



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ACTIVACIÓN DEL PROPANO POR CÚMULOS MAGNÉTICOS DE
METALES DE TRANSICIÓN: $\text{Fe}_3\text{Co}-\text{C}_3\text{H}_8$**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

ISRAEL VALENCIA QUIROZ



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: FRANCISCO MIGUEL CASTRO MARTINEZ

VOCAL: Profesor: LUIS VICENTE HINESTROSA

SECRETARIO: Profesor: FERNANDO COLMENARES LANDÍN

1er. SUP. Profesor: JORGE MORGADO MORENO

2°. SUP. Profesor: GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: FACULTAD DE QUÍMICA,
EDIFICIO B. LABORATORIO 218. DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA
TEÓRICA.**

**ASESOR DEL TEMA: DR. FRANCISCO MIGUEL CASTRO
MARTÍNEZ**

SUSTENTANTE: ISRAEL VALENCIA QUIROZ

Agradecimientos:

A DGAPA-UNAM por el soporte financiero al proyecto PAPIIT IN-107905.

Al Subprograma 127 "Formación Básica en Investigación" de la Facultad de Química, UNAM, por el soporte financiero a través del Departamento de Superación Académica.

A la Facultad de Química por el programa de becas alimentarias.

Sin los aportes anteriores habría sido muy difícil realizar este trabajo.

A mis padres Georgina y Genaro y a mi hermana América Rubí por su invaluable apoyo y comprensión que me han acompañado siempre en el camino de mi formación.

A mi asesor, el Dr. Miguel Castro Martínez y a los otros profesores integrantes del jurado: Dr. Luis Vicente Hiestrosa, Dr. Fernando Colmenares Landín, Dr. Jorge Morgado Moreno y Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por sus sabias y atinadas observaciones en la revisión de la tesis. Deseo expresar especialmente mi agradecimiento a los profesores Miguel Castro Martínez y Gustavo Tavizón Alvarado por su valiosa guía y apoyo para la conclusión de mis estudios profesionales.

A mis compañeros de trabajo: Dr. Jorge Benítez, Dra. Rocío Cartas, M. en C. Manuel García, Q. Víctor Chávez, Jesús Zavala,

Rodrigo Flores, Miguel Maynez, Dr. Alfredo Guevara, Q. Rogelio Hernández por su ayuda y solidaridad.

Al Departamento de Física y Química Teórica por haberme dado la oportunidad de realizar mi tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, a quien le debo mi formación académica y humanista.

Gracias a Dios por permitirme disfrutar de esta vida y la de mis seres queridos...

ÍNDICE

	Página
Prólogo	9
1. Introducción	15
1.1 Objetivos	18
2. Antecedentes	21
2.1 Modelos descriptivos de cúmulos en la fase gaseosa	24
2.2 El enlace químico en los cúmulos metálicos	27
2.3 Propiedades magnéticas de los cúmulos de metales de transición	28
2.4 Estructura electrónica de cúmulos de metales de transición	30
2.5 Teoría de Funcionales de la Densidad	31
3 Metodología	35
4. Resultados y discusión	38
4.1 Estado basal de los cúmulos magnéticos de metales de transición Fe_3X , $X = Fe, Co$ y Ni	38
4.2 Energía de unión de los cúmulos de Fe_3X , $X = Fe, Co$ y Ni	44
4.3 Cúmulos magnéticos de Fe_3Co	47
4.4 La molécula de propano	54
4.5 Cúmulos de Fe_3X , $X = Fe, Co$ y Ni , adsorción de una molécula de propano	55
4.6 Energía de adsorción del cúmulo Fe_3X con propano, $X = Fe,$	

Co y Ni	63
4.7 Frecuencias de vibración de la molécula de propano y de su adsorción sobre los cúmulos de Fe_3X , X = Fe, Co y Ni	65
4.8 Cúmulos de Fe_3Co y la adsorción de una molécula de propano	68
4.9 Orbitales frontera de los cúmulos Fe_3X , X = Fe, Co y Ni	69
4.10.1 Comparación de los orbitales no-ocupados más bajos, LUMO, de Fe_3Co de Multiplicidad 10, 12, 14 y 16	73
4.10.2 Orbitales frontera del sistema Fe_3Co -propano	76
4.10.3 Diferencia energética HOMO – LUMO de los cúmulos magnéticos Fe_3X , X = Fe, Co y Ni con propano	81
5. Conclusiones	87
6. Apéndice A.1	90
7. Referencias	95

PRÓLOGO

El hierro es un metal de transición de la primera fila, es ferromagnético por excelencia, sin embargo, ha surgido la inquietud de mejorar no solo esta cualidad en el material, sino también otras de sus propiedades físico-químicas, por ejemplo, su capacidad catalítica. Esto con el fin de aplicarlo en la industria. Una posibilidad de lograrlo es introducir pequeñas cantidades de otros elementos, dentro del elemento principal considerado, y así, formar aleaciones y simular reacciones químicas, es entonces, cuando se consideran nanopartículas y cúmulos de pocos átomos que van a representar el volumen. Desde el punto de vista experimental, esto ha sido posible hoy en día, a través de matrices de recepción de elementos inactivos, tales como las matrices de argón. Desde el punto de vista teórico que es el que nos compete, dos factores intervienen: el modelo y la metodología. La metodología que hemos adoptado es el cálculo teórico a primeros principios (Ab-initio), específicamente, el de la Teoría de Funciones de la Densidad (DFT) del paquete computacional Gaussian03. Este método ha comprobado su eficacia en la predicción de resultados en las reacciones, de tal manera que ha sido muy útil para encaminar estudios experimentales. Los estudios teóricos ofrecen la posibilidad de predecir si una cierta reacción se va a producir o no, sin la necesidad de acudir al laboratorio, por ejemplo, prever si se produce la activación de una determinada

molécula en interacción con este tipo de cúmulos, o bien, si tal o cual propiedad existe en determinada reacción o aleación.

Particularmente en este trabajo se han definido arreglos de cuatro átomos de hierro, de tal manera que se forme un cúmulo, que se va ir modificando por la sustitución de un átomo de hierro por uno de Co o Ni. Es decir, se han considerado los cúmulos de Fe_4 , Fe_3Co y Fe_3Ni para investigar las características de la interacción de estos cúmulos con la molécula de propano, como son la magnetización y la actividad catalítica.

La configuración geométrica y electrónica de estos cúmulos metálicos y el tipo de aproximación de estos a la molécula de propano define nuestro modelo de interacción. Aunque puede pensarse que el modelo representa solamente un esquema simplificado del problema, en realidad, este modelo muestra las características generales de un sistema complejo, de tal manera, que se puede asegurar, que realmente se encuentran las propiedades inherentes al modelo y que definitivamente no provienen de las aproximaciones del cálculo.

Se verá a lo largo de todo el trabajo, cómo y qué tanto, la inclusión de Co y Ni en el cúmulo de hierro modifican las propiedades físico químicas de la interacción del cúmulo de hierro con la molécula de

propano. Se obtienen los estados fundamentales, es decir, los estados más estables de las reacciones y se predice las características geométricas y electrónicas finales de los cúmulos, tales como los momentos magnéticos, las distancias de enlace molecular, las frecuencias de vibración, las transferencias de carga y otras cantidades importantes de las reacciones.

La organización de la tesis es la siguiente: en los capítulos 1 y 2 se revisan las propiedades generales de los cúmulos de Fe_4 , Fe_3Co y Fe_3Ni , y los conceptos más importantes relacionados con este tema. Esta introducción nos sirve de base para discutir más adelante los resultados obtenidos en este trabajo.

El método aplicado, Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) y los demás detalles de la metodología se explican en el parte final del capítulo 2, a saber, en la sección 2.5, y en el capítulo 3.

El capítulo 4 está destinado para discutir los resultados: en la sección 4.1 se presenta en primer lugar el estado basal correspondiente a cada uno de estos cúmulos magnéticos: Fe_4 , Fe_3Co y Fe_3Ni , en las secciones 4.1, 4.2 y 4.3 se reportan los resultados correspondientes a la configuración geométrica, distribución de carga, distribución de espín y

niveles energéticos de cada cúmulo. Asimismo en la sección 4.4 se muestran las propiedades magnéticas, electrónicas y geométricas de la molécula de propano. Con estos antecedentes en la sección 4.5 se aborda la parte medular del trabajo: se investigan las características de la interacción de la molécula de propano con estos cúmulos, en el modo de aproximación conocido como "on top".

En la sección 4.7 se muestran las frecuencias de vibración correspondientes a la formación del aducto de cada cúmulo con el propano. Así se observa, como se modifican algunos modos de vibración de la molécula del propano y sus respectivas frecuencias debido a la interacción con los cúmulos. La sección 4.8 contiene los diagramas de las configuraciones de la adsorción de la molécula de propano por los cúmulos de Fe_3Co para un estado basal presuntamente degenerado, que ofrece la posibilidad de la existencia de isómeros dada el pequeña diferencia de energía que exhiben.

Los orbitales moleculares de frontera de los cúmulos Fe_3X $\text{X} = \text{Fe}$, Co y Ni se exponen en la sección 4.9, además se realiza un estudio de la variación energética de los orbitales moleculares HOMO y LUMO del aducto del cúmulo con propano respecto a la multiplicidad, con el objeto

de encontrar una relación entre la separación energética de los orbitales del cúmulo y la energía de absorción de la interacción molécula-cúmulo.

Finalmente en el capítulo 5 se analizan los efectos de la interacción de los cúmulos magnéticos de los metales de transición considerados sobre la molécula de propano y se cuestiona sobre el orden de magnitud de la activación, es decir, se comparan las modificaciones estructurales en la molécula de propano producidas por la presencia de estos cúmulos, con las que se producen por la presencia de otros metales de transición, tales como paladio o rutenio, entonces estaremos en posibilidades de definir si se tiene realmente una activación del propano debida a la interacción con nuestros cúmulos. También estaremos en condiciones de estimar las perturbaciones en la densidad de carga de la molécula de propano y de cada cúmulo.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Avances experimentales recientes de haces moleculares en fase gaseosa han hecho posible la síntesis y caracterización de las propiedades fisicoquímicas de cúmulos de metales de transición. Los resultados obtenidos revelan que estas partículas poseen propiedades inesperadas [1]. Por ejemplo, cúmulos pequeños de átomos de hierro presentan una magnetización, ≈ 3 magnetones de bohr (μ_B), mayor que la del sólido, que es de 2.2 BM [2-5]. Además de este comportamiento superparamagnético [6], estos cúmulos actúan como catalizadores en reacciones orgánicas en donde la activación de los enlaces químicos C-C y C-H es crucial. Así, se ha podido observar [7,9] una reacción orgánica catalizada por Fe_4^+ en fase gaseosa.

La activación de los enlaces covalentes tipo σ C-C y C-H en alcanos ha sido objeto de muchas investigaciones [10]. Existen razones prácticas, así como teóricas para este interés: los alcanos son materia prima para la industria química pero son compuestos relativamente poco reactivos por lo que el conocimiento de los medios posibles para la activación C-H y C-C es muy valioso. La activación selectiva de estos enlaces requiere del diseño de catalizadores apropiados, como podrían ser, por ejemplo, los cúmulos de átomos de hierro. Estos procesos

catalíticos resultan de interés fundamental para la química [11]. En general, se ha observado que la reactividad de los cúmulos metálicos tiene una fuerte dependencia con su tamaño [12,13] y con la composición química.

Recientemente también se ha encontrado que los cúmulos de hierro actúan como catalizadores en la síntesis de nanotubos de carbono de una pared (SWNTs). Este proceso requiere de la descomposición de C_2H_4 y CH_4 sobre las partículas de metal soportado [14]. Algunos estudios en fase gaseosa [15,16] indican que un tamaño pequeño del cúmulo es más redituable o eficiente para el crecimiento del SWNT [15,17]. Una pregunta importante es acerca del tamaño mínimo del cúmulo que es capaz de absorber y activar un hidrocarburo saturado.

1.1 OBJETIVOS

1. Determinar si existe una actividad catalítica en la interacción del cúmulo Fe_3X , $\text{X}=\text{Fe}$, Co y Ni , con la molécula del propano en un acercamiento "ON TOP" del metileno de la molécula del propano con los cúmulos de Fe_3X . Esto es, una modificación significativa en la longitud de los enlaces sigma C-C y C-H de la molécula de propano.

2. Determinar los efectos estructurales, electrónicos y magnéticos que la sustitución de un átomo de Fe del cúmulo de Fe_4 por átomos de Co y Ni produce en el del cúmulo magnético de Fe_4 .

3. Determinar del mismo modo que en el objetivo 1 los efectos en la interacción de la molécula de propano con el cúmulo magnético.

4. Estudiar los orbitales frontera HOMO y LUMO de los cúmulos y de la interacción de los cúmulos con la molécula de propano.

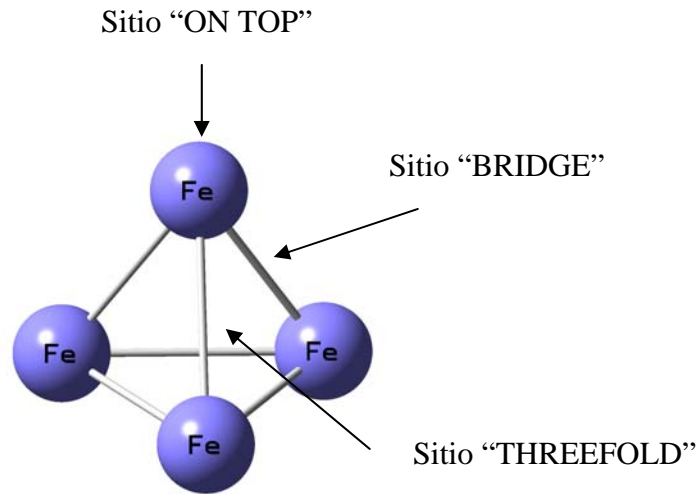


Diagrama 1, representativo de los 3 tipos de acercamiento del propano a diferentes sitios del cúmulo de Fe_4 .

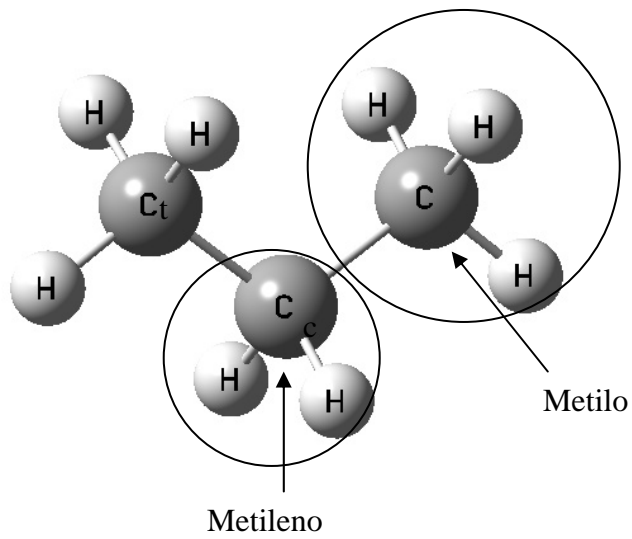


Diagrama 2, representativo de los sitios de la molécula del propano C_3H_8 .

2. ANTECEDENTES

La activación de hidrocarburos por metales de transición ha sido un tópico de interés creciente durante las pasadas dos décadas, debido al alto interés económico que representa la conversión de estos compuestos en diferentes procesos químicos. Así, se han podido obtener importantes conocimientos sobre los mecanismos del proceso de activación del metano y propano que ocurre en la fase gaseosa con iones metálicos como catalizadores.

Los conocimientos concernientes a la activación de metano y propano se han podido obtener mediante estudios experimentales de espectrometría de masas y técnicas de haces moleculares de iones se han dirigido principalmente hacia el estudio de las energías de enlaces metal-ligante.

También, se ha explorado exhaustivamente las propiedades químicas de los metales de transición. Para representar las propiedades de estos metales se han hecho estudios con algunos cationes metálicos aislados, sin embargo, éstos son modelos muy simplificados con respecto a los catalizadores reales involucrados en procesos que ocurren sobre las superficies de la fase sólida.

El modelo de los cúmulos puede ser útil para estudiar la catálisis, ya que se encuentran entre la escala atómica y la de una agrupación de varios miles de átomos. La ventaja de los cúmulos pequeños es que son los suficientemente simples para ser modelados por cálculos teóricos de alto nivel con resultados muy cercanos a los reportados experimentalmente.

Se puede definir un cúmulo como una partícula formada por varios átomos, dentro de un número considerado por definición como de 2 a 3×10^7 átomos, con propiedades muy diferentes a las de un material sólido.

Aunque se requiere de una gran cantidad de trabajo para probar qué tan buena es la analogía entre los cúmulos y las superficies, los cúmulos metálicos representan sistemas simplificados donde las reacciones elementales se pueden estudiar en detalle microscópico, como una función de la composición del cúmulo, el tamaño y la carga.

Actualmente la activación de los enlaces C-C y C-H de hidrocarburos sencillos por una variedad de cúmulos metálicos ha sido objeto de diversos trabajos experimentales, enfocados al estudio de la variación de la reactividad del cúmulo con respecto a su tamaño.

El hierro, ha sido considerado como un buen catalizador para la activación del enlace σ C-H del metano y puede reducir significativamente la energía de activación del enlace σ C-H. Sin embargo, existe un escaso trabajo concerniente al entendimiento, en términos fundamentales, de este proceso que ocurre sobre la superficie metálica.

La interacción de los cúmulos de hierro con pequeños hidrocarburos fue examinada por Irion [8-9]. Más recientemente el interés en estos cúmulos se ha renovado por un trabajo de Armentrout [18] sobre la activación del metano por cúmulos de hierro catiónicos de tamaño seleccionado, Fe_n^+ ($n = 2-15$), realizado mediante espectrometría de masas de haz guiado de iones. Las reacciones principales en estos estudios son la des-hidrogenación y la eliminación de CH_3 para formar $Fe_nCH_2^+$, Fe_nC^+ y FeH^+ . Los resultados prueban la existencia de barreras de energía para el proceso inicial de eliminación de hidrógeno.

Para explicar y complementar las observaciones experimentales, es muy útil la realización de estudios teóricos sobre estos sistemas que contienen metales de transición. Estos estudios proveen de información sobre el intercambio y correlación electrónica en este tipo de sistemas

los cuales son muy complejos de describir o tratar. Así, se ha encontrado que la Teoría de Funcional de la Densidad DFT (Density Functional Theory), incluye el intercambio y correlación electrónica a un costo computacional más bajo que los métodos tradicionales de tipo *ab initio*. Por esta razón, se empleó DFT en la realización de este trabajo.

2.1 Modelos Descriptivos de Cúmulos en la fase gaseosa

Los cúmulos de átomos de metales de transición no muestran los efectos impactantes de la presencia de números mágicos, o sea aquéllos cúmulos que son altamente estables y abundantes y que están asociados con el llenado de los niveles electrónicos característicos de los cúmulos de metales con electrones de orbitales tipo *s* y *p*.

Para explicar la ausencia de los números mágicos y el comportamiento de los momentos magnéticos (μ) de los cúmulos se han propuesto algunos modelos que se basan en los niveles energéticos del sistema.

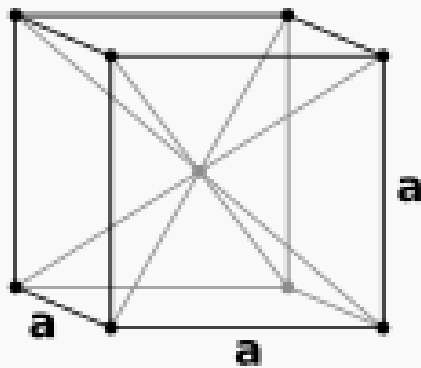
El primer modelo de niveles fue desarrollado por Billas et al. [5] Se asumió que los cúmulos estaban formados por varios niveles atómicos, y el momento magnético de un átomo se ha tomado

dependiente solamente de que tanto el átomo está localizado debajo de la superficie del cúmulo, dichos valores $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$ son asignados a los átomos en las capas 1, 2, 3, ... ; aquí la capa 1 indica la superficie más externa (superficie). Estos valores de μ_i han sido tomados independientemente del tamaño del cúmulo.

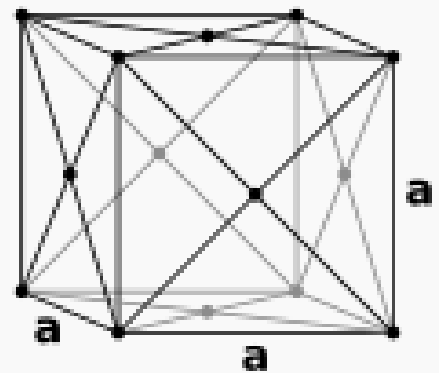
Así, la tendencia observada de una disminución de μ con respecto a N se produce, asignando los siguientes valores empíricos para $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4, \dots$: (1.2, -0.4, 0.6, 0.8, 0.67, 0.65, 0.62, 0.6) para Ni, (2.7, 0.4, 1.6, 1.45, 1.9, 1.9, 1.9, 1.7) para Co, y (3, 3.2, 0, 0, 3.2, 3, 2.8, 2.5) para Fe, en unidades de μ_B . Estos valores muestran que los momentos magnéticos de los átomos en la capa superficial aumentan con respecto a los de las capas internas.

Sin embargo, el modelo está muy simplificado y aunque reproduce el decaimiento de μ , no reproduce las intrigantes oscilaciones de esta propiedad, que se observan al aumentar el tamaño del cúmulo.

Jensen y Bennemann [19] presentaron otro modelo de capas en el cual, se asume que el cúmulo crece capa por capa, ocupando sitios de un cuerpo cúbico centrado (bcc) o cúbico centrado en las caras (fcc) de una red cristalina, y que tienen formas globales regulares que minimizan la energía: cubo, octaedro y cubo-octaedro.



Body-centered cubic



Face-centered cubic

Diagrama 3. Redes de Bravais, de cuerpo cúbico centrado en el cuerpo y cúbico centrado en las caras.

2.2 El enlace químico en los cúmulos metálicos

Uno de los temas recurrentes en la física y química de cúmulos es el estudio de similitudes y diferencias entre las propiedades de los cúmulos y las correspondientes a la fase sólida. La característica principal de los cúmulos proviene del hecho de que sus propiedades no solamente dependen de su tamaño, sino que además, estas propiedades presentan una variación muy fuerte con respecto al tamaño del cúmulo.

Esta especificidad dependiente del tamaño tiene un potencial enorme para aplicaciones tecnológicas. Painter [20] ha demostrado que las tendencias en las energías de unión y la distancia interatómica de cúmulos octaédricos reproducen bien las tendencias experimentales para los metales sólidos. También se ha observado que las energías son menores para los cúmulos. Las distancias interatómicas también son menores.

2.3 Propiedades magnéticas de los cúmulos metálicos de metales de transición

La dependencia de las propiedades magnéticas de los cúmulos con el tamaño se puede determinar mediante experimentos Stern-Gerlach, en el cual los cúmulos magnéticos libres en un haz de partículas interactúan con un campo magnético no homogéneo y son desviados de su trayectoria original.

Los experimentos de deflexión se analizan asumiendo que los cúmulos libres ferromagnéticos son partículas de dominio único que presentan un comportamiento superparamagnético, esto es verdadero bajo ciertas condiciones experimentales; por ejemplo, cuando la relajación térmica es mucho más lenta que el tiempo requerido por los cúmulos para pasar a través de los polos del magneto Stern-Gerlach.

El magnetismo es sensible a la simetría, a la coordinación local y a las distancias interatómicas dentro del cúmulo. Estas tres características están interrelacionadas. Como caso extremo los átomos libres de Fe, Co y Ni tienen 8, 9 y 10 electrones externos para ser distribuidos en los niveles $3d$ y $4s$.

Las reglas de Hund requieren que la multiplicidad de espín sea máxima, y esto conduce a configuraciones electrónicas $3d\uparrow^5 3d\downarrow^1 4s^2$ para Fe, $3d\uparrow^5 3d\downarrow^2 4s^2$ para Co, y $3d\uparrow^5 3d\downarrow^3 4s^2$ para Ni. Los subniveles $3d\uparrow$ y $3d\downarrow$ están separados por la interacción de intercambio.

De este modo, estos átomos tienen un espín diferente de cero y debido a que el momento magnético de un espín es $1 \mu_B$, los átomos tienen momentos magnéticos sustanciales. Cuando los átomos se unen en un metal sólido, el traslape entre los orbitales atómicos de átomos vecinos da lugar a bandas de energía.

La variación del momento magnético como una función del número de átomos en el cúmulo, con el átomo en un extremo y el sólido en el otro, no es regular para los cúmulos más pequeños con $n=2-50$.

Para cúmulos mayores a 250 átomos el decaimiento general es debido al aumento del número promedio de átomos vecinos, que aumenta el carácter itinerante de los electrones $3d$. Sobre la superficie de los cúmulos, este número todavía es bajo comparado con el sólido, por lo tanto, sólo cuando el número de átomos superficiales se vuelve pequeño comparado con el número total de átomos en el cúmulo μ_N converge al $\mu(\text{sólido})$.

En general los cúmulos de tamaño pequeño normalmente tienen estructuras que no son simples fragmentos de un cristal.

El ferromagnetismo es sensible a la temperatura, para un sólido el momento magnético desaparece a la temperatura de Curie, debido a una transición de fase de segundo orden del estado ferromagnético al estado paramagnético. La temperatura de Curie es de 625 K para el níquel, 1043 K para el hierro y 1395 K para el cobalto. También se ha observado una reducción del momento magnético por átomo para los cúmulos metálicos al aumentar la temperatura. [21]

2.4 Estructura electrónica de cúmulos de metales de transición

Para cúmulos muy pequeños, las técnicas de difracción no son útiles para elucidar su estructura geométrica, pero los cálculos teóricos pueden determinar su estructura con un nivel alto de precisión. Esto es, una minimización completa de la energía total, con respecto a todas las posiciones atómicas se puede realizar usando métodos de la Química Cuántica computacional basadas en la Teoría de Funcionales de la Densidad.

2.5 Teoría de Funcional de la Densidad

El procedimiento general para el estudio de los cúmulos [22] emplea una aproximación orbital-molecular CLOA dentro del formalismo DFT para obtener la función de onda Ψ y a partir de esta determinar las propiedades energéticas, electrónicas y estructurales del cúmulo.

La aproximación local de la densidad de espín ALDE [23] se utiliza para determinar los efectos de intercambio y correlación. Los resultados principales indican que la energía de unión varía con el tamaño del cúmulo de manera no monótona y que algunos cúmulos tienen espín diferente de cero en su estado basal. Se pueden realizar intentos para diferentes geometrías, permitiendo que el cúmulo distorsione su geometría (longitudes y ángulos de enlace) para minimizar la energía.

El tipo de errores típicos en la aproximación de densidad local, LDA, son una sobreestimación de la energía de unión y una contracción en la longitud de enlace. También se ha observado que la aproximación generalizada de gradientes (GGA) predice momentos magnéticos mayores con respecto a la aproximación más simple de densidad local (LDA) en un 2%-10%. [24]. Esto se debe a una descripción impropia de los efectos de correlación electrónica.

El hecho es que la repulsión coulombica de los electrones localizados en niveles d o f parcialmente llenos solamente se trata mediante un campo promedio en las aproximaciones LDA o GGA convencionales. [25]

Existe una complejidad en los cúmulos de los metales de transición; normalmente existen varios estados de baja energía con energías muy cercanas entre sí. Una de las razones es la disminución de energía ya sea mediante (i) estructuras compactas maximizando el número de enlaces y (ii) el enlace direccional compatible con la orientación y llenado de los orbitales d .

Consideremos dos ejemplos ilustrativos, la configuración triangular C_{2v} de Ni_3 optimiza el número de enlaces pero obliga, a los orbitales d a adoptar una simetría que no es óptima para su enlace. En contraste, al formarse la geometría lineal de Ni_3 se permiten combinaciones de orbitales de Ni_3 no distorsionados, pero esta conformación tiene menos enlaces. Sin embargo, los cálculos *ab initio* muestran que el isómero lineal es menos estable que la estructura triangular.

Una multitud de isómeros con energías cercanas a la del estado basal significa que aquellos isómeros podrían estar presentes, todos

ellos, en los experimentos para determinar el magnetismo o reactividad de estos cúmulos. Una conclusión de los cálculos DFT para cúmulos pequeños de Ni y Fe, es que existen muchos estados de baja energía contenidos en un intervalo de energía muy pequeño, <10 kcal/mol, y que, por lo tanto, podrían estar presentes en el experimento mencionado.

En general para los cúmulos, las estructuras compactas son más estables que las estructuras abiertas, además el espín juega un papel importante, al determinar las estructuras más estables. Diversos cálculos con restricción de espín (despreciando la dependencia de espín de intercambio y correlación) conducen a longitudes de enlace más cortas.

3. METODOLOGÍA

En este trabajo se determinó el estado basal de los siguientes cúmulos Fe_4 , Fe_3Co , Fe_3Ni , C_3H_8 , $Fe_4-C_3H_8$, $Fe_3Co-C_3H_8$, $Fe_2CoFe-C_3H_8$, $Fe_3Ni-C_3H_8$ mediante la realización de cálculos basados en Teoría de Funcionales de la Densidad.

Se probaron diferentes arreglos para los cúmulos de metálicos, incluyendo estructuras lineales, cuadradas y planas, así como diferentes multiplicidades, encontrándose que el estado de energía más profundo corresponde al tetraedro en el caso de los cúmulos metálicos solos. La interacción cúmulo con propano de energía más profunda corresponde a la unión del metileno de la molécula de propano con el cúmulo metálico en una aproximación de tipo "ON TOP", como ya se ha mencionado en el diagrama 1.

Los cálculos fueron del tipo "todos los electrones", que realizamos con el funcional de Becke [26] para el intercambio electrónico y el de Perdew y Wang [27] para la correlación. Esta combinación se denomina como BPW91. La base orbital 6-311++G (2d,2p) se usó para los átomos de Fe, Co, Ni, C e H [28,29,30]. Se empleó el código Gaussian 03 [31].

Se ha demostrado que el método BPW91-311++G (2d,2p) proporciona una descripción razonable para la descripción de las propiedades de los cúmulos de átomos de hierro y de la interacción de éstos con hidrocarburos.[32]

Estos cúmulos han sido estudiados utilizando la aproximación generalizada de gradientes "GGA" [32-34]; y correcciones de gradientes no locales. [35,36] Un criterio estricto de convergencia se aplicó para la energía total, minimizada hasta 10^{-8} u.a. Las geometrías se optimizaron con un umbral de 10^{-5} u.a. para la fuerza promedio. Las cargas calculadas son de tipo Mulliken, y las unidades correspondientes están en electrones, *e*.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Estado basal de los cúmulos magnéticos de metales de transición Fe_3X , $X = Fe, Co$ y Ni

En la figura 4.1 vemos que la multiplicidad del estado basal del cúmulo magnético de Fe_4 es $M = 2S+1 = 15$, donde $S =$ espín, en este caso los átomos de Fe tienen carga = 0, la multiplicidad del estado basal difiere de la que

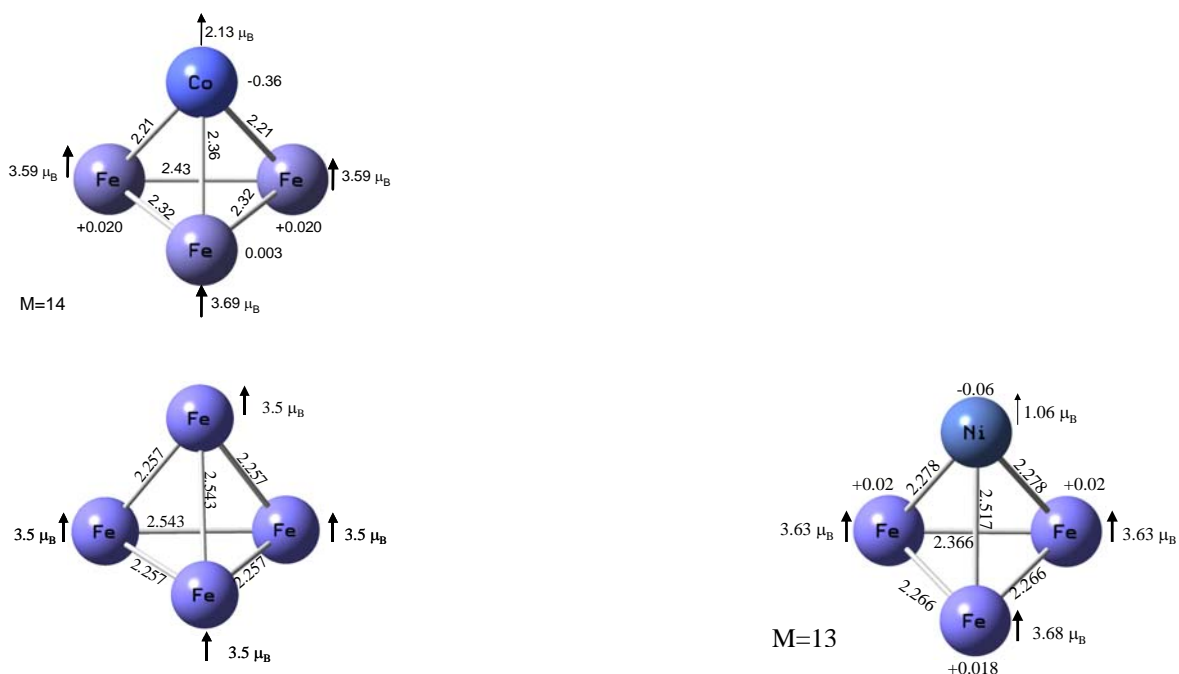


Fig. .4.1 Estado basas de los cúmulos a) Fe_4 , $M = 15$, b) Fe_3Co $M=14$ y c) Fe_3Ni $M=13$.

reporta Castro [36], él encontró que el estado basal corresponde a una multiplicidad $M = 13$, con longitudes de enlace Fe-Fe de 2.26 Å y 2.16 Å, esta estructura se debe a una distorsión de tipo Jahn Teller a partir de un tetraedro perfecto con longitudes de enlace Fe-Fe de 2.22 Å. La

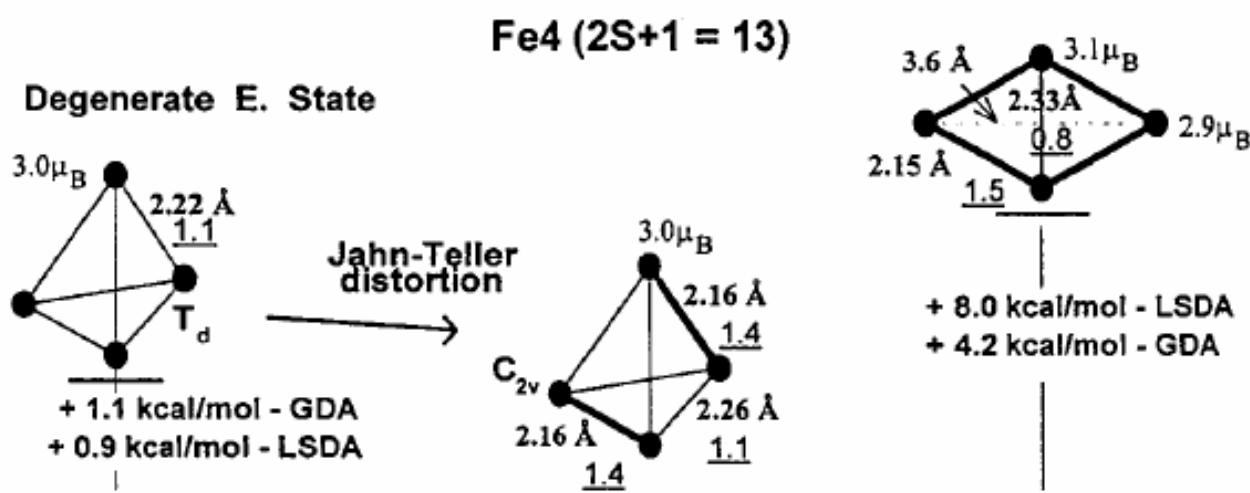


Diagrama 4. Estado basal de Fe₄, reportado por Castro [36].

diferencia de energía entre estas dos estructuras es de 1 kcal/mol. A diferencia del trabajo de Castro [36], en este estudio se utilizó una malla ultrafina, que permite diferenciar mejor el estado basal para el cúmulo de Fe₄ que corresponde a una multiplicidad $M = 2S + 1 = 15$.

La estructura presentada en este trabajo es una de tipo mariposa. Los momentos magnéticos son todos iguales a 3.5 magnetones de bohr,

μ_B , y las distancias de enlace Fe-Fe son de 2.257 Å en los extremos izquierdo y derecho, y de 2.543 Å en la parte central, ver fig. 4.1 a.

Se realizó un análisis vibracional para cada cúmulo optimizado, en particular se han reportado solamente las vibraciones correspondientes al cúmulo de Fe_4 , cabe mencionar que en este análisis no encontramos frecuencias imaginarias, confirmando la existencia de estados mínimos verdaderos.

Las frecuencias reales del cúmulo de Fe_4 son 108, 126, 207, 207, 231 y 352 cm^{-1} , estos valores difieren de los reportados por Bovadova-Parvanova [37] que utilizó un método DFT basado en tight-binding (DFTB) y obtuvo para el análisis vibracional del Fe_4 valores de 173, 189, 189, 190, 301 y 407 cm^{-1} , y en donde menciona que estos valores son ligeramente más pequeños que los obtenidos por Castro [35], aunque las tendencias son idénticas.

El cúmulo de Fe_3Ni en una arreglo tetraedro distorsionado como el que se muestra en la figura 4.1 c, tiene un estado basal que corresponde a la multiplicidad $M = 2s+1 = 13$, tiene un momento magnético $\mu = 1.06 \mu_B$ en el átomo de Ni y de 3.63 μ_B , 3.63 μ_B y 3.68 μ_B en los tres átomos de Fe que forman la base del tetraedro distorsionado.

Las distancias interatómicas Ni-Fe son dos de 2.278 Å y la otra de 2.517 Å, y las distancias Fe-Fe son dos de 2.266 Å y la restante de 2.366 Å. Esta estructura es de tipo mariposa como la del cúmulo de Fe₄. En el cúmulo de Fe₃Ni las distancias Fe-Fe son de 2.266 Å y 2.366 Å, mientras que en el cúmulo de Fe₄ la distancia Fe-Fe es menor, de 2.257 Å y 2.543 Å.

En el caso del estado basal del cúmulo de Fe₃Co, de multiplicidad $M = 2s + 1 = 14$ el sistema presenta longitudes de enlace Co-Fe de 2.210, 2.35 y 2.210 Å respectivamente; las distancias Fe-Fe corresponden a 2.318 Å, 2.318 Å y 2.430 Å respectivamente. La carga para el átomo de Co es de -0.36, y para cada átomo de Fe es de +0.020, -0.003 y +0.020. La densidad de espín correspondiente a Co es 2.13 y 3.59, 3.69 y 3.59 para cada uno de los átomos de hierro.

En la figura 4.1 b se observa que el estado basal del cúmulo de Fe₃Co presenta una alta simetría en relación a la distribución de cargas y a la longitud de enlaces así como las densidades de espín

De los tres cúmulos, Fe₄, Fe₃Co y Fe₃Ni, el que presenta un mayor momento magnético en el átomo de la cúspide es Fe₄ con $\mu_B = 3.5 \mu_B$

seguido por el cúmulo de Fe_3Co , en donde el átomo de Co tiene $2.63 \mu_B$, y el cúmulo de Fe_3Ni tiene el menor valor con $\mu = 1.06 \mu_B$.

La tendencia anterior concuerda con el magnetismo observado para cada elemento sólido, es decir que el hierro es el elemento más ferromagnético y esta propiedad disminuye en el cobalto y el níquel debido a que aumenta el apareamiento de los electrones.

Los átomos de mayor carga negativa son los de Co y Ni con -0.06 electrones, e , mientras que el átomo de Fe permanece neutro. La mayor distancia interatómica corresponde al cúmulo de Fe_4 con distancias Fe-Fe de 2.543 \AA , mientras que la menor corresponde al cúmulo de Fe_3Co con una distancia Fe-Co de 2.210 \AA . No existe una relación sencilla entre la densidad de carga entre cada átomo y las distancias interatómicas, tampoco existe una relación sencilla con respecto al momento magnético. En estos casos no se puede realizar una comparación energética debido a que son sistemas diferentes.

Kortus [38] ha señalado que pequeños cúmulos de Fe_n y Fe_nCo_m exhiben altos momentos magnéticos por átomo que son 35% más altos que el límite de Slater-Pauling de $2.7 \mu_B$, que corresponde a una aleación Fe-Co con 35% de Co y que es considerado como la

magnetización experimental más alta posible, correspondiente también a la saturación de magnetización más alta. Estudios mediante funcionales de la densidad muestran que los momentos magnéticos de los cúmulos mezclados son comparables o mayores que los de los cúmulos puros. Debido a las relaciones de un gran número de átomos superficiales en comparación con los átomos internos. Por lo que la magnetización solamente se distribuye en la superficie.

Rao [39] estudió las geometrías del estado basal y las energías de unión de pequeños cúmulos de Fe_4Ni_4 , encontró que los cúmulos son ferromagnéticos con momentos magnéticos mayores relativos a los valores del sólido. Para algunas composiciones y tamaños específicos de cúmulos, diferentes isómeros tienen el mismo momento magnético. Como se mencionó en la introducción los cúmulos magnéticos de superficie relativamente pequeña, por ejemplo a partir de un cúmulo de 10 átomos con un átomo en el interior del cúmulo, son sustancialmente menos magnéticos que aquellos con mayor superficie, es decir aquellos con menos de 10 átomos o sin átomos internos.

Los cúmulos más pequeños, que no tienen ningún átomo interno, son extremadamente magnéticos, de acuerdo con predicciones teóricas realizadas por Reuse y Khanna [40]. Recordamos así que el momento

magnético del hierro sólido, que es un material ferromagnético, es de $2.2 \mu_B/\text{átomo}$ [37], el del cobalto es de $1.72 \mu_B/\text{átomo}$ y el del níquel de $0.62 \mu_B/\text{átomo}$ entonces, efectivamente, los momentos magnéticos en los cúmulos Fe_4 , Fe_3Co y Fe_3Ni son mayores que en el sólido, $3.5 \mu_B$, $2.13 \mu_B$, y $1.06 \mu_B$, como ya se ha visto en la figura 4.1.

4.2 Energía de unión de los cúmulos de Fe_3X , $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}$ y Ni

De las gráficas 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3 se observa los valores de las energías de unión de cada cúmulo, calculada como

$$EU = E_T(\text{Fe}_n) - nE_T(\text{Fe})$$

Esta energía de unión puede interpretarse como la energía de formación del cúmulo y es mayor para el estado basal. En el caso del Fe_4 corresponde a la multiplicidad $M = 15$; mientras que Fe_3Co tiene una multiplicidad $M = 14$ y finalmente, Fe_3Ni tiene una multiplicidad de $M = 13$.

Podemos dividir la cantidad de energía de formación del cúmulo por el número de enlaces en el cúmulo y determinar así, de manera

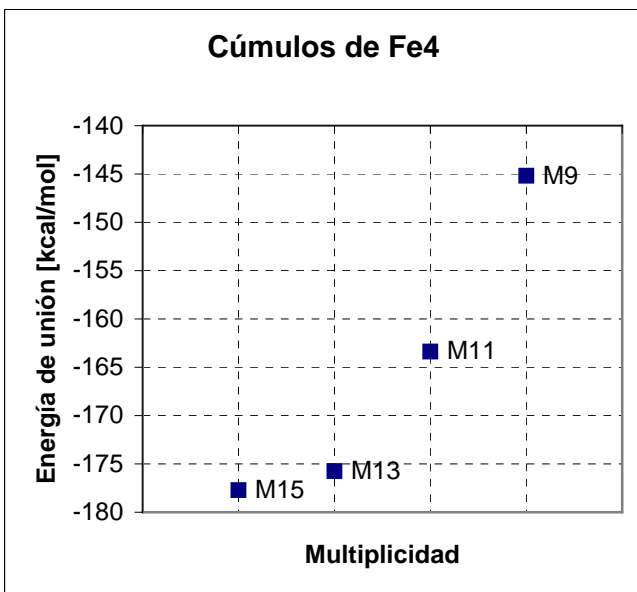


Fig. 4.2.1 Gráficos de Energía de Unión para los cúmulos de Fe_4 , en diferentes multiplicidades.

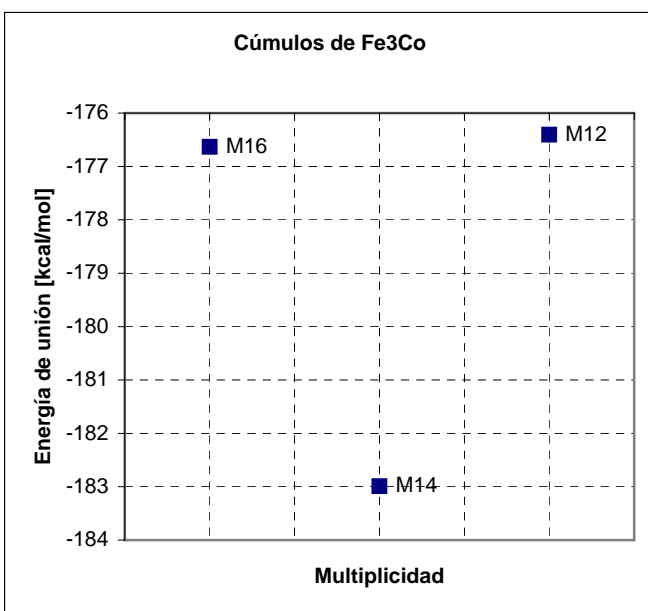


Fig. 4.2.2. Gráficos de Energía de Unión para los cúmulos de Fe_3Co , en diferentes multiplicidades.

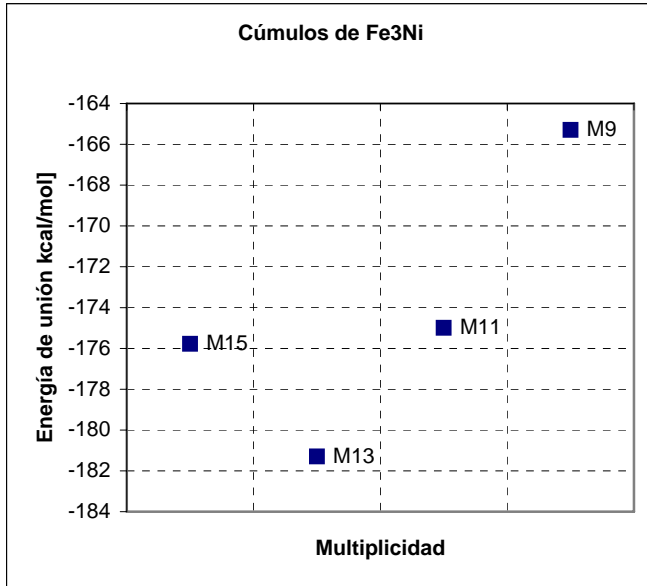


Fig. 4.2.3 Gráficos de Energía de Unión para los cúmulos de Fe_3Ni , en diferentes multiplicidades.

aproximada el valor de energía del enlace metal-metal. Como se mencionó en la introducción, estos valores de energía son menores para el cúmulo en comparación con las energías del sólido. Por ejemplo, para una energía de unión con un valor aproximado de 180 kcal/mol, la energía correspondiente al enlace metal-metal en un arreglo de tetraedro sería de 45 kcal/mol.

4.3 Cúmulos magnéticos de Fe₃Co

A continuación comparamos las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los cúmulos de Fe₃Co de multiplicidades $M=2s+1= 10, 12, 14$ y 16 en la figura 4.3.

El estado basal del cúmulo de Fe₃Co tiene una multiplicidad $M = 14$ presenta longitudes de enlace Co-Fe de 2.210 Å, 2.35 Å y 2.210 Å respectivamente para cada átomo de Fe; las distancias Fe-Fe son de 2.318 Å, 2.318 Å y de 2.430 Å.

La carga para el átomo de Co es de -0.36 electrones (e), y para cada átomo de Fe son de $+0.02$ e, -0.00 e y $+0.02$ e. La densidad de espín correspondiente al átomo de Co es 2.13 y 3.59, 3.69 y 3.59 magnetones de bohr (μ_B) para cada uno de los átomos de hierro. Esto es, en el estado basal de Fe₃Co, los átomos de Fe tienen un momento magnético mayor que el que tendrían en el cúmulo puro de Fe₄.

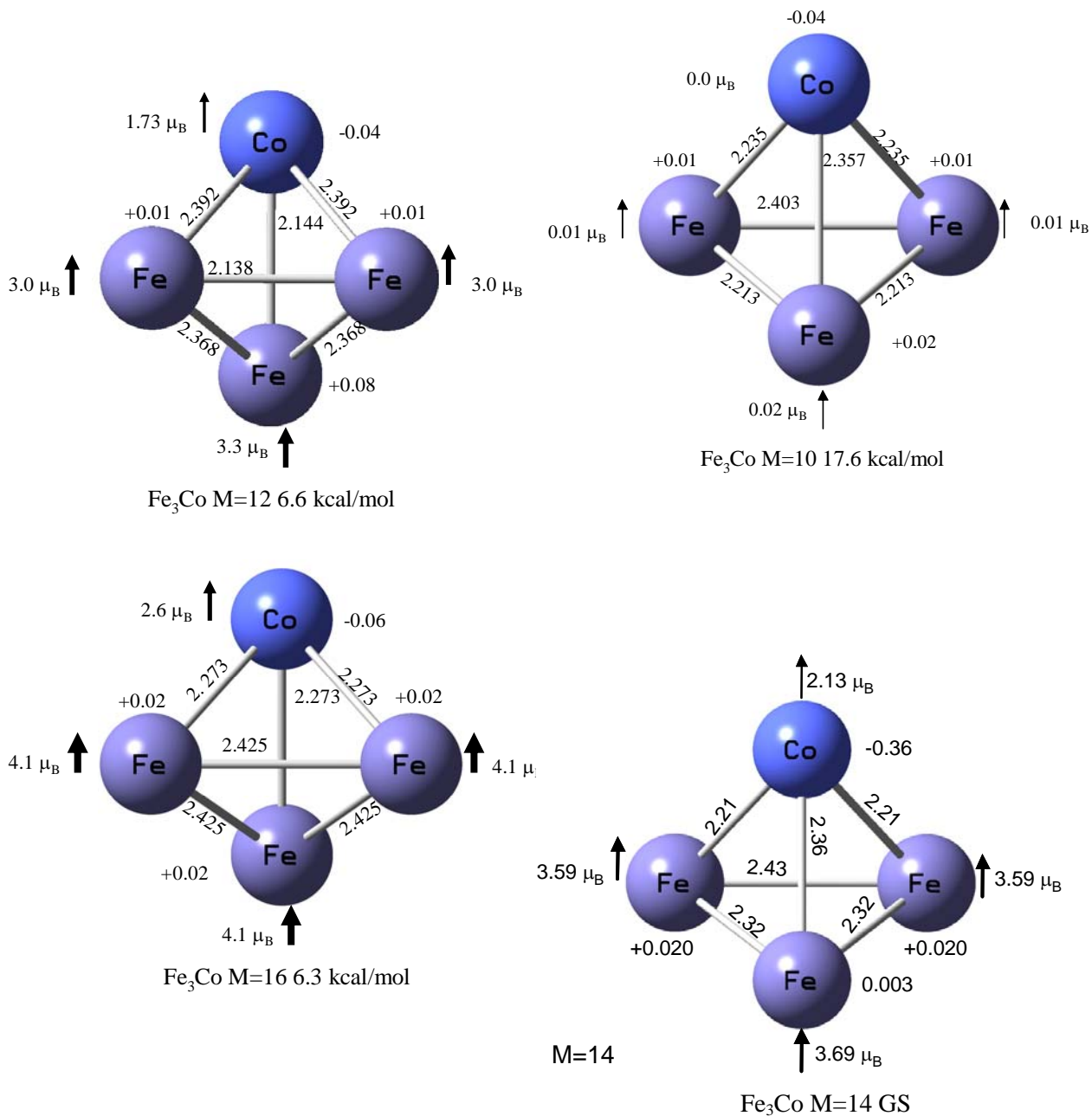


Fig. 4.3 Estado basal y estados excitados de los cúmulos de Fe₃Co.

En la figura 4.3 se puede ver que para el estado basal del cúmulo de Fe₃Co existe una alta simetría con relación a la longitud de los enlaces Co-Fe en el sistema y tienen un valor de 2.21 Å con multiplicidad M=14, y las distancias Fe-Fe son de 2.32 Å y 2.43 Å; la

distribución de cargas en el sistema corresponde a -0.35 en el átomo de Co, 0 en un átomo de Fe y $+0.020$ en los átomos restantes de Fe. Esto es, los átomos de hierro son casi neutros, mientras que el átomo de cobalto ha ganado una cantidad considerable de electrones.

En el átomo de hierro, el momento magnético permanente surge del desdoblamiento debido al intercambio: los orbitales $3d^{\uparrow}$ (espín mayoritario) que están más profundos en energía y están completamente ocupados por 5 electrones, mientras que los orbitales $3d^{\downarrow}$ (espín minoritario) están parcialmente ocupados con un electrón, produciendo finalmente un momento magnético de $4 \mu_B$.

Cuando los átomos son ensamblados en un cristal, los orbitales atómicos se hibridan y forman bandas de energía: los orbitales $4s$ crean una banda amplia que permanece parcialmente llena, en contraste, con el orbital $4s$ completamente lleno en el átomo; mientras los orbitales $3d^{\downarrow}$ y $3d^{\uparrow}$ crean bandas más angostas. La hibridación orbital junto con las diferentes anchuras de bandas de las múltiples bandas $3d$ y $4s$ provocan una magnetización menor para el sólido, equivalente a $2.2 \mu_B/\text{átomo}$.

En los cúmulos atómicos la hibridación no es tan fuerte porque los átomos sobre la superficie del cúmulo tienen menos vecinos. La fuerza

de hibridación se puede cuantificar por el número de coordinación efectivo. Un análisis teórico de la magnetización en cúmulos y en películas delgadas indica que la dependencia del momento magnético con el número de coordinación efectivo es aproximadamente lineal. [24]

El efecto del átomo de Ni y de Co en el cúmulo de Fe₄ es aumentar el momento magnético de los átomos de Fe del cúmulo. Mpourmpakis ha sugerido que el átomo de Co induce cambios estructurales que provocan una rehibridación de los orbitales del cúmulo [41], de acuerdo al modelo de banda rígida, el cual asume que la densidad de estados electrónicos de una aleación puede ser inferida del huésped, ordenando el llenado de bandas y por tanto modificando el comportamiento magnético del cúmulo. [42]

También concluye que de acuerdo a su explicación, la presencia de Co no es una condición necesaria para aumentar el magnetismo de los cúmulos de Fe, es decir, que se podría reemplazar por otro elemento apropiado de manera que induzca la hibridación necesaria para lograr el aumento de los momentos magnéticos en los cúmulos de hierro.

La densidad de espín el átomo de Co tiene 2.13 μ_B y los átomos de Fe tienen 3.69 μ_B y 359 μ_B , observamos que los átomos de hierro en

Fe_3Co tienen una magnetización significativamente mayor que la que tendrían en Fe_4 .

En el estado del Fe_3Co $M=10$ mostrado en la figura 4.3 observamos de igual manera que para el caso de $M=12$, dos enlaces Co-Fe presentan el mismo valor para la longitud de enlace 2.357 Å, y un valor desigual de 2.235 Å. Del mismo modo aparecen dos distancias iguales en los enlaces Fe-Fe de 2.213 Å y de 2.403 Å. Las densidades de espín correspondientes a los átomos de Co y Fe son: 1.37, 2.55, 2.52 y 2.55 μ_B respectivamente. El valor de la carga de Mulliken para el átomo de Co es de -0.038 e, y para los átomos de Fe son de +0.009 e, +0.020 e y +0.009 e.

En la figura 4.3 también se presenta el cúmulo de Fe_3Co con multiplicidad $M=12$, se observa que existen dos distancias iguales Fe-Co de 2.392 Å y una distancia más pequeña de 2.144 Å, correspondiente al enlace restante Fe-Co. De la misma manera, existen dos distancias iguales Fe-Fe de 2.368 Å y una distancia de 2.138 Å del otro enlace Fe-Fe. La distribución de cargas de Mulliken es de -0.035 e para el átomo de Co y de +0.008 e, +0.013 e y +0.013 e para cada uno de los átomos de hierro.

En la figura 4.3 se presentan las configuraciones moleculares del estado basal Fe_3Co $M=14$ y de su primer estado excitado Fe_3Co $M=16$. Se incluyen los principales parámetros geométricos y electrónicos, tanto del estado base como del estado excitado.

Se puede observar en la figura 4.3 que la diferencia de energía entre el estado basal $\text{Fe}_3\text{Co}-M14$ y el primer estado excitado $\text{Fe}_3\text{Co}-M16$ es de 6.36 kcal/mol. Se observa también que la estructura del primer estado excitado es simétrica en los enlaces Co-Fe y Fe-Fe, aunque a diferencia del estado basal, las distancias de enlace son mayores en el estado excitado.

Además, se observa que el valor de la carga negativa disminuye sobre el átomo de Co de -0.36 en el estado basal a -0.061 en el estado excitado. El momento magnético del átomo de Co en el cúmulo del estado basal es $2.13 \mu_B$ que es menor que el del estado excitado, $2.63 \mu_B$. Los momentos magnéticos de los átomos de Fe del estado basal son: $3.59, 3.69, 3.59 \mu_B$, estos valores son menores que los valores de $4.12 \mu_B$ correspondientes al primer estado excitado.

Se compara a continuación estos valores con aquellos obtenidos para los siguientes estados excitados.

La diferencia energética entre el estado basal y el segundo estado excitado resulta de 6.6 kcal/mol, es decir 0.3 kcal/mol arriba del estado excitado anterior, se puede observar que en este caso, también existe una reducción de la carga negativa en el átomo de Co que va de -0.36 a -0.035 , además de que en general existe un aumento en la longitud de enlace Fe-Co y Fe-Fe, con excepción de los enlaces Fe-Co que van de 2.36 Å a 2.14 Å y el enlace Fe-Fe que también disminuye de 2.43 Å a 2.14 Å.

Para el cúmulo de Fe_3Co , los momentos magnéticos del estado basal son mayores que los de este estado excitado, en el átomo de Co se tiene una diferencia en el momento magnético de $0.4 \mu_B$, mientras que en los átomos de Fe se observa que existen diferencias de $0.58 \mu_B$, $0.68 \mu_B$ y $0.34 \mu_B$, esto nos permite decir, que no existe una relación directa entre el nivel energético y la densidad de espín en cada uno de los átomos.

En el caso del último estado excitado se obtuvo una diferencia de energía con respecto al estado inmediato anterior de 10.93 kcal/mol, además, a diferencia de los casos anteriores se observa una disminución de las distancias de los enlaces Fe-Fe de 2.32 Å a 2.21 Å y de 2.43 Å a 2.40 Å, aunque en el caso de los enlaces Fe-Co la tendencia persistió con el aumento de 2.10 Å a 2.35 Å y de 2.36 Å a 2.36 Å.

También la disminución de carga en el átomo de Co persistió en este caso de -0.36 a -0.038 . En la variación del momento magnético se obtuvo una disminución del momento magnético en el átomo de Co de $0.76 \mu_B$ mientras que en los átomos de Fe existe un aumento de $1.4 \mu_B$, $1.17 \mu_B$ y $1.4 \mu_B$. Estas diferencias energéticas permiten determinar el estado basal.

4.4 La molécula de propano

Las propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de la molécula del propano en su estado de mínima energía o basal se calcularon en este trabajo. La figura 4.4 muestra que existe una distribución de carga de Mulliken negativa en los átomos de carbono terminales, C_t , de -0.49 e y en el carbono central, C_c , de -0.25 e, mientras que los átomos de hidrógeno terminales, H_t , y centrales H_c , presentan una densidad de carga de $+0.16$ e. El ángulo calculado $C_t-C_c-C_t$ de la molécula de

propano es de 113° , mientras que el ángulo $H_c-C_c-H_c$ es de 106° . Las longitudes de enlace C_c-C_t son de 1.53 \AA y las distancias C_c-H_c y C_t-H_t

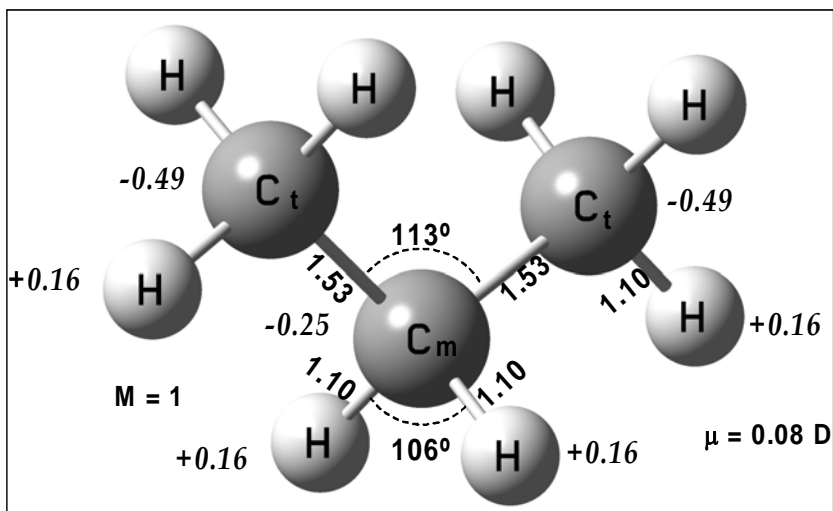


Fig. 4.4 Características estructurales, magnéticas y electrónicas de la molécula del propano en estado basal.

son de 1.10 Å. La multiplicidad del propano en su estado basal es $M = 1$, es decir, que no tiene electrones desapareados, este tipo de moléculas se denominan de capa cerrada. Además, presenta un momento dipolar pequeño de $\mu = 0.08$ Debyes (D).

4.5 Cúmulos de Fe_3X , $\text{X} = \text{Fe}$, Co y Ni , adsorción de una molécula de propano

Después de haber realizado el estudio del estado basal correspondiente a los cúmulos de Fe_4 , Fe_3Co y Fe_3Ni y de haber optimizado las propiedades estructurales y electrónicas de la molécula de propano, determinamos los estados energéticos de adsorción de la molécula del propano con el estado basal de los cúmulos de Fe_4 , Fe_3Co y Fe_3Ni .

Estos cálculos fueron realizados utilizando la corrección de energía de punto cero. El cual toma en cuenta la energía vibracional del sistema como, $E=1/2 h\nu$, que es la energía posible más baja que un sistema físico mecánico cuántico puede poseer, y es la energía del estado fundamental del sistema.

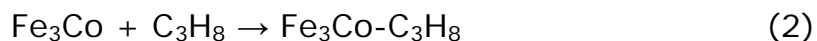
El cálculo correspondiente para cada punto de la gráfica es:

$$EU = E(\text{Fe}_3\text{X-Propano}) - [E(\text{propano}) + E(\text{Fe}_3\text{X})].$$

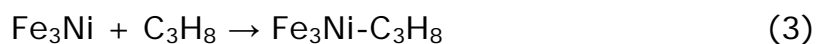
Así, las reacciones llevadas a cabo entre el estado basal de cada cúmulo con la molécula del propano son:



$$EU = -4.9 \text{ kcal/mol}$$



$$EU = -7.09 \text{ kcal/mol}$$



$$EU = -7.31 \text{ kcal/mol}.$$

En las reacciones anteriores existe una transferencia de carga de la molécula de propano al cúmulo. Para el cúmulo de Fe_4 la transferencia de carga es de 0.3 e, para el cúmulo Fe_3Ni es de 0.43 e y para el de Fe_3Co es de 0.37 e. Es decir, la mayor transferencia de carga ocurre con el cúmulo de Fe_3Ni , el cuál también tiene la mayor energía de unión con la molécula de propano con 7.31 kcal/mol además de que es el cúmulo que modifica más, 5° , el ángulo Ct-Cc-Ct del propano como se muestra en los resultados.

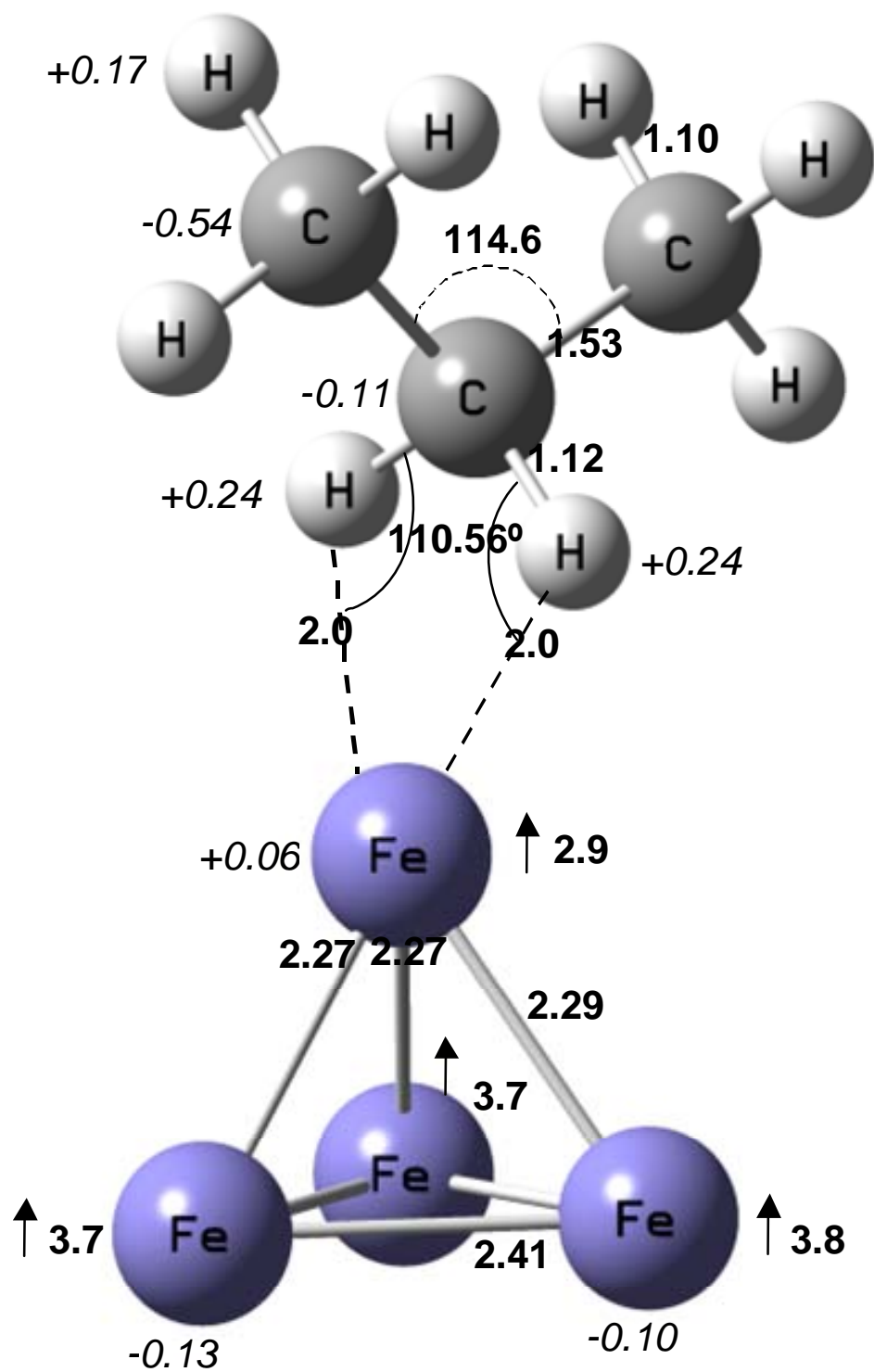
Los datos anteriores indican que la presencia del átomo de Ni en el cúmulo de Fe no modifica de manera apreciable la estructura del propano sin embargo sí existe una perturbación muy fuerte en la carga del átomo de carbono central al igual que en el caso de la sustitución por un átomo de Co.

Nótese en la figura 4.5 b) que en el sistema $\text{Fe}_3\text{Co-C}_3\text{H}_8$ las distancias $\text{C}_c\text{-H}_c$ aumentan en $\approx 0.027 \text{ \AA}$ con respecto al propano libre, de igual forma sucede con el $\text{Fe}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ en la figura 4.5 a) con 0.03 \AA y para el Fe_3Ni 0.031 \AA en la figura 4.5 c). En relación a la variación de los ángulos $\text{H}_c\text{-C}_c\text{-H}_c$ en la molécula de propano encontramos que existe un aumento en todos los casos, siendo menor el del cúmulo Fe_4 M15 al

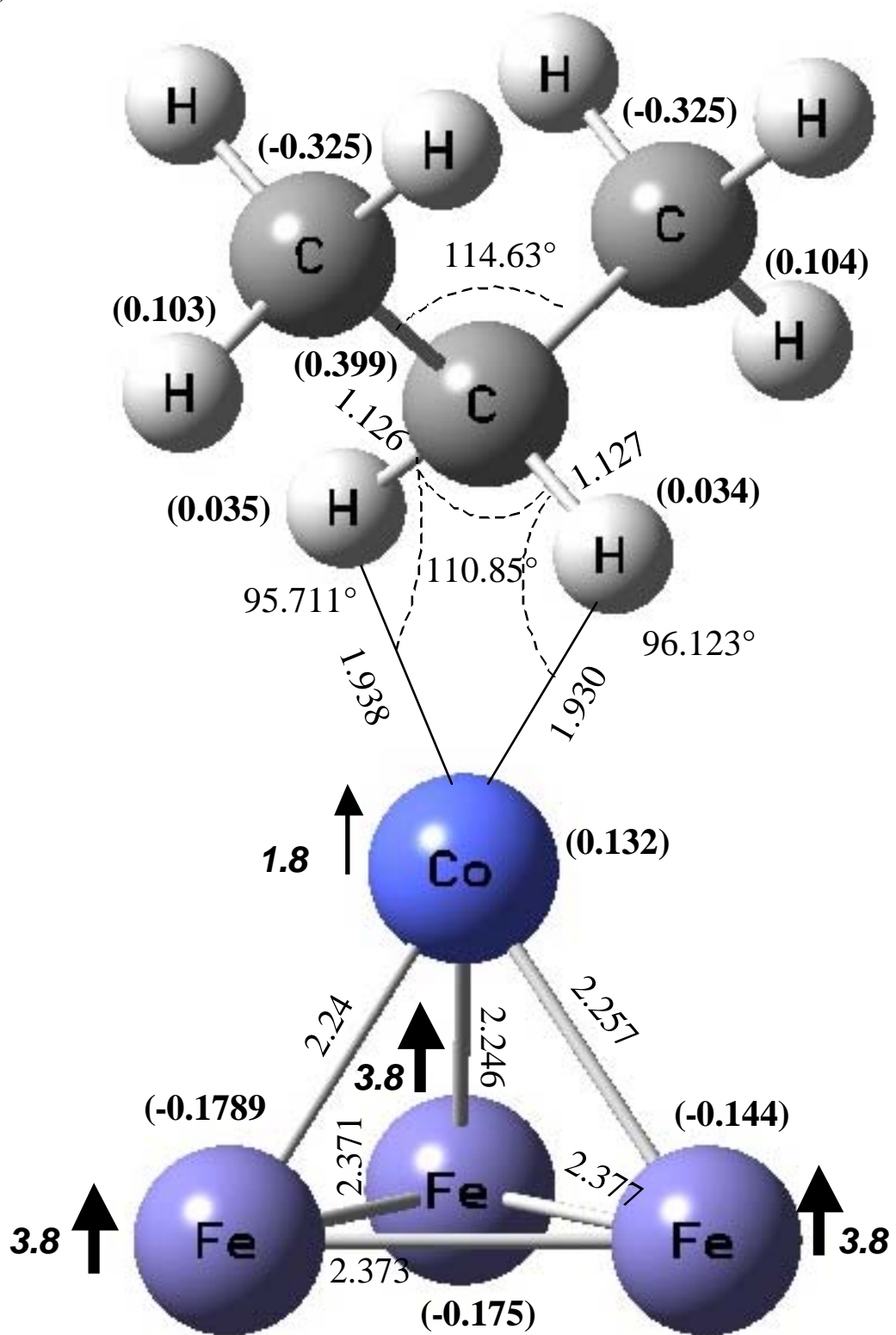
aumentar el ángulo $H_c-C_c-H_c$ de 106° en ausencia del cúmulo a 110.56° , mientras que para el cúmulo Fe_3Co M14 aumenta de 106° a 110.85° y el cúmulo Fe_3Ni M13 aumenta hasta 111.18° . Estos pequeños cambios implican a nivel macroscópico aumentos de volumen que pueden ser determinados. Así, observamos que el propano aumentó ligeramente su tamaño por efecto de su interacción con el cúmulo magnético.

Cabe hacer notar que esta interacción también produce un cambio sustancial en el momento dipolar del propano ya que el sistema $Fe_3Co-C_3H_8$ tiene un momento dipolo de 2.73 Debyes debido en mayor parte al propano, puesto que el cúmulo magnético inicialmente presenta una polarización, y esta aumenta cuando la molécula de propano se adsorbe en el cúmulo.

a)



b)



c)

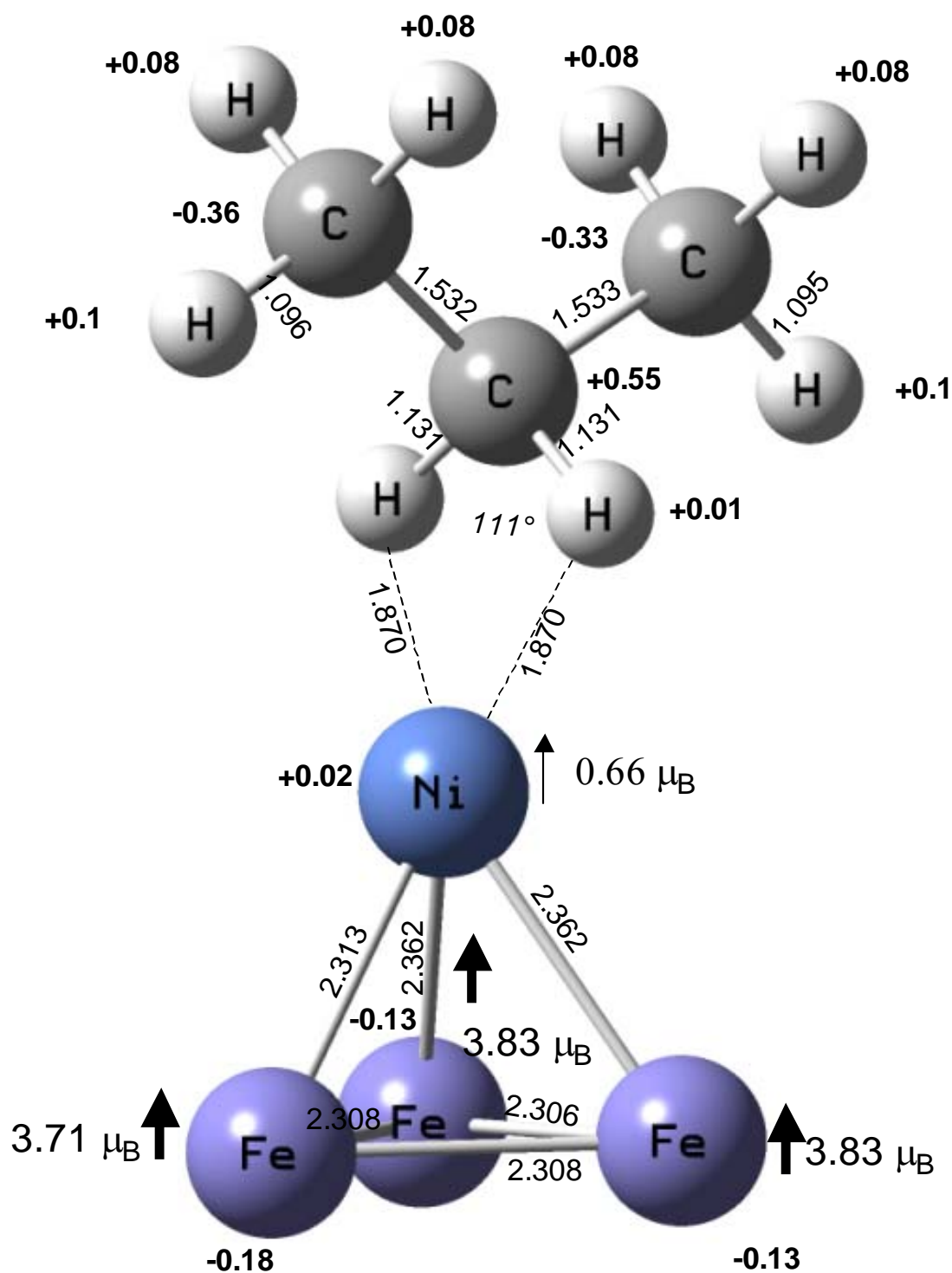


Fig. 4.5 a), b) y c). Estructura, momento magnético μ_B y densidad de carga en el estado basal de la absorción de la molécula de propano sobre los cúmulos de a) Fe₄, b) Fe₃Co y c) Fe₃Ni.

A continuación en la tabla 4.5 se resumen las propiedades significativas de estos tres sistemas.

Tabla 4.5

Energías de los sistemas Fe ₃ X, X= Fe, Co y Ni										
X	Energía [u.a.]	Angulo H-C-H [°]	Carga en el átomo de hidrogeno	Carga en el átomo X	Momento dipolar [Debye]	Momento magnético [μB]	Carga positiva en el átomo de carbono central	Distancia C _{central} -H [Angstrom]	Distancia X-H [Angstrom]	Energía de adsorción de propano [kcal/mol]
Fe	-5055.266194	110.56	0.03	0.06	2.91	2.84	0.33	1.12	2.01	-4.92
								1.12	2	
Co	-5174.345834	110.85	0.03	0.13	2.73	1.76	0.4	1.13	1.94	-7.09
								1.13	1.93	
Ni	-5299.904661	111.18	0.01	0.02	2.93	0.66	0.55	1.13	1.87	-7.31
								1.13	1.87	

Tabla 4.5.1

Algunas propiedades magnéticas de hierro, cobalto y níquel

	Fe	Co	Ni
Momento magnético por átomo [43] 0 K (en magnetones de Bohr)	2.22	1.72	0.62
Magnetización de Saturación (en 10 ⁶ A m ⁻¹) a 0 K a 300 K	1.74 1.71	1.43 1.40	0.52 0.48
Temperatura de Curie[43] (en °C) (en K)	770 1043	1131 1404	358 631
Espaciado de red [44] (in nm) <i>a</i> (cúbico) <i>c</i> (tetragonal)	0.29	0.25 0.41	0.35

4.6 Energía de adsorción del cúmulo Fe_3X con propano, $X = Fe, Co$ y Ni

Las gráficas de la figura 4.6 muestran los casos de los cúmulos en los que existe una absorción efectiva de la molécula de propano, estos cúmulos son los que presentan un delta de energía negativo, así, para el cúmulo de Fe_4 las multiplicidades que favorecen la absorción de la molécula de propano son $M=15$ correspondiente al estado basal y $M=13$ para el primer estado excitado, mientras que para el cúmulo de Fe_3Co las multiplicidades efectivas son $M=14$ para el estado basal y $M=12$ para el primer estado excitado; en el cúmulo de Fe_3Ni la multiplicidad efectiva para el estado basal corresponde a $M=13$ y el primer estado excitado con $M= 11$. Cabe mencionar que la adsorción de la molécula de propano no modifica las relaciones existentes del orden del estado basal y estados excitados de los cúmulos magnéticos en ausencia del ligante.

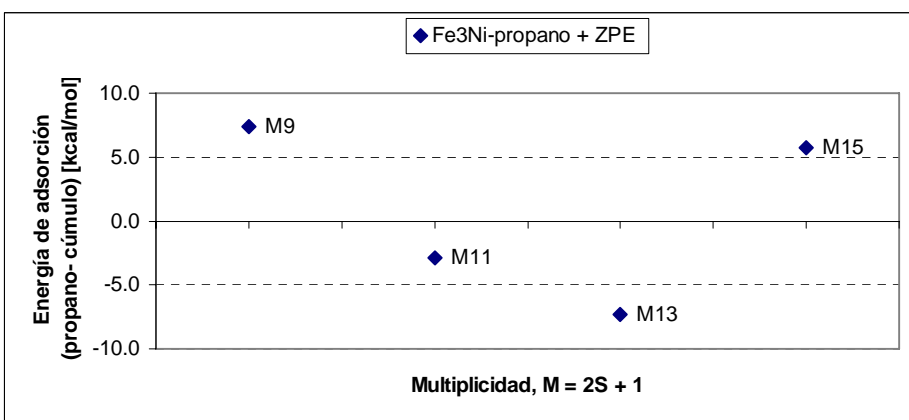
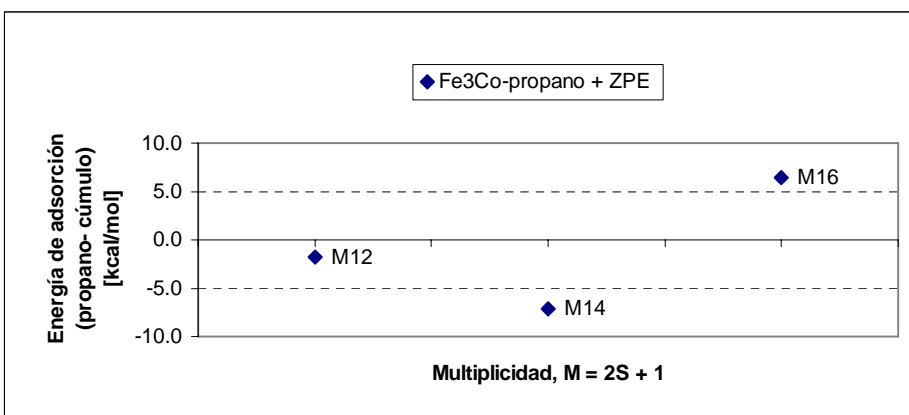
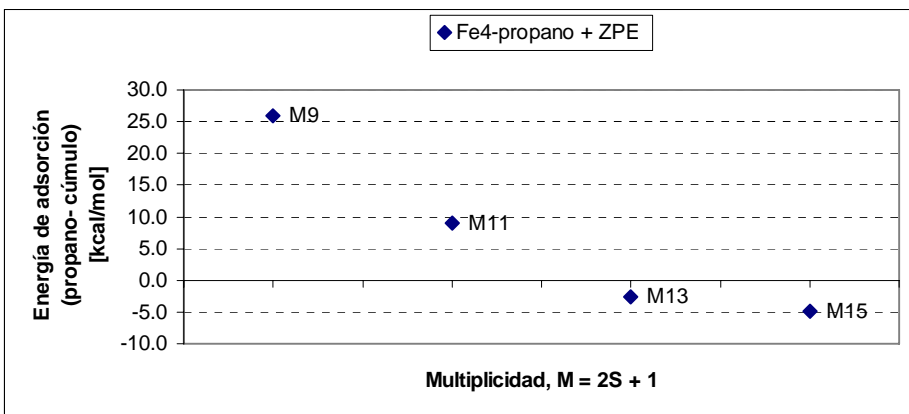


Fig. 4.6 Energías de unión de los cúmulos de Fe_3X , $X=Fe, Co$ y Ni con propano en diferentes multiplicidades.

4.7 Frecuencias de vibración de la molécula de propano y de su adsorción sobre los cúmulos de Fe_3X , $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}$ y Ni

La tabla 4.7 muestra las frecuencias de vibración para la molécula de propano sola y cuando es absorbida sobre el cúmulo, podemos observar que las mayores frecuencias, de 3038.75 cm^{-1} y 3036.49 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones $\text{C}_t\text{-H}_t$, varían en un orden de magnitud de decenas, comparado para el caso de la adsorción del propano sobre el cúmulo de Fe_4 de 3058.53 cm^{-1} y 3058.19 cm^{-1} mientras que las vibraciones en el propano correspondientes a vibraciones $\text{C}_c\text{-H}_c$ de tipo "stretching" asimétrico, simétrico y "scissoring", muestran una variación del orden de centenas para la adsorción del propano sobre el cúmulo de Fe_4 , al comparar observamos que estas vibraciones varían en la molécula de propano de 2967.39 cm^{-1} symmetric stretching (*sym st*), 2963.46 cm^{-1} symmetric stretching (*sym st*) y 1474.12 cm^{-1} scissoring (*sc*), a 2728.09 cm^{-1} (*asym st*), 2689.57 cm^{-1} (*sym st*) y 1519.63 cm^{-1} (*sc*) cuando la molécula de propano se adsorbe sobre el cúmulo.

Los resultados anteriores son consecuencia del pequeño aumento en la longitud del enlace $\text{C}_c\text{-H}_c$, como ya se ha mencionado antes, estos cambios también se presentan para los cúmulos Fe_3Co y Fe_3Ni . En el caso de Fe_3Co los cambios en las frecuencias son de 2967.39 cm^{-1} (*sym*

st), 2963.46 cm⁻¹ (*sym st*) y 1474.12 cm⁻¹ (*sc*), a 2701.85 cm⁻¹ (*asym st*), 2660.12 cm⁻¹ (*sc, sym st*) y 1533.48 cm⁻¹ (*sc, sym st*), mientras que en el caso del Fe₃Ni los cambios van de 2967.39 cm⁻¹ (*sym st*), 2963.46 cm⁻¹ (*sym st*) y 1474.12 cm⁻¹ (*sc*), a 2654.3 cm⁻¹ (*asym st*), 2620.09 cm⁻¹ (*sym st*) y 1532.42 cm⁻¹ (*sc*).

Existen otros tipos de vibraciones para estos sistemas, tal como la vibración frustrada que se asemeja a la vibración del propano adsorbido sobre una superficie infinita. Para el cúmulo de Fe₄ la frecuencia correspondiente a la vibración frustrada es 117.909 cm⁻¹, mientras que para el cúmulo Fe₃Co es de 128.05 cm⁻¹, la vibración frustrada para el cúmulo de Fe₃Ni es de 143.541 cm⁻¹.

La tabla 4.7 muestra todas las vibraciones calculadas de cada sistema, así como el tipo de vibración.

Tabla 4.7

Propano [cm ⁻¹]	Fe ₄ -C ₃ H ₈ [cm ⁻¹]	Fe ₃ Co-C ₃ H ₈ [cm ⁻¹]	Fe ₃ Ni-C ₃ H ₈ [cm ⁻¹]
215.40 <i>r</i>	14.54 <i>t</i>	4.58 <i>t</i>	5.19 <i>t</i>
258.45 <i>r</i>	26.91 <i>sc</i>	29.92 <i>sc</i>	26.82 <i>sc</i>
354.60 <i>sc</i>	27.96 <i>r</i>	32.67 <i>r</i>	36.95 <i>r</i>
730.02 <i>r</i>	75.24 <i>w</i>	73.30 <i>w</i>	77.46 <i>w</i>
854.17 <i>sy st</i>	117.91 <i>sy st</i>	128.07 <i>sy st</i>	121.49 <i>a st</i>
886.86 <i>t</i>	137.86 <i>a st</i>	142.19 <i>a st</i>	134.64 <i>a st</i>
905.49 <i>w</i>	146.79 <i>a st</i>	151.51 <i>a st, w</i>	143.54 <i>a st, sy st</i>
1036.99 <i>a st</i>	183.62 <i>r</i>	188.13 <i>r, a st</i>	194.46 <i>r</i>
1143.53 <i>w</i>	203.67 <i>r</i>	203.11 <i>r</i>	203.09 <i>r</i>
1176.45 <i>r</i>	212.78 <i>r, a st</i>	224.35 <i>a st, r</i>	222.14 <i>a st</i>
1283.32 <i>r</i>	213.11 <i>r, a st</i>	228.05 <i>a st</i>	225.74 <i>a st, r</i>
1326.71 <i>w</i>	232.65 <i>r, a st</i>	253.20 <i>sy st, sc</i>	261.59 <i>sy st</i>
1361.33 <i>w</i>	289.48 <i>r</i>	295.76 <i>a st</i>	308.61 <i>t, w</i>
1379.49 <i>w</i>	354.84 <i>sy st, sc</i>	358.58 <i>sc, sy st</i>	344.02 <i>sy st, sc</i>
1452.24 <i>sc</i>	368.73 <i>sy st, sc</i>	370.12 <i>sy st, sc</i>	369.01 <i>sy st, sc</i>
1453.41 <i>sc</i>	856.47 <i>sy st</i>	856.91 <i>sy st</i>	856.05 <i>sy st</i>
1458.78 <i>sc, w</i>	867.10 <i>r</i>	881.59 <i>t, r</i>	866.57 <i>t</i>
1469.36 <i>t</i>	884.14 <i>t</i>	884.37 <i>t, r</i>	897.87 <i>w</i>
1474.12 <i>sc</i>	900.76 <i>w</i>	899.63 <i>w</i>	904.43 <i>r</i>
2963.46 <i>sy st</i>	1022.09 <i>w, a st</i>	1019.19 <i>w, a st</i>	1014.63 <i>w, a st</i>
2967.39 <i>sy st</i>	1150.34 <i>w</i>	1150.84 <i>sy st, sc</i>	1149.67 <i>sc, w</i>
2970.62 <i>sy st</i>	1218.44 <i>t</i>	1211.65 <i>t, sc</i>	1193.12 <i>t, sc</i>
2985.34 <i>a st</i>	1219.07 <i>r, sc</i>	1224.6 <i>a st, sc</i>	1229.17 <i>w, a st</i>
3026.81 <i>a st</i>	1240.88 <i>w</i>	1234.44 <i>w, a st</i>	1238 <i>r, sc</i>
3036.33 <i>a st</i>	1363.33 <i>w</i>	1363.22 <i>w</i>	1362.61 <i>w</i>
3036.49 <i>a st</i>	1383.07 <i>w</i>	1382.84 <i>w</i>	1382.29 <i>w</i>
3038.75 <i>a st</i>	1450.12 <i>t</i>	1450.01 <i>t</i>	1449.8 <i>t</i>
	1453.04 <i>sc</i>	1452.57 <i>sc</i>	1452.02 <i>sc</i>
	1463.69 <i>sc</i>	1463.52 <i>sc</i>	1462.88 <i>sc</i>
	1468.36 <i>t</i>	1468.25 <i>sc, t</i>	1468.01 <i>sc</i>
	1519.63 <i>sc</i>	1533.48 <i>sc, sy st</i>	1532.42 <i>sc</i>
	2689.57 <i>sy st</i>	2660.12 <i>sc, sy st</i>	2620.09 <i>sy st</i>
	2728.09 <i>a st</i>	2701.85 <i>a st</i>	2654.63 <i>a st</i>
	2980.23 <i>sy st</i>	2980.48 <i>sy st</i>	2979.14 <i>sy st</i>
	2981.83 <i>sy st</i>	2982.06 <i>sy st</i>	2980.81 <i>sy st</i>
	3044.51 <i>a st</i>	3044.49 <i>a st</i>	3042.55 <i>a st</i>
	3046.51 <i>a st</i>	3046.36 <i>a st</i>	3044.53 <i>a st</i>
	3058.19 <i>a st</i>	3059.35 <i>sy st</i>	3055.97 <i>a st</i>
	3058.53 <i>a st</i>	3060.30 <i>a st</i>	3063.23 <i>a st</i>

Donde sc = scissoring, ast = asymmetric stretching, sym = symmetric stretching, t = twisting, r = rocking, y w = wagging

4.8 Cúmulos de Fe_3Co y la adsorción de una molécula de propano

Como se puede ver en la figura 4.8, el estado basal para la adsorción de la molécula del propano sobre el cúmulo de Fe_3Co corresponde a la configuración en la que el átomo de Co interacciona con los dos hidrógenos centrales, H_c , del propano. Se puede decir que el primer estado excitado con una energía de 0.24 kcal/mol es degenerado con respecto al estado basal. Estos valores de energía confirman la afirmación en la introducción sobre la posibilidad de encontrar varios isómeros al mismo tiempo en un experimento en un intervalo pequeño de energía.

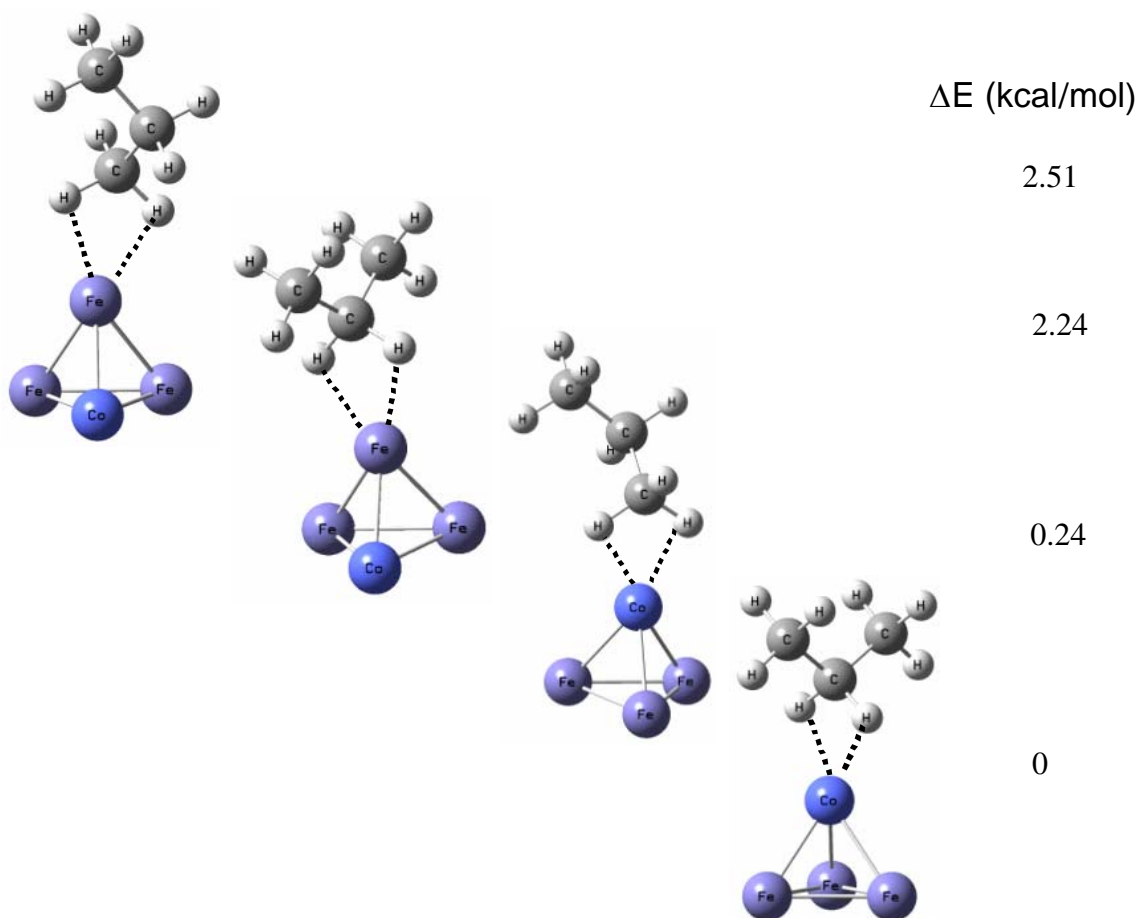


Fig. 4.8. Diferentes configuraciones de la adsorción de la molécula de propano por los cúmulos de Fe_3Co .

4.9 Orbitales frontera de los cúmulos Fe_3X , $X = Fe, Co$ y Ni

Los cúmulos magnéticos Fe_3X conformados por átomos de Fe , Co y Ni , que pertenecen a los metales de transición, pueden considerarse como si fueran ácidos de Lewis, y por lo tanto, el estado que reaccionaría más fácilmente con la molécula de propano sería el estado base, cuyas multiplicidades son: $M = 2S+1 = 15$ para Fe_4 , $M=14$ para Fe_3Co y $M=13$ para Fe_3Ni .

A continuación se muestra el HOMO del propano.

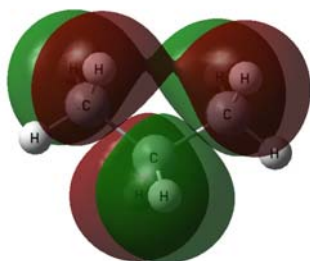


Fig. 4.9.1. Orbital molecular HOMO de la molécula del propano.

Se observa en la figura 4.9.1 que el orbital HOMO se encuentra distribuido de manera simétrica con respecto a los átomos de hidrógeno.

Podemos comparar los orbitales LUMO $M13^\uparrow$, $M14^\uparrow$ y $M15^\uparrow$ de los sistemas Fe_3X -Propano, figura 4.9.2, se observa que existe un lóbulo que predomina sobre el átomo de unión *on top*.

El análisis de los orbitales LUMO $^\uparrow$ para cada sistema, representados en la figuras 4.9.2, indica que la distribución del orbital LUMO $^\uparrow$ en cada sistema es la misma, variando ligeramente la polarización del lóbulo que une a la molécula del propano.

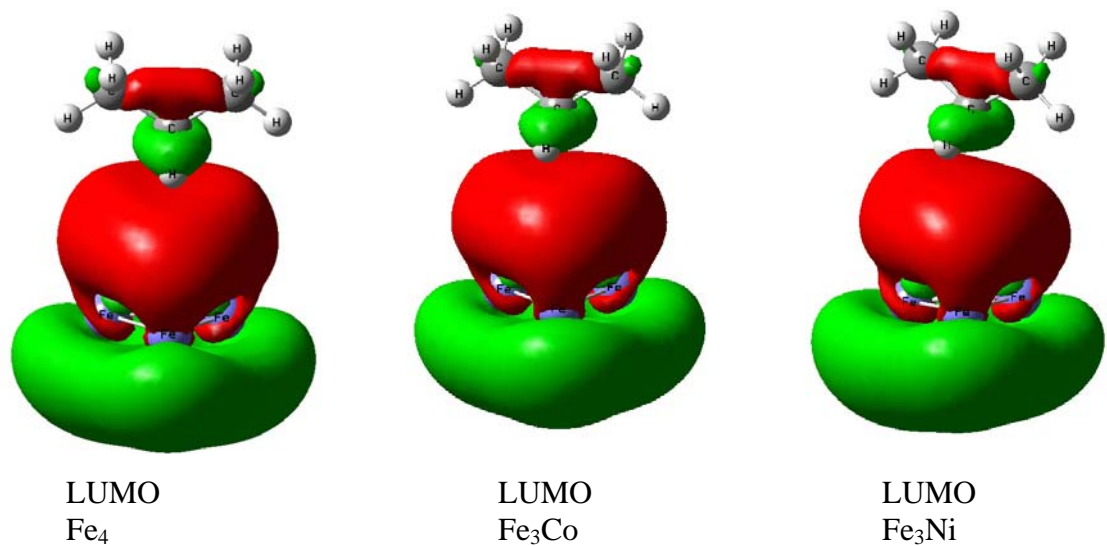


Fig. 4.9.2. LUMO de Fe₃X y su interacción "on top" con el metileno de una molécula de propano.

En la figura 4.9.3 observamos que el momento magnético del átomo de unión con el propano varía de manera inversa con la carga en el átomo de carbono central.

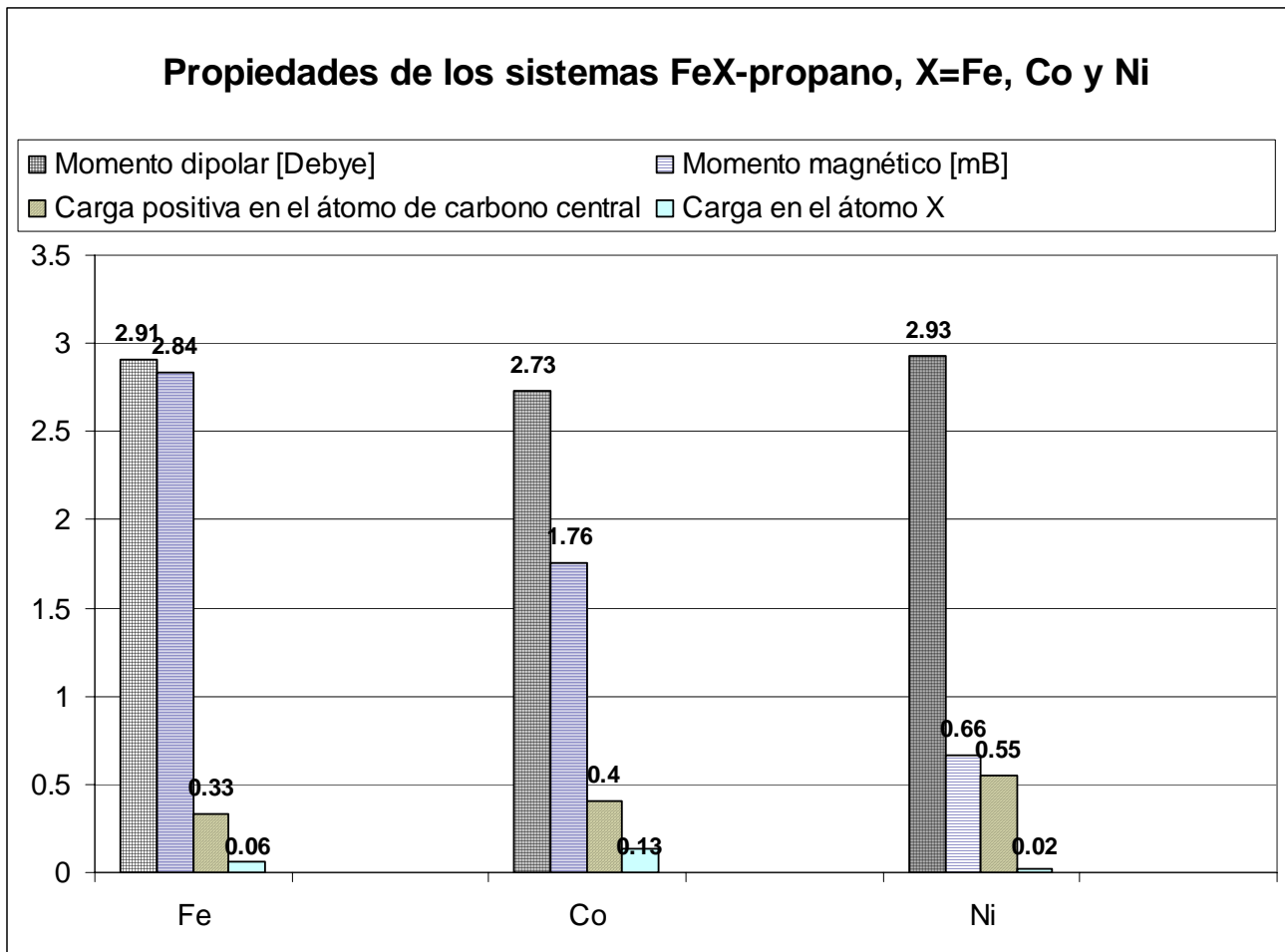


Fig. 4.9.3 Momento dipolar, momento magnético μ_B y cargas atómicas de Fe, Co, Ni y C del metileno de los sistemas Fe_3X , X = Fe, Co y Ni.

4.10.1 Comparación de los orbitales no-ocupados más bajos, LUMO, de Fe_3Co de Multiplicidad 10, 12, 14 y 16

De la figura 4.10.1.1 se puede observar que los cúmulos de Fe_3Co en los cuales el lóbulo del orbital LUMO está ubicado en el átomo de Co

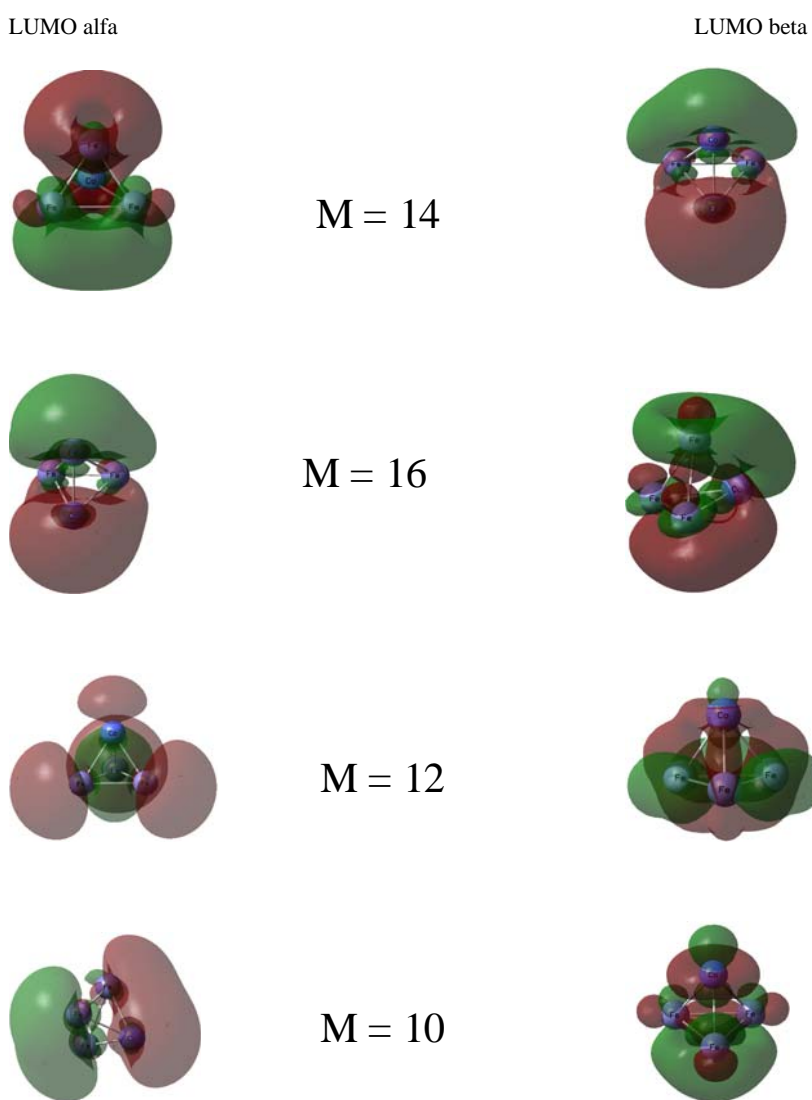


Fig. 4.10.1.1 Orbitales moleculares de más baja energía LUMO, para las multiplicidades, $M = 14, 16, 12$ y 10 del cúmulo magnético Fe_3Co .

corresponden a Fe_3Co $M14^\uparrow$, $M12^\uparrow$, $M10^\downarrow$. El estado más estable corresponde a $M14^\uparrow$, de esta manera el LUMO de esta multiplicidad permite explicar parcialmente a que se debe la unión con el orbital del propano. Esto es, los orbitales LUMO de ambos espines, pueden actuar como buenos receptores de la carga que el propano le dona al cúmulo metálico. En efecto, estos orbitales indican que el átomo de cobalto juega un papel importante en la interacción del cúmulo con el propano.

A continuación, en la figura 4.10.1.2, observamos los orbitales HOMO y LUMO del cúmulo de Fe₃Co M = 12, 14 y 16 y la separación

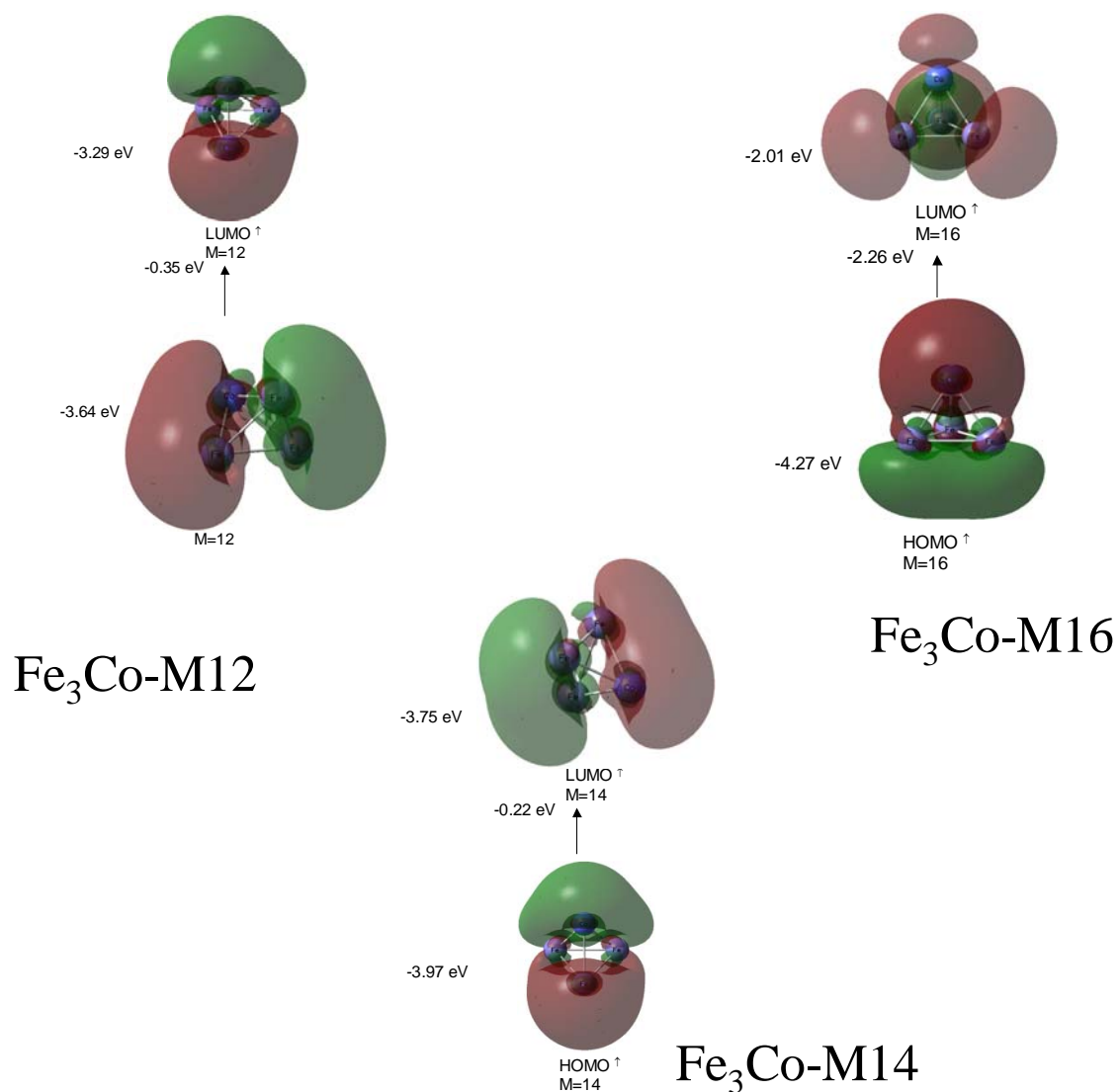


Fig. 4.10.1.2 Orbitales HOMO y LUMO correspondientes a las multiplicidades M=12, 14 y 16 para el cúmulo de Fe₃Co.

energética respectiva en electrón-Volt (eV). Aunque de manera aproximada, la separación HOMO-LUMO se puede considerar como una medida de la reactividad del cúmulo o molécula. Nótese que el estado

basal, (Fe_3Co M=14) y el primer estado excitado (Fe_3Co M=12) tienen separaciones HOMO-LUMO relativamente pequeñas, indicando que podrían ser propensas a reaccionar con el propano.

4.10.2 Orbitales frontera del sistema Fe_3Co -propano

En la figura 4.10.2.1(a) se presenta el HOMO del sistema Fe_3Co -propano, correspondiente, el estado basal $\text{M}14^\uparrow$, de espín magnético hacia arriba.

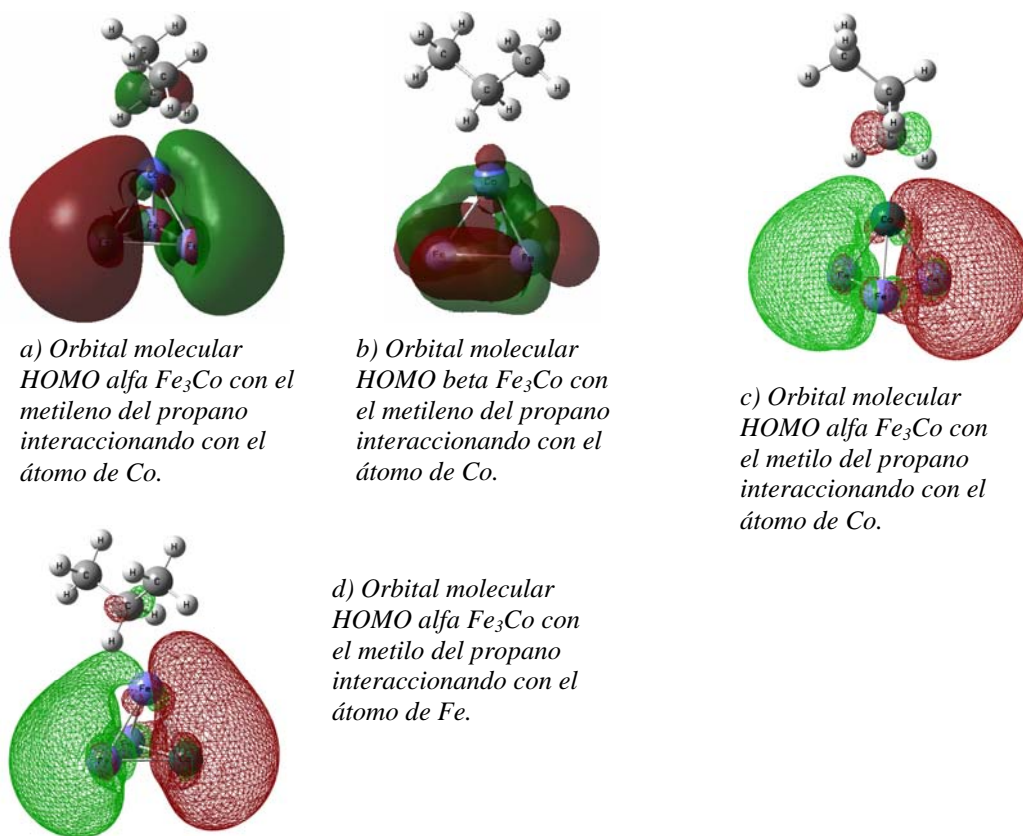


Fig. 4.10.2.1 Orbitales HOMO de Fe_3Co -propano M=14 en diferentes configuraciones.

El orbital HOMO^\uparrow del cúmulo de Fe_3Co con el propano absorbido por el metileno, representado en la figura 4.10.2.1(a) exhibe lóbulos de fases correspondientes entre la molécula de propano y el cúmulo magnético, aunque este enlace no está muy bien definido se observa que no existe un número muy grande de nodos, por lo que se puede afirmar que es enlazante, y que tiene una polarización más específica que el HOMO^\downarrow del cúmulo de Fe_3Co con el propano absorbido por el metileno, de espín hacia abajo, mismo que se presenta en la figura 4.10.2.1(b).

En el orbital HOMO^\downarrow del cúmulo de Fe_3Co con el propano absorbido por el metileno, figura 4.10.2.1(b) se puede apreciar que los lóbulos no están polarizados sobre todo el sistema, es decir, que no se encuentran presentes en el propano, sino que están localizados solamente en el cúmulo magnético, este orbital es de un tamaño menor que el orbital HOMO^\uparrow del cúmulo de Fe_3Co con el propano absorbido por el metileno, además se puede visualizar que existe un número mayor de nodos en comparación con el orbital HOMO^\uparrow del cúmulo de Fe_3Co con el propano absorbido por el metileno.

En la figura 4.10.2.1(c) se observa que el orbital HOMO M14^\uparrow exhibe lóbulos virtualmente idénticos a los de la figura anterior en la

unión Co-metileno, pero en este caso, la unión se lleva a cabo entre el átomo de cobalto del cúmulo y el metilo del propano. También se presenta en la figura 4.10.2.1 (d) el orbital HOMO $M14^\uparrow$ unido a la molécula de propano por el átomo de Fe. A partir de esta figura se puede afirmar que se tiene el mismo orbital que en el caso del estado basal, aunque en este caso, la unión se realiza entre el átomo de Fe por parte del cúmulo de Fe_3Co , con el metileno del propano.

Como se mencionó en la introducción, a nivel atómico el ferromagnetismo está asociado con orbitales $3d$ parcialmente llenos. En los sólidos el ferromagnetismo puede entenderse por el modelo del electrón itinerante [24] que asume una deslocalización parcial de los orbitales $3d$. En los cúmulos de los átomos de hierro la deslocalización es más débil debido a la presencia de un mayor carácter superficial.

Para el orbital molecular LUMO[↑] del sistema Fe₃Co-(CH₂)-(CH₃)₂ M=14 se tiene el siguiente orbital en la figura 4.10.2.2(a)

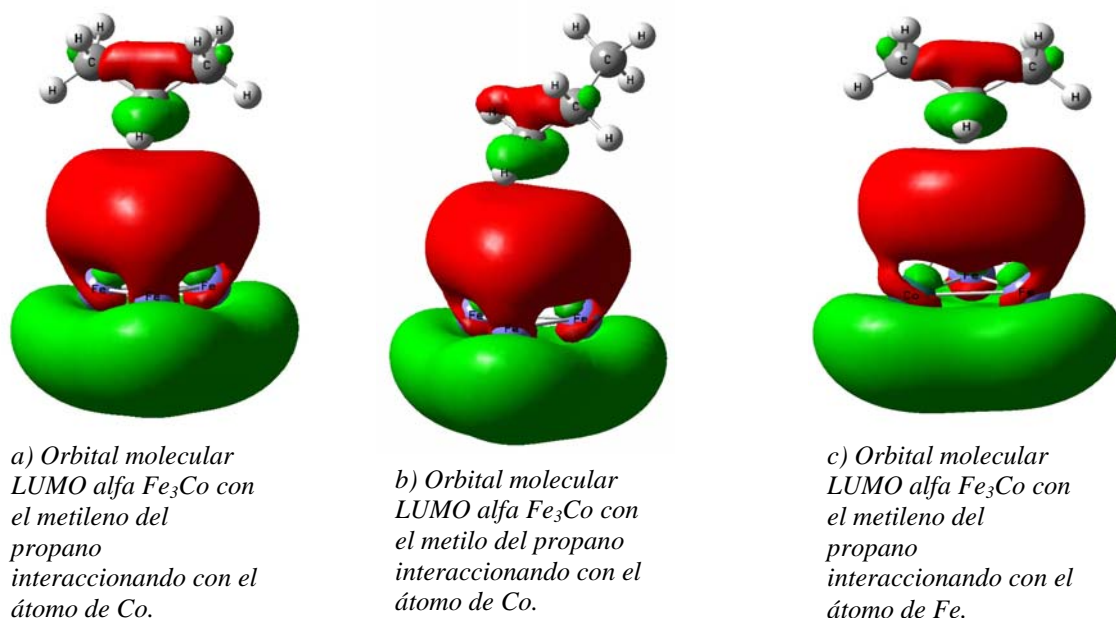


Fig. 4.10.2.2. Orbitales LUMO de Fe₃Co-propano M14 en diferentes configuraciones.

La figura 4.10.2.2(a) muestra que el lóbulo del orbital LUMO[↑] se encuentra polarizado sobre 3 átomos de Fe que forman la base del sistema Fe₃Co-(CH₂)-(CH₃)₂, también se observa que existe cierta polarización sobre el átomo de Co, de esta manera, otra molécula de propano podría unirse en este sitio, aunque sería de mayor energía debido al efecto estérico del primer ligante. Un acercamiento de otro ligante por las caras laterales de este sistema Fe₃Co-(CH₂)-(CH₃)₂ sería factible, debido a la disminución del efecto estérico por parte del propano unido y a la combinación direccional de las fases del orbital del propano con las fases del orbital LUMO[↑] Fe₃Co-(CH₂)-(CH₃)₂.

Se espera que, en comparación con el análisis anterior de los orbitales HOMO[†] en diferentes configuraciones de unión, también esté presente un mismo tipo de orbital LUMO[†] para todas las combinaciones posibles del sistema Fe₃Co-CH₃-CH₂-CH₃. Por ejemplo, para el sistema Fe₃Co-CH₃-CH₂-CH₃ LUMO M14[†] el orbital molecular se presenta en la figura 4.10.2.2 (b).

Observamos en la figura 4.10.2.2 (b) que existe el mismo tipo de orbital asociado para el sistema anterior. Para el sistema Fe₃Co-CH₃-CH₂-CH₃, el orbital LUMO[†] también se muestra en la figura 4.10.2.2 (b). En este caso el lóbulo inferior no es tan simétrico como el sistema anterior Fe₃Co-(CH₂)-(CH₃)₂, esto es debido a la presencia del cobalto, el estudio de la preferencia de adición de una segunda molécula de propano será retomado en un estudio posterior, sin embargo se puede prever que la diferencia energética no será muy grande debido a que existe una distribución muy simétrica en este caso, posiblemente habrán que considerarse otras propiedades de los átomos como son: el momento magnético y la densidad de carga.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la estructura de mínima energía para la absorción de la molécula de propano sobre el cúmulo de

Fe_3Co corresponde a la unión del metileno de la molécula de propano con el átomo de Co del cúmulo Fe_3Co .

4.10.3 Diferencia energética HOMO – LUMO de los cúmulos magnéticos Fe_3X , X = Fe, Co y Ni con propano

Chrétien *et. al.* [45,46] propusieron para los cúmulos de Al_N , $N=2-13$ que las energías de unión de un ligante son mayores cuando el LUMO del cúmulo metálico es de energía más profunda, esto debido a que facilita la transferencia de carga. [47] Aunque como se mencionó en los antecedentes, el aluminio tiene predominantemente orbitales s y p , por lo que está bien descrito por el modelo de "Jellium", en el cual existe una deslocalización electrónica muy grande, a diferencia de los metales de transición.

Así, para los cúmulos de Fe_4 , Fe_3Co y Fe_3Ni , los cúmulos que deberían tener una mayor energía de unión con la molécula de propano, de acuerdo a las figuras 4.2.1, 4.2.2 y 4.2.3 son los de multiplicidad $M = 15$ alfa, para el cúmulo Fe_4 , $M = 16$ beta para el cúmulo de Fe_3Co y $M = 15$ para el cúmulo de Fe_3Ni . Si comparamos estos resultados con la energía de unión calculada para la adsorción de la molécula del propano, observamos que para el cúmulo magnético de Fe_4 la mayor energía de

unión concuerda con la multiplicidad $M = 15$. Para el cúmulo de Fe_3Co la mayor energía de unión corresponde al cúmulo de multiplicidad $M = 14$. El cúmulo de Fe_3Ni presenta una energía de unión mayor para la multiplicidad $M = 13$, sin embargo ya habíamos visto anteriormente que la multiplicidad que debería unir mas fuerte a la molécula de propano debía ser $M = 15$.

A menor separación HOMO-LUMO, la reactividad del cúmulo aumenta [39] y en consecuencia una mayor separación HOMO-LUMO indicaría que el cúmulo metálico es más estable. Podemos comparar las separaciones HOMO-LUMO de cada uno de los cúmulos magnéticos Fe_4 , Fe_3Co y Fe_3Ni en las figuras 4.10.3.1, 4.10.3.2, y 4.10.3.3. Para el cúmulo de Fe_4 la separación más pequeña HOMO-LUMO corresponde a la multiplicidad $M = 13$ alfa, mientras que la de mayor separación HOMO-LUMO corresponde a $M = 13$ beta, que correspondería al cúmulo más estable, este dato no concuerda con la energía de formación de la figura 4.2.1, en la que el estado basal corresponde a la multiplicidad $M = 15$.

El cúmulo de Fe₃Co tiene la mayor separación HOMO-LUMO para la multiplicidad M = 16, mientras que la menor separación corresponde a la multiplicidad M = 14, en este caso, sí existe una concordancia con la

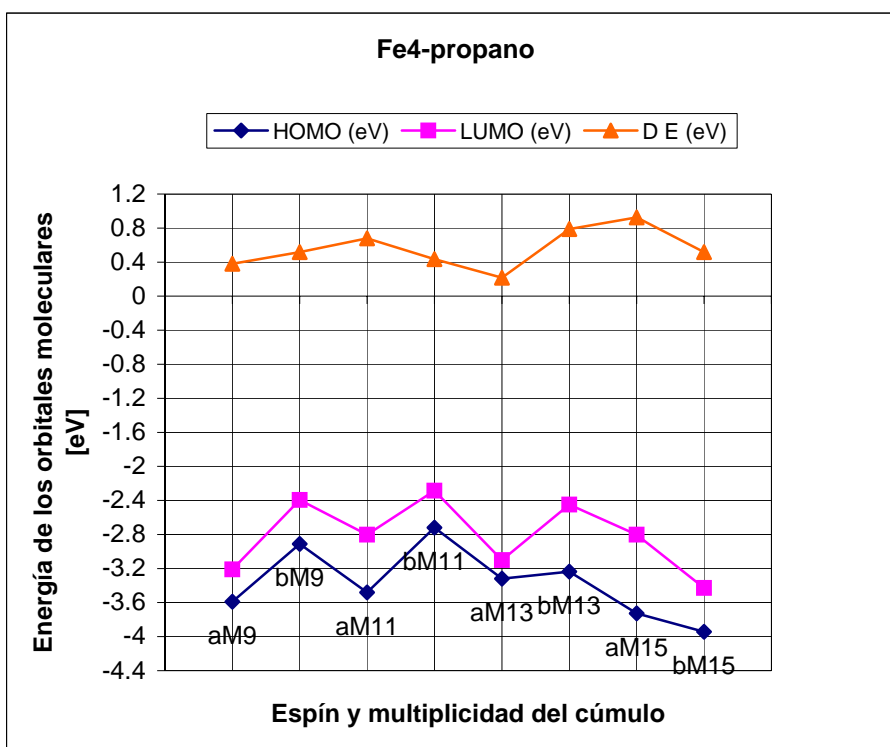


Fig.4.10.3.1 Valores HOMO, LUMO y diferencia HOMO-LUMO del cúmulo Fe₄, con propano de multiplicidades M = 9, 11, 13 y 15.

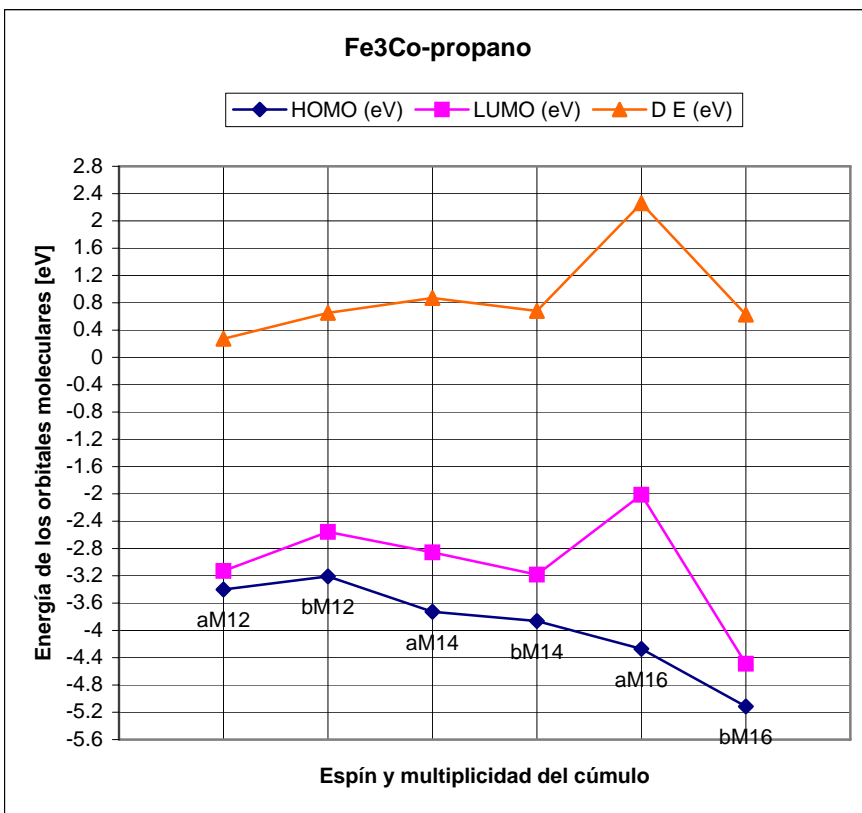


Fig.4.10.3.2 Valores HOMO, LUMO y diferencia HOMO-LUMO del cúmulo Fe₃Co con propano de multiplicidades M = 12, 14 y 16.

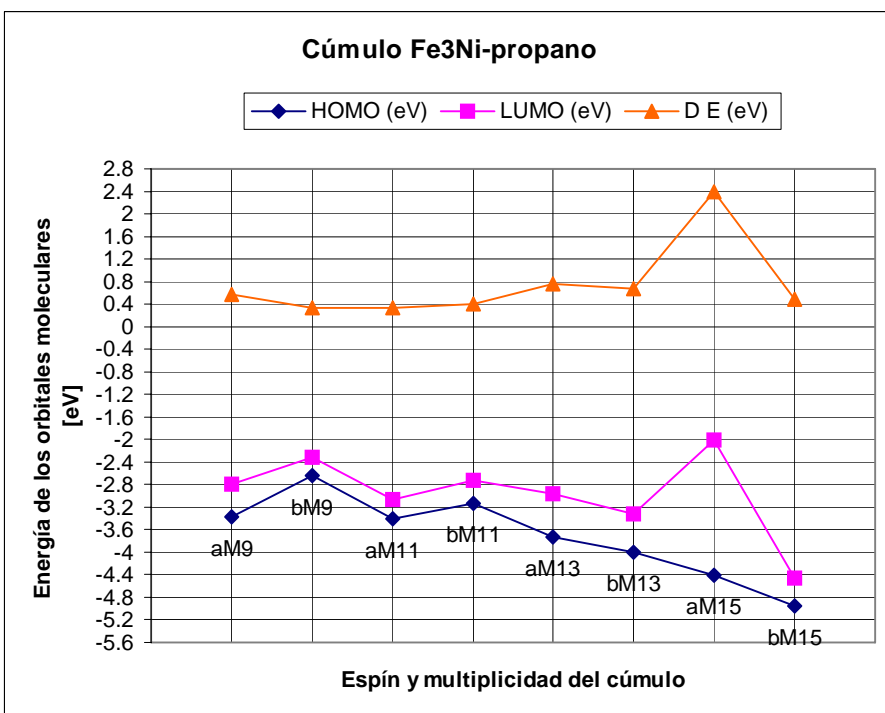


Fig. 4.10.3.3 Valores HOMO, LUMO y diferencia HOMO-LUMO del cúmulo Fe₃Ni con propano de multiplicidades M = 9, 11, 13 y 15

energía de formación del cúmulo Fe_3Co , tal como se aprecia en la figura 4.2.2, ya que la multiplicidad del estado basal es $M = 14$. El cúmulo de Fe_3Ni tiene la mayor separación HOMO-LUMO con la multiplicidad $M = 15$ y la menor separación con la multiplicidad $M = 11$, así, el cúmulo más reactivo debería ser el de multiplicidad $M = 11$, mientras que el menos reactivo debería ser el de multiplicidad $M = 15$.

5. CONCLUSIONES

Hemos visto que a partir de estudios teóricos a primeros principios, los cúmulos metálicos adquieren propiedades magnéticas únicas debido a su tamaño y estructura. También se ha visto que se puede determinar la estructura geométrica de mínima energía de un cúmulo de metales de transición y sus características configuracionales, mediante el uso de la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Esta determinación puede requerir de un trabajo computacional demandante, incluso para un cúmulo pequeño de átomos, sin embargo, este estudio en particular ha proporcionado valiosa información sobre las propiedades magnéticas y de la interacción de estos cúmulos metálicos con la molécula de propano, así que puede influir determinantemente (o positivamente) sobre la necesidad de realizar experimentos.

Particularmente en este trabajo se encontraron los estados basales de los cúmulos Fe_4 , Fe_3Co y Fe_3Ni , así como sus multiplicidades: $M = 15$, $M = 14$ y $M = 13$ respectivamente, lo cual determina sus propiedades magnéticas. La parte medular de este trabajo se dedicó a estudiar las propiedades estructurales, magnéticas, electrónicas y energéticas de estos cúmulos, así como, a conocer las características más importantes sobre la adsorción de la molécula de propano por

cúmulos de Fe, Ni y Co. Se encontró que efectivamente estos cúmulos modifican la estructura de la molécula del propano formando un aducto.

Se encontró también que las energías de unión de los aductos de Fe_3Co y Fe_3Ni con propano no son significativamente mayores que la energía de unión de la reacción Fe_4 -propano, 2.1 kcal/mol. Se concluye que la energía de los aductos $\text{Fe}_3\text{X}-\text{C}_3\text{H}_8$ no se modifica considerablemente al realizar la sustitución del átomo X por Fe, Co y Ni sin embargo la perturbación en la distribución de carga tanto del cúmulo como del propano es muy significativa.

Por otro lado, se obtuvo que las frecuencias de vibración del enlace C-H del metileno también se modifican por la presencia de los cúmulos, resulta que la frecuencia "scissoring" aumenta, en cambio, la frecuencia "symmetric stretching" disminuye para los tres cúmulos metálicos, esto confirma una pequeña modificación en las longitudes de los enlaces C-H del metileno y la formación del aducto $\text{Fe}_3\text{X}-\text{C}_3\text{H}_8$ mediante una interacción débil.

Se observó que estos cúmulos metálicos aceptan carga de la molécula de propano modificando de esta manera su momento dipolar. Además se encontró que estos cúmulos poseen valores de momentos

magnéticos por átomo mayores que los del sólido, por lo que se pueden clasificar como superparamagnéticos. También se observó que los cúmulos Fe_4 , Fe_3Co y Fe_3Ni de diferente multiplicidad pueden coexistir en pequeños intervalos de energía. La concordancia con los diferentes criterios establecidos por Chrétien *et. al.* sobre los orbitales LUMO y la separación HOMO-LUMO con la reactividad de cada cúmulo puede darse en casos aislados, como por ejemplo, en el caso del cúmulo de Fe_3Co $M = 14$.

Como una alternativa interesante para continuar este trabajo se propone un estudio posterior de la disociación del propano por estos cúmulos metálicos, identificando los intermediarios y los estados de transición en una superficie de energía potencial. Esto contribuiría a un mejor entendimiento de las propiedades fisicoquímicas del proceso de interacción del propano con este tipo de cúmulos. Otra posibilidad es incorporar una segunda molécula de propano en el sistema, con el objeto de conocer los cambios en las energías de enlace, en los momentos magnéticos y en las densidades de carga.

Apéndice A.1

Definiciones relacionadas con el magnetismo. [48]

Campo Magnético: Cuando un campo magnético se genera en un volumen del espacio, significa que allí existe un cambio de energía de ese volumen, y más aún que existe un gradiente de energía, por lo que se produce una fuerza que puede ser detectada: por la aceleración de una carga eléctrica moviéndose en el campo, por la fuerza sobre un conductor acarreador de corriente, por la torca sobre un dipolo magnético, como en una barra magnética o inclusive por una reorientación de espines de electrones de ciertos tipos de átomos.

Magnetización: La magnetización se denota con el símbolo M , y se define como el momento magnético por unidad de volumen del sólido.

$$M=m/V$$

Magnetización de Saturación: Si un material tiene n dipolos magnéticos elementales por unidad de volumen, cada uno, de momento magnético m , y si todos estos momentos magnéticos están alineados paralelamente se aplica el término magnetización de saturación M_0 , ésta es igual al producto de n por m .

Energía de Anisotropía: La anisotropía de un cristal expresada usando la aproximación de una constante, da la energía del momento pth en las paredes como

$$E_a = (K_1/4) \sin^2 2p\phi.$$

Y sumando esto sobre el ancho de la pared del dominio da la energía por unidad de área como

$$E_a = K_1 n a,$$

Donde K_1 es el coeficiente de anisotropía, a es el espaciado de red y n es el número de capas de átomos en la pared del dominio. Si δ es el grosor de la pared, $\delta = na$.

$$E_a = K_1 \delta$$

Por tanto, la energía de anisotropía se minimiza para una pared muy delgada.

Diamagnetos, paramagnetos y ferromagnetos: Los varios tipos diferentes de materiales magnéticos son clasificados tradicionalmente de

acuerdo a su susceptibilidad magnética por bulto. La susceptibilidad se define como $\chi = M/H$. El primer grupo son materiales para los cuales χ es pequeña y negativa $\chi \approx -10^{-5}$. Estos materiales se llaman diamagnéticos, su respuesta magnética es opuesta al campo magnético aplicado. Ejemplos de diamagnetos son cobre, plata, oro, bismuto y berilio. Los superconductores forman otro grupo especial de diamagnetos para los cuales $\chi = -1$.

Un segundo grupo de materiales para los cuales χ es pequeña y positiva y típicamente $\chi = 10^{-3}-10^{-5}$ son los paramagnetos. La magnetización de los paramagnetos es débil pero alineada paralelamente con la dirección del campo magnético. Ejemplos de paramagnetos son el aluminio, el platino y el manganeso.

Los materiales magnéticos más ampliamente reconocidos son los sólidos ferromagnéticos para los cuales la susceptibilidad magnética es positiva, mucho mayor que 1, y típicamente pueden tener valores $\chi \approx 50$ a 10 000. Ejemplos de estos materiales son el hierro, cobalto y níquel y varios metales de tierras raras y sus aleaciones.

H es el campo magnético.

Antiferromagnetismo: En el antiferromagnetismo simple los momentos del átomo vecino más cercano se alinean de manera antiparalela.

Ferrimagnetismo: Es un caso particular de antiferromagnetismo en el cual los momentos magnéticos de subredes A y B aunque apuntan en direcciones opuestas tienen magnitudes diferentes.

Teoría del electrón localizado: Al estudiar las propiedades magnéticas de sólidos en lugar de átomos aislados, la extensión más natural de la discusión anterior de magnetismo atómico es considerar que los momentos magnéticos de átomos en un sólido son debidos a electrones localizados en los sitios iónicos. Esto significa que se puede tratar con las propiedades magnéticas de los sólidos como meramente una perturbación de las propiedades magnéticas de los átomos individuales.

Teoría del electrón itinerante: Si los electrones magnéticos están en subniveles sin llenar en varios metales pareciera que estos electrones no deberían estar localizados. Los subniveles sin llenar están en la mayoría de los casos, entre los más alejados del núcleo y es por eso que estos electrones son fácilmente removibles. Esto significa que los modelos alternativos deben ser utilizados para estos metales para poder proveer de una teoría realística.

5. REFERENCIAS

1. J. A. Alonso, Chem. Rev. 100 (2000) 6377.
2. E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor, Chem. Phys. Lett. 99 (1983) 161.
3. L.-S. Wang, X. Li, H.-F. Zhang, Chem. Phys. 262 (2000) 53.
4. D.M. Cox, D.J. Trevor, R.L. Whetten, E.A. Rohlfing, A. Kaldor, phys. Rev. B 32 (1985) 7290.
5. I.M.L. Billas, A. Chatelain, W.A. de Heer, Science 265 (1994) 1682.
6. S.N. Khanna, S. Linderoth, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 742.
7. P.Schnabel, M.P. Irion, K.G. Weil, J. Phys. Chem. 95 (1991) 9688.
8. O. Gehret, M.P. Irion, Chem. Phys. Lett. 254 (1996) 379.
9. P. Schnabel, M.P. Irion, K.G. Weil, Chem. Phys. Lett. 190 (1992) 255.
10. (a) K. Eller, H. Schwartz, Chem. Rev. 91 (1991) 1121.
(b) C. Hall, R.N. Perutz, Chem. Rev. 96 (1996) 3125;
(c) A.E. Shilov, G.B. Shepin, Chem. Rev. 97 (1997) 2878.
11. G. Innorta, S. Torroni, J. Organometall. Chem. 692 (2007) 5563.
12. M.D. Morse, M.E. Geusic, J.R. Heath, R.E. Smalley, J. Chem. Phys. 83 (1985) 2293.

13. J.B. Griffin, P.B. Armentrout, J. Chem. Phys. 107 (1997) 5345.
14. P. Nikolaev, M.J. et al, Chem. Phys. Lett. 313 (1999) 91.
15. B.C. Satishkumar, A. Govindaraj. R. Sen, C.N.R. Rao, Chem. Phys. Lett. 293 (1998) 47.
16. R. Sen, A. Govindaraj, et al., Chem. Phys. Lett. 267 (1998) 276.
17. Y.-F. Shi, H.-J. Quan, G.-B. Zheng, H. Sano, Y. Uchiyama, Carbon 411 (2002) 1645.
18. R. Liyanage, X.-G. Zhang, P. Armentrout. J. Chem. Phys. 115 (2001) 9747.
19. P. Jensen, Bennemann, K. H. Z. Phys. D 35 (1995) 273.
20. G. Painter. Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 3959.
21. A. Hirt, et al., Zeitschrift fur physik D. 40 (1997) 160.
22. F. Reuse, S. Khanna, Chem. Phys. Lett. 234 (1995) 77.
23. Theory of the Inhomogeneous Electron Gas; Lundqvist, S., March, N. H., Plenum: New York, 1983.
24. M. Fiago, et al., Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 147201.
25. G. Rollmann, H. Herper, P. Entel. J. Phys. Chem. A. 110 (2006) 10799.
26. A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
27. J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. 45 (1992) 13244

28. A.J. Wachters, J. Chem. Phys. 52 (1970) 1033.
29. P.J. Hay, J. Chem. Phys. 66 (1977) 4377
30. K. Raghavachari, G.W. Trucks, J. Chem. Phys. 91 (1989) 1062.
31. M.J. Frisch et al., GAUSSIAN 03, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
32. G.L. Gutsev, C.W. Bauschlicher Jr., J. Phys. Chem. A 107 (2003) 7013.
33. S. Chretien, D.R. Salahub, Phys. Rev. B 66 (2002) 155425.
34. S. Chrétien, D.R. Salahub, J. Chem. Phys. 119 (2003) 12279
35. M. Castro, C. Jamorski, D.R. Salahub, Chem. Phys. Lett. 271 (1997) 133
36. M. Castro, Int. J. Quant. Chem. 64 (1997) 223
37. P. Bobadova-Parvanova. J. Chem. Phys. 116 (2002) 3576.
38. S. Kortus, T. Baruah, M.R. Pederson, Appl. Phys. Lett. 80, (2002) 4193.
39. B. K. Rao, S. Ramos, P. Jena, Phys. Rev. B. 64 (2001) 024418.
40. S. E. Apsel. Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1441.
41. G. Mpourmpakis, G. Froudakis, A. Andriotis, Menon M. Phys. Rev. B. 72 (2005) 104417.
42. G. Grimvall. Zeitschrift f. Phys. B. 14 (1972) 101.

43. Cullity, B. D. (1972) Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, Reading, Mass., 617.
44. Kittel, C. (1986) Introduction to Solid State Physics, 6^a ed. Wiley, New York, 23.
45. S. Chretien, M.S. Gordon, H. Metiu, J. Chem. Phys. 121 (2004) 3576.
46. S. Chretien, M.S. Gordon, H. Metiu, J. Chem. Phys. 121 (2004) 9925.
47. Bergeron D.E. et al., Chem. Phys. Lett. 415 (2005) 230.
48. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. Jiles, D. 2^a ed. Chapman & Hall/CRC Taylor & Francis Group. USA. 1998.