo  $g_{ij}$  la matriz de transformación de las coordenadas cartesianas a coordenadas generalizadas  $q_i$ .  $\dot{q}_i$  representa la velocidad generalizada de la partícula  $i$ -ésima. Esta relación se puede expresar también en términos de momentos conjugados  $p_i$ , sabiendo que  $p_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}$ . Por tanto, la ec. (2.31) se puede escribir también

$$2T = \sum_{i,j} g^{ij} p_i p_j, \quad (2.32)$$

en donde se verifica

$$g^{ij}g_{ij} = I. \quad (2.33)$$

Se puede demostrar [59], que la forma correcta de cuantizar la ecuación (2.32) es a través de la relación

$$2\mathbf{T} = g^{1/4} \sum_{i,j} \mathbf{p}_i g^{-1/2} g^{ij} \mathbf{p}_j g^{1/4}, \quad (2.34)$$

donde  $\mathbf{p}_i$  es el operador  $-i\hbar\partial/\partial q_i$  y  $g$  el determinante de la matriz  $g^{ij}$ . Aplicando correctamente esta ecuación a nuestra energía cinética clásica dada en la expresión (2.30), resulta finalmente el operador de energía cinética [60,61,54]

$$\begin{aligned} \mathbf{T} = & \frac{1}{2}\mu^{1/4} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} (\mathbf{J}_\alpha - \mathbf{p}_\alpha - \mathbf{l}_\alpha) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (\mathbf{J}_\beta - \mathbf{p}_\beta - \mathbf{l}_\beta) \mu^{1/4} \\ & + \frac{1}{2}\mu^{1/4} \sum_{k=1}^{3N-6} \mathbf{P}_k \mu^{-1/2} \mathbf{P}_k \mu^{1/4} + \frac{\mathbf{p}_s^2}{2\mu_s} + \frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu_r}, \end{aligned} \quad (2.35)$$

en donde  $\mathbf{J}_\alpha$  es una combinación lineal de operadores  $\mathbf{p}_\theta = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\theta}$ ,  $\mathbf{p}_\phi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}$  y  $\mathbf{p}_\chi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\chi}$ ,

$$J_x = -\operatorname{cosec}\theta\cos\chi p_\phi + \operatorname{sen}\chi p_\theta + \operatorname{cotg}\theta\cos\chi p_\chi$$

$$J_y = \operatorname{cosec}\theta\operatorname{sen}\chi p_\phi + \cos\chi p_\theta - \operatorname{cotg}\theta\cos\chi p_\chi$$

$$J_z = p_\chi$$

$\mu$  es el determinante de la matriz  $\mu_{\alpha\beta}$ . Resultan los siguientes operadores,

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_\alpha = & -i\hbar \sum_{k,l=1}^{3N-6} G_{kl}^\alpha Q_k \frac{\partial}{\partial Q_l} \\ \mathbf{l}_\alpha = & -i\hbar \left( s_\beta \frac{\partial}{\partial s_\gamma} - s_\gamma \frac{\partial}{\partial s_\beta} \right) - i\hbar \left( r_\beta \frac{\partial}{\partial r_\gamma} - r_\gamma \frac{\partial}{\partial r_\beta} \right) \end{aligned} \quad (2.36)$$



$$\mathbf{P}_k = -i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}$$

$$\mathbf{p}_{s\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial s_\alpha}$$

y

$$\mathbf{p}_{r\alpha} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial r_\alpha}.$$

El Hamiltoniano del sistema será  $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$  donde  $\mathbf{T}$  viene dado por la ecuación (2.35) y  $\mathbf{V}$  es el operador de energía potencial, cuya forma más general corresponde a la siguiente expresión

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}(\mathbf{s}, \mathbf{r}, \{Q_i\}_{i=1}^{3N-6}), \quad (2.37)$$

que consta del operador de energía potencial de interacción entre los átomos de la cavidad (en función de las coordenadas normales) y la molécula diatómica. Además, incluye la interacción entre los átomos de la cavidad.

Se observa que los operadores  $\mathbf{J}_\alpha$  y  $\mathbf{l}_\alpha$  no dependen de las coordenadas normales y por tanto conmutan con  $\mu_{\alpha\beta}$  y  $\mu$ . Teniendo esto en cuenta el Hamiltoniano final se escribe como

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=x,y,z} \mu_{\alpha\beta} (\mathbf{J}_\alpha - \mathbf{p}_\alpha - \mathbf{l}_\alpha) (\mathbf{J}_\beta - \mathbf{p}_\beta - \mathbf{l}_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \mathbf{P}_k^2 + \mathbf{U} \\ & + \frac{\mathbf{p}_s^2}{2\mu_s} + \frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu_r} + \mathbf{V}(\mathbf{s}, \mathbf{r}, \{Q_i\}_{i=1}^{3N-6}), \end{aligned} \quad (2.38)$$

en donde

$$\mathbf{U} = -\frac{\hbar}{8} \sum_{\alpha=x,y,z} \mu_{\alpha\alpha}, \quad (2.39)$$

es el llamado término de Watson [60,61].

La expresión (2.38) nos da el Hamiltoniano cuántico de vibración-rotación más general, para una molécula diatómica en interacción con una cavidad de fullereno  $C_{60}$ . En este

**HAMILTONIANO DE ROTACIÓN-VIBRACIÓN PARA EL SISTEMA:  
ÁTOMO/MOLÉCULA DIATÓMICA + C<sub>60</sub>**

Hamiltoniano, si hacemos el límite  $s \rightarrow 0$  obtenemos la expresión del Hamiltoniano vibro-rotacional para el sistema átomo + C<sub>60</sub>. Dicho operador nos queda

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=x,y,z} \mu_{\alpha\beta} (\mathbf{J}_\alpha - \mathbf{p}_\alpha - \mathbf{l}_\alpha) (\mathbf{J}_\beta - \mathbf{p}_\beta - \mathbf{l}_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \mathbf{P}_k^2 \\ & - \frac{\hbar}{8} \sum_{\alpha=x,y,z} \mu_{\alpha\alpha} + \frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu_r} + \mathbf{V}(\mathbf{r}, \{Q_i\}_{i=1}^{3N-6}), \end{aligned} \quad (2.40)$$

donde  $\mu_r$  es la masa reducida entre el átomo y el C<sub>60</sub>. Además, el operador  $\mathbf{l}_\alpha$  de la ecuación (2.36) sólo consta del último término.

La ecuación de Schrödinger que tenemos que resolver para una molécula diatómica en interacción con el fullereno C<sub>60</sub> es

$$(\mathbf{T} + \mathbf{V})\Psi = E\Psi, \quad (2.41)$$

$\Psi$  representa la función de onda normalizada del Hamiltoniano

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1, \quad (2.42)$$

donde el elemento de volumen viene dado por la expresión

$$d\tau = \sin\theta d\theta d\varphi d\chi \prod_{k=1}^{3N-6} dQ_k ds dr. \quad (2.43)$$

Procedamos ahora a la eliminación adiabática del movimiento vibracional de la cavidad seguida de una aproximación de rotor rígido<sup>4</sup>. Para ello, promediamos el Hamiltoniano de la ec. (2.38) sobre el estado vibracional fundamental de la caja. El Hamiltoniano efectivo que resulta se escribe, salvo términos constantes aditivos, como

$$\mathbf{H}_{rv} = \frac{1}{2I_c} \mathbf{K}^2 + \frac{\mathbf{p}_s^2}{2\mu_s} + \frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu_r} + \mathbf{V}(\mathbf{s}, \mathbf{r}), \quad (2.44)$$

<sup>4</sup>En los capítulos 3 y 4 demostraremos que esta aproximación adiabática del movimiento vibracional de la caja está justificada debido a que las frecuencias de los modos normales son mayores que las asociadas a la especie confinada. Sólo podremos tener algún acoplamiento entre las vibraciones de baja frecuencia de la cavidad y los movimientos de tensión asimétrica y flexión de la molécula diatómica confinada.

donde hemos introducido el operador momento angular de la caja  $\mathbf{K} = \mathbf{J} - \mathbf{l}$ , que es la diferencia entre el momento angular total  $\mathbf{J}$  y el momento angular  $\mathbf{l}$  asociado con el movimiento de la molécula diatómica.  $I_c = \frac{2}{3}60MR_C^2$  es el momento de inercia de la caja,  $R_C$  es el radio de la cavidad (3.55 Å) y  $\mathbf{V}$  es el potencial efectivo de interacción entre la molécula huésped y la cavidad que sólo depende ahora de los vectores  $\mathbf{s}$  y  $\mathbf{r}$ .

Tomando el límite  $s \rightarrow 0$ , obtenemos el Hamiltoniano de vibración-rotación para un átomo y el  $C_{60}$ .

$$\mathbf{H}_{rv} = \frac{1}{2I_c}\mathbf{K}^2 + \frac{\mathbf{p}_r^2}{2\mu_r} + \mathbf{V}(\mathbf{r}), \quad (2.45)$$

siendo  $\mu_r$  la masa reducida entre el átomo y el fullereno  $C_{60}$ .

**Capítulo 3**  
**POTENCIAL DE INTERACCIÓN EN COM-  
PLEJOS ENDOÉDRICOS**

## Capítulo 3

# Potencial de interacción en complejos endoédricos

Como ya hemos señalado en la introducción, una de las propiedades más importantes que tienen los fullerenos es que estos compuestos pueden utilizarse como cavidades moleculares para encapsular átomos, iones e incluso pequeñas moléculas diatómicas, formando los complejos endoédricos. Existe ya verificación experimental de la formación de complejos  $X@C_{60}$ ,  $X@C_{70}$ ,  $X@C_{84}$ ,... en donde X representa a átomos o iones metálicos, tales como  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ,  $Ca$ ,  $Sc$ ,  $La$ ,  $Y$ ...y gases nobles como He, Ne, Ar, Kr, Xe [62-64]. La forma más habitual de obtener complejos endoédricos metálicos es mediante la vaporización, con un láser, de láminas de grafito impregnado con sales metálicas apropiadas. Otro procedimiento empleado con los gases nobles consiste en utilizar colisiones de alta energía utilizando haces de iones o átomos [65]. Evidencias experimentales [49] y argumentos teóricos [66-68] conducen a un mecanismo de inclusión basado en la apertura temporal de una “ventana” en la superficie del fullereno.

Hasta el año 1996 no se conocía ningún procedimiento para conseguir cantidades macroscópicas de complejos endoédricos. El rendimiento que se obtenía de las experiencias era muy bajo: del orden de 1 complejo endoédrico por cada  $6 \times 10^5$ - $9 \times 10^5$  fullerenos vacíos [63]. El grupo de investigación de la Profesora Campbell, de la Universidad de Berlín,

consigue en junio de ese año [51], mediante colisiones de iones de Litio con monocapas  $C_{60}$ , formar complejos endoédricos en cantidades suficientes como para poder realizar espectros infrarrojos y Raman de vibración. La energía óptima colisional para la formación de estos complejos es de unos 30 eV.

Se han hecho numerosos cálculos teóricos de la estructura electrónica de estos complejos endoédricos utilizando, al igual que para el  $C_{60}$  aislado, métodos *ab-initio* como el de Hartree-Fock restringido [69-72] y no restringido [73,74] o basados en el funcional de la densidad [75,76]. Estos cálculos, costosos desde el punto de vista computacional, conducen a una superficie de energía potencial de interacción entre el átomo huésped y la cavidad que puede ser ajustada posteriormente a un potencial de interacción efectivo átomo-caja. Estos potenciales de interacción efectivos han sido empleados en la realización de simulaciones teóricas de espectros de microondas e infrarrojo de especies  $X@C_{60}$  [77,78]. Pero, debido a la dificultad y al excesivo tiempo de cálculo que presentan estas técnicas, se suelen emplear, como alternativa, potenciales semi-empíricos del tipo Lennard-Jones [79-81]. Además, en estos procesos de adsorción física, las fuerzas de interacción que aparecen son de tipo van der Waals ( $\sim$  meV) por lo que parece razonable la utilización de un potencial semi-empírico.

Por su parte, la alta simetría que presenta nuestra molécula reduce considerablemente los grados de libertad del potencial de interacción. Esto nos ha llevado a construir una superficie de energía potencial que tenga en cuenta de forma clara dicha simetría. Por eso, proponemos un potencial de interacción desarrollado en una base apropiada a la simetría cuasiesférica del  $C_{60}$ , es decir, en una base de armónicos esféricos.

La alta simetría del complejo endoédrico nos garantiza, además, que la serie convergerá de forma rápida con sólo unos pocos términos del desarrollo y es la teoría de grupos la que nos permitirá obtener los coeficientes no nulos que intervienen en dicho desarrollo. Por tanto, el potencial entre un átomo o molécula diatómica y el  $C_{60}$  que proponemos es de la forma siguiente

$$V = \sum_{l,m} c_{lm} Y_l^m,$$

donde los coeficientes  $c_{lm}$  se obtienen, en principio, a partir de una forma aceptable para  $V$  como las que suministran, por ejemplo, los métodos semi-empíricos. Además, este tipo de técnicas semi-empíricas emplean, por otra parte, los tradicionales métodos de construcción de superficies de energía potencial a partir de suma de interacciones binarias del tipo Lennard-Jones. Estas superficies se han utilizado también en estudios de dinámica clásica de átomos atrapados dentro [82] y fuera [83] de la cavidad  $C_{60}$ .

Cabe señalar que el primer término que se obtiene del desarrollo ( $V_0 = (4\pi)^{-1/2}c_{00}$ ), es un potencial con simetría esférica. Nuestro grupo ha encontrado una forma analítica para este potencial [84] que, como veremos en la próxima sección, da buena cuenta de las propiedades de equilibrio más importante del sistema, como son las posiciones de equilibrio de los átomos, las energías de estabilización y las frecuencias de vibración de la especie confinada. También en la próxima sección, propondremos un potencial esférico y analítico para una molécula diatómica en el interior del  $C_{60}$ . Además, comprobaremos que en el caso de que la especie confinada sea iónica o polar, la contribución que tiene la energía de polarización a la energía total del sistema es despreciable.

En la sección 3.2, calcularemos los coeficientes dominantes del desarrollo que dan cuenta de la anisotropía del potencial. Veremos que las propiedades estáticas del complejo, predichas por el potencial esférico y por el anisótropo son prácticamente iguales. Sin embargo, los efectos de la anisotropía serán relevantes en la dinámica del complejo endoédrico.

### 3.1 Potencial esférico para complejos del $C_{60}$

El potencial de interacción binario entre los átomos de carbono de la cavidad y los átomos de la especie confinada que usaremos es el de Lennard-Jones [79,85]. Este potencial

tiene la siguiente forma

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (3.1)$$

donde  $r$  es la distancia entre dos átomos,  $\epsilon$  la profundidad del pozo de potencial y  $\sigma = 2^{-1/6} r_{min}$  nos determina la distancia a la que tienen que encontrarse estos átomos para que el potencial se anule completamente.  $r_{min}$  es la distancia a la que se hace mínimo el potencial.

La parte repulsiva del potencial, que es fuertemente ascendente, no tiene justificación teórica sino que es elegida convenientemente para ajustar datos experimentales o *ab-initio*. Sin embargo, la parte atractiva del potencial de tipo dipolo inducido-dipolo inducido, proviene de la energía de dispersión que resulta de hacer un tratamiento perturbativo a segundo orden de la interacción.

Una estimación suficientemente precisa de la interacción será construida, por tanto, como dijimos anteriormente, a partir de sumas binarias de estos potenciales semi-empíricos de Lennard-Jones. Estudiaremos dos casos de interés: 1) el potencial de interacción esférico entre un átomo de capa cerrada y el  $C_{60}$ . 2) el potencial de interacción esférico entre una molécula diatómica de capa cerrada y el  $C_{60}$ . Por último veremos los efectos de polarización para huéspedes iónicos.

### 3.1.1 Potencial esférico para un átomo de capa cerrada confinado en el $C_{60}$

El potencial de interacción entre un átomo genérico X de capa electrónica cerrada y el fullereno  $C_{60}$  lo escribimos como,

$$\begin{aligned} V &= \sum_{j=1}^{60} V_{xj} \\ &= 4 \sum_{j=1}^{60} \epsilon_{xj} \left( \left( \frac{\sigma_{xj}}{r_{xj}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{xj}}{r_{xj}} \right)^6 \right), \end{aligned} \quad (3.2)$$



donde  $r_{xj} = |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|$  es la distancia entre el átomo X, de vector de posición  $\mathbf{r}$ , y el átomo de carbono j-ésimo de la cavidad, cuyo vector de posición es  $\mathbf{r}_j$  con respecto al sistema de referencia fijo a la molécula.

Al tener átomos diferentes, los parámetros de la interacción de Lennard-Jones,  $\epsilon_{xj}$  y  $\sigma_{xj}$ , pueden ser estimados a partir de los parámetros de la interacción  $xx$  y  $jj$  de los propios átomos en fase gaseosa. El cálculo de estos coeficientes se ha realizado usando las típicas reglas de combinación de Lorentz-Berthelot

$$\sigma_{xj} = \frac{\sigma_x + \sigma_j}{2} \quad (3.3)$$

y

$$\epsilon_{xj} = \sqrt{\epsilon_x \epsilon_j}. \quad (3.4)$$

Existen otras reglas de combinación más elaboradas [86,87], pero las diferencias en los resultados son prácticamente inapreciables.

Para construir el potencial esférico, promediamos la expresión (3.2) sobre la esfera. De esta forma, el sumatorio que aparece en dicha ecuación se reemplaza por una integral. La expresión que se encuentra es [84]:

$$V_0^a = 60 \sum_n \frac{(-1)^{n/2} c_n}{R^n} F_n(\chi), \quad n = 6, 12 \quad (3.5)$$

siendo  $R$  el radio de la cavidad,  $c_n = 4\epsilon\sigma^n$  y  $F_n(\chi)$  una función que no depende de los parámetros del potencial sino de la distancia reducida  $\chi = r/R$ , siendo  $r$  la distancia entre el átomo X y el centro de la esfera.  $F_n(\chi)$  viene expresada según la relación:

$$F_n(\chi) = \frac{1}{2(n-2)\chi} \left[ (1-\chi)^{2-n} - (1+\chi)^{2-n} \right]. \quad (3.6)$$

La situación en la que  $\chi < 1$  corresponde al átomo dentro de la esfera. Cuando  $\chi \rightarrow 0$  (átomo en el centro de la esfera)  $F_n(\chi) \rightarrow 1$ . Para  $\chi > 1$  el átomo está fuera de la esfera.

Para obtener el grado de aproximación de este potencial esférico  $V_0^a$  al potencial  $V$ , es conveniente trabajar en unidades reducidas con el potencial  $V_0^a$  y el radio de la esfera  $R$ ,  $V_0^{a*} = V_0^a/\epsilon$  y  $R^* = R/\sigma$ .

Analizando la situación de equilibrio de ámbos potenciales, se encuentra que en sistemas exoédricos el potencial esférico ( $V_0^a$ ) es válido, lo que significa un error menor del 1%, siempre que  $R^* \leq 0.5$ , mientras que en los endoédricos tiene que darse la condición  $R^* \leq 1.7$  para su validez.

Además, observando las condiciones de equilibrio del átomo (máximos y mínimos de  $V_0^a$ ) se encuentran los siguientes valores *universales* (para cualquier cavidad esférica y con un potencial binario de L.J.), que dan cuenta de las propiedades de confinamiento de cualquier átomo:

- Si  $R^* \leq R_1^* \approx 1.01 \rightarrow$  el átomo es más estable fuera de la cavidad.
- Si  $R_1^* \approx 1.01 \leq R^* \leq R_2^* \approx 1.28 \rightarrow$  el átomo es más estable ocupando una posición central dentro de la cavidad.
- $R^* \geq R_2^* \approx 1.28 \rightarrow$  el átomo es más estable en una posición excéntrica dentro de la cavidad.

Como resultados más significativos encontramos que los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  presentan una posición de equilibrio excéntrica,  $r_e = 1.3 \text{ \AA}$  y  $r_e = 0.75 \text{ \AA}$  respectivamente, mientras que el  $\text{K}^+$  y los gases nobles He, Ne, Ar, ocupan una posición de equilibrio central. Los gases nobles Kr y Xe presentan un mínimo del potencial más profundo por fuera.

Comparando los valores que se obtienen con este potencial para la posición de equilibrio y la frecuencia de vibración asociada a dicha posición de iones metales alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) y gases nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe) con los resultados encontrados con cálculos *ab-initio* [69,73,75], resulta que la semejanza entre éstos es bastante grande.

El potencial  $V_0^a$  representa pues una superficie de energía potencial de interacción que es analítica y por consiguiente, de bajo coste computacional.

### 3.1.2 Potencial esférico para una molécula diatómica de capa cerrada confinada en el C<sub>60</sub>

Si la especie confinada es una molécula diatómica, seguimos asumiendo interacciones pares y la energía potencial de interacción se construye sumando las interacciones efectivas de los átomos constituyentes de la diatómica con la cavidad, expresión (3.2), más un potencial de Morse para describir la interacción entre los dos átomos de la molécula diatómica. Este potencial de Morse [88] adopta la forma

$$V_M = D_e \left( e^{-2\beta(s-s_e)} - 2e^{-\beta(s-s_e)} \right), \quad (3.7)$$

siendo  $D_e$  la energía de disociación de la molécula,  $s_e$  su posición de equilibrio y  $s$  la distancia internuclear. El valor del parámetro  $\beta$  se determina a partir de la siguiente expresión

$$\beta = \left( \frac{V_M''(s_e)}{2D_e} \right)^2 \quad (3.8)$$

donde  $V_M''(s_e) \equiv \left. \frac{d^2 V_M}{ds^2} \right|_{s_e} = k_e$  es la constante de fuerza de equilibrio de la molécula aislada.

Teniendo esto en cuenta, el potencial esférico que proponemos para la interacción de una molécula diatómica y la cavidad C<sub>60</sub> [89] toma la siguiente forma

$$V_0^m = 60 \sum_{i,n} \frac{(-1)^{n/2} 4\epsilon_i \sigma_i^n}{R^n} F_n(\chi_i) + D_e \{ \exp[-2\beta(s-s_e)] - 2 \exp[-\beta(s-s_e)] \}; \quad (3.9)$$

con  $n = 6, 12$  e  $i = A, B$ .

Los dos primeros términos dan cuenta de la interacción átomo A-caja (A-C) y átomo B-caja (B-C) en la aproximación esférica. La función  $F_n(\chi_i)$  tiene la misma forma que la dada en la ecuación (3.6) para los átomos A y B que forman la molécula diatómica;  $\epsilon_i$  y  $\sigma_i$  son los parámetros de Lennard-Jones para las interacciones A-C y B-C.

Molécula	$Z_A$ (Å)	$Z_B$ (Å)	$s_c$ (Å)	$w_s$ (cm <sup>-1</sup> )	$w_a$ (cm <sup>-1</sup> )	$w_b$ (cm <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub>	-0.370	0.370	0.740	4421.0	252.2	194.2
N <sub>2</sub>	-0.543	0.543	1.087	2441.7	266.6	189.3
O <sub>2</sub>	-0.599	0.599	1.199	1643.1	197.8	130.9
F <sub>2</sub>	-0.708	0.708	1.417	862.5	154.7	91.5
Cl <sub>2</sub>	-0.832	0.832	1.664	1519.2	734.1	412.6
CO	-0.464	0.657	1.121	2240.1	237.8	166.6
LiH	-1.148	0.435	1.584	1460.3	416.1	97.3
HF	-0.860	0.057	0.917	4135.5	196.4	178.4
LiF	-1.064	0.537	1.601	890.7	251.1	96.6

Tabla 3.1: Posiciones de equilibrio y frecuencias de vibración predichas con nuestro modelo para diferentes moléculas diatómicas en el interior del C<sub>60</sub>

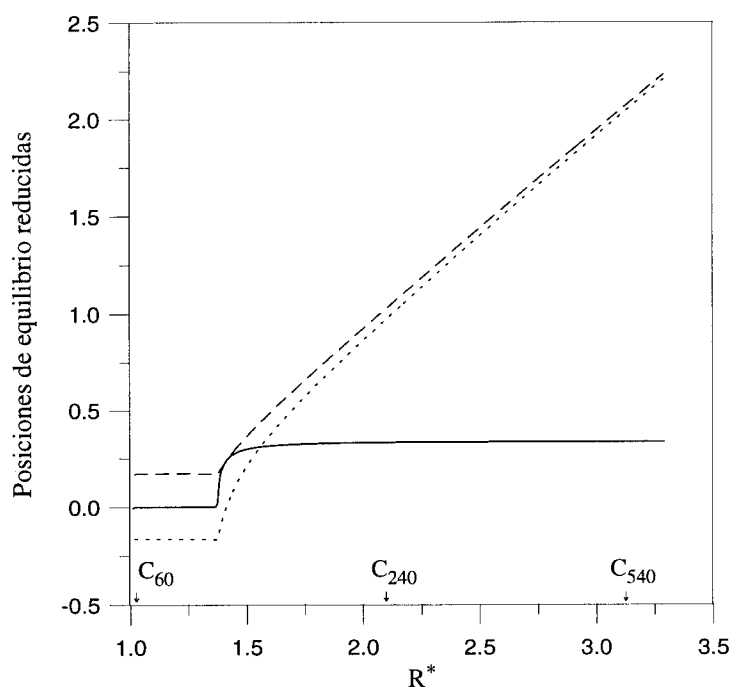
Con esta expresión hemos obtenido las configuraciones de equilibrio (posiciones de equilibrio y frecuencias de vibración) de complejos endoédricos de distintas especies diatómicas con el fullereno C<sub>60</sub>. Los resultados se resumen en la tabla 3.1. Los parámetros del potencial de Morse  $s_e$  y  $D_e$  se toman a partir de valores experimentales [53,90]; el parámetro  $\beta$  se obtiene teniendo en cuenta que la frecuencia fundamental del potencial Morse coincida con el valor experimental  $\omega_s$ .

Para todas las moléculas homonucleares estudiadas y las heteronucleares CO y LiH, la semejanza con los resultados de Cioslowski [91] calculadas, con un método SCF-no restringido, es muy buena, sobre todo si se tiene en cuenta la simplicidad de nuestro modelo [89]. Sin embargo, aparecen algunas diferencias con las moléculas polares HF y LiF, especialmente con ésta última. Para estas dos moléculas, Cioslowski encuentra un aumento de la distancia de equilibrio y una disminución de la frecuencia fundamental de vibración. Esto puede entenderse como consecuencia de los efectos de polarización. Este comportamiento se analizará más adelante.

En todos los casos la configuración estable tiene simetría axial (el centro de la esfera

y los átomos A y B son colineales); nótese que ésta será siempre la situación predicha por nuestro modelo cuando al menos uno de los átomos (o iones) A ó B aislados, tenga su posición de equilibrio en el centro de la esfera.

En la figura 3.1 mostramos la variación con el radio reducido  $R^*$  de la esfera que presenta la configuración de equilibrio de la molécula de CO en el interior de un fullereno esférico.



**Figura 3.1** Dependencia de la configuración de equilibrio con  $R^*$  para el complejo endoédrico  $CO@C_n$  con  $n = 60, 240, 540$ . La línea continua nos da la coordenada cartesiana  $Y_A (A = C)$ ; la línea punteada la coordenada  $Z_A$  y la línea discontinua la coordenada cartesiana  $Z_B (B = O)$ .  $X_A = X_B = Y_B$  son siempre cero. Sobre el eje de abscisas están marcados los radios reducidos de fullerenos de simetría icosaédrica (supuestos completamente esféricos).

Para obtener la variación de la configuración de equilibrio con  $R^*$  hemos generalizado la ecuación (3.9) para cualquier fullereno esférico de radio arbitrario  $R$ . Supusimos que

la densidad superficial de átomos de carbono del fullereno coincidía con la de las láminas de grafito. Se sabe que ésta tiene 2 átomos por celda unidad de área  $a_s = \frac{3\sqrt{3}a^2}{2}$  donde  $a = 1.42 \text{ \AA}$  es la distancia entre dos átomos de carbono adyacentes. Por tanto, el número de átomos de carbono que tiene la superficie del fullereno esférico viene dado por la relación

$$N = \frac{8\pi R^2}{a_s}. \quad (3.10)$$

Esta es una aproximación suficientemente buena. En efecto: en el  $C_{60}$  la ecuación (3.10) permite obtener para el radio de la esfera el valor  $R = 3.53 \text{ \AA}$  frente al valor estimado experimentalmente  $R = 3.55 \text{ \AA}$ . Por tanto, en la ecuación (3.9) sustituimos el valor numérico 60 por la ecuación (3.10).

Volviendo a la figura 3.1, se observa que la molécula de CO viene caracterizada siempre por una configuración axial en el interior del  $C_{60}$ . Sólomente a partir de un valor crítico  $R^* \approx 1.38$  la molécula abandona esta configuración axial y tiende a colocarse paralela a la superficie interna del fullereno. Esto ocurrirá para fullerenos esféricos mayores como el  $C_{240}$  y el  $C_{540}$ , cuya relación de radios con el  $C_{60}$  es 2:1 y 3:1, respectivamente.

Por tanto, encontramos que todas las moléculas diatómicas en el interior del  $C_{60}$  presentan una configuración axial.

Las tres frecuencias obtenidas para la molécula AB que aparecen en la tabla 3.1 corresponden a la *vibración simétrica*  $\omega_s$  (esta es la frecuencia asociada con la vibración de la molécula diatómica confinada en la caja), la *vibración asimétrica*  $\omega_a$  y la frecuencia de *flexión*  $\omega_b$  típicas de una molécula lineal triatómica (en este caso, la masa de la caja concentrada en el centro de la esfera actúa como un tercer átomo). Estas frecuencias son características del movimiento de la molécula en la caja. La diferencia de orden de magnitud entre la frecuencia de vibración simétrica y las otras dos es debido al origen físico diferente de las interacciones, átomo-caja (van der Waals) y entre átomos de la molécula diatómica.

Con el potencial analítico obtenido para la parte esférica del potencial de interacción, hemos hallado las posiciones de equilibrio, energías de estabilización y frecuencias de vibración de la especie confinada (atómica o molecular) encontrando un buen acuerdo con cálculos *ab-initio* [91].

### 3.1.3 Efectos de Polarización

Debido a la alta polarizabilidad del C<sub>60</sub> ( $\alpha \approx 85 \text{ \AA}^3$ ) [92-94], cuando se incluyen en la cavidad especies cargadas o polares, los efectos de polarización deberían tenerse en cuenta, en principio, en la interacción [23,95-100]. Teniendo en cuenta esta posibilidad, Li y Tománek han propuesto recientemente [95] un potencial semi-empírico, para átomos que ceden electrones al fullereno C<sub>60</sub>, cuya parte atractiva proviene de la interacción electrostática entre el átomo parcialmente ionizado y la esfera polarizada. La excentricidad de la posición de equilibrio para átomos como el Li y el Na tiene su origen, según estos autores, en la fuerza inducida sobre el ión por la cavidad polarizada, así como en los correspondientes efectos de repulsión. Es decir, estos autores proponen un potencial de interacción en la que la parte atractiva procede de los efectos de polarización.

El problema es que este mecanismo de total polarización para el término atractivo entra en completa contradicción con el origen de la fuerza atractiva de tipo dispersivo de modelos anteriormente citados. Más concretamente, el buen acuerdo entre las geometrías de equilibrio *ab-initio* [69] y las encontradas con modelos semi-empíricos [84] para átomos endoédricos, incluyendo iones alcalinos en el C<sub>60</sub>, usando una aproximación esférica de un potencial construido a partir de interacciones binarias L-J, sugieren que los efectos de polarización deben ser pequeños. Nuestro primer objetivo es demostrar exactamente esto. Comenzaremos por estimar la energía de polarización para luego elucidar el significado de los efectos de polarización de la cavidad en diferentes situaciones para los complejos endoédricos [32,99].

Supongamos, por sencillez, un átomo de Li confinado en un C<sub>60</sub>. En la situación más

favorable para la polarización de la caja, un electrón es transferido a la cavidad, como se sugiere en el trabajo de Tománek [95]. Para estimar la energía potencial de polarización asumiremos que la cavidad se comporta como un conductor esférico polarizado por una carga puntual. Este modelo parece razonable para pequeños iones huéspedes cuya posición de equilibrio se encuentre no demasiado cerca de la superficie del fullereno. Supondremos también que el espesor de la nube de electrones-pi, responsable del comportamiento electrostático del sistema, varias veces menor que el radio de la cavidad. Por tanto, la polarización angular domina sobre la polarización radial. Dentro de este modelo, la fuerza ejercida sobre el ión  $\text{Li}^+$  se puede encontrar usando el método electrostático de la carga imagen [101]. La carga imagen tiene el valor  $q_{im} = -qR/r$  y está localizada a una distancia del centro de la esfera  $r_{im} = R^2/r$ , siendo  $q$  la carga transferida,  $r$  es la distancia del ión al centro de la cavidad y  $R$  el radio de la cavidad. Por tanto, la fuerza que actúa sobre la carga viene dada como

$$\vec{F} = \frac{q^2 r^2 R}{(R^2 - r^2)^2} \frac{\vec{r}}{r},$$

e integrando encontramos que el potencial toma la siguiente forma

$$V_{pol}(r) = V(r) - V(0) = -\frac{q^2 r^2}{2R(R^2 - r^2)}, \quad (3.11)$$

Esta es la expresión usada por Tománek y colaboradores [95]. Si nosotros consideramos el sistema  $\text{Li}^+@C_{60}$  con una carga efectiva  $q = 0.58e$ , obtenemos  $V_{pol} \approx -0.15$  eV en la posición  $r \approx 1.5$  Å. Este valor es más pequeño que los valores entre, 0.4 y 0.7 eV, correspondiente a resultados *ab-initio* [69]. De esto se sigue que son las fuerzas de dispersión y repulsión las que determinan la geometría excéntrica para huéspedes alcalinos y representa mejor la energía de estabilización de esta configuración. Señalaremos además otras dos indicaciones que corroboran que esto es efectivamente así; primero, la variación en la posición de equilibrio del sistema  $\text{Li}^+@C_{60}$  utilizando el potencial de la ecuación (3.11), con respecto al de dispersión y repulsión, es sólo de +0.003 Å y su energía



de estabilización es -0.11 eV, en lugar del valor -0.60 eV para la interacción basada en fuerzas de dispersión y repulsión. Para el sistema K<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> los cambios son despreciables. En segundo lugar, los potenciales cuyo término atractivo sea tal como el de la ecuación (3.11) no dan resultados semejantes al de los *ab-initio*, salvo que la carga transferida sea tan grande que carezca de significado físico ( $\approx 8e$ ) [95]. Sin embargo, a pesar de que la energía de polarización no va a ser importante en la determinación de la configuración de equilibrio de los complejos endoédricos, si que va a determinar el momento dipolar del sistema.

Estimamos ahora la relevancia de los efectos de polarización cuando la especie confinada es una molécula diatómica polar. Los cálculos *ab-initio* [91] demuestran que para ciertas moléculas, como el LiF y el HF confinadas en un C<sub>60</sub>, aparece un aumento en la distancia de enlace de equilibrio y un decrecimiento en la frecuencia fundamental de vibración. Este es un efecto contrario al encontrado en moléculas no polares o débilmente polares confinadas en un C<sub>60</sub>.

Aplicando el método de las imágenes electrostáticas para dos cargas puntuales, encontramos las siguientes fuerzas electrostáticas de interacción entre las cargas

$$\vec{F}_1 = \frac{q_1 q'_1}{|\vec{r}'_1 - \vec{r}_1|^3} (\vec{r}'_1 - \vec{r}_1) - \frac{q_1 q'_2}{|\vec{r}'_2 - \vec{r}_1|^3} (\vec{r}'_2 - \vec{r}_1) \quad (3.12)$$

y

$$\vec{F}_2 = \frac{q_2 q'_2}{|\vec{r}'_2 - \vec{r}_2|^3} (\vec{r}'_2 - \vec{r}_2) - \frac{q_2 q'_1}{|\vec{r}'_1 - \vec{r}_2|^3} (\vec{r}'_1 - \vec{r}_2), \quad (3.13)$$

donde las cargas imágenes,  $q'_1 = -q_1 \frac{R}{r_1}$  y  $q'_2 = -q_2 \frac{R}{r_2}$ , están situadas a una distancia del centro de la esfera  $r'_1 = R^2/r_1$  y  $r'_2 = R^2/r_2$ , respectivamente. R es el radio de la cavidad.

El potencial de polarización se obtiene por integración directa de las ecuaciones,  $\vec{\nabla}_{\vec{r}_1} U = \vec{F}_1$  y  $\vec{\nabla}_{\vec{r}_2} U = \vec{F}_2$ , encontrándose

$$U(r_1, r_2) - U(0) = -\frac{q_1^2 r_1^2}{2R(R^2 - r_1^2)} - \frac{q_2^2 r_2^2}{2R(R^2 - r_2^2)}. \quad (3.14)$$

Añadiendo este potencial de polarización a la ecuación (3.9) calculamos nuevamente las posiciones de equilibrio y frecuencias de vibración para las moléculas polares LiF y HF. Las diferencias encontradas con respecto a los resultados anteriormente obtenidos son inapreciables. Por tanto, un modelo de cargas puntuales es inadecuado para explicar los efectos de polarización en el caso de moléculas polares confinadas en un  $C_{60}$ .

Sin embargo, estos efectos de polarización se podrían explicar en los siguientes términos: el alto momento dipolar de esas dos moléculas induce una polarización en la nube de electrones- $\pi$  del fullereno (esta polarización apantalla al momento dipolar de la diatómica). La esfera polarizada actúa ahora sobre la molécula creando un campo eléctrico efectivo. Este campo afectará las distancias de equilibrio y frecuencias de vibración de la molécula diatómica debido a la alta polarizabilidad del ión  $F^-$ . Por tanto los parámetros del potencial de Morse no son los de una molécula aislada sino los de una molécula en presencia de un campo eléctrico. Este campo producirá un aumento en la distancia internuclear y un decrecimiento en la frecuencia de vibración. Si esos efectos se tienen en cuenta modificando apropiadamente los parámetros del potencial de Morse que presentamos en el apartado (3.3), somos capaces de reproducir los datos *ab-initio* encontrados para estas moléculas polares [102].

Por último tenemos que señalar que nuestro grupo ha desarrollado recientemente un modelo semi-empírico más realista, basado en un cálculo de la estructura electrónica, del tipo PPP (Pariser-Parr-Pople), para determinar la energía de polarización de iones alcalinos dentro y fuera del  $C_{60}$  [23]. Una de las conclusiones que hemos obtenido en este trabajo es que el término de polarización contribuye de forma notable ( $\sim 78\%$  de la energía total) a la energía de estabilización del complejo  $Li^+@C_{60}$  en sistemas exoédricos, mientras que en los endoédricos su relevancia es menor ( $\sim 7\%$ ) en el caso del  $Li^+@C_{60}$ , confirmando los resultados obtenidos con el modelo electrostático presentado en esta Memoria.

## 3.2 Potencial de interacción anisótropo

Hemos visto que el primer término del desarrollo del potencial en la base de los armónicos esféricos <sup>1</sup>,  $V_0$ , es un potencial de interacción con simetría esférica que reproduce bastante bien las propiedades de equilibrio de los complejos endoédricos obtenidas con métodos *ab-initio*. Para obtener los siguientes términos del desarrollo vamos a hacer uso de la teoría de grupos. Esta herramienta matemática nos facilitará el cálculo del potencial de interacción y nos ayudará, como veremos más adelante, a entender mejor la dinámica de la especie confinada.

Sabemos que la energía potencial de interacción no puede cambiar cuando le aplicamos las operaciones de simetría del grupo puntual. Esto significa, que el potencial  $V$ , en la configuración de equilibrio del  $C_{60}$ , tiene que pertenecer a la representación irreducible totalmente simétrica ( $A_g$ ) del grupo puntual  $I_h$  (icosaedro truncado), que son también la representación irreducible y el grupo puntual de simetría de los estados electrónico y vibracional fundamental del movimiento del  $C_{60}$ . La conservación del grupo puntual de simetría de la molécula está garantizada en los estados electrónicos y vibracionales fundamentales. Los estados excitados para el movimiento electrónico y vibracional de los núcleos pueden romper la simetría  $I_h$  y entonces pasaríamos a un grupo de menor simetría, con lo que los niveles de energía no tendrían la misma degeneración que en el  $I_h$  y, por tanto, los coeficientes del potencial serían otros. A pesar de esto, el potencial de interacción, en la configuración de equilibrio, siempre pertenecerá a la especie totalmente simétrica del correspondiente grupo de simetría.

En definitiva, unas de las ligaduras que imponemos a nuestro cálculo es la conservación del grupo puntual de simetría  $I_h$ . Es decir, construiremos el potencial asumiendo que el sistema se encuentra en los estados electrónico y vibracional fundamentales. Otra ligadura importante del potencial es el requerimiento de que esté en buen acuerdo con los datos

---

<sup>1</sup>De forma análoga, en Física del Estado Sólido se aprovecha la simetría traslacional de la red cristalina para desarrollar el potencial en ondas planas.

teóricos y experimentales disponibles en la literatura, principalmente las posiciones de equilibrio y frecuencias de vibración de la especie confinada. Con estas hipótesis de trabajo, abordaremos el estudio del potencial de interacción de complejos endoédricos en los dos sistemas de mayor interés. Uno es el átomo excéntrico <sup>2</sup> y el otro la molécula diatómica.

Primeramente, consideremos un átomo adsorbido que viene caracterizado por el vector de posición  $\mathbf{r}$  de coordenadas  $r, \theta, \phi$ , con respecto a un sistema de referencia fijo en el  $C_{60}$  cuyo centro coincide con el centro de masa de la cavidad. Obviamente, de acuerdo con la simetría, vamos a emplear coordenadas esféricas. Desarrollamos el potencial en la base de los armónicos esféricos  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ , y resulta

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_{l,m} c_{l,m}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi), \quad (3.15)$$

donde los coeficientes  $c_{l,m}(r)$  han de ser determinados a partir de la información que se posea de  $V$ . Si se dispone de una forma semi-empírica, entonces nos queda la expresión

$$c_{l,m}(r) = \int_{\Omega} V(r, \theta, \phi) Y_{l,m}^*(\theta, \phi) d\Omega, \quad (3.16)$$

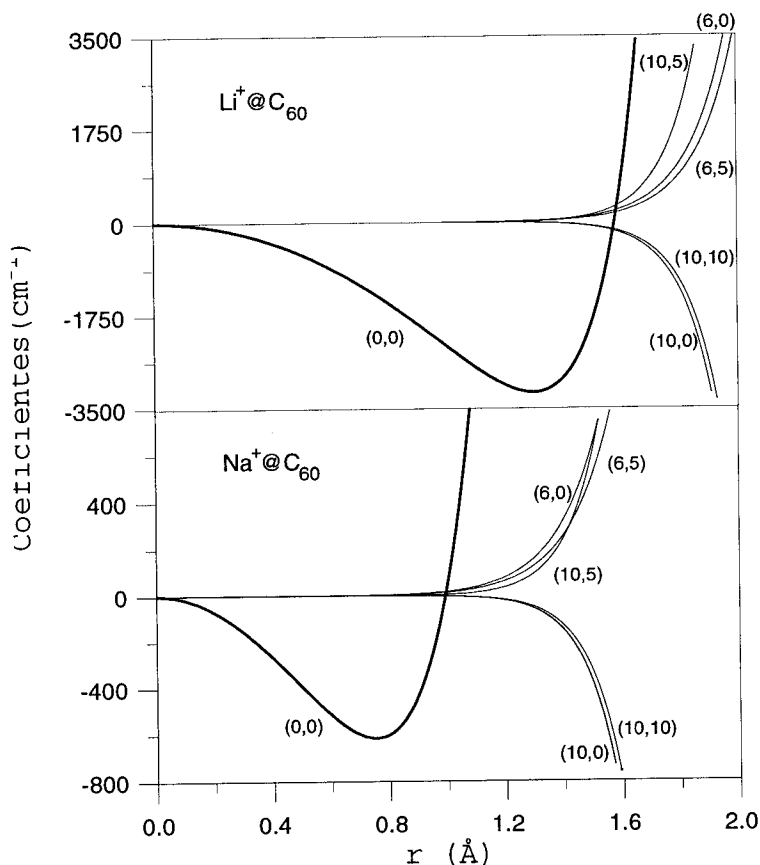
siendo  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  el elemento diferencial de ángulo sólido en coordenadas esféricas.

Utilizando como potencial semi-empírico la suma binaria de potenciales tipo Lennard-Jones y resolviendo la integral numéricamente [102,103], los primeros coeficientes del

---

<sup>2</sup>En el caso de un átomo en el centro de la cavidad la anisotropía carece de sentido y el potencial de interacción viene perfectamente caracterizado por el potencial esférico.

desarrollo que aparecen (apéndice C) con  $m \geq 0$ , se presentan en la siguiente figura



**Figura 3.2** Valores de los coeficientes del desarrollo del potencial en función de  $r$  para los complejos  $\text{Li}^+@C_{60}$  y  $\text{Na}^+@C_{60}$ . Los números entre paréntesis indican los valores de  $(l, m)$ . El coeficiente  $(0,0)$  representa la parte esférica del potencial. Notar que todos los  $c_{l,m}$  con  $l$  y  $m$  diferentes de cero se anulan en  $r = 0$ , de modo que la parte esférica del potencial es exacta en este punto.

Si la especie adsorbida es una molécula diatómica (AB), necesitamos seis coordenadas generalizadas para determinar la posición de ésta. Tres de ellas nos fijarían la posición del CM de la molécula diatómica,  $\mathbf{r}=(r, \theta, \phi)$ , con respecto al origen y las otras tres nos

daría la distancia y orientación relativa entre ámbos átomos,  $\mathbf{s}=(s, \Theta, \Phi)$ . El vector de posición del CM está tomado respecto del sistema de referencia fijo en el centro de masa del fullereno  $C_{60}$ . Hemos utilizado coordenadas esféricas para las componentes de  $\mathbf{r}$ . Por otro lado, las coordenadas angulares del vector  $\mathbf{s}$  que nos define la distancia relativa entre los átomos de la molécula diatómica, también están tomadas respecto del sistema de referencia en el centro de masa del fullereno.

A diferencia del caso anterior, el potencial de interacción lo construiremos a partir del producto directo de armónicos esféricos. Estos serán funciones de las coordenadas angulares de los vectores de posición  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{s}$ . En definitiva, el potencial lo expresaremos de la siguiente forma

$$V(r, s, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = \sum_{l_1, l_2, m_1, m_2} A_{l_1, l_2, m_1, m_2}(r, s) Y_{l_1, m_1}(\theta, \phi) Y_{l_2, m_2}(\Theta, \Phi), \quad (3.17)$$

donde los coeficientes del desarrollo se obtienen a partir de la siguiente expresión

$$A_{l_1, l_2, m_1, m_2}(r, s) = \int_{\Omega} \int_{\Omega'} V(r, s, \theta, \phi, \Theta, \Phi) Y_{l_1, m_1}^*(\theta, \phi) Y_{l_2, m_2}^*(\Theta, \Phi) d\Omega d\Omega'. \quad (3.18)$$

Esta integral la tendremos que resolver también de forma numérica [104].

Nuevamente la simetría del fullereno nos reducirá el número de coeficientes del desarrollo y sólo tendremos que calcular los coeficientes que acompañan a las funciones base de la representación irreducible totalmente simétrica  $A_g$ .

Si se utiliza una expresión para  $V$  como suma de interacciones, éste se puede expresar de la siguiente forma

$$V = V_1 + V_2 + V_{12}, \quad (3.19)$$

donde  $V_1$  y  $V_2$  son de la misma forma que la ecuación (3.15) para cada átomo de la molécula

diatómica y el potencial  $V_{12}$ , que daría la interacción de los átomos de la diatómica, podría ser un potencial de Morse.

En cualquier caso, como en los complejos endoédricos de moléculas diatómicas la situación de equilibrio corresponde a una configuración axial, el potencial dependerá en este caso de sólo cuatro variables. El potencial que resulta es

$$V(r, s, \theta, \phi) = \sum_{l,m} B_{l,m}(r, s) Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (3.20)$$

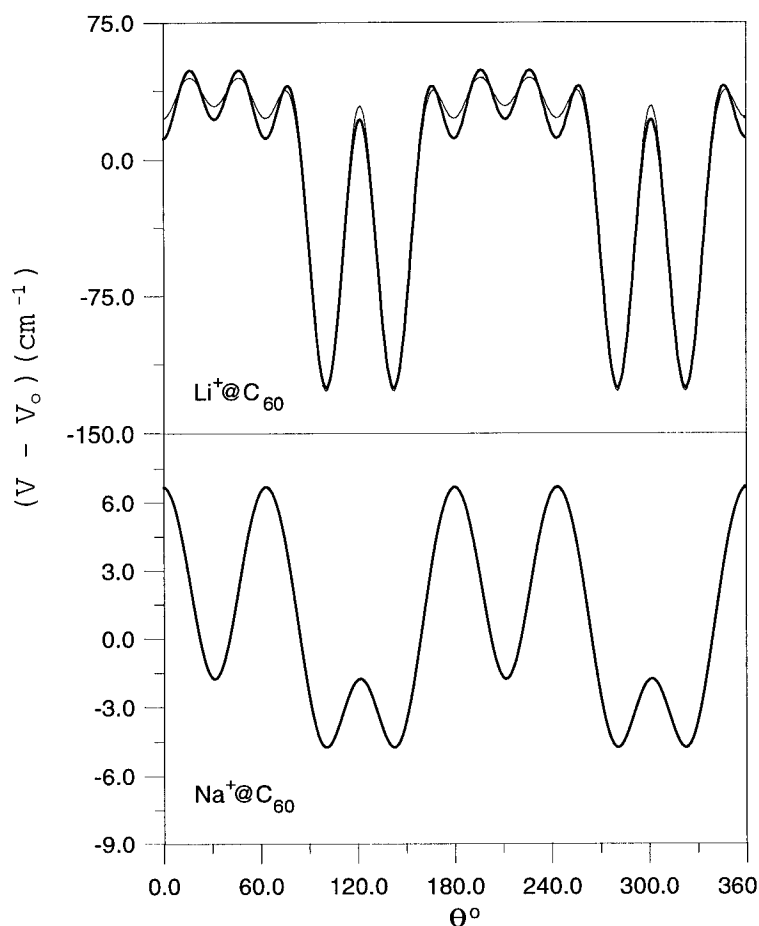
La forma funcional que presenta ahora este potencial es similar al caso del átomo. Esto nos permitirá definir un potencial “generalizado” que incluya los dos sistemas. La forma de encontrarlo será, de nuevo, a través de la teoría de grupos.

### 3.3 Simetrías del potencial de interacción

La simetría reduce el número de posibles términos que contribuyen al desarrollo del potencial. Concretamente, sólo las contribuciones de los subespacios de  $l$  que contienen la representación irreducible totalmente simétrica del grupo puntual  $I_h$  pueden aparecer en el desarrollo, éstos son  $l = 0, 6, 10, 12$ , etc.

En la figura 3.3 se presentan distintos cortes de la superficie de energía potencial de interacción de los sistemas  $\text{Li}^+@C_{60}$  y  $\text{Na}^+@C_{60}$  para  $r = r_0$ , calculado con el potencial semi-empírico átomo-átomo y con el potencial desarrollado con  $l = 6$  y  $l = 10$ . El eje Z de la figura 3.3 se escoge a lo largo de uno de los ejes de simetría  $C_5$  y el plano XZ se escoge de tal manera que contenga uno de los ejes de simetría  $C_2$ . La línea gruesa corresponde al potencial semi-empírico átomo-átomo [84,102-104], y la línea delgada a la suma de las contribuciones de  $l = 6, 10$  para el potencial propuesto. Para  $\theta = 0$  el átomo está bajo el centro de un pentágono; los pozos más profundos se encuentran bajo los centros de los hexágonos y los valores máximos se sitúan sobre los átomos de carbono. Las posiciones de

equilibrio son, como ya sabemos,  $r_0 = 1.30 \text{ \AA}$  para  $\text{Li}^+@C_{60}$  y  $r_0 = 0.75 \text{ \AA}$  para  $\text{Na}^+@C_{60}$ . Los errores relativos son  $\sim 5\%$  para el  $\text{Li}^+@C_{60}$  y  $< 1\%$  para el  $\text{Na}^+@C_{60}$ . Por tanto, sólo se requieren los subespacios  $l = 0, 6, \text{ y } 10$  en el desarrollo para dar una buena superficie de energía potencial. El mismo comportamiento ocurre para las moléculas diatómicas en el interior del  $C_{60}$ . Esto es consecuencia del fuerte confinamiento que hace que el potencial de interacción para iones de capa cerrada se suavice y converga rápidamente.



**Figura 3.3** Valores de la contribución anisótropa  $V(r_0, \theta, \phi) - V_0(r_0)$  para la interacción átomo-cavidad en función del ángulo polar  $\theta$  para  $\phi = 0$ .



Las degeneraciones de  $l$ , es decir, los posibles valores de  $m$ , dependerán del eje de simetría ( $C_5, C_3$  ó  $C_2$ ) con respecto al cual se han calculado las coordenadas cartesianas de los átomos del  $C_{60}$ . Esto implica que, si utilizamos el eje  $C_5$  como eje OZ, aparecerán, a priori, el menor número posible de términos en el potencial, siendo éstos:  $c_{6,0}, c_{6,\pm 5}, c_{10,0}, c_{10,\pm 5}, c_{10,\pm 10}$ . Además, del propio proceso de construcción observamos que

$$c_{l,-m} = (-1)^m c_{l,m}^* \quad (3.21)$$

con lo que se podría pensar que el número de términos se reduce a cinco. Pero, acudiendo nuevamente a la teoría de grupos, en cada subespacio  $l = 6$  y  $l = 10$  encontramos que sólo aparece una vez la especie de simetría  $A_g$  (ver apéndice C). Esto significa que la combinación lineal entre los coeficientes de la base de cada subespacio degenerado es única y por lo tanto, el potencial de interacción para átomos con posición de equilibrio excéntrica y moléculas diatómicas confinadas en el fullereno  $C_{60}$  dependerá de **sólo dos coeficientes**, si sólo se incluyen  $l = 6$  y  $l = 10$  [105].

Por tanto, podemos representar la interacción efectiva según la expresión

$$V_{ef} = C_0 V_0 + C_6 V_6 + C_{10} V_{10}, \quad (3.22)$$

donde  $C_L$ , en principio dependientes de  $s$  y  $r$ , son coeficientes reales y  $V_L$  representa la especie de simetría  $A_g$  proveniente del subespacio  $L$ . La contribución  $C_0 V_0$  corresponde a la parte esférica del potencial, es decir,  $C_0 V_0 = V_0^a$ . Los coeficientes  $C_L$  se han determinado a partir de los coeficientes del desarrollo  $c_{l,m}$  y se definen como

$$C_6 = \sqrt{c_{6,0}^2 + 2c_{6,5}^2} \quad (3.23)$$

y

$$C_{10} = \sqrt{c_{10,0}^2 + 2c_{10,5}^2 + 2c_{10,10}^2}. \quad (3.24)$$

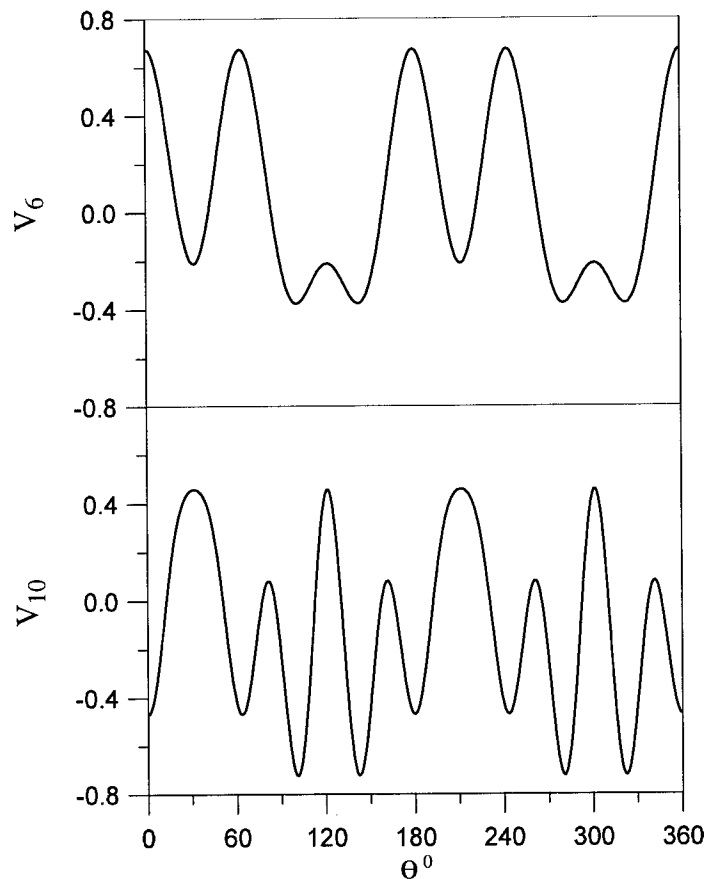
Por su parte, las funciones  $V_L$  que elegimos son

$$V_6 = \frac{1}{\sqrt{c_{6,0}^2 + 2c_{6,5}^2}} \left( \sum_{m=-1}^1 c_{6,5m} Y_6^{5m} \right) \quad (3.25)$$

y

$$V_{10} = \frac{1}{\sqrt{c_{10,0}^2 + 2c_{10,5}^2 + 2c_{10,10}^2}} \left( \sum_{m=-2}^2 c_{10,5m} Y_{10}^{5m} \right), \quad (3.26)$$

siendo  $m$  un número entero. De esta forma, estas funciones son adimensionales, reales y normalizadas según la expresión  $\int V_L^2 d\Omega = 1$ .



**Figura 3.4** Valores de los términos  $V_6$  y  $V_{10}$  de la interacción huésped-cavidad.

En la figura 3.4 presentamos la dependencia de las funciones  $V_6$  y  $V_{10}$  con el ángulo  $\theta$  para  $\phi = 0$ . Observamos que el primer máximo en  $V_{10}$  corresponde a la mitad del enlace doble entre dos átomos de carbono y el segundo máximo corresponde al enlace simple. Los cuatro mínimos absolutos en ambas figuras corresponden a los centros de los hexágonos.

En resumen, hemos encontrado una expresión única del potencial de interacción para todos los sistemas endoédricos estudiados. Cada complejo tomará valores diferentes de los coeficientes  $C_6$  y  $C_{10}$  [105].

**Capítulo 4**  
**ENERGÍAS Y FUNCIONES DE ONDA**  
**ROTACIONALES**

# Capítulo 4

## Energías y funciones de onda rotacionales

Nuestro objetivo es determinar la dinámica rotacional de los complejos endoédricos más interesantes que presenta el fullereno  $C_{60}$  y que corresponden a átomos con posición de equilibrio excéntrica y a moléculas diatómicas. En el caso de átomos con posición central, la dinámica es más simple ya que éste se comporta como un oscilador anarmónico tridimensional ligeramente perturbado.

En este capítulo nos ocuparemos de la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para obtener las energías y funciones de onda estacionarias asociadas al sistema. Veremos que será posible realizar una serie de aproximaciones adiabáticas que darán lugar a un Hamiltoniano efectivo de rotación para complejos endoédricos. A pesar de la simplificación en el operador Hamiltoniano, la resolución de la ecuación de Schrödinger que resulta se hará de forma numérica.

### 4.1 Hamiltoniano efectivo de rotación

En el capítulo 2 presentamos el Hamiltoniano cuántico de vibración-rotación más general para una molécula diatómica en interacción con una molécula de fullereno  $C_{60}$ .

Demostremos, como caso particular, que podíamos estudiar la dinámica vibro-rotacional de un átomo en interacción con el fullereno sin más que tomar el límite  $s \rightarrow 0$ .

También, promediamos el Hamiltoniano de la ecuación (2.38) sobre el estado fundamental de vibración de la caja, obteniendo un Hamiltoniano efectivo de vibración-rotación para complejos endoédricos del  $C_{60}$ .

Esta aproximación está justificada si las frecuencias de vibración de la cavidad son mayores que las debidas al movimiento de vibración-rotación de la molécula confinada. Esto es ciertamente así para el movimiento rotacional a baja temperatura. La comparación entre las frecuencias de vibración de la molécula confinada estimadas en la sección (3.1) de esta Memoria para los sistemas  $CO@C_{60}$  ( $\omega_s \sim 2240 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_a \sim 238 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_b \sim 167 \text{ cm}^{-1}$ ),  $LiF@C_{60}$  ( $\omega_s \sim 891 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_a \sim 251 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_b \sim 97 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $LiH@C_{60}$  ( $\omega_s \sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_a \sim 416 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_b \sim 87 \text{ cm}^{-1}$ ) [89] con las del  $C_{60}$  cuyos valores están comprendidos entre ( $\sim 270$  y  $1800 \text{ cm}^{-1}$ ) [27-31], nos indica que podría ocurrir algún acoplamiento entre las vibraciones de baja frecuencia de la cavidad y los movimientos de tensión asimétrica y flexión de la molécula diatómica. También podrían ocurrir acoplamientos entre las vibraciones de alta frecuencia de la caja y el movimiento de vibración simétrico de la diatómica.

En el caso de que la especie confinada sea un átomo, las frecuencias de vibración armónica del átomo estimadas para los sistemas  $Li^+@C_{60}$ ,  $Na^+@C_{60}$  son  $350 \text{ cm}^{-1}$  y  $130 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Este elemental análisis nos permite concluir que esta aproximación adiabática es bastante buena para muchos modos del fullereno y sólo los de baja frecuencia podrían estar acoplados a la vibración de los átomos confinados.

En cualquier caso, nuestro siguiente paso es la eliminación adiabática del movimiento vibracional de la especie confinada frente a los movimientos rotacionales, más lentos, de la cavidad y del huésped. El efecto de tales acoplamientos vibracionales cavidad-huésped podrían ser incluidos dentro del potencial efectivo de interacción en el Hamiltoniano aproximado final.

Pero primero vamos a transformar el Hamiltoniano de la ecuación (2.44), reescribiendo la energía cinética del diátomo en términos de su momento angular  $\mathbf{l}$  y de las coordenadas de los modos normales definidas en la configuración de equilibrio. En todos los casos esta configuración es axial con los dos átomos y el centro de masa de la caja comportándose como una molécula triatómica lineal (MTL) [89]. Tenemos entonces

$$\mathbf{H}_{rv} = \frac{1}{2I_c} \mathbf{K}^2 + \frac{(1 - \lambda)^2}{2I_m} + \sum_{\alpha=s,a,b} \frac{1}{2} \mathbf{p}_\alpha^2 + \mathbf{V}(\{q_\alpha\}, \theta, \phi), \quad (4.1)$$

donde  $\lambda$  es el momento angular vibracional asociado al movimiento de la molécula confinada,  $I_m$  es el momento de inercia de la molécula triatómica efectiva, que depende de las coordenadas de modos normales  $q_\alpha$  de la MTL y  $\mathbf{p}_\alpha$  son los operadores del momento asociado al modo normal. El índice  $\alpha$  recorre los 4 modos normales de vibración que son, como hemos visto, la vibración simétrica, la vibración asimétrica y la flexión, que está doblemente degenerada. Los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  fijan la orientación de la MTL en el sistema de referencia fijo a la cavidad [104].

Procedemos ahora a la eliminación adiabática de las vibraciones de la MTL. Para ello desarrollamos la autofunciones del Hamiltoniano (4.1) en el conjunto completo de autofunciones que satisfacen la ecuación de valores propios

$$(\mathbf{H}_{rv}^0 - E) |J, M\rangle |l, m\rangle |l, k, \{n_\alpha\}\rangle = 0, \quad (4.2)$$

con

$$\mathbf{H}_{rv}^0 = \frac{1}{2I_c} (\mathbf{J}^2 + \mathbf{l}^2) + \frac{\mathbf{l}^2 + \lambda_z^2}{2I_m} + \sum_{\alpha=s,a,b} \frac{1}{2} \mathbf{p}_\alpha^2 + \mathbf{V}_0(\{q_\alpha\}), \quad (4.3)$$

donde  $\lambda_z$  es la proyección del momento angular de vibración en el eje de la MTL y  $\mathbf{V}_0$  es la parte isótropa de la interacción de  $\mathbf{V}$ .  $J$  y  $M$  son los números cuánticos asociados a  $\mathbf{J}^2$  y su proyección sobre el eje  $z$  fijo a la cavidad.  $l$  y  $m$  provienen de la conservación del operador momento angular  $\mathbf{l}$ ;  $m$  da la proyección de  $\mathbf{l}$  sobre el eje  $z$  fijo a la cavidad.

Finalmente,  $k$  se obtiene de la conservación del operador  $\lambda_{\bar{z}}$ . Todos estos operadores conmutan con  $\mathbf{H}_{rv}^0$ . El conjunto  $\{n_\alpha\}$  nos da las posibles excitaciones vibracionales y los valores de  $k$  dependen de la excitación vibracional de la flexión de la MTL; a temperatura baja sólo está poblado el estado fundamental de vibración, es decir,  $k = 0$ . Nuestra aproximación adiabática para las autofunciones  $\Psi_{J,M}$  del Hamiltoniano en la ec. (4.1) consiste en escribir  $\Psi_J$  como un desarrollo

$$\Psi_J \sim \sum_{M,l,m} a_{M,l,m} |J, M\rangle |l, m\rangle |l, 0, \{0\}\rangle, \quad (4.4)$$

que incluye sólo el estado fundamental de vibración de la MTL  $|l, 0, \{0\}\rangle$ ; éste satisface la ecuación de autovalores

$$\left[ \frac{\mathbf{l}^2}{2I_m} + \sum_{\alpha=s,a,b} \frac{1}{2} \mathbf{p}_\alpha^2 + \mathbf{V}_0(\{q_\alpha\}) \right] |l, 0, \{0\}\rangle = E_l^0 |l, 0, \{0\}\rangle. \quad (4.5)$$

El desarrollo en la ec. (4.4) es equivalente a resolver los autovalores del Hamiltoniano efectivo

$$\mathbf{H}_{rot} = \frac{1}{2I_c} (\mathbf{J} - \mathbf{1})^2 + \frac{\mathbf{l}^2}{2I_l} + \mathbf{V}_{ef}, \quad (4.6)$$

en el que  $1/I_l$  es un operador dependiente de  $\mathbf{l}^2$  con elementos de matriz

$$\langle l, m | \frac{1}{I_l} |l', m'\rangle = \langle l, 0, \{0\} | \frac{1}{I_m} |l', 0, \{0\}\rangle \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (4.7)$$

y  $\mathbf{V}_{ef}$  es el operador de potencial efectivo con elementos de matriz

$$\begin{aligned} \langle l, m | \mathbf{V}_{ef} |l', m'\rangle &= \langle l, m | \langle l, 0, \{0\} | \mathbf{V}(\{q_\alpha\}, \theta, \phi) - \mathbf{V}_0(\{q_\alpha\}) |l', 0, \{0\}\rangle |l', m'\rangle \\ &+ \langle l, 0, \{0\} | \left( \sum_{\alpha=s,a,b} \frac{1}{2} \mathbf{p}_\alpha^2 + \mathbf{V}_0(\{q_\alpha\}) \right) |l', 0, \{0\}\rangle \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Estos dos operadores son diagonales con respecto a los números cuánticos  $J$  y  $M$ .



Hemos llegado a una expresión, la (4.6), para el Hamiltoniano efectivo de rotación de una especie (atómica o molecular) confinada en el fullereno  $C_{60}$ . El Hamiltoniano efectivo describe el movimiento de dos rotores acoplados. El acoplamiento aparece en esta expresión a través del potencial efectivo de interacción.

En una primera aproximación, si consideramos que el potencial sólo consta de una parte esférica, es decir, si tomamos la parte isotrópica  $V_0(\{q\})$  de la interacción, los momentos angulares  $\mathbf{J}$ ,  $\mathbf{K}$  y  $\mathbf{l}$  se conservan. Por tanto, tenemos dos buenos números cuánticos,  $K$  y  $l$ . En este caso, el Hamiltoniano esférico efectivo que resulta es

$$\mathbf{H}_{esf} = \frac{\mathbf{l}^2}{2I_l} + [\mathbf{V}_0]_{ef}. \quad (4.9)$$

Sin embargo, si los términos anisótropos son importantes, al potencial  $V_0$  tendremos que añadirle los siguientes términos del desarrollo, tal como analizamos en la sección 3.2. No obstante, la masa de la cavidad del  $C_{60}$  es mucho mayor que la de los complejos estudiados. Concretamente, la razón de masas de los sistemas estudiados y el  $C_{60}$  oscila entre el 1% para el  $Li^+$  y el 4% en el caso de la molécula de CO. Según esto, podemos hacer la aproximación de masa infinita para la cavidad, quedando el hamiltoniano siguiente (ver apéndice A)

$$\mathbf{H}_{mi} = \frac{\mathbf{l}^2}{2I_l} + \mathbf{V}_{ef}. \quad (4.10)$$

Esta aproximación de masa infinita incluye todos los efectos del potencial no esférico, pero sin introducir los de la rotación de la caja. Sólomente la distorsión centrífuga está, en principio, incluida en la magnitud  $I_l$ , que sería dependiente de  $\mathbf{l}^2$ . Este Hamiltoniano lo podemos expresar también en la forma

$$\mathbf{H}_{mi} = \frac{B_e}{\hbar^2} \mathbf{l}^2 + \mathbf{V}_{ef}, \quad (4.11)$$

siendo  $B_e = \hbar^2/2I_l$  la constante de rotación efectiva. Esta depende de la configuración de

equilibrio de las especies confinadas que, como ya hemos comentado, viene prácticamente determinada utilizando la parte isótropa de la interacción huésped-cavidad [102,103]. Los valores de  $B_e$  para  $l = 0$ , se presentan en la tabla 4.1.

Huésped	$B_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$C_6^*$	$C_{10}^*$
Li <sup>+</sup>	1.45	78.77	80.22
Na <sup>+</sup>	1.35	7.89	0.78
CO	1.78	5.46	0.22
LiH	1.82	53.65	30.76
LiF	1.27	80.94	31.58

**Tabla 4.1** Constantes rotacionales y parámetros del potencial para diferente complejos endoédricos.

En los cálculos de las energías y funciones de onda de los sistemas endoédricos se ha tenido en cuenta la dependencia con  $l$  de  $B_e$ , aunque en la mayoría de los casos ésta era pequeña. Por simplicidad, omitiremos el subíndice  $l$  en los siguientes desarrollos.

Si hacemos uso del potencial efectivo encontrado en el capítulo 3 y después de escalar el Hamiltoniano y redefinir el origen de energías, la ecuación (4.11) nos queda

$$\mathbf{H}_{mi}^* = \mathbf{I}^{*2} + C_6^* V_6 + C_{10}^* V_{10}, \quad (4.12)$$

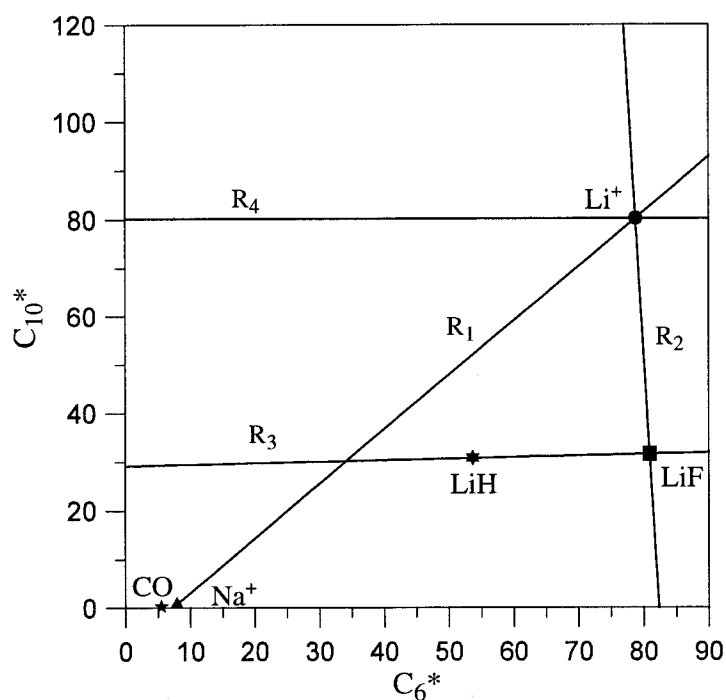
donde  $\mathbf{H}_{mi}^* = (\mathbf{H}_{mi} - C_0 V_0)/B_e$ ,  $\mathbf{I}^* = \mathbf{I}/\hbar$ ,  $C_n^* = C_n/B_e$ . Los valores de los coeficientes del potencial  $C_6^*$  y  $C_{10}^*$ , para  $l = 0$ , se presentan también en la tabla 4.1

A la vista de estos parámetros podemos observar que los sistemas con Na<sup>+</sup> y CO vienen caracterizados por valores pequeños de los coeficientes anisótropos, incluso uno y dos órdenes de magnitud, respectivamente, más pequeños. Así, el potencial de interacción es casi isótropo ya que estos términos actúan como una pequeña perturbación al de orden cero. Al ser el potencial prácticamente esférico,  $l$  se comporta casi como un buen número cuántico. En definitiva, el diagrama de niveles que obtendremos será similar al de una molécula diatómica, con el típico espaciado entre dos niveles consecutivos de energía.

Observamos en los otros tres casos que ya no podemos considerar estos coeficientes como una perturbación. Además, los dos coeficientes son del mismo orden de magnitud. Entonces,  $l$  ya no será un buen número cuántico y por tanto, el diagrama de niveles será muy diferente al de una molécula diatómica.

Volviendo al Hamiltoniano (4.12), observamos que éste depende tan sólo de dos parámetros. Esto significa que podemos hacer un análisis sistemático del efecto de la anisotropía en el espectro de energías de este Hamiltoniano [105].

En la figura 4.1, presentamos el espacio paramétrico para los complejos endoédricos estudiados en nuestro trabajo. Cada símbolo indica la posición de un sistema determinado. En nuestro análisis estudiaremos la evolución de los autovalores de baja-energía (diagramas de correlación) siguiendo las cuatro rectas dibujadas en esta figura.



**Figura 4.1** *Espacio paramétrico del Hamiltoniano en la ecuación (4.12).*

Hemos utilizado la base de armónicos esféricos ( $|l, m\rangle$ ) para diagonalizar el Hamilto-

niano escalado (4.12). Con esta base, los elementos de matriz que resultan son analíticos y su obtención se reduce a calcular la integral de tres armónicos esféricos [106,107],

$$\langle Y_{l_1}^{m_1} | Y_l^m | Y_{l_2}^{m_2} \rangle = (-1)^{m_1} \left[ \frac{(2l_1 + 1)(2l + 1)(2l_2 + 1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \times \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ -m_1 & m & m_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.13)$$

en donde los términos entre paréntesis corresponden a símbolos 3-j. Estos son diferentes de cero si se cumplen las siguientes condiciones:

- El vector  $\vec{l}_1$  viene definido como  $\vec{l}_1 = \vec{l} + \vec{l}_2$ , por lo que los valores de  $\vec{l}_1$  se determinan a partir de la relación

$$|l - l_2| \leq l_1 \leq l + l_2.$$

- La suma  $l + l_1 + l_2$  debe ser par.
- Las proyecciones de los momentos angulares tienen que verificar la siguiente relación

$$m_1 = m + m_2.$$

Hemos comprobado (analizando la convergencia de los espectros de rotación pura) que para cada par de coeficientes,  $C_6$  y  $C_{10}$ , sólo es necesario desarrollar la base de los armónicos esféricos hasta unos 30 valores del momento angular  $l$ . Hemos tomado en los cálculos 31. Como la diagonalización tenemos que hacerla para cada punto de la recta, en vez de diagonalizar la matriz  $H$  completa, que sería por tanto  $l^2 \times l^2 = 961 \times 961$ , hemos utilizado nuevamente la teoría de grupos para descomponerla en matrices más pequeñas. Estas matrices vienen caracterizadas por elementos de matriz que tienen la simetría de alguna representación irreducible del grupo puntual  $I_h$ , es decir,  $A, T, G$  y  $H$ . Además, cada una de éstas se descompone en dos atendiendo a la paridad,  $g$  (“gerade”) y  $u$  (“ungerade”). En definitiva, tenemos que diagonalizar sólomente 8 matrices de menor

dimensión. El procedimiento que hemos empleado para descomponer la matriz total en submatrices según las especies de simetría, es el siguiente:

- Primeramente, diagonalizamos  $H$  en cada subespacio de  $l$ , diferenciando los términos pares e impares. El potencial total se toma en la posición de equilibrio.
- Luego, separamos las distintas especies de simetría y calculamos la degeneración de cada subespacio  $l$  en cada especie de simetría.
- Por último, dentro de cada especie de simetría, se acoplan los distintos subespacios de momento angular  $l$ . El resultado final, como dijimos anteriormente, corresponde a 8 matrices, cuatro para estados pares y cuatro para los impares. Las dimensiones de las correspondientes submatrices son ahora

$$\begin{array}{ll}
 - & A_g \rightarrow 13 \times 13 & A_u \rightarrow 4 \times 4 \\
 - & T_g \rightarrow 126 \times 126 & T_u \rightarrow 162 \times 162 \\
 - & G_g \rightarrow 132 \times 132 & G_u \rightarrow 124 \times 124 \\
 - & H_g \rightarrow 225 \times 225 & H_u \rightarrow 175 \times 175
 \end{array}$$

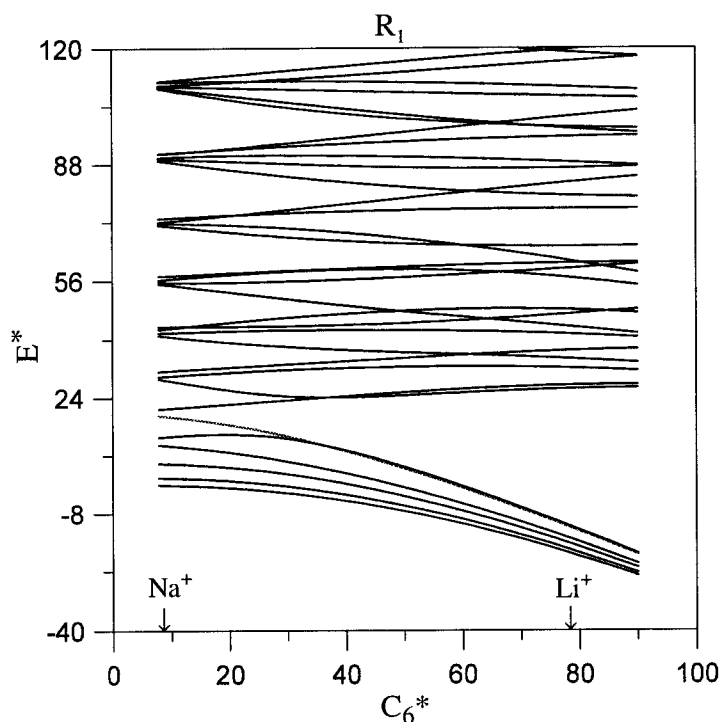
De esta forma, el tiempo de computación se reduce considerablemente. Para diagonalizar las matrices hemos utilizado una de las librerías matemáticas de las IMSL (DEVCHF) [108].

## 4.2 Niveles de energía rotacionales

En las siguientes figuras presentamos los diagramas de correlación energéticos obtenidos para el conjunto de parámetros que siguen la recta  $R_1$ . El primer punto analizado de la recta corresponde al sistema  $\text{Na}^+@C_{60}$ . Como se observa, éste corresponde a un diagrama de niveles de energía de un rotor rígido ligeramente perturbado.

Aunque cada subespacio de  $l$  se descompone de acuerdo con las diferentes representaciones irreducibles del grupo puntual de simetría  $I_h$ , el sistema  $\text{Na}^+\text{@C}_{60}$  se comporta como rotor rígido ya que prácticamente no se mezclan los diferentes subespacios de  $l$ . Para el complejo  $\text{CO@C}_{60}$ , el espectro que se obtiene es básicamente el mismo.

Cuando vamos del sistema  $\text{Na}^+\text{@C}_{60}$  al  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  a través de la recta  $R_1$ , la mezcla entre diferentes  $l$  aumenta y surge una estructura de “cuasi-banda” en la parte inferior de la energía  $E^*$  separada por un “gap” del resto de autoenergías.

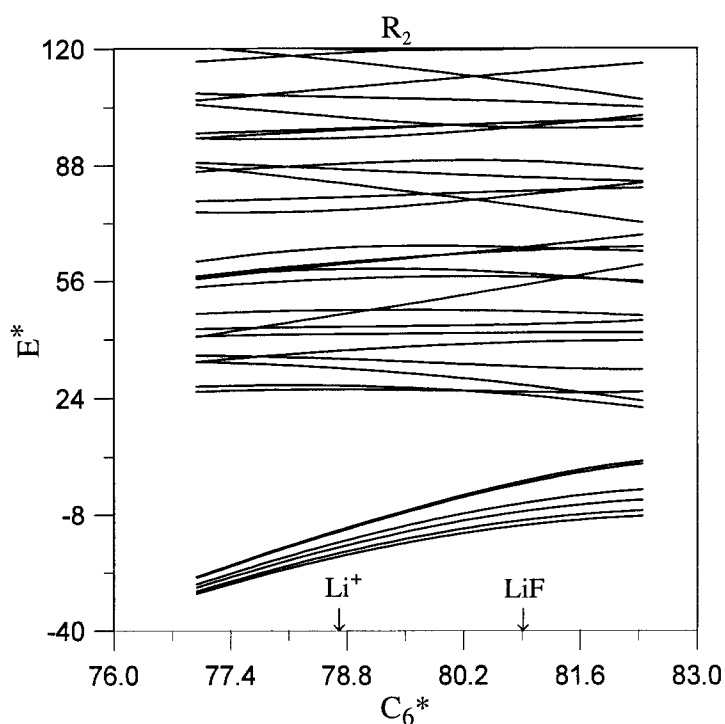


**Figura 4.2** Diagrama de correlación de la energía en función del parámetro  $C_6^*$  calculado a lo largo de la recta  $R_1$  de la Figura 4.1.

La misma estructura aparece en el espectro de autovalores de los sistema  $\text{LiH@C}_{60}$  y  $\text{LiF@C}_{60}$  (ver figura 4.3 y 4.4).

Siempre que se forma la cuasi-banda, ésta contiene 20 estados agrupados en seis especies de simetría del grupo puntual  $I_h$ , de acuerdo con la disposición  $A_g \oplus T_{1u} \oplus T_{2u} \oplus$

$G_g \oplus G_u \oplus H_g$ . Este número coincide con el número de pozos hexagonales que presenta la superficie de energía potencial de interacción entre el huésped y la cavidad. De esta forma, esta banda representa el atrapamiento de la especie adsorbida en los pozos hexagonales y por tanto describirá el movimiento libracional de la misma.



**Figura 4.3** Diagrama de correlación de la energía en función del parámetro  $C_6^*$  calculado a lo largo de la recta  $R_2$  de la Figura 4.1.

El paso de un hexágono a otro se realiza a estas energías mediante efecto túnel que es responsable, como veremos en el capítulo 5, de la anchura de la banda observada.

Por encima del gap, no se puede distinguir ninguna estructura de bandas en los espectros de energías de los complejos endoédricos estudiados. A partir de aquí, comienza un cuasicontínuo de energías que representa el inicio del movimiento de rotación cuasilibre.

Otra forma de comprobar estos resultados es analizar la función de onda correspondi-

ente a cada uno de los estados rotacionales.

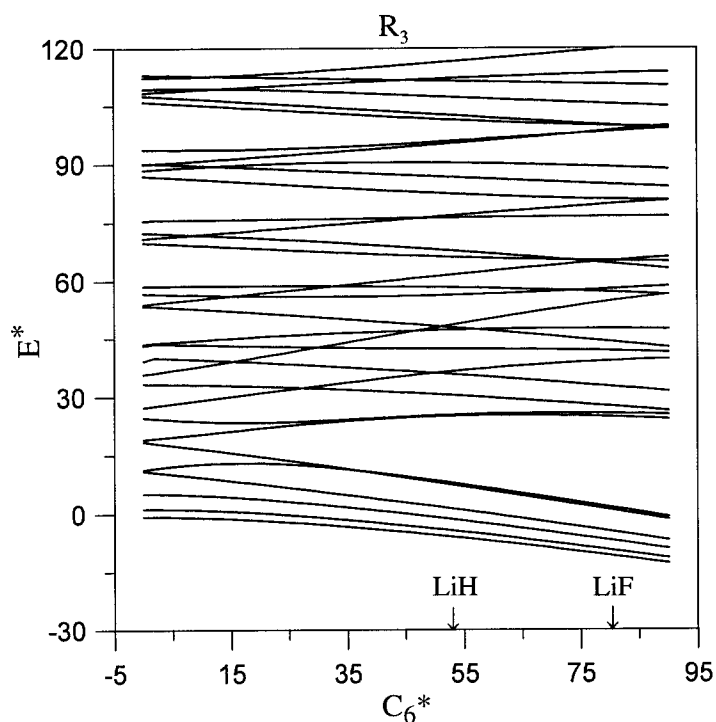


Figura 4.4 Diagrama de correlación de la energía en función del parámetro  $C_6^*$  calculado a lo largo de la recta  $R_3$  de la Figura 4.1.

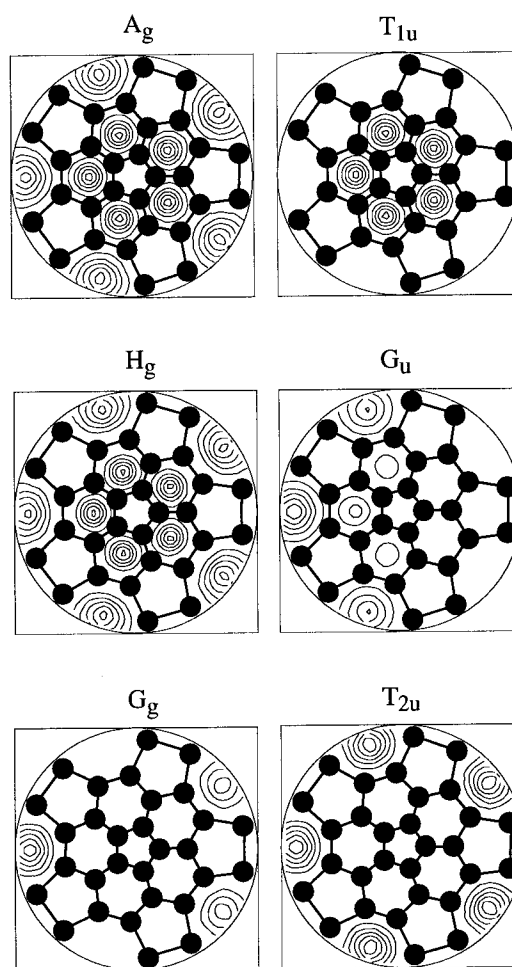
### 4.3 Funciones de onda rotacionales

La existencia de la estructura de niveles de energía formada por una cuasibanda + "gap" + cuasicontinuo se ve claramente a partir de la forma de las funciones de onda [109].

En la figura 4.5 presentamos la proyección estereográfica tanto de la densidad de probabilidad ( $|\Psi|^2$ ) de las funciones de onda rotacionales como de los átomos del  $C_{60}$ . Concretamente, determinamos la proyección estereográfica de la semi-esfera superior del  $C_{60}$ . La otra semi-esfera es exactamente igual. En cada proyección se ha especificado la



simetría del estado rotacional correspondiente.

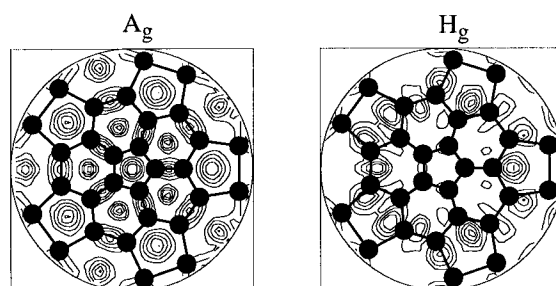


**Figura 4.5** *Proyecciones estereográficas de las densidades de probabilidad de funciones de onda rotacionales, para estados localizados en la banda fundamental de hexágonos del complejo  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ .*

Como era de esperar, las amplitudes máximas se encuentran en el centro de los pozos hexagonales. Esto confirma lo que dijimos anteriormente y es que esta banda representa la posibilidad dinámica para las especies interiores de quedar atrapadas en los hexágonos,

siendo sólo posible realizar movimientos libracionales.

Por otra parte, las funciones de onda correspondientes a estados que caen dentro del cuasicontínuo, presentan estructuras deslocalizadas (figura 4.6).

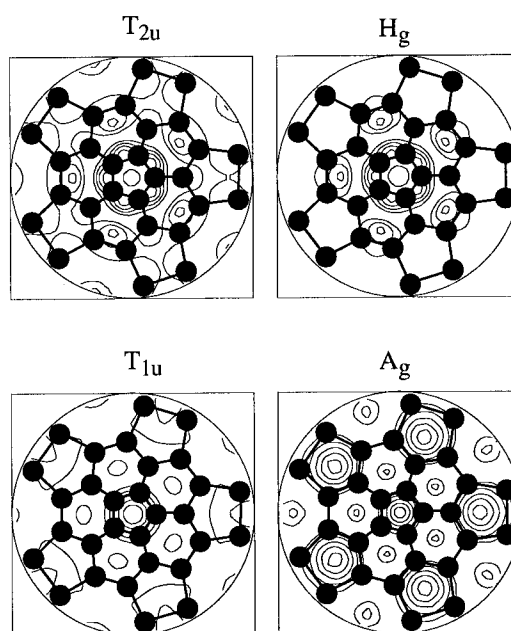


**Figura 4.6** *Proyecciones estereográficas de las densidades de probabilidad de funciones de onda rotacionales, para estados deslocalizados del cuasicontínuo de energías en el complejo  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ .*

Estas estructuras deslocalizadas, desde el punto de vista de la dinámica de la especie adsorbida, implican que ésta vendrá caracterizada por un movimiento cuasilibre.

Una excepción clara a esta dinámica es un conjunto de 12 estados cuyas funciones de onda presentan localización en el centro de los 12 pentágonos del  $\text{C}_{60}$ . Las proyecciones estereográficas de estas funciones de onda se presentan en la figura 4.7. Estos estados representan regiones donde el potencial de interacción huésped-cavidad toma valores máximos, por lo que la especie se encontrará en una región de equilibrio inestable. Los 12 estados aparecen separados en 4 especies de simetría,  $A_g \oplus T_{1u} \oplus T_{2u} \oplus H_g$ . Como esta banda está inmersa en el cuasi-contínuo rotacional hemos llamado a esta banda cuasi-resonante. Sin embargo, esta localización no es tan perfecta como la encontrada alrededor de los pozos hexagonales; aparece alguna mezcla con algunos estados deslocalizados. Por otra parte, puede existir un mínimo localizado en los pentágonos pero no lo

suficientemente profundo como para soportar un estado.



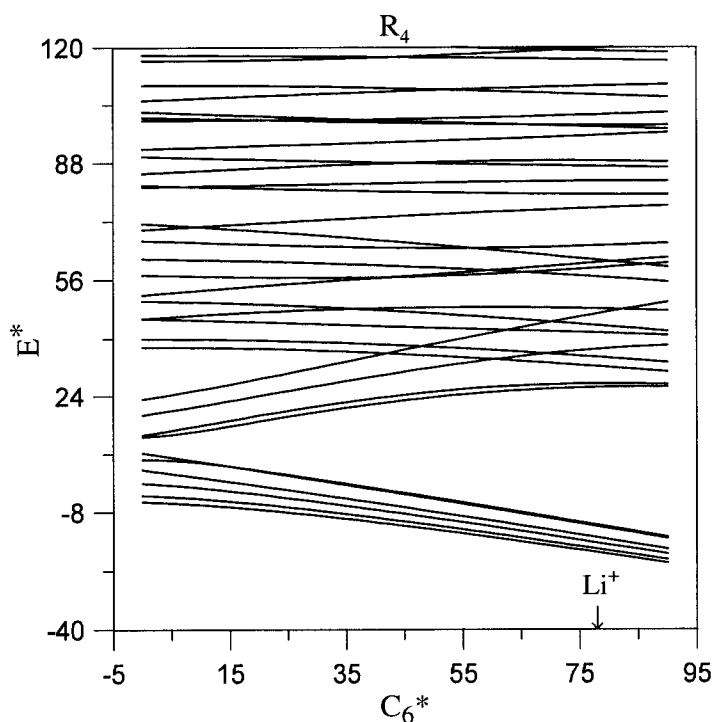
**Figura 4.7** Lo mismo que la figura 4.6 pero para la banda excitada cuasiresonante de pentágonos.

Con objeto de ilustrar mejor el origen de esta banda “cuasi-resonante” hemos disminuido la magnitud del parámetro  $C_6^*$  de tal manera que aumentamos la profundidad del pozo asociado a los pentágonos, con lo que sería capaz de soportar al menos un estado según la recta  $R_4$  de la figura 4.1.

Este efecto se puede observar en la figura 4.8. Podemos ver que una banda de pentágonos surge del conjunto de estados deslocalizados para valores pequeños del parámetro  $C_6^*$ .

Cuando esta banda está oculta en el conjunto de estados deslocalizados tiene lugar la mezcla, pero la mayoría de los pentágonos conservan su carácter, excepto en los cruces evitados en donde el carácter es compartido por otro estado.

La situación descrita corresponde efectivamente a la de una banda cuasi-resonante.

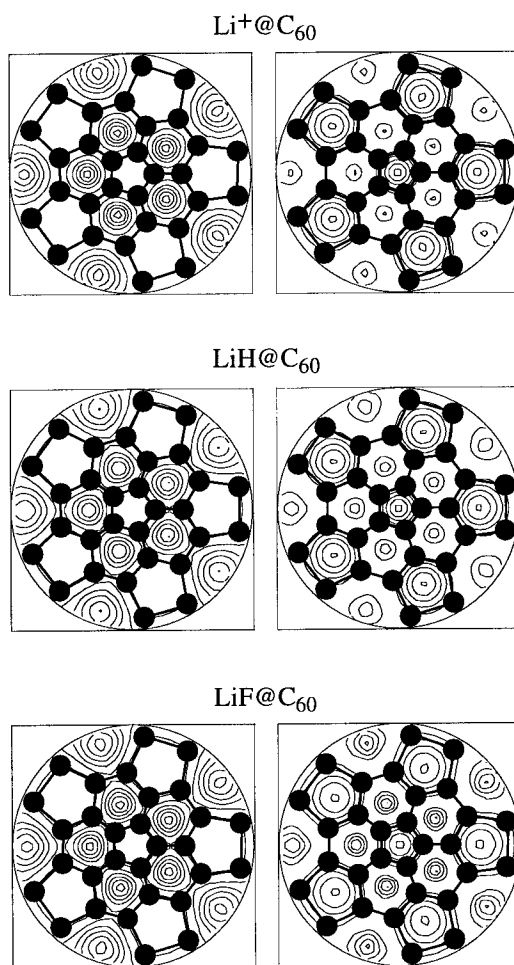


**Figura 4.8** Diagrama de correlación de la energía en función del parámetro  $C_6^*$  calculado a lo largo de la recta  $R_4$  de la Figura 4.1.

Por tanto, la existencia de esta segunda banda implica la posibilidad dinámica de localización sobre los pentágonos del  $C_{60}$ , que corresponden a regiones de equilibrio inestable de la superficie de energía potencial. Alrededor de estos puntos inestables la dinámica clásica es caótica.

Este fenómeno de localización cuántica alrededor de puntos fijos inestables y órbitas periódicas es bien conocido en el campo de la dinámica molecular no lineal y del caos

cuántico [110].



**Figura 4.9** *Proyecciones estereográficas de las densidades de probabilidad de funciones de onda rotacionales para los niveles fundamental (izquierda) y primer excitado de simetría  $A_g$  para los tres complejos endoédricos*

Comportamientos similares se encuentran para los otros dos complejos anisótropos ( $\text{LiH@C}_{60}$ ,  $\text{LiF@C}_{60}$ ). En la figura 4.9 presentamos las proyecciones estereográficas de las funciones de onda correspondiente a la simetría  $A_g$  de los tres sistemas anisótropos.

Al igual que antes, se muestra la estructura de quasi-banda rotacional en el espectro

de autovalores y el fenómeno de localización cuántica alrededor de puntos fijos inestables.

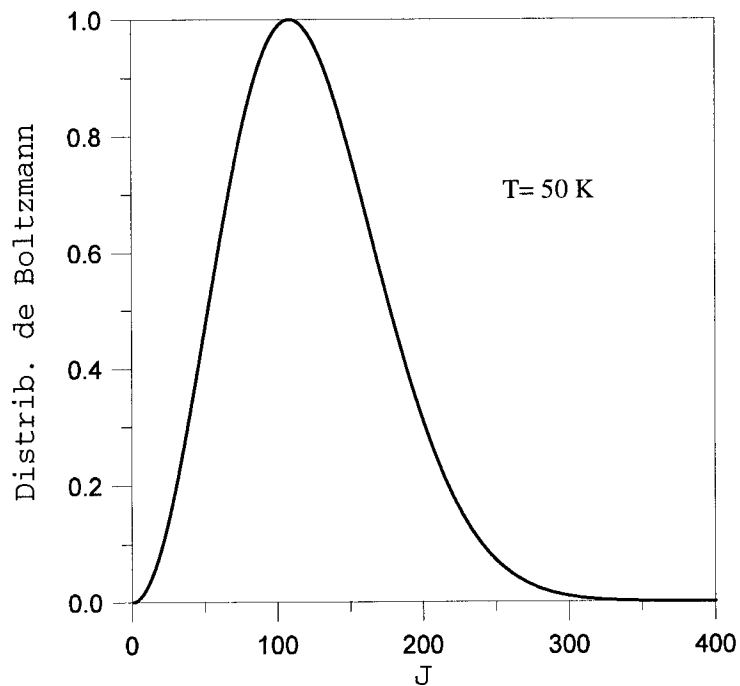
#### 4.4 Efectos de la rotación del $C_{60}$ : aproximación semi-clásica

Si queremos incluir la rotación de la caja hemos de volver al Hamiltoniano de la ecuación (4.6). Hemos mencionado que es un Hamiltoniano no integrable y desde el punto de vista computacional, la resolución de su ecuación de valores propios es un problema de difícil solución. Por ejemplo, para el sistema  $Li^+@C_{60}$  tendríamos que utilizar una base formada por el producto directo de la base de rotor rígido y la de una molécula trompo simétrica, es decir,  $|J, k, m_J\rangle \otimes |l, m\rangle$ , para diagonalizar el Hamiltoniano. A la temperatura de 50 K necesitamos, al menos, alrededor de 300 valores de  $J$  y 30 de  $l$  para incluirlos en el cálculo. Los resultados son independientes de  $m_J$  y cada variedad  $J$  puede ser diagonalizada separadamente. Pero incluso así el esfuerzo computacional es considerable. A medida que aumentemos la temperatura, el número de  $J$  que intervienen sería mayor llegando incluso a 1000 valores cuando se trabaja a la temperatura ambiente.

Si embargo, sabemos que la masa de la cavidad es considerablemente mayor que la de cualquiera de las especies confinadas que estudiamos en este trabajo. Esto justificaría una aproximación semiclásica para el movimiento de la cavidad, similar a la aproximación iconal que se utiliza en teoría de colisiones o la aproximación clásica del campo en óptica cuántica.

Por tanto, supondremos que la cavidad rota clásica y libremente despreciando los efectos del movimiento del átomo en el movimiento clásico de la cavidad. Como se sabe, la aproximación iconal se justifica para velocidades nucleares relativamente altas, mientras que la aproximación clásica del campo es válida cuando están presentes muchos fotones en el propio campo. De forma similar, nuestra aproximación clásica de la caja requiere un número suficientemente alto de los valores medios de  $J$ . El momento de inercia de la

cavidad  $I_c$  ( $\approx 6055$  uma  $\text{\AA}^2$ ), relativamente alto, asegura la validez de esta aproximación. Así, para  $T=50$  K el valor de  $J \approx 120$  (figura 4.10).



**Figura 4.10** *Distribución de Boltzmann para las frecuencias de rotación clásicas de la cavidad.*

Utilizando esta aproximación, el Hamiltoniano, en el sistema de referencia fijo a la cavidad, es ahora

$$\mathbf{H}_{sc} = \frac{\mathbf{l}^2}{2I_l} + \mathbf{V}_{ef} - \frac{\mathbf{J}_c \mathbf{l}}{I_c}, \quad (4.14)$$

en el que se incluye el acoplamiento de Coriolis.  $\mathbf{J}_c$  es un vector clásico que da el momento angular de rotación de la cavidad y que hemos supuesto constante. Esto implica que tenemos que resolver la ecuación de valores propios de este Hamiltoniano para cada valor

de  $\mathbf{J}_c$ <sup>1</sup>. Si analizamos ahora este nuevo Hamiltoniano, vemos que éste tiene menor simetría que el de masa infinita debido al término de Coriolis y por tanto se rompe la degeneración del grupo puntual  $I_h$ .

Toda la información acerca de la dinámica de la especie confinada en esta aproximación la obtendremos analizando los correspondientes espectros de rotación pura. Esto se hará en el próximo capítulo.

---

<sup>1</sup>Este problema es similar al de una molécula interaccionando con un campo externo que depende explícitamente del tiempo.



**Capítulo 5**  
**ESPECTROSCOPIAS DIPOLAR ELÉCTRICA**  
**Y RAMAN**

# Capítulo 5

## Espectroscopías dipolar eléctrica y Raman

### 5.1 Forma tensorial para la densidad espectral en complejos endoédricos

Uno de los métodos más utilizados para el estudio de las propiedades estructurales y dinámicas de los sistemas atómicos y moleculares es la espectroscopía. Existen diferentes tipos de espectroscopías tales como la absorción y emisión infrarroja (procesos en los que está involucrado un fotón), dispersión Raman (procesos de dos fotones), etc. En todos ellos, el sistema molecular es perturbado por un campo externo de propiedades bien definidas [55,56,111]. En los casos que nosotros vamos a estudiar, el campo externo es lo suficientemente débil como para no perturbar de forma apreciable al sistema, de tal forma que la respuesta de éste es lineal y sólo depende sus propias características [112].

El estudio espectroscópico lo haremos dentro del marco formal de la teoría de la respuesta lineal. En este formalismo, la respuesta del sistema viene caracterizada por la función de autocorrelación temporal del operador responsable de la interacción entre el sistema y el campo externo. La transformada de Fourier de esta función de autocorrelación nos da las propiedades espectrales del sistema.

El operador que da cuenta de la interacción lo escribiremos en función de las componentes de un tensor de orden  $n$ . El orden de este tensor nos permitirá definir las distintas espectroscopías que vamos a estudiar. Así, obtendremos el perfil espectral de la banda de rotación pura para los complejos endoédricos del  $C_{60}$  en la absorción y emisión dipolar eléctrica cuando  $n = 1$ . Obtendremos las componentes de la dispersión Raman isótropa si  $n = 0$  y anisótropa cuando  $n = 2$  [109,113].

La teoría de la respuesta lineal nos indica, como ya hemos señalado, que la densidad espectral viene dada como la transformada de Fourier de una función de autocorrelación. Esta función es la responsable de la transición entre dos niveles de energía del Hamiltoniano del sistema. En el caso de la absorción o emisión dipolar eléctrica, el momento dipolar permanente de la molécula es el operador responsable de la transición entre dos niveles discretos del sistema. Por otra parte, en la dispersión Raman intervienen las componentes isótropa y anisotrópa del tensor de polarizabilidad. Esta polarizabilidad es inducida en la molécula debido al campo eléctrico que interactúa con ella.

Consideremos el operador tensorial  $B$  de orden  $n$  responsable de la interacción. Este operador tensorial, que tiene  $\tau = 2n + 1$  componentes, nos permitirá presentar de forma unificada la densidad espectral en las dos espectroscopías que vamos a estudiar en esta Memoria.

Se define la densidad espectral para el orden  $n$ -ésimo del tensor como:

$$I_n(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \text{tr} B_n^\tau(0) B_n^\tau(t) \rangle \quad n = 0, 1, 2 \quad (5.1)$$

con  $\tau = -n, -n + 1, \dots, n - 1, n$ .  $B_n^\tau(0)$  representa una componente del tensor en el instante inicial. La traza que aparece en el promedio estadístico  $\langle \dots \rangle$  se efectúa sobre las componentes del tensor. Para determinar esta misma componente en cualquier instante de tiempo  $t$  utilizamos la expresión de un operador que depende explícitamente del tiempo en la imagen de Heisenberg [107]. Este operador se escribe como

$$B_n^\tau(t) = e^{i\frac{\mathbf{H}}{\hbar}t} B_n^\tau(0) e^{-i\frac{\mathbf{H}}{\hbar}t} \quad (5.2)$$

y tomando la correspondiente traza sobre las componentes del tensor resulta

$$tr B_n^\tau(0) B_n^\tau(t) = \sum_{\tau=-n}^n B_n^\tau(0) e^{i\frac{\mathbf{H}}{\hbar}t} B_n^\tau(0) e^{-i\frac{\mathbf{H}}{\hbar}t} \quad (5.3)$$

siendo  $\mathbf{H}$  el Hamiltoniano del sistema.

## 5.2 Densidad espectral en complejos endoédricos con el $C_{60}$ en reposo. Aproximación de masa infinita para el $C_{60}$

En nuestro estudio utilizaremos en primer lugar la aproximación de masa infinita<sup>1</sup>, cuyo Hamiltoniano escrito en la ecuación (4.11) es

$$\mathbf{H} = \frac{B_e}{\hbar^2} l^2 + \mathbf{V}_{ef}(\theta, \phi) \quad (5.4)$$

El valor medio de la expresión (5.1) podemos escribirlo como

$$\langle tr B_n^\tau(0) B_n^\tau(t) \rangle = Z^{-1} \sum_k e^{-\beta E_k} \langle k | \sum_{\tau=-n}^n B_n^\tau(0) e^{i\frac{\mathbf{H}}{\hbar}t} B_n^\tau(0) e^{-i\frac{\mathbf{H}}{\hbar}t} | k \rangle \quad (5.5)$$

siendo  $|k\rangle$  un autoestado del Hamiltoniano  $\mathbf{H}$  y  $Z$  la correspondiente función de partición.

Si introducimos convenientemente la relación de cierre de la base de vectores propios del Hamiltoniano  $\mathbf{H}$

$$1 = \sum_p |p\rangle \langle p| \quad (5.6)$$

el valor medio de la relación (5.5) lo podemos expresar como

<sup>1</sup>En esta aproximación de masa infinita, el sistema rotante, definido en el CM del  $C_{60}$ , está en reposo y coincide con el sistema de laboratorio.

$$\langle \text{tr} B_n^\tau(0) B_n^\tau(t) \rangle = Z^{-1} \sum_{k,p} e^{-\beta E_k} e^{-i(\frac{E_k - E_p}{\hbar})t} \sum_{\tau=-n}^n | \langle k | B_n^\tau(0) | p \rangle |^2 \quad (5.7)$$

El siguiente paso consiste en evaluar los elementos de matriz del operador tensorial. Para ello emplearemos el teorema de Wigner-Eckart [54,106,114]. Este teorema determina los elementos de matriz de las componentes irreducibles de un tensor esférico en la base estándar  $|\alpha, l, m\rangle = |\alpha, l\rangle |l, m\rangle$  en función de los símbolos 3-j. Esta base se construye a partir del producto de una base para los estados de vibración  $|\alpha, l\rangle$  por la de un rotor rígido  $|l, m\rangle$ .

Según el teorema de Wigner-Eckart, los elementos de matriz de las componentes irreducibles del operador tensorial vienen dados por la expresión

$$\langle \alpha', l', m' | B_n^\tau | \alpha, l, m \rangle = (-1)^{l'-m'} \begin{pmatrix} l' & n & l \\ -m' & \tau & m \end{pmatrix} \langle \alpha', l' || B_n || \alpha, l \rangle \quad (5.8)$$

siendo  $\langle \alpha', l' || B_n || \alpha, l \rangle$  el elemento de matriz reducido del operador tensorial. Las componentes irreducibles del tensor esférico están relacionadas con las componentes cartesianas tanto del momento dipolar ( $\mu \equiv B_1$ ) como de las componentes del tensor de polarizabilidad ( $\alpha \equiv B_2$  ó  $B_0$ ) y vienen dadas por:

$$\mu_1^0 = \mu_Z; \quad \mu_1^{\pm 1} = \mp 2^{-1/2} (\mu_X \pm i\mu_Y) \quad (5.9)$$

$$\alpha_0^0 = -\left(\frac{1}{3}\right)^{1/2} (\alpha_{XX} + \alpha_{YY} + \alpha_{ZZ}); \quad \alpha_2^0 = \left(\frac{1}{6}\right)^{1/2} (2\alpha_{ZZ} - \alpha_{XX} - \alpha_{YY})$$

$$\alpha_2^{\pm 1} = \mp (\alpha_{XZ} \pm i\alpha_{YZ}); \quad \alpha_2^{\pm 2} = \frac{1}{2} (\alpha_{XX} - \alpha_{YY} \pm i2\alpha_{XY}) \quad (5.10)$$

La orientación del tensor responsable de la transición,  $B_n^\tau$ , viene dada en términos de las matrices de rotación de Wigner ( $D_{\tau'\tau}^n$ ) que dependen de los ángulos de Euler [54,106,114]. Se sabe que

$$B_n^\tau = \sum_{\tau'} D_{\tau'\tau}^n \bar{B}_n^{\tau'} \quad (5.11)$$

siendo  $\bar{B}_n^{\tau'}$  la componente del tensor en el sistema rotante. Teniendo esto en cuenta, el elemento de matriz reducido nos queda

$$\langle \alpha', l' || B_n || \alpha, l \rangle = \sum_{\tau'} \langle l' || D_{\tau'}^n || l \rangle \langle \alpha' || \bar{B}_n^{\tau'} || \alpha \rangle \quad (5.12)$$

Sabemos que las matrices de rotación de Wigner están relacionadas con los armónicos esféricos según la expresión [106]

$$\langle l' || D_{\tau'}^n || l \rangle = (-1)^{\tau'} \left( \frac{4\pi}{2n+1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle l' || Y_{n-\tau'} || l \rangle \quad (5.13)$$

Además, sabemos que

$$\langle l' 0 || Y_{n-\tau'} || l 0 \rangle = \left[ \frac{(2n+1)(2l'+1)(2l+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l' & n & l \\ 0 & -\tau' & 0 \end{pmatrix}^2 \quad (5.14)$$

que sólo es diferente de cero cuando  $\tau' = 0$ . Utilizando el teorema de Wigner-Eckart con  $\tau' = 0$ , llegamos a que

$$\langle l' 0 || Y_{n-\tau'} || l 0 \rangle = (-1)^{l'} \begin{pmatrix} l' & n & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle l' || Y_n || l \rangle \quad (5.15)$$

Comparando las ecuaciones (5.14) y (5.15) obtenemos

$$\langle l' || Y_n || l \rangle = (-1)^{l'} \left[ \frac{(2n+1)(2l'+1)(2l+1)}{4\pi} \right]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l' & n & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

Por tanto, el elemento de matriz del tensor nos queda

$$\begin{aligned} \langle \alpha', l', m' | B_n^\tau | \alpha, l, m \rangle &= (-1)^{m'} [(2l'+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l' & n & l \\ -m' & \tau & m \end{pmatrix} \\ &\times \begin{pmatrix} l' & n & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle \alpha' || \bar{B}_n || \alpha \rangle \end{aligned} \quad (5.17)$$

En nuestro caso la base de estados propios de  $H$  la podemos escribir como producto de la base de estados vibracionales por una base rotacional construida a partir de una combinación de armónicos esféricos. Es decir, podemos escribir

$$|k\rangle = |\gamma\rangle |v\rangle \quad (5.18)$$

donde  $|\gamma\rangle = \sum_{l,m} c_{l,m} |l,m\rangle$ .

Para evaluar el elemento de matriz del tensor de la expresión (5.7) en esta base, introducimos la relación de cierre de la base estandar

$$\sum_{\alpha,l,m} |\alpha,l,m\rangle \langle \alpha,l,m| = 1 \quad (5.19)$$

quedándonos

$$\begin{aligned} \langle k|B_n^\tau|p\rangle &= \sum_{\alpha',l',m'} \sum_{\alpha,l,m} \langle v'|\langle \gamma|\alpha',l',m'\rangle \langle \alpha',l',m'|B_n^\tau|\alpha,l,m\rangle \\ &\quad \langle \alpha,l,m|\gamma\rangle |v\rangle \end{aligned} \quad (5.20)$$

Sabiendo que

$$\langle l,m|\gamma\rangle = c_{l,m} \quad (5.21)$$

$$\langle \alpha|v\rangle = v_\alpha \quad (5.22)$$

el elemento de matriz de  $B_n^\tau$  resulta

$$\begin{aligned} \langle k|B_n^\tau|p\rangle &= \sum_{\alpha',l',m'} \sum_{\alpha,l,m} (-1)^{m'} [(2l'+1)(2l+1)]^{\frac{1}{2}} c_{l',m'}^* \begin{pmatrix} l' & n & l \\ -m' & \tau & m \end{pmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} l' & n & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} c_{l,m} v_{\alpha'}^* \langle \alpha'|\bar{B}_n|\alpha\rangle v_\alpha \end{aligned} \quad (5.23)$$

Definimos el elemento de matriz que depende de la coordenada vibracional  $r$  como

$$F_{\alpha'\alpha}^n(r) = v_{\alpha'}^* \langle \alpha' | \bar{B}_n | \alpha \rangle v_{\alpha} \quad (5.24)$$

Nos queda por tanto el elemento de matriz del operador tensorial

$$\begin{aligned} \langle k | B_n^\tau | p \rangle &= \sum_{\alpha', l', m'} \sum_{\alpha, l, m} (-1)^{m'} [(2l' + 1)(2l + 1)]^{\frac{1}{2}} F_{\alpha'\alpha}^n(r) \\ &\times c_{l', m'}^* \begin{pmatrix} l' & n & l \\ -m' & \tau & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & n & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} c_{l, m} \end{aligned} \quad (5.25)$$

De esta forma, la densidad espectral se reduce a la siguiente fórmula compacta

$$I_n(\omega) = Z^{-1} \sum_{k,p} e^{-\beta E_k} \sum_{\tau=-n}^n |\langle k | B_n^\tau | p \rangle|^2 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-it \left( \omega - \left( \frac{E_p - E_k}{\hbar} \right) \right)} \quad (5.26)$$

en la que la integral es simplemente la delta de Dirac

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-it \left( \omega - \left( \frac{E_p - E_k}{\hbar} \right) \right)} = 2\pi \delta \left( \omega - \left( \frac{E_p - E_k}{\hbar} \right) \right) \quad (5.27)$$

Simplificando nos queda, por último

$$I_n(\omega) = Z^{-1} \sum_{k,p} e^{-\beta E_k} \sum_{\tau=-n}^n |\langle k | B_n^\tau | p \rangle|^2 \delta \left( \omega - \left( \frac{E_p - E_k}{\hbar} \right) \right) \quad (5.28)$$

A partir de esta expresión final, podemos obtener tanto la sección eficaz diferencial de Scattering para la dispersión Raman como el coeficiente de absorción dipolar eléctrico. Tan sólo tenemos que definir el orden del tensor y multiplicar la densidad espectral por un factor determinado en cada caso. Así:

- Para obtener el coeficiente de absorción dipolar eléctrico  $\alpha(\omega)$ , tomamos  $n = 1$  resultando



$$\alpha(\omega) = c_1 S(\omega) \quad (5.29)$$

siendo  $S(\omega) = \hbar\omega (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) I_1(\omega)$ , donde

$$I_1(\omega) = Z^{-1} \sum_{k,p} e^{-\beta E_k} \sum_{\tau=-1}^1 |\langle k | B_1^\tau | p \rangle|^2 \delta \left( \omega - \left( \frac{E_p - E_k}{\hbar} \right) \right) \quad (5.30)$$

- La sección eficaz diferencial de Scattering viene definida como el producto de la densidad espectral por un constante  $c_0$  que depende de la frecuencia de la radiación incidente elevada a la cuarta potencia. El espectro Raman anisótropo se obtiene tomando  $n = 2$ , quedando la sección eficaz diferencial de Scattering como

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{n=2} = c_0 I_2(\omega) \quad (5.31)$$

donde

$$I_2(\omega) = Z^{-1} \sum_{k,p} e^{-\beta E_k} \sum_{\tau=-2}^2 |\langle k | B_2^\tau | p \rangle|^2 \delta \left( \omega - \left( \frac{E_p - E_k}{\hbar} \right) \right) \quad (5.32)$$

- La Dispersión Raman isotrópica,  $n = 0$ , resulta

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{n=0} = c_0 I_0(\omega) \quad (5.33)$$

donde

$$I_0(\omega) = Z^{-1} \sum_{k,p} e^{-\beta E_k} \left| \sum_{\alpha',\alpha} F_{\alpha'\alpha}^0 \right|^2 \delta \left( \omega - \left( \frac{E_p - E_k}{\hbar} \right) \right) \quad (5.34)$$

Todo lo que hemos hecho hasta ahora está dentro de la aproximación de masa infinita. Un efecto importante sobre el espectro, que vamos a tratar también dentro del formalismo de la respuesta lineal, es el efecto de rotación de la caja que incluimos semiclásicamente.

### 5.3 Densidad espectral en complejos endoédricos con el C<sub>60</sub> rotando. Tratamiento semiclásico

Como ya hemos visto en el capítulo 4 de esta Memoria, parece razonable tratar de forma clásica a los grados de libertad rotacionales de la cavidad de C<sub>60</sub> debido a la gran diferencia de masa que presenta ésta con respecto a la de la especie confinada, ya sea una molécula diatómica o un átomo. Asumimos, por tanto, que la molécula de C<sub>60</sub>, donde hemos definido el sistema rotante, rota libremente un ángulo  $\phi = \omega t$  alrededor de un eje determinado. Como el Hamiltoniano está definido en el sistema rotante y el operador tensorial  $B_n^r$  tenemos que calcularlo en el sistema de laboratorio, debemos rotar este operador un ángulo  $\phi$  en torno a un eje dado. Se sabe que un operador tensorial  $T_n$  se transforma bajo una rotación de ángulo  $\phi = \omega t$  de la siguiente manera [54,106]

$$\mathbf{R}T_n^r\mathbf{R}^{-1} = \sum_{\tau'} D_{\tau'\tau}^n T_n^{\tau'} \quad (5.35)$$

donde  $\mathbf{R}$  representa la correspondiente matriz de rotación y las  $D_{\tau'\tau}^n$  son las matrices de rotación de Wigner que, en este caso, al rotar un ángulo  $\phi$  en torno a un eje se simplifican, adoptando la expresión

$$D_{\tau'\tau}^n(\phi) = e^{-i\phi\tau'} d_{\tau'\tau}^n(0) = e^{-i\phi\tau'} \delta_{\tau'\tau} \quad (5.36)$$

De esta forma, cada una de las componentes del tensor resulta

$$\mathbf{R}B_n^r\mathbf{R}^{-1} = e^{-i\phi\tau'} B_n^{\tau'} \delta_{\tau'\tau} \quad n = 0, 1, 2 \quad (5.37)$$

Nuevamente, la densidad espectral viene definida, para cada valor clásico  $J = I_c\omega$  de la cavidad como

$$I_n^J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \text{tr} B_n^r(0) B_n^r(t) \rangle_J \quad (5.38)$$

siendo

$$B_n^\tau(t) \equiv \mathbf{R} B_n^\tau(t) \mathbf{R}^{-1} \quad (5.39)$$

y donde el promedio estadístico  $\langle \dots \rangle_J$  hay que evaluarlo para cada valor de  $J$  de la cavidad.

Utilizando la imagen de Heisenberg para el operador tensorial dependiente del tiempo, nos queda <sup>2</sup>

$$B_n^\tau(t) = e^{-i\phi(J)\tau'} e^{i\left(\frac{\mathbf{H}_a + \mathbf{H}_{ac}}{\hbar}\right)t} B_n^\tau(0) e^{-i\left(\frac{\mathbf{H}_a + \mathbf{H}_{ac}}{\hbar}\right)t} \delta_{\tau'\tau} \quad (5.40)$$

en la que ahora, el Hamiltoniano del sistema es

$$\mathbf{H}_a + \mathbf{H}_{ac} \equiv \frac{\mathbf{l}^2}{2I_l} + \mathbf{V}_{ef} - \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{l}}{I_c} \quad (5.41)$$

cuya ecuación de valores propios (ver apéndice B) se escribe como

$$(\mathbf{H}_a + \mathbf{H}_{ac}) |k\rangle = E_k^J |k\rangle \quad (5.42)$$

Siguiendo los mismos pasos que en la sección anterior encontramos una expresión para el promedio estadístico de la traza del operador tensorial, para cada valor de  $J$ ,

$$\langle \text{tr} B_n^\tau(0) B_n^\tau(t) \rangle_{J=} = Z^{-1} \sum_{k,p} e^{-\beta E_k} e^{-i\left(\frac{E_k^J - E_p^J}{\hbar}\right)t} \sum_{\tau=-n}^n e^{-i\tau\omega_\phi(J)t} |\langle k | B_n^\tau(0) | p \rangle|^2 \quad (5.43)$$

donde el elemento de matriz del operador tensorial adopta la misma expresión que la dada en (5.25).

Por consiguiente, la densidad espectral para cada valor clásico de la rotación de la caja viene dada por la expresión

<sup>2</sup>La dependencia con  $J$  se hace a través del ángulo  $\phi$ , entendiendo que el ángulo cambia con cada valor de  $J$  diferente de la distribución.

$$I_n^J(\omega) = Z^{-1} \sum_{k,p} e^{-\beta E_k} \sum_{\tau=-n}^n |\langle k|B_n^\tau(0)|p\rangle|^2 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-it\left(\omega - \left(\frac{E_p^J - E_k^J}{\hbar}\right) + \tau\omega_\phi(J)\right)} \quad (5.44)$$

siendo la integral que aparece nuevamente una delta de Dirac. Simplificando nos queda

$$I_n^J(\omega) = Z^{-1} \sum_{k,p} e^{-\beta E_k} \sum_{\tau=-n}^n |\langle k|B_n^\tau(0)|p\rangle|^2 \delta\left(\omega - \left(\frac{E_p^J - E_k^J}{\hbar}\right) + \tau\omega_\phi(J)\right) \quad (5.45)$$

Finalmente, promediando sobre todos los  $J$  de la cavidad resulta que la densidad espectral total se escribe ahora como

$$I_n(\omega) = \frac{\int d\mathbf{J} e^{-\beta \mathbf{H}_c} I_n^J(\omega)}{\int d\mathbf{J} e^{-\beta \mathbf{H}_c}} \quad (5.46)$$

siendo ahora  $\mathbf{H}_c = \frac{\mathbf{J}^2}{2I_c}$ .

Al igual que en la sección anterior, podemos obtener fácilmente el coeficiente de absorción dipolar eléctrico y la sección eficaz diferencial de Scattering para el Raman isótropo y anisótropo.

- Haciendo  $n = 1$  obtenemos el coeficiente de absorción dipolar eléctrico.

$$\alpha(\omega) = c_1 S(\omega) \quad (5.47)$$

con  $S(\omega) = \hbar\omega (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) I_1(\omega)$ , donde ahora

$$I_1(\omega) = \frac{\int d\mathbf{J} e^{-\beta \mathbf{H}_c} I_1^J(\omega)}{\int d\mathbf{J} e^{-\beta \mathbf{H}_c}} \quad (5.48)$$

siendo

$$I_1^J(\omega) = Z^{-1} \sum_{k,p} e^{-\beta E_k} \sum_{\tau=-1}^1 |\langle k|B_1^\tau(0)|p\rangle|^2 \delta\left(\omega - \left(\frac{E_p^J - E_k^J}{\hbar}\right) + \tau\omega_\phi(J)\right) \quad (5.49)$$

- Con  $n = 2$  definimos la dispersión Raman anisótropa, cuya sección eficaz diferencial viene expresada por

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{n=2} = c_0 I_2(\omega) \quad (5.50)$$

donde

$$I_2(\omega) = \frac{\int d\mathbf{J} e^{-\beta\mathbf{H}_c} I_2^J(\omega)}{\int d\mathbf{J} e^{-\beta\mathbf{H}_c}} \quad (5.51)$$

siendo

$$I_2^J(\omega) = Z^{-1} \sum_{k,p} e^{-\beta E_k} \sum_{\tau=-2}^2 |\langle k | B_2^\tau(0) | p \rangle|^2 \delta \left( \omega - \left( \frac{E_p^J - E_k^J}{\hbar} \right) + \tau \omega_\phi(J) \right) \quad (5.52)$$

- Y, por último, tomando  $n = 0$  resulta la dispersión Raman isotrópica cuya sección eficaz diferencial de Scattering es

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{n=0} = c_0 I_0(\omega) \quad (5.53)$$

donde

$$I_0(\omega) = \frac{\int d\mathbf{J} e^{-\beta\mathbf{H}_c} I_0^J(\omega)}{\int d\mathbf{J} e^{-\beta\mathbf{H}_c}} \quad (5.54)$$

siendo

$$I_0^J(\omega) = Z^{-1} \sum_{k,p} e^{-\beta E_k} \left| \sum_{\alpha',\alpha} F_{\alpha'\alpha}^0 \right|^2 \delta \left( \omega - \left( \frac{E_p^J - E_k^J}{\hbar} \right) \right) \quad (5.55)$$

## 5.4 Espectros de rotación pura. Reglas de selección

En esta sección vamos a evaluar los espectros de rotación pura para complejos endoédricos del  $C_{60}$ . En este caso sólo se permiten tránsitos entre los diferentes estados rotacionales asociados al mismo nivel vibracional, que es el fundamental.

Primeramente, vamos a determinar las reglas de selección para los mecanismos de interacción de dipolo eléctrico y para los de dispersión Raman. Para ello, utilizaremos la tabla de caracteres del grupo puntual del icosaedro truncado (ver apéndice C).

Sabemos que en los espectros de dipolo eléctrico el operador que determina las transiciones entre dos estados energéticos del sistema es el momento dipolar. Este viene caracterizado por sus componentes cartesianas  $x, y, z$  en el triedro molecular. Si observamos la tabla de caracteres del  $I_h$ , éstas son funciones base de la representación irreducible  $T_{1u}$ , que obviamente tiene degeneración 3. Por tanto, para que se produzca una transición se tiene que cumplir que el elemento de matriz del operador momento dipolar eléctrico sea no nulo

$$\int \Psi' d\Psi d\mathbf{r} \neq 0 \quad (5.56)$$

lo que significa que el producto directo entre la representación irreducible del momento dipolar y el de la función  $\Psi$  debe contener necesariamente a la representación irreducible asociada a la función  $\Psi'$ . Es decir,

$$\Gamma_d \otimes \Gamma_\Psi \subset \Gamma_{\Psi'} \quad (5.57)$$

Sabiendo que el carácter del producto directo de dos representaciones es el producto de los caracteres de cada representación, obtenemos las siguientes reglas de selección

$$\begin{aligned} A_g &\longleftrightarrow T_{1u} \\ T_{1g} &\longleftrightarrow A_u, T_{1u}, H_u \\ T_{2g} &\longleftrightarrow H_u, G_u \\ G_g &\longleftrightarrow T_{2u}, G_u, H_u \\ H_g &\longleftrightarrow T_{1u}, T_{2u}, G_u, H_u \end{aligned}$$

Podemos observar que los espectros de dipolo eléctrico vendrán caracterizados por transiciones permitidas entre estados de diferente paridad.

Por otra parte, en el caso de la dispersión Raman entra en juego el tensor de polarizabilidad. Aquí tenemos que distinguir dos casos; la dispersión Raman isótropa, en la que la función base pertenece a la representación irreducible totalmente simétrica  $A_g$  y la dispersión Raman anisótropa cuya especie de simetría es la  $H_g$ . En el primer caso,

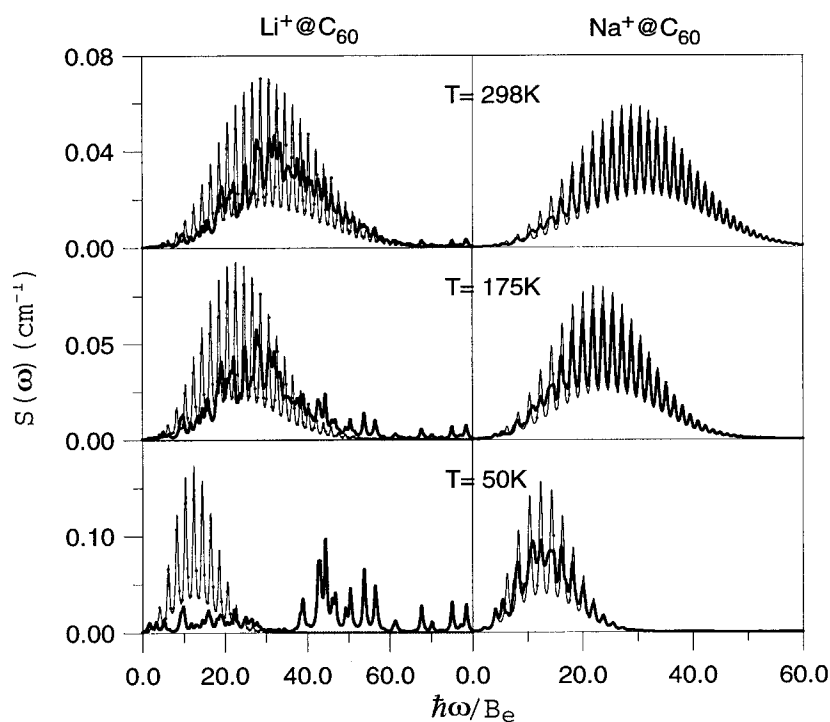
las transiciones posibles ocurrirán entre estados de la misma simetría, mientras que en la dispersión Raman anisótropa, siguiendo los mismos pasos que antes, encontramos las siguientes reglas de selección para los estados par (*gerade*)

$$\begin{array}{l}
 A_g \longleftrightarrow H_g \\
 T_{1g} \longleftrightarrow T_{1g}, T_{2g}, G_g, H_g \\
 T_{2g} \longleftrightarrow T_{2g}, G_g, H_g \\
 G_g \longleftrightarrow G_g, H_g \\
 H_g \longleftrightarrow H_g
 \end{array}$$

Además de éstas tenemos que añadir las transiciones permitidas correspondientes a los estados *ungerade*. Tanto en la dispersión Raman anisótropa como en la isotrópica, las transiciones sólo se producirán entre estados que tengan la misma paridad, siendo prohibidas aquellas que tengan lugar entre estados de diferente paridad.

#### 5.4.1 Espectros de dipolo eléctrico

En estos espectros, como ya hemos dicho, el operador responsable de la transición es el momento dipolar eléctrico. Estamos interesados en conocer el espectro de rotación pura para estos complejos endoédricos, por lo que el elemento de matriz  $F_{\alpha'\alpha}^1(r)$  (ec.5.24) que depende de la coordenada vibracional  $r$  es una constante. Esto hace que el elemento de matriz del momento dipolar, salvo dicha constante, dependerá tan sólo de su orientación. Utilizando la relación (5.28) hemos calculado los correspondientes espectros de rotación pura en la aproximación de masa infinita. A continuación, presentaremos los resultados de los distintos cálculos.



**Figura 5.1** Espectros rotacionales de baja resolución a diferentes temperaturas calculados dentro de la aproximación de masa infinita. Las frecuencias vienen en unidades  $B_e$ .

En la figura 5.1 mostramos los espectros rotacionales en la aproximación de masa infinita de la cavidad a las temperaturas  $T = 298, 175, 50$  K para el  $\text{Li}^+@C_{60}$  y el  $\text{Na}^+@C_{60}$ . Estos han sido convolucionados con una lorentziana de  $1 \text{ cm}^{-1}$  de anchura a mitad de altura. También mostramos en la figura los espectros que se obtienen tomando como potencial efectivo el potencial esférico ( $V_{ef} = V_0(r)$ ). Para facilitar la comparación, las frecuencias vienen en unidades reducidas de constantes rotacionales efectivas. Los valores de estas constantes se presentaron en la tabla 4.1.

Lo primero que observamos es que ámbos espectros aparecen entre la región de microondas (desde  $3$  a  $27 \text{ cm}^{-1}$ ) y el infrarrojo lejano (entre  $25$  y  $200 \text{ cm}^{-1}$ ) [54]. Para



el  $\text{Na}^+@C_{60}$  con el potencial anisótropo (línea gruesa), los espectros obtenidos con baja resolución son bastante similares a los que se obtiene con sólo el potencial isótropo  $V_0(r)$  (línea fina), especialmente a altas temperaturas. Se observa claramente la típica oscilación  $2B$  del espectro rotacional de una molécula diatómica. Por otra parte, encontramos una diferencia importante entre los espectros calculados con el potencial esférico y con el potencial anisótropo; en este último, a un mismo pico contribuyen muchas transiciones. En resumen, desde el punto de vista espectral, la parte anisótropa del potencial en el complejo  $\text{Na}^+@C_{60}$  puede ser considerada como una perturbación del término esférico. Sólomente para temperaturas inferiores a 50 K el potencial anisótropo muestra una influencia significativa en la forma del espectro.

Sin embargo, la situación cambia para el complejo  $\text{Li}^+@C_{60}$ . En este complejo, el potencial anisótropo juega un papel más relevante en el comportamiento espectral. La dinámica del ión  $\text{Li}^+$  se ve afectada por los efectos de anisotropía del potencial de interacción entre la caja y dicho ión.

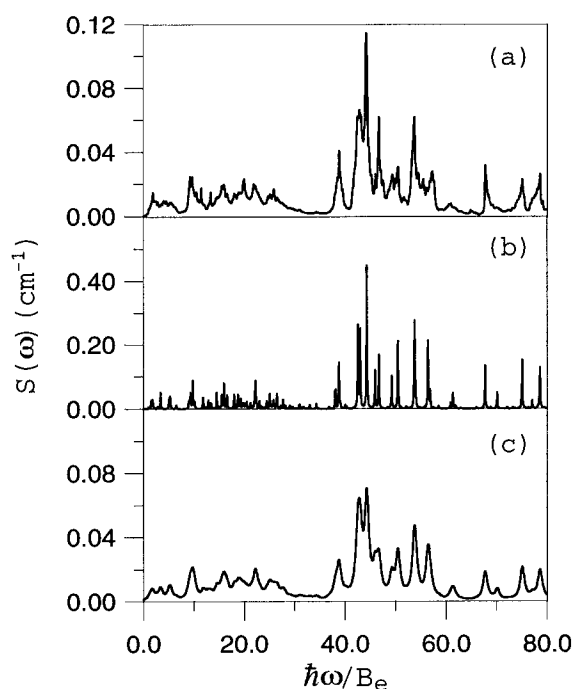
Analícemos a continuación alguno de los comportamientos espectrales que se observan. Incluyendo la dependencia angular del potencial se observa, a temperatura ambiente, la supervivencia como una oscilación ensanchada, de alguna traza de los espaciados  $2B$  correspondientes a valores de  $l$  mayores que 20. Para valores mayores que éste, el acoplamiento debido a los términos anisótropos entre diferentes subespacios de  $l$  no es lo suficientemente fuerte como para poder mezclar estos subespacios completamente, pero sí como para romper parcialmente la degeneración. Un comportamiento interesante se observa disminuyendo la temperatura: aparece una banda compleja alrededor de  $80 \text{ cm}^{-1}$  que no tiene ningún análogo en el espectro del potencial esférico. A  $T = 50 \text{ K}$  esta banda determina prácticamente la estructura del espectro. El origen de este efecto se encuentra, como ya hemos discutido el capítulo 4, en el movimiento libracional de la especie confinada dentro de los pozos del potencial anisótropo de interacción. Como ya hemos afirmado, estos pozos se agrupan en dos clases diferentes: los de simetría hexagonal  $C_3$  y

los de simetría pentagonal  $C_5$ . Los pozos en los hexágonos son más profundos y por tanto aparecen estados dentro que pueden interactuar a través de efecto túnel. Estos efectos también pueden observarse a temperatura ambiente pero su intensidad relativa es mucho más pequeña.

En resumen, hemos visto que la mayor excentricidad en la posición de equilibrio del ión huésped y la mayor anisotropía del sistema  $\text{Li}^+@C_{60}$  producen espectros rotacionales más complejos que la típica oscilación  $2B$  de una molécula diatómica, apareciendo ésta tan sólo a frecuencias correspondientes a números cuánticos  $l$  mayores que 20. A temperaturas suficientemente bajas, la estructura rotacional en el espectro desaparece y ésta es finalmente dominada por bandas libracionales. Por otra parte, la menor anisotropía del complejo  $\text{Na}^+@C_{60}$  da lugar a espectros más simples con oscilaciones rotacionales  $2B$ , a todas las temperaturas, y sin prácticamente evidencia de movimiento libracional.

A continuación nos planteamos ver que efecto induce la rotación de la cavidad sobre la especie confinada. Utilizamos para ello el formalismo semiclásico descrito en la sección 5.3. En las siguientes dos figuras comparamos los espectros rotacionales para los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  en el interior del  $C_{60}$  en las dos situaciones posibles: cavidad fija o cavidad rotando.

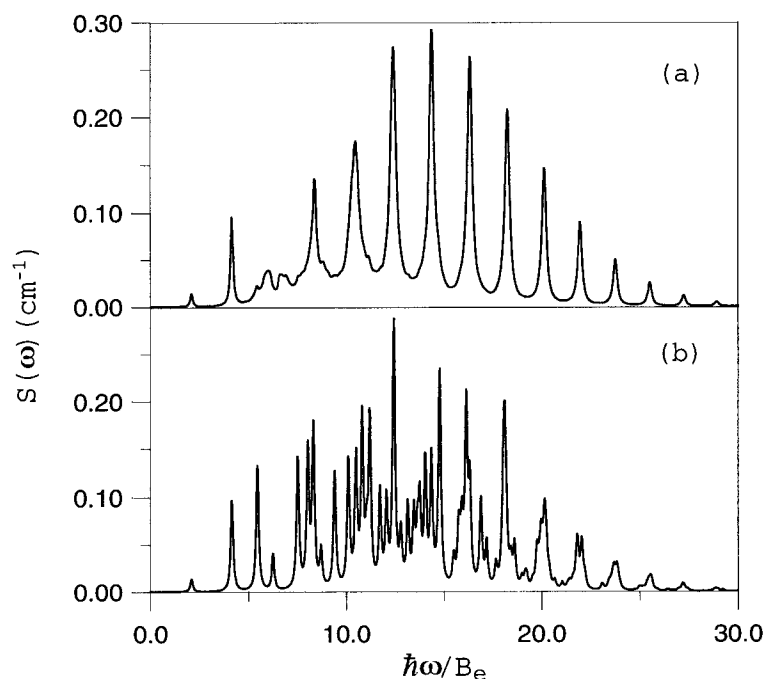
En las figuras 5.2 y 5.3 y en los paneles (a) se presentan los espectros rotacionales, dentro de la aproximación semiclásica para la rotación de la cavidad, a baja temperatura para el  $\text{Li}^+@C_{60}$  y  $\text{Na}^+@C_{60}$ , respectivamente, convolucionados con una Lorentziana de  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ . En los paneles (b) de dichas figuras se han convolucionado de forma similar los espectros calculados con la aproximación de masa infinita. De la comparación de dichos espectros podemos observar comportamientos interesantes cuando introducimos la rotación de la cavidad.



**Figura 5.2** Espectros rotacionales para  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  a  $T = 50$  K dentro de la aproximación semiclásica.

En el caso del complejo  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  vemos, como principal efecto un claro ensanchamiento de las líneas rotacionales; estimamos un valor de la anchura a mitad de altura de  $\sim 1.5$   $\text{cm}^{-1}$ , como se deduce comparando las figuras 5.2(a) y 5.2(c). La figura 5.2(c) corresponde al espectro de masa infinita convolucionado con una Lorentziana de  $1.5$   $\text{cm}^{-1}$ .

Para el  $\text{Na}^+\text{@C}_{60}$ , observamos [figuras 5.3(a) y 5.3(b)] un comportamiento completamente distinto. En este caso, no hay prácticamente ensanchamiento rotacional. Por el contrario, la rotación de la caja simplifica la estructura de la cavidad favoreciendo la aparición de la oscilación  $2B$ .



**Figura 5.3** Espectros rotacionales para  $\text{Na}^+@C_{60}$  a  $T = 50$  K dentro de la aproximación semiclásica.

De estos resultados podemos inferir una dinámica bastante interesante. Como ya se ha dicho, la forma del espectro rotacional para el  $\text{Li}^+@C_{60}$  a  $T = 50$  K está asociada al movimiento de libración del ión. Esperaríamos que este movimiento siguiera la rotación de la cavidad. En ese caso, cada línea de la transición tenderá a adquirir la estructura rotacional de la caja. Como ya se mencionó, hemos estimado una cota a este ensanchamiento rotacional de la caja del orden de  $\sim 1.5 \text{ cm}^{-1}$ . El acuerdo con el valor observado es una confirmación del movimiento prácticamente ligado del ión  $\text{Li}^+$  a bajas temperaturas. En el sistema  $\text{Na}^+@C_{60}$ , por otra parte, la anisotropía de la interacción átomo-cavidad no es lo suficientemente importante como para inducir tal movimiento libracional. Así el ión  $\text{Na}^+$  no sigue el movimiento de la caja. Al contrario, la rotación de la cavidad favorece la

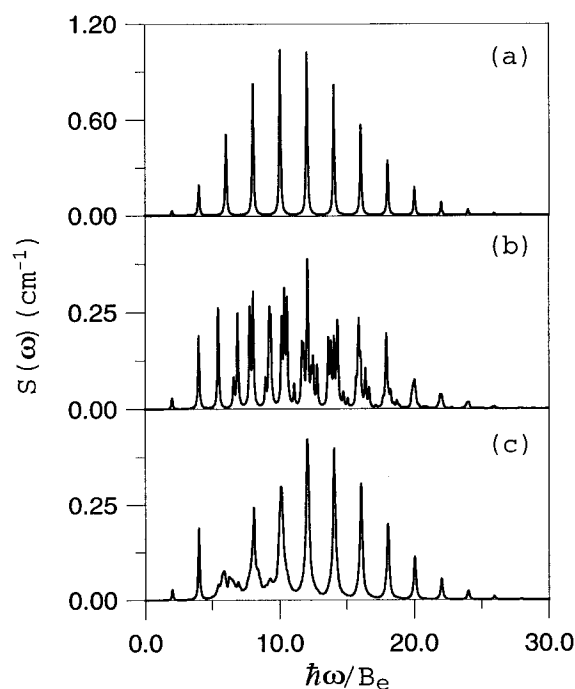
rotación libre del ión.

En resumen, podemos afirmar que, debido a la rotación de la cavidad, todas las transiciones en las bandas libracionales para el  $\text{Li}^+@\text{C}_{60}$  se ensanchan; la razón es que el ión  $\text{Li}^+$ , atrapado en los pozos hexagonales, tiende a seguir la rotación de la caja y cada transición libracional adquiere la estructura rotacional de la cavidad. Así, la densidad de transiciones en estas bandas libracionales aumenta considerablemente con respecto a las que corresponden a la cavidad no-rotante, por lo que el espectro aparece más suavizado. Este ensanchamiento rotacional de bandas libracionales aumenta con la temperatura desde una anchura del orden de  $1.5 \text{ cm}^{-1}$  a  $T = 50 \text{ K}$  hasta aproximadamente  $5 \text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente.

El efecto opuesto se observa en el  $\text{Na}^+@\text{C}_{60}$ ; los pozos hexagonales del potencial de interacción no son lo bastante profundos como para atrapar al ión  $\text{Na}^+$ , cuya rotación libre se ve favorecida por la rotación de la caja. Como consecuencia, la oscilación  $2B$  aparece bien definida cuando se incluye la rotación de la cavidad en el tratamiento. Además a temperatura ambiente no se observa ensanchamiento de las líneas. Por otra parte, este mismo efecto es el que se espera que ocurra en la región espectral en la que aparecen las oscilaciones  $2B$  en el espectro rotacional del  $\text{Li}^+@\text{C}_{60}$ .

A continuación, presentaremos los resultados del cálculo de la banda de rotación pura dentro del estado vibracional fundamental para moléculas diatómicas confinadas en el interior del  $\text{C}_{60}$ . El hecho de realizar los cálculos para el estado fundamental de vibración no supone una gran restricción a las temperaturas elegidas en nuestro estudio ya que hemos estimado que la contribución de estados vibracionales excitados sobre las bandas de rotación pura representa sólo un 7%, en el peor de los casos, de la intensidad total, para el sistema  $\text{CO}@\text{C}_{60}$ .

En la figura 5.4 mostramos los espectros de rotación pura del  $\text{CO}@\text{C}_{60}$  a  $T = 50 \text{ K}$  calculados con todas las aproximaciones comentadas anteriormente.



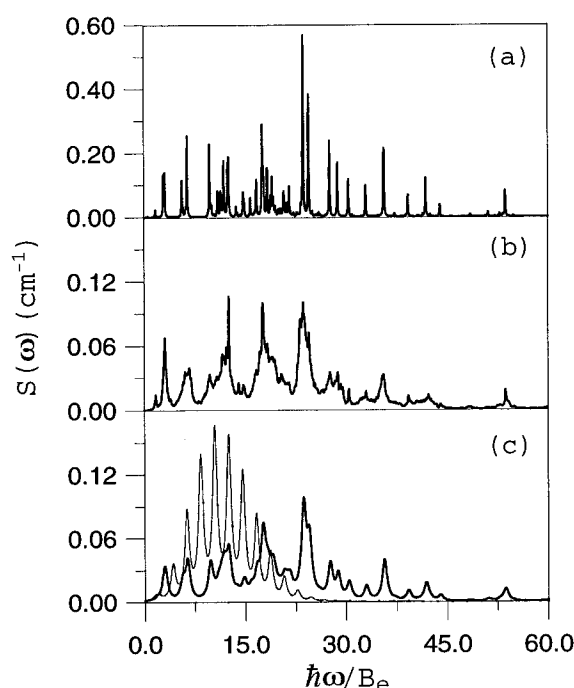
**Figura 5.4** Espectros rotacionales para  $\text{CO@C}_{60}$  a  $T = 50$  K.

Los espectros en la Fig. 5.4 son el resultado de una convolución con una Lorentziana de anchura a mitad de altura de  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ . La Fig. 5.4(a) muestra el espectro calculado con el Hamiltoniano isótropo. El espectro de la Fig. 5.4(b) fue obtenido usando el Hamiltoniano de masa infinita y muestra el efecto de los términos anisótropos del potencial, y por último, en el espectro mostrado en la Fig. 5.4(c) se observa claramente el efecto de incluir la rotación de la cavidad dentro de nuestra aproximación semiclásica. Observamos que el sistema  $\text{CO@C}_{60}$  presenta un espectro con estructura similar al del  $\text{Na}^+\text{@C}_{60}$ <sup>3</sup>. La rotación cuasi-libre de las especies confinadas viene favorecida por la rotación de la caja, produciendo un espectro [Fig. 5.4(c)] más parecido al de la Fig. 5.4(a) que el espectro asociado al Hamiltoniano de masa infinita (Fig. 5.4(b)). Nótese que las oscilaciones  $2B$

<sup>3</sup>Lo cual es obvio ya que  $C_6$  y  $C_{10}$  son similares.

(con  $B = 1/2 \langle I_l \rangle = 1.78 \text{ cm}^{-1}$ ) que caracteriza estos espectros difiere del de la molécula aislada de CO ( $B \simeq 1.93 \text{ cm}^{-1}$ ), porque el momento de inercia efectivo  $\langle I_l \rangle$  es diferente del momento de inercia de la molécula aislada.

Seguidamente presentamos los espectros de rotación pura para el complejo  $\text{LiH@C}_{60}$  que presenta una mayor anisotropía que la del sistema anterior.



**Figura 5.5** Espectros rotacionales para  $\text{LiH@C}_{60}$  a  $T = 50 \text{ K}$ .

Los espectros mostrados en la figura 5.5 se asemejan al encontrado en el  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ . La figura 5.5(a) presenta los espectros de masa infinita convolucionados con una Lorentziana de anchura a mitad de altura de  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ . La figura 5.5(b) muestra el efecto de la rotación de la cavidad con la misma resolución y la figura 5.5(c) muestra el espectro con la interacción esférica (línea delgada) y el espectro de masa infinita (línea gruesa) después de la convolución con una Lorentziana de  $1.5 \text{ cm}^{-1}$ . En este caso la anisotropía

del potencial prácticamente destruye toda las trazas de las oscilaciones rotacionales  $2B$  y produce una banda que indica una dinámica dominada por un comportamiento libracional. La rotación de la cavidad ensancha todos estos comportamientos y produce una aumento importante en la densidad de las transiciones. Comparando las figuras 5.5(b) y 5.5(c) podemos concluir que la magnitud de este ensanchamiento es  $\sim 1.5 \text{ cm}^{-1}$ . Este es el valor esperado si cada transición en el espectro de masa infinita adquiere la estructura rotacional de la caja, lo que indica que el LiH tiene una gran tendencia a seguir la rotación de ésta. Un comportamiento similar hemos encontrado en el complejo  $\text{LiF}@C_{60}$ .

Como conclusiones más importantes que se extraen de este estudio podemos decir que los espectros de rotación pura a baja temperatura para moléculas diatómicas endoédricas en el  $C_{60}$  tienen mucho en común con los encontrados para átomos excéntricos en el interior del fullereno. Se observan efectos interesantes, cuyo origen físico está en el confinamiento y en la anisotropía del potencial. Esto hace que los correspondientes espectros sean completamente diferentes a los de especies aisladas.

Un análisis de conjunto de todos estos resultados nos indica que podemos separar los comportamientos espectrales observados en dos clases.

a) Sistemas, como el  $\text{CO}@C_{60}$ , con baja anisotropía en la interacción huésped-cavidad, que presentan bandas de rotación pura simples caracterizadas por oscilaciones típicas  $2B$ . En este caso, el sistema se comporta como una molécula triatómica con una constante rotacional  $B$  que es diferente de la molécula diatómica aislada, ya que los centros de masa de la diatómica y de la caja no coinciden (excepto para moléculas homonucleares). El claro comportamiento oscilatorio  $2B$  es una consecuencia del movimiento rotacional cuasi-libre de la diatómica confinada.

b) En la otra clase, sistemas, como  $\text{LiF}@C_{60}$  y  $\text{LiH}@C_{60}$ , que presentan espectros más complejos con prácticamente ninguna traza de las oscilaciones  $2B$ . Este comportamiento tiene su origen en la alta anisotropía de la interacción huésped-cavidad. La rotación libre es impedida y el atrapamiento en los pozos de la cavidad determina la dinámica rotacional



e induce la aparición de bandas libracionales en los espectros.

Por otra parte, la rotación de la cavidad juega un papel fundamental en el comportamiento espectral. Para moléculas de la primera clase, como el complejo CO@C<sub>60</sub>, la rotación de la caja favorece la rotación libre del diátomo produciendo un suavizado del espectro. En el lado opuesto, moléculas tales como LiF@C<sub>60</sub> y LiH@C<sub>60</sub>, ensanchan sus espectros después de incluir la rotación de la caja; esto ocurre porque cuando el diátomo queda atrapado en los pozos de la cavidad, éste tiende a seguir la rotación de la cavidad y cada transición libracional adquiere la estructura rotacional de la misma.

Podemos dar una explicación simple de estos efectos contrapuestos de la rotación de la cavidad dentro del marco de nuestra aproximación semiclásica. Vamos a centrar nuestra atención en la ec. (4.14), que proporciona los autovalores y autofunciones rotacionales requeridas en la evaluación semiclásica de los espectros. Escribimos el Hamiltoniano de esta ecuación de la forma

$$\mathbf{H}_J = \mathbf{H}^0 + [\mathbf{V}_a]_{ef} - \frac{\mathbf{J}\mathbf{l}}{I_c}$$

donde  $\mathbf{H}^0 = \frac{\mathbf{l}^2}{2I'_m} + [\mathbf{V}_0]_{ef}$ , siendo  $[\mathbf{V}_0]_{ef}$  y  $[\mathbf{V}_a]_{ef}$  la parte isotrópica y anisótropa del operador de interacción efectivo, respectivamente. Si  $[\mathbf{V}_a]_{eff} = 0$ , entonces  $l$  es un buen número cuántico y el término centrífugo  $\frac{\mathbf{J}\mathbf{l}}{I_c}$  da lugar a la separación de cada subespacio  $l$  en  $2l + 1$  niveles de energía distinta separados por una constante  $\Delta_J = \hbar^2 J/I_c$ . El efecto de esta división es compensado en la ec. (5.46) y el espectro final calculado con esta expresión recobra la forma esperada para una molécula triatómica lineal.

Si, por otra parte,  $[\mathbf{V}_a]_{ef}$  es diferente de cero, pero aún pequeño, usando la aproximación de masa infinita, el término centrífugo se puede despreciar y la baja anisotropía rompe la degeneración en cada subespacios de  $l$ , apareciendo más líneas en el espectro (102). Si el término centrífugo es introducido previamente y  $\Delta_J \gg \Delta_a$ , la teoría de perturbaciones nos lleva a que la magnitud efectiva de la separación anisótropa se reduce ahora a  $\Delta_a^2/\Delta_J \ll \Delta_a$ . En este caso observaremos un suavizado en el espectro debido a

la rotación de la caja.

En la situación opuesta, en la que  $\Delta_J \ll \Delta_a$ , el término anisótropo domina en el potencial y la rotación de la cavidad añade un ensanchamiento extra. Es de esperar que la transición de un caso a otro sea bastante brusca; por consiguiente, las moléculas atrapadas mostrarán uno de estos dos comportamientos extremos. Nótese que  $\Delta_a$  depende de  $l$  y decrece cuando éste aumenta. En otras palabras, la anisotropía de la interacción huésped-caja es menos efectiva para valores altos del momento angular de la MTL; la misma molécula deberá entonces presentar una transición desde la libración a la rotación libre cuando  $l$  aumenta. No observamos esta transición en los sistemas  $\text{LiF}@C_{60}$  o  $\text{LiH}@C_{60}$  a baja temperatura estudiados en este trabajo, pero si debería de ocurrir a altas temperaturas y así se observa en el caso del  $\text{Li}^+@C_{60}$  presentado en la figura 5.1.

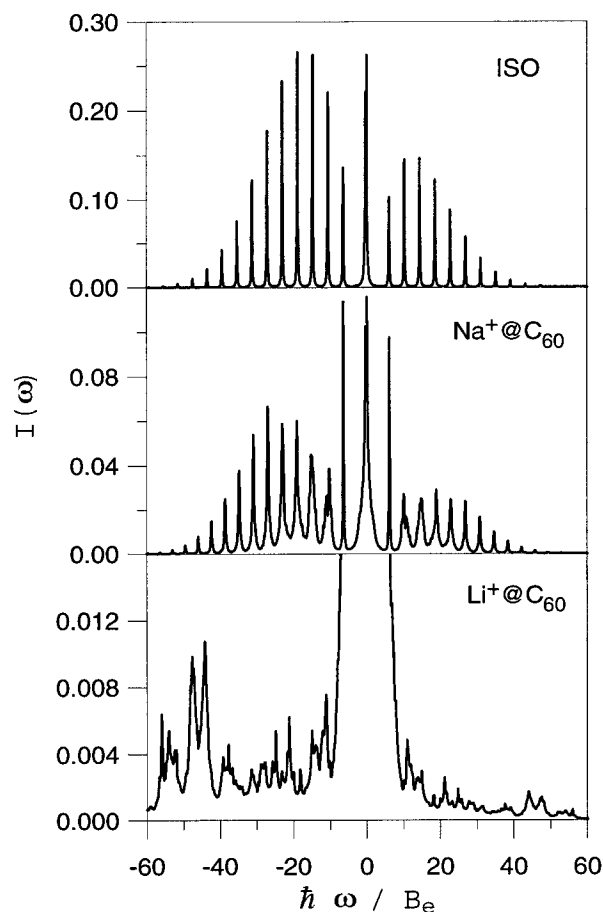
Todos estos resultados muestran una clara conexión entre la magnitud de la parte anisótropa de la interacción huésped-caja y su influencia en el comportamiento final de los espectros de baja temperatura.

### 5.4.2 Espectros de dispersión Raman

En los experimentos de dispersión Raman, el operador responsable de las transiciones es el tensor de polarizabilidad. Análogamente a como sucediera en el caso del espectro de dipolo eléctrico, la parte dependiente de las coordenadas vibracionales es una constante, ya que vamos a calcular el espectro de rotación pura, y la intensidad de las líneas dependerá únicamente de las coordenadas angulares. Obviamente, en nuestro caso la dispersión Raman isótropa es trivial, ya que la densidad espectral no depende de la orientación [115].

La figuras 5.6 y 5.7 presentan los espectros Raman de rotación pura a  $T = 50$  K para complejos endoédricos de átomos (Fig. 5.6) y moléculas diatómicas (Fig. 5.7), calculados usando las diferentes aproximaciones presentadas previamente. Todas las magnitudes son adimensionales y  $B_e$  es la constante rotacional para la geometría de equilibrio de cada

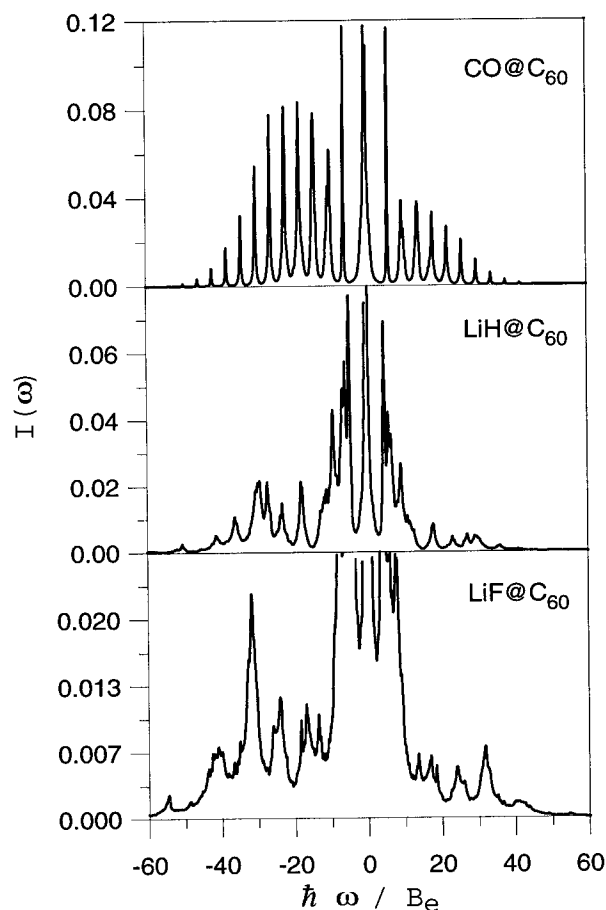
uno de los átomos y moléculas huéspedes.



**Figura 5.6** Espectros Raman rotacionales para átomos endoédricos a  $T = 50$  K. Las bandas centrales han sido truncadas para observar mejor el comportamiento de las ramas Stokes y Anti-Stokes.

En la Fig. 5.6 (ISO) se muestra el espectro Raman que se obtendría para el potencial de interacción esférico o isótropo [Hamiltoniano de la ec. (4.9)]. Los comportamientos observados en estos espectros son análogos a los de dipolo, sugiriendo una dinámica basada en rotaciones libres en el caso del  $\text{Na}^+@C_{60}$  y  $\text{CO}@C_{60}$  (fig. 5.7), con la típica oscilación

$4B$  de una molécula diatómica.



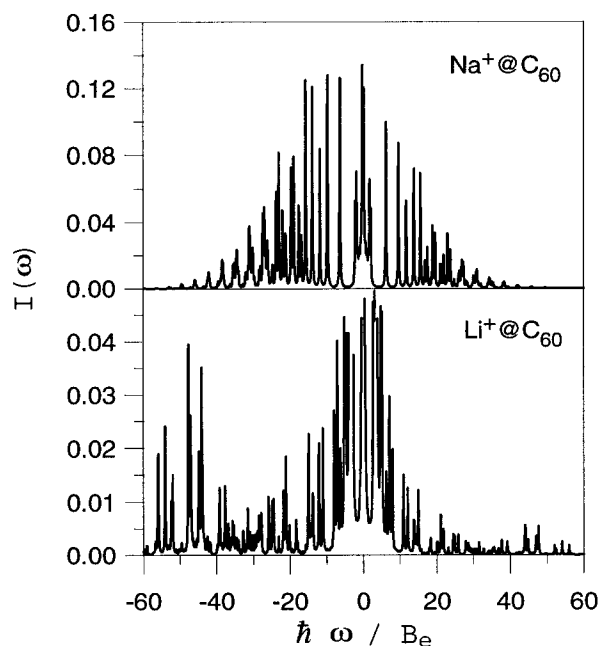
**Figura 5.7** Igual que la figura 5.6 pero en moléculas diatómicas endoédricos a  $T = 50$  K.

En los otros casos, la dinámica viene determinada por procesos de libración y rotaciones impedidas. Como ocurre en los espectros de dipolo eléctrico, la rotación de la caja intensifica los efectos asociados a la rotación libre de la especie confinada (complejos  $\text{Na}^+$  y  $\text{CO}$ ), y ensancha las bandas libracionales de los sistemas más anisótropos (sistemas  $\text{Li}^+$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiF}$ ).

Como ya se ha señalado, estos efectos contrapuestos son el resultado de la competi-

ción entre el término centrífugo que acopla la rotación del huésped con la rotación de la cavidad y los términos anisótropos de la interacción. Como vimos anteriormente este ensanchamiento rotacional puede ser simulado por un suavizado del espectro de masa infinita con una función de convolución cuya anchura es la estimada para el ensanchamiento rotacional de la caja ( $\sim 1.5 \text{ cm}^{-1}$ ). La transición de un caso al otro parece ser, asimismo, bastante brusca.

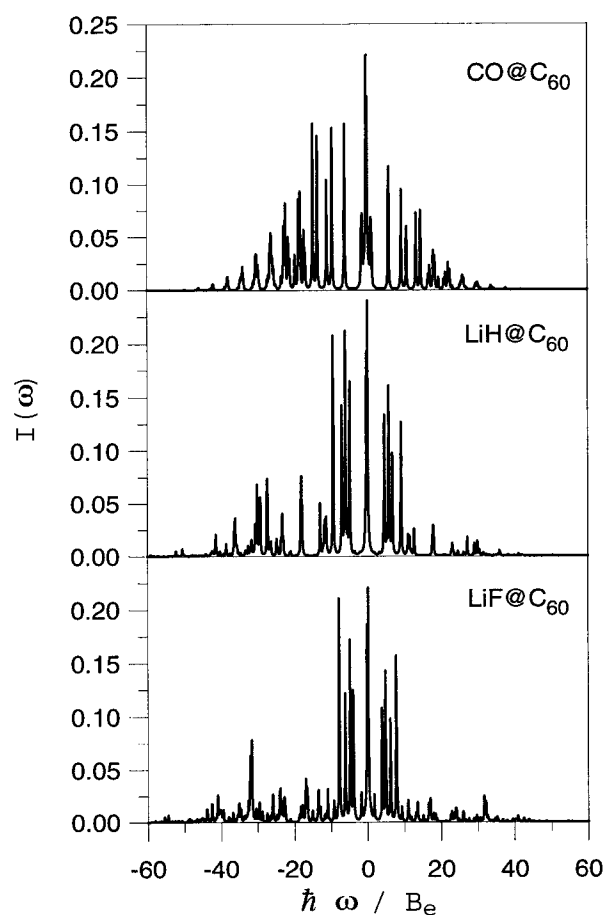
Un aspecto interesante de estos efectos de rotación de la cavidad es la sorprendente semejanza entre los espectros obtenidos para el  $\text{Na}^+@C_{60}$  y el  $\text{CO}@C_{60}$  (en la Figs. 5.6 y 5.7 respectivamente), a pesar de las diferencias que se observan en el espectro de masa infinita (Figs 5.8 y 5.9).



**Figura 5.8** Espectros rotacionales Raman de átomos endoédricos en la aproximación de masa infinita a  $T = 50 \text{ K}$ .

Deducimos, por tanto, que los complejos que presentan baja anisotropía tienen una tendencia a producir espectros de rotación similares cuando se incluye la rotación de la

cavidad. Los sistemas con mayor anisotropía parece que dan lugar a espectros más dispares, como podemos concluir de las diferentes estructuras de bandas libracionales observadas para el  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  (en la Fig. 5.6) y para el  $\text{LiH@C}_{60}$  y  $\text{LiF@C}_{60}$  (en la Fig. 5.7). De cualquier modo, como demostraremos seguidamente, existen también importantes efectos comunes que se encuentran ocultos en estos espectros más complejos.

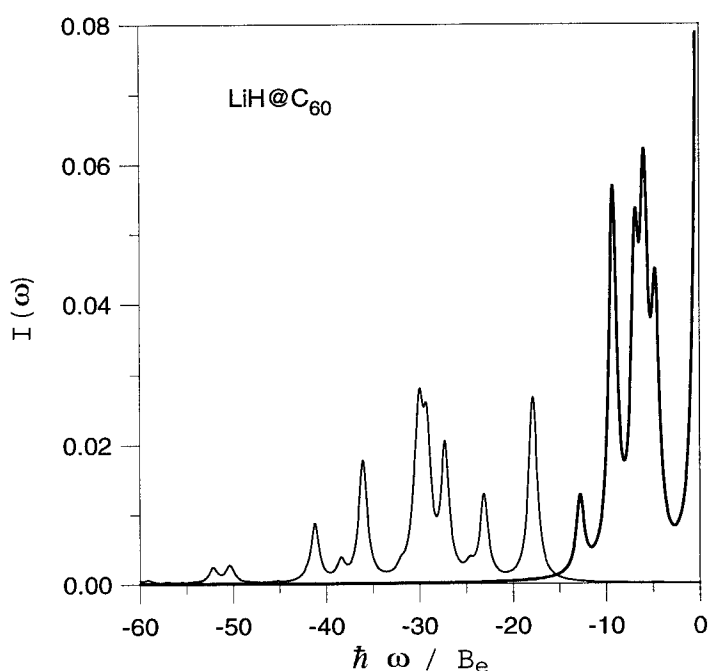


**Figura 5.9** Igual que la figura anterior pero para moléculas diatómicas endoédricas.

En las figuras 5.8 y 5.9 se presentan los espectros de rotación pura en átomos y moléculas diatómicas endoédricas para la dispersión Raman anisótropa, calculados con la aproximación de masa infinita. Volvemos a encontrar comportamientos similares a los

encontrados con los de dipolo eléctrico. Los sistemas  $\text{Na}^+\text{@C}_{60}$  y  $\text{CO@C}_{60}$  se comportan como un rotor cuasilibre mientras que el  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ ,  $\text{LiH@C}_{60}$  y  $\text{LiF@C}_{60}$ , debido al aumento en la anisotropía del potencial, hay un aumento en la densidad de transiciones y el espectro es bastante más complejo, apareciendo bandas libracionales.

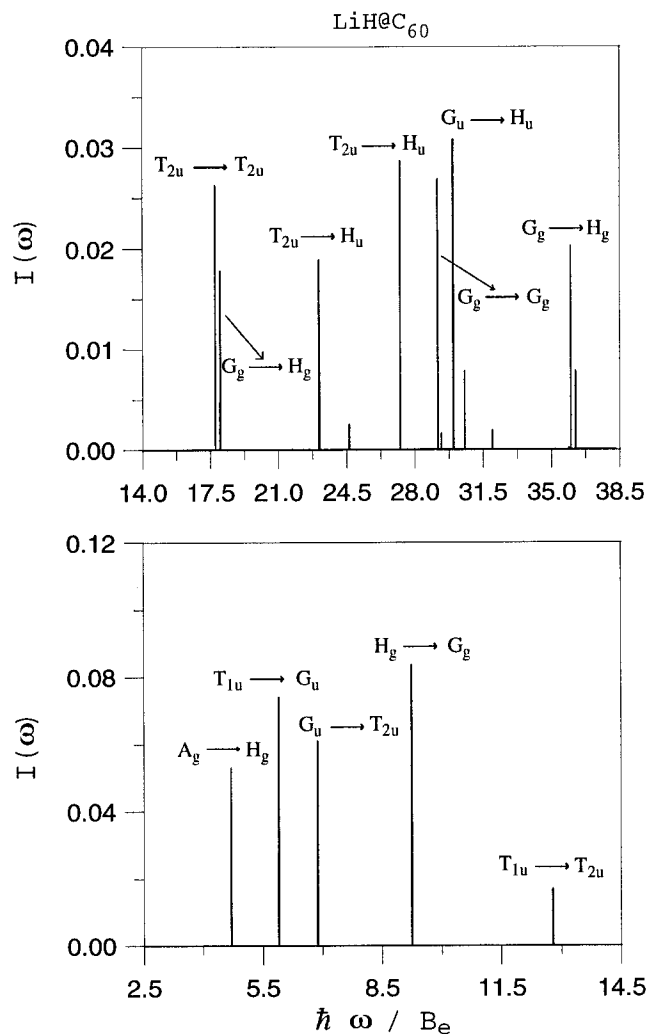
Ya sabemos que los diagramas de energías de los sistemas  $\text{LiH@C}_{60}$  y  $\text{LiF@C}_{60}$  vienen caracterizados por una banda fundamental de hexágonos, de 20 estados, un pequeño gap y una segunda banda cuasicontínua que contiene la banda resonante de pentágonos. A la temperatura seleccionada en nuestros cálculos, el espectro Raman está prácticamente dominado por transiciones desde la banda fundamental.



**Figura 5.10** Espectros de todas las transiciones en la rama Stokes en la dispersión Raman anisótropa para los 20 estados de la banda fundamental del complejo  $\text{LiH@C}_{60}$ .

En las Figs. 5.10 y 5.11 presentamos, para el complejo  $\text{LiH@C}_{60}$ , el espectro calculado de todas las transiciones entre estados situados fuera de la banda (línea fina) y dentro de

la banda (línea gruesa).



**Figura 5.11** Asignación de las líneas Raman Stokes más intensas para el complejo  $\text{LiH@C}_{60}$ .

Comparando con la figura 5.7 vemos que la rama Stokes para el complejo  $\text{LiH@C}_{60}$  viene caracterizada por aquellas transiciones más intensas que ocurren entre estados dentro de la banda fundamental y entre estados desde la banda fundamental a estados de



la banda excitada. Esto confirma lo que discutimos en el capítulo anterior acerca de las estructuras de bandas en los sistemas con una cierta anisotropía.

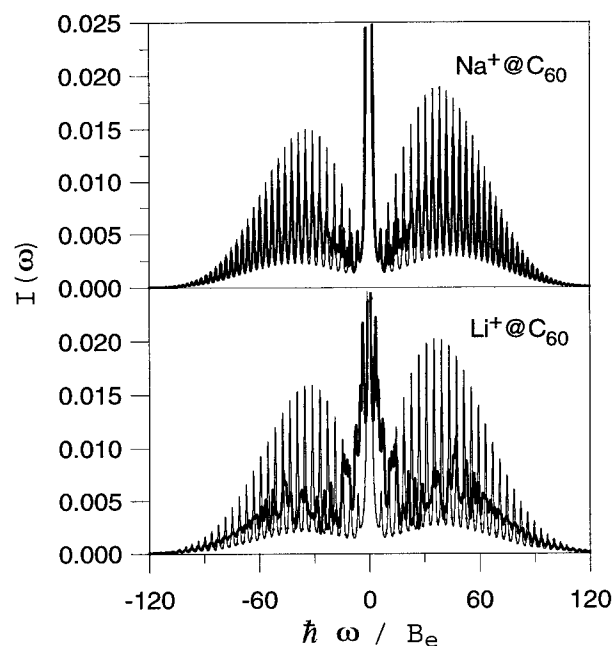
En la figura 5.11, el rango de frecuencias se presenta en dos figuras separadas. Las líneas más intensas en la figura superior corresponden a transiciones entre estados de la banda fundamental de hexágonos a estados en la banda cuasiresonante excitada de pentágonos. Por su parte, todas las líneas en el panel inferior se asignan a transiciones dentro de la banda fundamental de hexágonos. Comportamientos similares se encuentran para los otros dos complejos anisótropos.

Todos estos ejemplos ilustran la gran cantidad de información acerca de la dinámica rotacional de especies confinadas que se puede extraer de los espectros rotacionales a baja temperatura.

A altas temperaturas los espectros llegan a ser menos sensibles a la anisotropía del potencial de interacción, aunque algunas estructuras sobreviven. Para ilustrar esta afirmación mostramos en la figura 5.12 los espectros de rotación pura en la dispersión Raman anisótropa a temperatura ambiente de los complejos  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  y  $\text{Na}^+\text{@C}_{60}$  calculados con el modelo de masa infinita para la cavidad (línea gruesa). La línea delgada representa el espectro de rotación pura correspondiente al cálculo con el Hamiltoniano isótropo.

Observamos nuevamente en estas figuras que, mientras que el complejo  $\text{Na}^+\text{@C}_{60}$  se comporta prácticamente como un rotor isótropo, el complejo  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  produce un espectro en el cual la alta anisotropía del potencial de interacción huésped-cavidad juega un papel relevante. Sin embargo, algunas trazas de las oscilaciones  $4B$  pueden observarse en las colas de las raman Stokes y Anti-Stokes. Esta oscilación está en correspondencia con la aparición de movimiento rotacional libre a energías rotacionales altas, como ya hemos mencionado anteriormente.

Por otra parte, la introducción de los efectos de la rotación de la cavidad ensanchará los comportamientos libracionales de la banda e intensificará las oscilaciones  $4B$ .



**Figura 5.12** Espectros Raman rotacionales para átomos endoédricos a  $T = 298$  K.

En resumen, y para concluir este capítulo, hemos visto que en los espectros rotacionales de baja temperatura de complejos endoédricos de átomos excéntricos y moléculas diatómicas axiales, cuya interacción con la cavidad es principalmente debida a fuerzas de dispersión-repulsión, pueden pertenecer a dos tipos bien diferentes: para valores pequeños de la anisotropía de la interacción, los espectros son bastante simples y pueden ser asignados análogamente al de una molécula diatómica efectiva. Para valores grandes de la anisotropía, aparecen comportamientos completamente diferentes. La asignación está basada, en este caso, en una estructura de doble banda hexágono-pentágono del espectro de autovalores rotacionales de baja energía. La introducción de los efectos de rotación de la cavidad es responsable de que la transición de un tipo al otro sea de forma abrupta, lo cual justifica la aparición de, básicamente, dos clases de espectros.

**Capítulo 6**  
**RESUMEN Y CONCLUSIONES**

# Capítulo 6

## Resumen y conclusiones

En este trabajo hemos estudiado la dinámica rotacional de los dos sistemas más interesantes que presentan los complejos endoédricos del  $C_{60}$ , que son los átomos cuya configuración de equilibrio es excéntrica ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ) y moléculas diatómicas ( $CO$ ,  $LiH$ ,  $LiF$ ) en configuración axial. Los aspectos que nos parecen más relevantes de este estudio se resumen a continuación:

1) Hemos construido un potencial de interacción entre la especie confinada y el fullereno  $C_{60}$  desarrollado en la base de armónicos esféricos, que es la base adecuada a la simetría del problema. Como resultado de todas las ligaduras impuestas al sistema, a la alta simetría de la molécula y al fuerte confinamiento, la serie converge rápidamente y sólo contribuyen los tres primeros términos del desarrollo. El primer término ( $l = 0$ ) es esférico, mientras que los otros dos ( $l = 6$  y  $l = 10$ ) dan cuenta de las propiedades de anisotropía del potencial. Para la determinación de los coeficientes del desarrollo en la base de armónicos esféricos hemos usado un potencial de interacción semi-empírico, basado en suma de interacciones binarias de dispersión y repulsión simuladas por un potencial Lennard-Jones.

- Para el término con  $l = 0$ , que representa la componente isótropa de la interacción, se ha encontrado una expresión analítica. Con este potencial esférico ( $V_0$ ) reproducimos satisfactoriamente las propiedades de equilibrio del sistema, es decir, energías de

estabilización, posiciones de equilibrio y frecuencias de vibración.

- En los sistemas iónicos  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$  hemos evaluado la contribución que tiene su energía de polarización a la energía total del sistema, comprobando que es despreciable. Esto demuestra que las configuraciones de equilibrio de los sistemas endoédricos se rigen mayoritariamente por fuerzas de dispersión y repulsión.
- Los siguientes dos términos del desarrollo corresponden a  $l = 6$  y  $l = 10$  y es la teoría de grupos, la que nos dice que sólo necesitamos un coeficiente por cada subespacio de  $l$ . De esta forma, la parte anisótropa del potencial de interacción para átomos con posición de equilibrio excéntrica y moléculas diatómicas con configuración axial viene determinado por tan sólo dos coeficientes.

2) Partiendo de razonamientos clásicos se ha determinado la energía cinética del movimiento nuclear del sistema átomo/molécula diatómica +  $\text{C}_{60}$ . Posteriormente, utilizando las reglas de cuantización estándar se ha calculado el operador de energía cinética que, junto con el operador de energía potencial, definen el Hamiltoniano que proponemos para el estudio de la dinámica de complejos endoédricos.

3) La resolución de la ecuación de autovalores del Hamiltoniano del problema permite conocer, en principio, las energías estacionarias y funciones de onda asociadas a la dinámica vibro-rotacional más general del sistema endoédrico. Ante la inviabilidad técnica de resolver esta ecuación de autovalores, hemos justificado una serie de aproximaciones adiabáticas con el fin de simplificar el problema. Entre estas aproximaciones, cabe destacar:

- La eliminación adiabática del movimiento vibracional de la cavidad. Se obtiene así un Hamiltoniano de rotación-vibración para la especie confinada en una cavidad rígida. Esta aproximación está justificada por la diferencia importante que existe entre las frecuencias de vibración de los átomos de la cavidad y las frecuencias

de vibración de la especie confinada. Podría aparecer algún tipo de acoplamiento entre los modos de vibración de más baja frecuencia de la caja y la frecuencia de vibración fundamental del huésped. Sin embargo, nosotros estamos interesados en la dinámica rotacional de la especie confinada ya que es ésta la que identifica los diferentes sistemas. En consecuencia, el Hamiltoniano resultante que proponemos está promediado sobre el estado fundamental de vibración del  $C_{60}$  y del huésped.

- Hemos desacoplado los grados de libertad vibracionales y rotacionales de la especie confinada resultando un Hamiltoniano efectivo de rotación válido tanto para átomos de configuración excéntrica como para moléculas diatómicas con configuración axial en el interior del  $C_{60}$ . Este Hamiltoniano describe el movimiento de dos rotores acoplados a través del potencial de interacción.
- En el caso de considerar sólo la parte isótropa de la interacción ( $H_{iso}$ ), el hamiltoniano efectivo de rotación es separable y el problema se reduce a un rotor rígido con una constante de rotación efectiva  $B$ , diferente para cada sistema.
- Cuando los términos anisótropos son importantes ( $Li^+$ ,  $LiF$ ,  $LiH$ ) y no se pueden tratar como una perturbación del caso esférico, optamos por hacer una primera aproximación sobre la cavidad. Esta consiste en tratar la caja como un cuerpo de masa infinita. Esta aproximación de masa infinita para la cavidad incluye, sin embargo, todos los efectos del potencial anisótropo.
- También se ha estudiado el efecto de la rotación de la cavidad sobre el de la especie confinada. Esto se ha realizado mediante una aproximación semiclásica del movimiento de la caja, justificada, por la diferencia de masa entre ésta y las diferentes especies huéspedes. Al incluir la rotación de la caja se rompe la simetría  $I_h$  del problema y la ecuación de autovalores se resuelve en cada subespacio correspondiente a los valores propios del momento angular  $J$ , magnitud que está relacionada

con la frecuencia de rotación de la misma.

4) Con el potencial de interacción que hemos propuesto para los complejos endoédricos, que sólo consta de dos coeficientes, resulta un Hamiltoniano efectivo de rotación bi-paramétrico. La simplicidad de este modelo es consecuencia directa de la alta simetría de la caja, de las fuertes condiciones de confinamiento y de la naturaleza, principalmente de tipo Van der Waals, de la interacción en los sistemas elegidos. Esta misma simplicidad nos ha permitido realizar un análisis sistemático de la estructura del espectro de bajas energías en el espacio paramétrico relevante a estos complejos endoédricos. Los diagramas de correlación de energías en función de los parámetros, muestran básicamente transiciones entre dos tipos de estructuras.

- Por un lado tenemos una región que corresponde a valores pequeños del parámetro  $C_6^*$ , en la que aparecen puntos significativos que corresponden a complejos  $\text{Na}^+@C_{60}$  y  $\text{CO}@C_{60}$ , en el cual el espectro de autovalores es similar al de un rotor libre ligeramente perturbado.
- En la región correspondiente a valores del parámetro  $C_6^*$  grande, donde se encuentran los sistemas  $\text{Li}^+@C_{60}$ ,  $\text{LiH}@C_{60}$  y  $\text{LiF}@C_{60}$ , los efectos de la anisotropía de la interacción entre el huésped y la cavidad son más importantes, se produce en este caso la aparición de una estructura simple de cuasi-banda. Esta cuasibanda contiene 20 estados agrupados de la siguiente forma  $A_g \oplus T_{1u} \oplus T_{2u} \oplus G_g \oplus G_u \oplus H_g$ . Esta banda está asociada con el movimiento de libración (rotación impedida) en los pozos hexagonales que atrapan la especie confinada. Por encima de esta cuasibanda fundamental tenemos un gap de energía que depende, al igual que el ancho de la banda fundamental, del complejo anisótropo que estemos estudiando. Este gap separa la banda fundamental de un cuasicontinuo de energías, en la que los estados están más deslocalizados. Inmersa en este cuasicontinuo de energías subyace una banda cuasi-resonante que presenta estados localizados alrededor del centro de los

pentágonos, que corresponden a regiones de equilibrio inestable. Estos estados se agrupan de la siguiente forma  $A_g \oplus T_{1u} \oplus T_{2u} \oplus H_g$ . Además, cambiando la magnitud relativa de los parámetros del modelo, podemos estabilizar estas regiones y convertir la banda cuasi-resonante en una cuasibanda separada por un gap de energía del resto de los estados rotacionales.

5) También hemos calculado y analizado las funciones de onda rotacionales corroborando las conclusiones obtenidas con el estudio de los niveles de energías rotacionales. La proyección estereográfica de la densidad de probabilidad de presencia del átomo huésped muestra que los estados que conforman la banda fundamental para los sistemas con alta anisotropía, se encuentran localizados alrededor del centro de los hexágonos, mientras que los estados de la banda excitada cuasiresonante inmersa en el cuasicontínuo rotacional, está localizada en regiones de equilibrio inestable alrededor del centro de los pentágonos.

6) Mediante el formalismo de la respuesta lineal y utilizando el análisis tensorial hemos logrado presentar de forma unificada las espectroscopías dipolar eléctrica y de dispersión Raman tanto, isotrópica como anisótropa. Hemos encontrado una expresión para la densidad espectral en función del orden de un tensor, dado en componentes irreducibles. Si el orden del tensor es 0, se obtiene la dispersión Raman isotrópica que en nuestro caso es trivial debido a que sólo estudiamos la rotación pura. Para estudiar los espectros de dipolo eléctrico tomamos como 1 el orden del tensor y si queremos estudiar la dispersión Raman anisótropa, tomamos el valor 2.

Una vez calculada la densidad espectral en los diferentes casos obtuvimos el coeficiente de absorción para el espectro de dipolo y la sección eficaz diferencial de Scattering de la dispersión Raman anisótropa.

7) Hemos calculado los espectros de rotación pura a baja temperatura de dipolo eléctrico y de dispersión Raman anisótropa, encontrando estructuras diferentes en función



del grado de anisotropía de la interacción entre el átomo huésped y la cavidad  $C_{60}$ . Hemos estudiado dos iones,  $Li^+$  y  $Na^+$ , que se diferencian básicamente por la excentricidad de su posición de equilibrio en el interior del  $C_{60}$ .

- El  $Li^+$  confinado en el  $C_{60}$  es el más excéntrico de los dos y viene caracterizado por una mayor anisotropía. Este complejo presenta un espectro rotacional complicado en donde la típica oscilación  $2B$  y  $4B$ , para los espectros de dipolo eléctrico y dispersión Raman, respectivamente, de la molécula diatómica efectiva aparece sólo a altas frecuencias, que corresponden a números cuánticos  $l$  mayores que 20. A baja temperatura ( $T = 50$  K) desaparecen esas estructuras rotacionales, quedando finalmente un patrón espectral dominado por bandas libracionales.
- El carácter de menor anisotropía del complejo  $Na^+@C_{60}$  da lugar a unos espectros rotacionales más sencillos con típicas oscilaciones rotacionales  $2B$  (dipolo eléctrico) y  $4B$  (Raman) apareciendo a todas las temperaturas, sin que aparentemente haya evidencia de movimiento libracional.
- Se presentan comportamientos similares cuando la especie adsorbida es una molécula diatómica. El sistema  $CO@C_{60}$ , con baja anisotropía, presenta una banda de rotación pura caracterizada por la típica oscilación  $2B$  (dipolo eléctrico) y  $4B$  (Raman). El sistema se comporta como una molécula triatómica lineal con una constante rotacional que es diferente de la molécula diatómica aislada. El comportamiento rotacional con oscilaciones  $2B$  (dipolo eléctrico) y  $4B$  (Raman), es consecuencia del movimiento de rotación cuasilibre del diátomo confinado. Sin embargo, los sistemas  $LiF@C_{60}$  y  $LiH@C_{60}$  presentan espectros más complejos en donde la rotación libre está impedida y el atrapamiento en los pozos hexagonales del potencial de la cavidad determina prácticamente la dinámica rotacional e induce la correspondiente aparición de bandas libracionales en los espectros.

- La introducción de la rotación de la caja juega un papel fundamental en el comportamiento espectral. En los sistemas más anisótropos como el  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ ,  $\text{LiF@C}_{60}$  y  $\text{LiH@C}_{60}$ , todas las transiciones en las bandas libracionales se ensanchan; la razón es que la especie confinada que está atrapada en los pozos hexagonales tiende a seguir la rotación de la caja y cada transición adquiere la estructura rotacional de la misma. De esta forma, la densidad de transiciones aumenta considerablemente en las bandas libracionales con respecto al caso de la caja no rotante. El ensanchamiento rotacional de la banda de libración aumenta con la temperatura desde una anchura a mitad de altura  $\approx 1.5 \text{ cm}^{-1}$  a  $T = 50 \text{ K}$  hasta  $\approx 5 \text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Se observa el efecto contrario en sistemas más isotrópicos como el  $\text{Na}^+\text{@C}_{60}$  y  $\text{CO@C}_{60}$ . Los pozos hexagonales no son tan profundos como para poder atrapar la especie confinada, por lo que la rotación libre se ve favorecida por la rotación de la caja produciendo un suavizado del espectro. Como consecuencia, aparece de forma más clara la típica oscilación  $2B$  que es independiente de la temperatura en el espectro de dipolo eléctrico así como la oscilación  $4B$  en los espectros de dispersión Raman. En definitiva, la rotación de la cavidad hace que las dos dinámicas de baja energía encontradas en los sistemas endoédricos, rotación cuasi-libre y libración, estén más diferenciadas, produciendo un salto brusco entre ámbas.

## **Apéndice**

## Apéndice A

# Separación adiabática del Hamiltoniano vibro-rotacional del complejo endoédrico

En este apéndice derivaremos el Hamiltoniano efectivo presentado en la ecuación (4.10) a través de la separación adiabática del movimiento vibracional radial del átomo del movimiento angular de la ecuación (2.45). La generalidad no se pierde si prescindimos del término de rotación de la caja y estudiamos simplemente el problema de autovalores

$$\left[ \frac{\mathbf{P}_r^2}{2\mu_r} + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu_r r^2} + \mathbf{V}(r, \theta, \phi) \right] \Psi = E\Psi. \quad (\text{A.1})$$

Para los valores de los momentos angulares que contribuyen a los espectros, las frecuencias de libración-rotación del átomo son lo suficientemente más bajas que la frecuencia de vibración radial como para permitir una separación adiabática de estos tipos de movimiento. Asumiremos, por tanto, que la evolución temporal de  $\mathbf{l}$ ,  $\theta$ , and  $\phi$  es más lenta que la de  $r$  y  $\mathbf{P}_r$ . Consecuentemente, podemos aproximar las partes radiales de  $\Psi$  como funciones  $\Phi_l(r; \theta, \phi)$ , paramétricamente dependientes de  $l$ ,  $\theta$ , y  $\phi$ . Podemos escribir entonces la siguiente expresión

$$\Psi \sim \sum_{l,m} a_{lm} \Phi_l Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (\text{A.2})$$

Cada función radial  $\Phi_l$  corresponde, en principio, al estado fundamental y satisface la ecuación radial de autovalores

$$\left[ \mathbf{P}_r^2 / 2\mu_r + \hbar^2 l(l+1) / 2\mu_r r^2 + \mathbf{V}(r, \theta, \phi) \right] \Phi_l = E_l \Phi_l. \quad (\text{A.3})$$

Por otra parte, como se mencionó en el capítulo 2, el término esférico  $\mathbf{V}_0(r)$  del potencial  $\mathbf{V}$  determina completamente la geometría de equilibrio y las frecuencias de vibración de complejos endoédricos. Por tanto, es de esperar que la dependencia angular de las funciones  $\Phi_l$  sea bastante débil; con lo que tomamos como funciones  $\Phi_l$  las autofunciones radiales que satisfacen la ecuación de valores propios

$$\left[ \frac{\mathbf{P}_r^2}{2\mu_r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu_r r^2} + \mathbf{V}_0(r) \right] \Phi_l(r) = E_l \Phi_l(r). \quad (\text{A.4})$$

Introduciendo la ecuación (A.2) en la ecuación (A.1) y usando (A.4) junto con el principio variacional, llegamos a una ecuación de autovalores efectiva para el movimiento angular, que escribimos como

$$\left[ \frac{\mathbf{I}^2}{2\mu_r r_e^2} + \mathbf{V}_{ef}(\theta, \phi) \right] \gamma(\theta, \phi) = E \gamma(\theta, \phi), \quad (\text{A.5})$$

donde

$$\gamma(\theta, \phi) = \sum_{l,m} c_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (\text{A.6})$$

$r_e$  es un operador dependiente de  $\mathbf{I}^2$  tal que  $\frac{\mathbf{I}^2}{2\mu_r r_e^2}$  es diagonal en la base  $|l, m\rangle$  con elementos de matriz

$$\mathbf{V}_c = \langle l, m | \frac{\mathbf{I}^2}{2\mu_r r_e^2} | l, m \rangle = \hbar^2 l(l+1) \int r^2 dr \Phi_l \frac{1}{2\mu_r r^2} \Phi_l. \quad (\text{A.7})$$

$\mathbf{V}_{ef}(\theta, \phi)$  es el operador del potencial efectivo cuyos elementos de matriz en la base  $|l, m\rangle$  son

$$\langle l, m | \mathbf{V}_{ef}(\theta, \phi) | l', m' \rangle = \int r^2 dr \langle l, m | \Phi_l [\mathbf{V}(r, \theta, \phi) - \mathbf{V}_0(r)] \Phi_{l'} | l', m' \rangle + E_l - V_c. \quad (\text{A.8})$$

Una buena aproximación al término centrífugo es  $\hbar^2 l(l+1)/2\mu_r r_l^2$ , donde  $r_l$  es la posición de equilibrio del átomo para el potencial efectivo  $\mathbf{V}_0(r) + \hbar^2 l(l+1)/2\mu_r r^2$ . De forma similar, los elementos de matriz de  $\mathbf{V}_{ef}$  pueden aproximarse por la suma simetrizada

$$\langle l, m | \mathbf{V}_{ef} | l', m' \rangle = \frac{1}{2} \langle l, m | \mathbf{V}(r_l, \theta, \phi) + \mathbf{V}(r_{l'}, \theta, \phi) | l', m' \rangle + \frac{1}{2} \hbar \omega_l \quad (\text{A.9})$$

siendo  $\omega_l$  la frecuencia armónica en el mínimo del potencial efectivo; esta aproximación puede ser exacta si las funciones  $r\Phi_l$  fueran funciones Gaussianas de igual exponente y la dependencia con  $r$  del potencial  $\mathbf{V}(r, \theta, \phi)$  fuese lineal. Como estos elementos de matriz satisfacen la regla de selección  $\Delta l = l' - l = \pm 6, \pm 10$ , para estos valores de  $\Delta l$  podemos considerar la aproximación anterior suficientemente buena. De hecho, debido a la profundidad relativa del pozo en el  $\text{Li}^+@C_{60}$ , la dependencia con  $l$  de  $r_l$  alrededor del mínimo  $r_0$  es tan débil que se justificaría el uso de  $\mathbf{V}(r_0, \theta, \phi)$  como interacción átomo-caja. Sin embargo, el pozo de potencial, bastante plano, que presenta el sistema  $\text{Na}^+@C_{60}$  hace que  $r_l$  dependa más de  $l$ ; de cualquier modo, este efecto se compensa parcialmente por la menor anisotropía en la interacción, de tal forma que la dependencia de  $r_l$  en los términos del potencial esférico no llega a ser tan relevante.

## Apéndice B

# Rotación del potencial anisótropo de interacción

En el capítulo 4 estudiamos la dinámica rotacional de especies confinadas en el  $C_{60}$ . Presentamos un formalismo en el que se incluye clásicamente la rotación de la caja. Esta rotación de la caja hace necesario rotar el potencial de interacción anisótropo con respecto a los ejes fijos de la caja; es decir, debemos de rotar los coeficientes del potencial obteniendo así unos nuevos coeficientes del mismo. El interés práctico de rotar el potencial se debe a que, haciendo coincidir el eje Z, que inicialmente se utilizó para calcular los primeros coeficientes, con el eje de rotación de la caja, conseguimos que el término de Coriolis  $\frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{l}}{I_c}$  sea diagonal en la base de los armónicos esféricos.

Sea el potencial de interacción desarrollado en la base de los armónicos esféricos

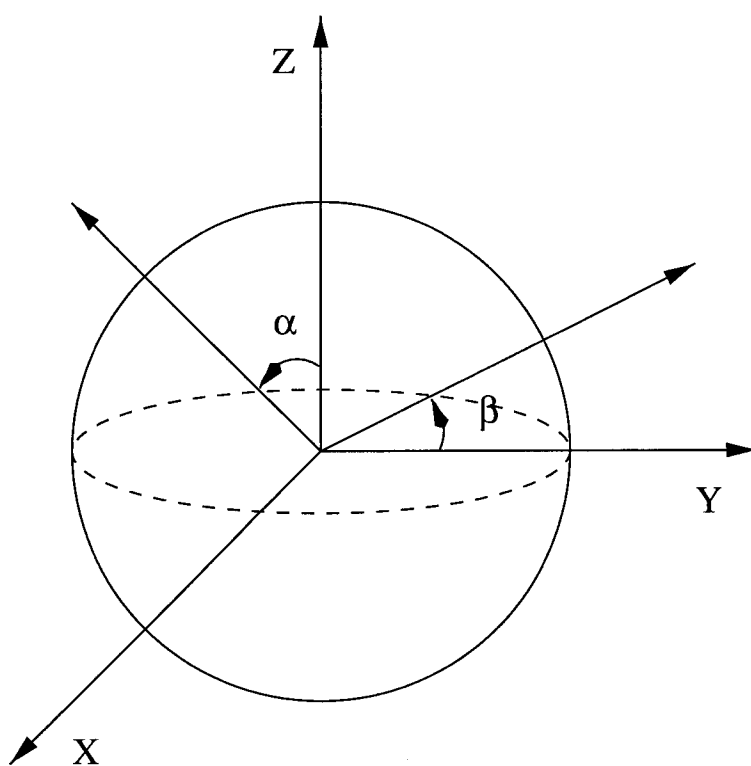
$$\mathbf{V} = \sum_{l,m} c_{lm} Y_l^m \quad (\text{B.1})$$

Aplicando el operador de rotación sobre este potencial, los nuevos coeficientes serán

$$b_{lm'} = \langle Y_l^{m'} | \mathbf{R} \mathbf{V} \rangle = \sum_m \langle Y_l^{m'} | \mathbf{R} | Y_l^m \rangle \langle Y_l^m | \mathbf{V} \rangle \quad (\text{B.2})$$

donde  $\langle Y_l^m | \mathbf{V} \rangle = c_{lm}$ .

Sea el vector unitario  $\hat{n}$ , que define una orientación arbitraria de la caja, de cosenos directores,  $(\lambda, \mu, \nu)$ . El operador de rotación general consiste en dos rotaciones de ángulos  $-\alpha$  y  $-\beta$  con respecto a los ejes  $Z$  y  $Y$ , respectivamente.



**Figura B.1** *Ángulos de rotación del potencial anisótropo de interacción.*

Se tiene

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_{-\beta}(y)\mathbf{R}_{-\alpha}(z) \quad (\text{B.3})$$

siendo

$$\beta = \arccos(\nu) \quad 0 \leq \beta \leq \pi \quad (\text{B.4})$$



mientras que el ángulo  $\alpha$  tiene dos posibilidades, dadas por

$$a) \quad \alpha = \arcsen \left( \frac{\mu}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}} \right) \quad (\text{B.5})$$

y si  $\lambda < 0$  entonces  $\alpha = \pi - \alpha$ .

$$b) \quad \alpha = \arccos \left( \frac{\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + \mu^2}} \right) \quad (\text{B.6})$$

y si  $\mu < 0$ , ocurre que  $\alpha = -\alpha$ . En ambos casos  $0 \leq \alpha \leq 2\pi$ .

Por tanto, los nuevos coeficientes del potencial resultan

$$b_{lm'} = \sum_m \langle lm' | \mathbf{R}_{-\beta}(y) \mathbf{R}_{-\alpha}(z) | lm \rangle c_{lm} \quad (\text{B.7})$$

y como

$$\mathbf{R}_{-\alpha}(z) = e^{i\alpha \frac{L_z}{\hbar}} \quad (\text{B.8})$$

queda

$$b_{lm'} = \sum_m e^{i\alpha m} \langle lm' | \mathbf{R}_{-\beta}(y) | lm \rangle c_{lm} \quad (\text{B.9})$$

donde los coeficientes

$$d_{m'm}^l(-\beta) = \langle lm' | \mathbf{R}_{-\beta}(y) | lm \rangle \quad (\text{B.10})$$

se encuentran relacionados con las matrices de rotación Wigner de la siguiente forma

$$D_{m'm}^l(0, -\beta, -\alpha) = d_{m'm}^l(-\beta) e^{i\alpha m} \quad (\text{B.11})$$

Por último, el potencial de interacción rotado nos quedará

$$\mathbf{V} = \sum_{l,m'} b_{lm'} Y_l^{m'} = \sum_{l,m'} \sum_m D_{m'm}^l c_{lm} Y_l^{m'} \quad (\text{B.12})$$

## Apéndice C

# Simetría en el icosaedro truncado ( $I_h$ )

El grupo puntual de simetría del  $C_{60}$  es el icosaedro truncado ( $I_h$ ). Es el grupo puntual de más alta simetría que se conoce y contiene 120 operaciones de simetría diferentes.

Las operaciones de simetría son:

- La identidad ( $E$ ).
- Una rotación simple en torno a un eje  $C_5$  ( $C_5$ ).
- Una rotación doble en torno a un eje  $C_5$  ( $C_5^2$ ).
- Una rotación en torno a un eje  $C_3$  ( $C_3$ ).
- Una rotación en torno a un eje  $C_2$  ( $C_2$ ).
- Una inversión ( $i$ ).
- Las rotaciones impropias ( $S$ ), que son el producto de una inversión por una rotación.

La tabla de caracteres que presenta es la siguiente

$I_h$	$E$	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	$i$	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	$15\sigma$	
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
$T_{1g}$	3	$a$	$b$	0	-1	3	$b$	$a$	0	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{2g}$	3	$b$	$a$	0	-1	3	$a$	$b$	0	-1	
$G_g$	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0	
$H_g$	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1	$(2z^2 - x^2 - y^2,$ $x^2 - y^2,$ $xy, yz, zx)$
$A_u$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$T_{1u}$	3	$a$	$b$	0	-1	-3	$-b$	$-a$	0	1	$(x, y, z)$
$T_{2u}$	3	$b$	$a$	0	-1	-3	$-a$	$-b$	0	1	
$G_u$	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0	
$H_u$	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1	

donde  $a = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$  y  $b = \frac{1}{2}(1 - \sqrt{5})$ .

$A$  es la representación irreducible identidad,  $T_1$  y  $T_2$  son representaciones irreducibles 3-dimensionales,  $G$  es la representación irreducible 4-dimensional y  $H$  la representación irreducible 5-dimensional. Los subíndices  $g$  y  $u$  denotan los estados pares e impares, respectivamente.

## C.1 Producto directo de representaciones irreducibles y Reglas de selección

En la última columna de la derecha de la tabla de caracteres, aparecen las funciones base de las componentes cartesianas del momento dipolar y del tensor de polarizabilidad, responsables de las transiciones dipolares eléctricas  $(x, y, z)$  y de la dispersión Raman  $(x^2 + y^2 + z^2, \dots)$ , respectivamente. De esta forma, el operador momento dipolar se transforma como la representación irreducible  $T_{1u}$ . Esto significa que sólo son permitidas transiciones entre estados de diferente paridad. La componente isotrópica del tensor de polarizabilidad  $(x^2 + y^2 + z^2)$ , que transforma la especie de simetría  $A_g$  permite tránsitos entre estados de

igual simetría y la componente anisótropa  $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2, xy, yz, zx)$ , de simetría  $H_g$ , prohíbe transiciones entre estados de diferente paridad.

Las reglas de selección para las diferentes espectroscopías que estudiamos se pueden resumir como sigue

- En la espectroscopía dipolar eléctrica, los tránsitos permitidos por el momento dipolar viene dados por la condición

$$\Gamma_{trasl} \otimes \Gamma_{\Psi} \subset \Gamma_{\Psi'} \quad (\text{C.1})$$

y sabiendo que el carácter del producto directo de dos representaciones es el producto de los caracteres de cada representación, encontramos los siguientes productos

$$A_g \otimes T_{1u} = T_{1u}$$

$$T_{1g} \otimes T_{1u} = A_u \oplus T_{1u} \oplus H_u$$

$$T_{2g} \otimes T_{1u} = G_u \oplus H_u$$

$$G_g \otimes T_{1u} = T_{2u} \oplus G_u \oplus H_u$$

$$H_g \otimes T_{1u} = T_{1u} \oplus T_{2u} \oplus G_u \oplus H_u$$

- En la dispersión Raman anisótropa, como las componentes anisótropas del tensor de polarizabilidad pertenecen a la especie de simetría  $H_g$ , utilizando el teorema anterior acerca de los productos directos, encontramos

$$A_u \otimes H_g = H_u$$

$$T_{1u} \otimes H_g = T_{1u} \oplus T_{2u} \oplus G_u \oplus H_u$$

$$T_{2u} \otimes H_g = T_{1u} \oplus T_{2u} \oplus G_u \oplus H_u$$

$$G_u \otimes H_g = T_{1u} \oplus T_{2u} \oplus G_u \oplus 2H_u$$

$$H_u \otimes H_g = T_{1u} \oplus T_{2u} \oplus 2G_u \oplus 2H_u$$

y además aparecen también las transiciones entre estados de la misma paridad.

- En el caso de la dispersión Raman isótropa ( $A_g$ ), las transiciones permitidas son entre estados de la misma simetría.

## C.2 Descomposición del momento angular en las especies de simetría del $I_h$

Otra de las utilidades que tiene la tabla de caracteres es que podemos ver como se descompone el momento angular  $l$  en las representaciones irreducibles del grupo del  $I_h$ . Sólo tenemos que evaluar la siguiente expresión

$$a^\alpha = \frac{1}{g} \sum_G \chi(G) \chi^\alpha(G)^* \quad (\text{C.2})$$

donde  $g$  es el rango del grupo,  $\alpha$  las especies de simetría y  $G$  los elementos del grupo.  $\chi^\alpha(G)$  son los caracteres de las diferentes especies de simetría que aparecen en la tabla de caracteres, mientras que los caracteres de las representaciones irreducibles de las distintas operaciones de simetría ( $\chi(G)$ ) vienen dados por

$$\begin{aligned} \chi(E) &= 1 + 2l \\ \chi(C_5) &= 1 + 2 \sum_{m=1}^l \cos m \frac{2\pi}{5} \\ \chi(C_5^2) &= 1 + 2 \sum_{m=1}^l \cos m \frac{4\pi}{5} \\ \chi(C_3) &= 1 + 2 \sum_{m=1}^l \cos m \frac{2\pi}{3} \\ \chi(C_2) &= 1 + 2 \sum_{m=1}^l \cos m \pi \end{aligned}$$

Los valores que encontramos para los primeros 12 valores del momento angular son los siguientes

$l$	$A$	$T_1$	$T_2$	$G$	$H$
0	1	0	0	0	0
1	0	1	0	0	0
2	0	0	0	0	1
3	0	0	1	1	0
4	0	0	0	1	1
5	0	1	1	0	1
6	1	1	0	1	1
7	0	1	1	1	1
8	0	0	1	1	2
9	0	1	1	2	1
10	1	1	1	1	2
11	0	2	1	1	2
12	1	1	1	2	2

De esta tabla podemos deducir que los dos primeros términos que intervienen en el desarrollo del potencial en la base de los armónicos esféricos son  $l = 6$  y  $l = 10$ . Además, la combinación de los valores de  $m$  es única, ya que sólo aparece un valor por cada  $l$ .

## **Bibliografía**

# Bibliografía

1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
2. R. Buckminster Fuller, *The Artifacts of R. Buckminster Fuller: A Comprehensive Collection of his Designs and Drawings*, (Garland Publishing, New York, 1984).
3. E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)* **25**, 854 (1970) (en Japonés).
4. D.A. Bochvar and E.G. Gal'pern, *Proc. Acad. Sci. USSR* **209**, 239 (1973).
5. R.A. Davidson, *Teor. Chim. Acta* **58**, 193 (1981).
6. E.A. Rohlfing, D.M. Cox and A. Kaldor, *J. Chem. Phys* **81**, 3322 (1984).
7. S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
8. T.W. Ebbesen and P.M. Ajayan, *Nature* **358**, 220 (1992).
9. W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
10. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P.C. Eklund, *J. Mater. Res.* **8** n° 8, 2054 (1993).
11. H.W. Kroto, A.W. Allaf and S.P. Balm, *Chem. Rev.* **91**, 1213 (1991).



12. L. Tisza, *Z. Phys* **82**, 48 (1933).
13. N. Koga and K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **196**, 191 (1992).
14. C. Møller and M.S. Plesset, *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
15. J.A. Pople, J.S. Binkley and R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp.* **10**, 1 (1976).
16. R. Pariser and R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953).
17. R. Pariser and R.G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 767 (1953).
18. J.A. Pople, *Trans. Faraday Soc* **49**, 1375 (1953).
19. J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **276**, 238 (1963).
20. E. Hückel, *Z. Physik* **70**, 204 (1931).
21. E. Hückel, *Z. Physik* **72**, 310 (1931).
22. E. Hückel, *Z. Physik* **76**, 628 (1932).
23. A. Ruiz, J. Hernández-Rojas, J. Bretón and J.M. Gómez Llorente, *J. Chem. Phys.* **109**, 3573 (1998).
24. A.M. Rao, P. Zhou, K-A. Wang, G.T. Hager, J.M. Holden, Y. Wang, W.T. Lee, X.X. Bi, P.C. Eklund, D.S. Cornett, M.A. Duncan and I.J. Amster, *Science* **259**, 955 (1993).
25. A. Oshiyama, S. Saito, N. Hamada and Y. Miyamoto, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1457 (1992).
26. Y-N. Xu, M-Z. Huang and W.Y. Ching, *Phys. Rev. B* **44**, 13171 (1991).

27. P. Procacci, G. Cardini, P.R. Salvi and G. Marconi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **229**, 75 (1993).
28. X.Q. Wang, C.Z. Wang and K.M. Ho, *Phys. Rev. B* **48**, 1884 (1993).
29. Z.C. Wu, D.A. Jelski and T.F. George, *Chem. Phys. Lett.* **137**, 291 (1987).
30. J.L. Feldman, J.Q. Broughton, L.L. Boyer, D.E. Reich and M.D. Kluge, *Phys. Rev. B* **46**, 12731 (1992).
31. A. Ceulemans, P.W. Fowler and I. Vos, *J. Chem. Phys.* **100**, 5491 (1994).
32. J. Hernández-Rojas, Tesina, Universidad de La Laguna (1995).
33. R. Heid, L. Pintschovius and J.M. Godard, *Phys. Rev. B* **56**, 5925 (1997).
34. R. Taylor, J.P. Hare, A.K. Abdui-Sada and H.W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **20**, 1423 (1990).
35. G. Mejer and D.S. Bethune, *Chem. Phys. Lett.* **175**, 1 (1990).
36. R.M. Fleming, M.J. Rosseinsky, A.P. Ramirez, D.W. Murphy, J.C. Tully, R.C. Haddon, T. Siegrist, R. Tycko, S.H. Glarum, P. Marsh, G. Dabbagh, S.M. Zahurak, A.V. Makhija and C. Hampton, *Nature* **352**, 701 (1991).
37. R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B. Lyons, B. Miller, J.M. Rosamilia, R.H. Fleming, A.R. Kortan, S.H. Glarum, A.V. Makhija, A.J. Muller, R.H. Eick, S.M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbah and F.A. Thiel, *Nature* **350**, 320 (1991).
38. A.F. Hebard, *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals*, eds. P. Jena, S.N. Khanna and B.K. Rao (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1991), Vol. C 374, p. 1213.

39. K. Holczer, O. Klein, G. Grñer, S-M. Hwanf, R.B. Kaner, K-J. Fu, R.L. Whetten and F. Diederich, *Science* **252**, 1154 (1991).
40. Y. Miyamoto, N. Hamada, A. Oshiyama and S. Saito, *Phys. Rev. B* **46**, 1749 (1992).
41. J.F. Christian, Z. Wan and S.L. Anderson, *J. Phys. Chem.* **96**, 10598 (1992).
42. D.E. Clemmer, J.M. Hunter, K.B. Shelimov and M.F. Jarrold, *Nature* **372**, 248 (1994).
43. Y. Chai, T. Guo, C. Jiu, R.E. Haufer, L.P.F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J.M. Alford and R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **95**, 7564 (1991).
44. J.R. Heath, S.C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto, F.K. Tittel and R.E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7779 (1985).
45. Z. Wan, J.F. Christian and S.L. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1352 (1992).
46. R.E. Smalley, *Fullerenes ACS. Symp. Ser.* **481**, 141 (1992), Capítulo 10.
47. T. Weiske, D.K. Böhme, J. Hrušák, W. Krätschmer and H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 884 (1991).
48. J.F. Christian, Z. Wan and S.L. Anderson, *Chem. Phys. Lett.* **199**, 373 (1993).
49. M. Saunders, H.A. Jiménez-Vazquez, R.J. Cross and R.J. Poreda, *Science* **259**, 1428 (1993).
50. J. Cioslowski and A. Nanayakkara, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2871 (1992).
51. R. Tellgmann, N. Krawez, S-H. Lin, I.V. Hertel and E.E.B. Campbell, *Nature* **382**, 408 (1996); H. Jantoljak, N. Krawez, I. Loa, R. Tellgmann, E.E.B. Campbell, A.P. Litvinchuk and C. Thomsen, *Z. Phys. Chem.* **200**, 157 (1997).

52. M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
53. I.N. Levine, *Quantum Chemistry* Vols. I y II, (Allyn and Bacon, Boston, 1970).
54. D. Papousek and M.R. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra*, (Elsevier, Amsterdam, 1982).
55. C.J.H. Schutte, *The Theory of Molecular Spectroscopy*, (North-Holland, Amsterdam, 1976).
56. H.W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, (Dover, New York, 1992).
57. H. Haken and H.C. Wolf, *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*, (Springer-Verlag, New York, 1995).
58. C. Eckart, *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935).
59. B. Podolsky, *Phys. Rev.* **32**, 812 (1928).
60. J.K.G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968).
61. J.K.G. Watson, *Mol. Phys.* **19**, 465 (1970).
62. D.S. Bethune, R.D. Johnson, J.R. Salem, M.S. de Vries and C.S. Yannoni, *Nature* **366**, 123 (1993).
63. H. Schwarz, T. Weiske, D.K Böhme and J. Hrušák, *Buckminsterfullerenes*, edited by W.E. Billups and M.A. Ciufolini (VCH Publishers, Weinheim, 1993) capítulo 10.
64. M. Saunders, H.A. Jiménez-Vazquez, R.J. Cross, S. Mroczkowski, M.L. Gross, D.E. Giblin and R.J. Poreda, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2193 (1994).
65. M.M. Ross y J.H. Callahan, *J. Phys. Chem.* **95**, 5720 (1991).

66. R.L. Murry and G.E. Scuseria, *Science* **263**, 791 (1994).
67. J.C. Hummelen, M. Prato and F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 7003 (1995).
68. S. Patchkowskii and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 7614 (1996).
69. J. Cioslowski and E. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* **94**, 3730 (1991).
70. J. Cioslowski, *Electronic Structure Calculations on Fullerenes and Their Derivates*, (Oxford University Press, New York, 1995).
71. S. Patchkowskii and W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **106**, 1796 (1997).
72. M. Rühl, S. Patchkowskii and W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 14 (1997).
73. A.H.H. Chang, W.C. Ermler and R.M. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **94**, 5004 (1991).
74. T. Guo, R.E. Smalley and G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **99**, 352 (1993).
75. P.P. Schmidt, B.I. Dunlap and C.T. White, *J. Phys. Chem.* **95**, 10537 (1991); J.L. Ballester and B.I. Dunlap, *Phys. Rev. A* **45**, 7895 (1992); B.I. Dunlap, J.L. Ballester and P.P. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **96**, 9781 (1992).
76. A. Rubio, J.A. Alonso, J.M. López and M.J. Stott, *Physica B* **183**, 247 (1993).
77. G.W. Van Cleef, G.D. Renkes and J.V. Coe, *J. Chem. Phys.* **98**, 860 (1993).
78. C.G. Joslin, J. Yang, C.G. Gray, S. Goldman and J.D. Poll, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 86 (1993); **211**, 587 (1993); **213**, 377 (1993).
79. J.E. Jones and A.E. Ingham, *Proc. R. Soc. A* **107**, 636 (1925).
80. L. Pang and F. Brisse, *J. Phys. Chem.* **97**, 8562 (1993).
81. C. J. Williams, M.A. Whitehead and L. Pang *J. Phys. Chem.* **97**, 11652 (1993).

82. A.L.R. Bug, A. Wilson and G.A. Voth, *J. Phys. Chem.* **96**, 7864 (1992).
83. G. Cardini, P. Procacci, P.R. Salvi and V. Schettino, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 39 (1992).
84. J. Bretón, J. González-Platas and C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **99**, 4036 (1993).
85. A.J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, (Clarendon, Oxford, 1996).
86. J.O. Hirschfelder and R. Silbey, *Molecular Theory of Liquids and Gases*, (Wiley, New York, 1954).
87. G.C. Maitland, M. Rigby, E.B. Smith and W.A. Wakeham, *Intermolecular Forces: their origin and determination*, (Clarendon Press, Oxford, 1981).
88. P.M. Morse, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
89. J. Hernández-Rojas, J. Bretón and J.M. Gomez Llorente, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 88 (1994).
90. G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, Vol 1. Spectra of diatomic molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1950).
91. J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4139 (1991).
92. P. Norman, Y. Luo, D. Jonsson and H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **106**, 8788 (1997).
93. E. Westin and A. Rosén, *Appl. Phys. A* **60**, 49 (1995).
94. A.A. Quong and M.R. Pederson, *Phys. Rev. B* **46**, 12906 (1992).
95. Y.S. Li and D. Tománek, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 453 (1994).
96. Y. Wang, D. Tománek and R.S. Ruoff, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 79 (1993).

97. D. Tománek and Y.S. Li, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 587 (1995).
98. J.P. Read and A.D. Buckingham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 2519 (1996).
99. J. Hernández-Rojas, J. Bretón and J.M. Gómez Llorente, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 160 (1995); **243**, 587 (1995).
100. A.S. Hira and A.K. Ray, *Phys. Rev. A* **52**, 141 (1995).
101. W.K.H. Panofsky and M. Phillips, *Classical Electricity and Magnetism*, (Addison Wesley, Reading, MA, 1962).
102. J. Hernández-Rojas, J. Bretón and J.M. Gomez Llorente, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 115 (1995).
103. J. Hernández-Rojas, J. Bretón and J.M. Gomez Llorente, *J. Chem. Phys.* **104**, 1179 (1996).
104. J. Hernández-Rojas, J. Bretón and J.M. Gomez Llorente, *J. Chem. Phys.* **104**, 5754 (1996).
105. J. Hernández-Rojas, A. Ruiz, J. Bretón and J.M. Gomez Llorente, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 655 (1997).
106. R.N. Zare, *Angular Momentum*, (John Wiley and Sons, New York, 1988).
107. L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Mecánica Cuántica (Teoría No-Relativista)*, (Editorial Reverté, Barcelona, 1983).
108. *IMSL Math/Library*, Fortran Subroutines for Mathematical Applications, 1989.
109. J. Hernández-Rojas, J. Bretón and J.M. Gomez Llorente, *J. Phys. Chem. Solids* **58** n° 11, 1689 (1997).

110. O. Atabek, R. Lefebvre, M. García Sucre, J.M. Gómez Llorente and H. Taylor, *Int. J. Quant. Chem.* **40**, 2111 (1991); J.M. Gómez Llorente, F. Borondo, N. Berenger and R.M. Benito, *Chem. Phys. Lett.* **192**, 430 (1992).
111. W.S. Struve, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, (John Wiley and Sons, New York, 1989).
112. D.N. Zubarev, *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*, (Consultants Bureau, New York, 1974).
113. A. Padilla, Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna (1997).
114. E.P. Wigner, *Group Theory*, (Academic Press, New York, 1959).
115. J. Hernández-Rojas, J. Bretón and J.M. Gomez Llorente, *J. Chem. Phys.* **105**, 4482 (1996).