



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**ESTUDIO TEÓRICO DE PROPIEDADES DE NANO-CÚMULOS
PERTENECIENTES A LAS FILAS 3d y 4d DE LA TABLA PERIÓDICA**

**TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:
FÍS. LUIS GIANI GARCÍA PÉREZ**

**TUTOR: DRA. MARCELA REGINA BELTRÁN SÁNCHEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

MÉXICO, D.F. NOVIEMBRE 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

A mis padres por su apoyo incondicional a lo largo de toda mi carrera.

A nuestra máxima casa de estudios Universidad Nacional Autónoma de México en la que me he desarrollado y formado profesionalmente.

A los miembros de mi comité de tutores Dr. Francisco Miguel Castro Martínez, Dr. Enrique Sansores Cuevas y especialmente a mi asesora Dra. Marcela Regina Beltrán Sánchez por su apoyo y por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto de investigación.

Al Dr. Kit H. Bowen y su equipo de colaboradores por permitirme participar en el proyecto de investigación que forma parte de esta tesis.

A los sinodales de este trabajo Dra. Julia Tagüeña Parga, Dra. Ana María Martínez, Dr. Ignacio Luis Garzón Sosa, Dr. José de Jesús Carlos Quintanar Sierra por sus valiosas y oportunas observaciones.

A la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico UNAM por los recursos de cómputo proporcionados para la realización de este proyecto de investigación.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por los recursos de cómputo proporcionados y las facilidades concedidas para la realización de esta tesis.

A mi hermana Jacqueline García por el gran apoyo que me ha brindado.

A mis amigos José Hernández, Ivonne Hernández y especialmente a Gregorio López por su apoyo durante mi estancia en el IIM.

Al CONACYT por la beca número 227089 que me fue otorgada para la realización de mis estudios en el programa de maestría del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales UNAM.

Agradezco también a la Dirección General de Asuntos de Personal Académico por la beca concedida para el proyecto PAPIIT con clave IN120109.

Al Colegio de Ciencias y Humanidades UNAM.

A Tania Ruiz Ortega.

Índice de contenido

| | |
|---|----|
| <i>Introducción</i> | 5 |
| <i>1. Antecedentes</i> | 8 |
| <i>Cúmulos de Rodio • Cúmulos de Cobalto • Cúmulos Rh_nCo_m • Hipótesis</i> | |
| <i>2. Metodología</i> | 16 |
| <i>Teoría del Funcional de la Densidad • Detalles computacionales • Espectroscopía de fotoemisión de electrones • Cálculo de propiedades físicas y químicas • Determinación de estados de mínima energía • Afinidad electrónica adiabática • Energía vertical de disociación • Potencial de ionización • Energía de cohesión • Momento magnético promedio por átomo (contribución de espín)</i> | |
| <i>3. Resultados y análisis</i> | 26 |
| <i>$RhCo$ • Rh_2Co • $RhCo_2$ • Rh_3Co • Rh_2Co_2 • Rh_4Co • Rh_5Co • Variación de las propiedades con el número de átomos de Rh • Distribución de carga de los orbitales HOMO-LUMO</i> | |
| <i>Conclusiones</i> | 62 |
| <i>Anexo</i> | |
| <i>Bibliografía</i> | |

Introducción

El estudio de los cúmulos atómicos o nano-cúmulos¹ debe su importancia a varias cuestiones fundamentales para la ciencia y la tecnología. Desde el punto de vista científico, entender la evolución de las propiedades físicas y químicas de los cúmulos respecto a su tamaño y composición es uno de los principales retos en la actualidad. Desde el punto de vista tecnológico, se busca el aprovechamiento de la extensa gama de propiedades que pueden obtenerse a partir de la materia en forma de cúmulo atómico.

Los nano-cúmulos no son un descubrimiento reciente, pero dada su naturaleza, la posibilidad de “manipularlos” para estudiar sus propiedades data de sólo unos años². Sin embargo, el vertiginoso avance en el conocimiento de la materia, así como el desarrollo tecnológico alcanzado, han traído grandes beneficios traducidos en aplicaciones así como en nuevos conocimientos. Ejemplo de ello son los materiales nano-estructurados utilizados en dispositivos de máquinas tan comunes como las computadoras en los cabezales de los discos magnéticos o en los recientes procesadores de estructura nano-métrica, en medicina se investiga en el uso de nano-cúmulos para la detección de tumores [1] entre otras posibles aplicaciones. Por otro lado resulta de gran utilidad el entendimiento de las interacciones de la materia en la escala nano-métrica, las cuales tendrán repercusiones en ciencias como la física, la biología, la química, la medicina y por supuesto la ciencia e ingeniería de materiales.

El estudio teórico de los nano-cúmulos es particularmente difícil, pues en principio constituyen sistemas físicos de muchos cuerpos que sólo pueden ser modelados de forma aproximada. Si además consideramos el tamaño y las especies atómicas de que puede estar formado un cúmulo, es claro que se pueden conformar una cantidad inmensa de cúmulos distintos con los elementos de la tabla periódica, cada uno con propiedades distintas. Debido a estas limitaciones, es necesario un análisis particular para cada cúmulo.

¹ Aunque no se cuenta con una definición formal, entendemos por nano-cúmulo o cúmulo atómico un agregado de n átomos del mismo o distintos elementos (n entre 2 y 10^7 , que posee isómeros). Una descripción completa puede encontrarse en [2]

² En 1959, en su discurso "*There's Plenty of Room at the Bottom*" en el Instituto Tecnológico de California el físico Richard Feynman fue el primero en sugerir un proceso de “manipulación” de átomos y moléculas de forma individual.

El objetivo de esta tesis es la predicción de algunas propiedades físicas y químicas de cúmulos bimetalicos de rodio y cobalto Rh_nCo_m ($n=1-5$, $m=1,2$) mediante cálculos teóricos en el marco de la teoría del funcional de la densidad (*DFT* por sus siglas en inglés). El proyecto surge de una colaboración teórico-experimental de nuestro grupo de investigación. Como resultado de nuestras investigaciones se publicó un artículo [3] en el que se comparan y analizan las propiedades calculadas con su contraparte experimental, hallándose resultados satisfactorios.

Los datos experimentales de espectroscopía de fotoemisión de electrones en aniones fueron obtenidos por Kit H. Bowen y colaboradores [3]. Las propiedades que se calculan en este trabajo son las siguientes: afinidad electrónica adiabática (*EA*), potencial de ionización (*IP*), energía de enlace o de cohesión (E_b), frecuencias fundamentales de vibración (ν), (espectros de infrarrojo), diferencia de energía de los estados HOMO-LUMO (*highest occupied molecular orbital* y *lowest unoccupied molecular orbital*) que en adelante denotamos con $\Delta E(H-L)$, y momento magnético (μ).

A partir de la premisa de que los cálculos de las propiedades predichas resultan en aproximaciones precisas respecto a las propiedades observadas, planteamos la hipótesis de que otras propiedades calculadas -pero no medidas aún- se aproximan de igual forma a sus contrapartes experimentales. Con ello se busca también propiciar la medición de tales propiedades como momentos magnéticos o frecuencias de vibración.

Los nano-cúmulos de metales de transición exhiben interesantes propiedades magnéticas y catalíticas que representan un gran potencial de aplicación, razón por la que gran parte de la investigación sobre nano-cúmulos se ha enfocado en estos materiales durante los últimos años. Los cúmulos de *Rh*, *Co* y Rh_nCo_m particularmente exhiben notables propiedades magnéticas [4][5][6][7] además de que se ha demostrado son útiles en catálisis [8][9].

Mediante este trabajo se busca caracterizar completamente los cúmulos considerados Rh_nCo_m al determinar sus principales propiedades físicas y químicas mencionadas anteriormente, así como la dependencia con el tamaño del cúmulo del momento magnético, la diferencia de energía HOMO-LUMO, el potencial de ionización, la energía vertical de disociación electrónica y la afinidad electrónica.

El trabajo está dividido en tres capítulos organizados en la siguiente forma: en el primer capítulo (Antecedentes) se presentan los datos reportados de algunas propiedades de cúmulos de *Rh* y *Co* así como de cúmulos Rh_nCo_m de distintos tamaños, y se hace un recuento de las propiedades calculadas y medidas en estos cúmulos. En el segundo capítulo (Metodología) se presentan los fundamentos teóricos en los que se basan los

cálculos de *DFT*, los experimentos de fotodisociación de electrones en aniones, y se detallan la forma en que se obtienen las propiedades mencionadas a partir de los datos calculados. En el tercer capítulo (Resultados y análisis) se presentan los resultados de todas las propiedades calculadas y se analizan en cada caso los resultados comparándolos con los datos experimentales así como otros datos reportados. También se presenta un análisis de las propiedades en función del tamaño del cúmulo.

1. Antecedentes

En este capítulo se presentan los resultados relevantes de investigaciones teóricas y experimentales realizadas en cúmulos Rh_n , Co_n y Rh_nCo_m , principalmente en cúmulos de pocos átomos (menos de 50). Estos resultados son de utilidad para analizar el comportamiento de los cúmulos Rh_nCo_m al cambiar el tamaño del cúmulo o bien al variar las proporciones de Rh o Co . A partir de estos datos se podrán corroborar los valores de algunas propiedades calculadas en este trabajo, o bien discutir las posibles razones de su discrepancia. Con ello se presenta en el capítulo 3 un estudio comparativo de las propiedades calculadas en este trabajo con los resultados previos.

Cúmulos de Rodio

El Rodio en estado sólido es un metal poco reactivo, inoxidable, de gran dureza, y difícilmente reacciona con ácidos. Se le utiliza en la elaboración de recubrimientos de gran durabilidad y también en joyería, aunque su principal uso es como catalizador.

El rodio ha sido ampliamente estudiado en forma de cúmulos de diversos tamaños, tanto teórica como experimentalmente. Eberhardt, Alkemper et al [10] determinaron experimentalmente un momento magnético de $0.82\mu_B$ por átomo en capas ultradelgadas de Rh depositadas en sustratos de Fe . Dichas capas en realidad son relativamente grandes en la escala nanométrica, y sólo presenta confinamiento 2D, sin embargo lo sobresaliente de esta investigación es que el rodio en estado sólido no es magnético.

Bloomfield [7] reportó que los cúmulos pequeños Rh_n ($12 < n < 32$) presentan momentos magnéticos importantes. Los valores más notables son de $0.88\mu_B$, $1.02\mu_B$ y $1.09\mu_B$ por átomo en los casos Rh_{13} , Rh_{15} y Rh_{16} respectivamente. También Khanna y Reddy [11] en un trabajo teórico basado en combinaciones lineales de orbitales moleculares mostraron que el cúmulo Rh_{13} presenta un extraordinario momento magnético de hasta $21\mu_B$, es decir, $1.6\mu_B$ por átomo. Sin embargo, posteriormente Blomfield et al [12] en otro trabajo experimental reportaron momentos magnéticos significativamente menores a los que reportaron con anterioridad ($0.48\mu_B$, $0.71\mu_B$ y $0.64\mu_B$ respectivamente) para los cúmulos mencionados. En ese trabajo se hacen notar dos peculiaridades de los cúmulos pequeños Rh_n , una es que presentan momentos magnéticos elevados para $n \leq 20$, pero en los cúmulos con más de 20 átomos el momento magnético decae de manera casi uniforme y es prácticamente cero para cúmulos con más de 100 átomos. Y dos, que existen controversias cuantitativas sobre el momento

magnético de los mismos aún dentro de un mismo grupo de investigación. Lo cual en sí mismo es un motivo de interés para nuestro estudio. Por ejemplo, en otro trabajo Reddy, Khanna et al [13] reportan cálculos basados en *DFT*, hallando un momento magnético de $1.15\mu_B$ por átomo para Rh_{13} , mismo valor determinado mediante cálculos de *DFT* por Jilong et al [9].

Guiraldo-Lopez et al [14] en un trabajo teórico estudiaron el magnetismo de cúmulos Rh_n ($n \leq 27$) bajo el modelo de amarre fuerte con combinaciones de orbitales de la capa *d*. Encontraron un aumento en el momento magnético de estos cúmulos debido a la contribución de los momentos de espín promedio y momento magnético orbital. Determinaron cualitativamente que tales cantidades guardan una estrecha dependencia con el cambio de tamaño y estructura del cúmulo, acorde con las oscilaciones que estos cúmulos presentan.

R. Mackenzie et al [15] estudiaron experimentalmente la reactividad de iones $(Rh_n)^\pm$ ($n < 30$) con óxido nitroso N_2O , en función del tamaño del cúmulo. Determinaron que hay una fuerte dependencia de la reactividad con la estructura geométrica así como del tamaño del cúmulo

Es claro que las investigaciones teóricas de cúmulos de rodio puro contrastan con los resultados experimentales, no obstante pocos trabajos experimentales han sido publicados. En cuanto a otras propiedades electrónicas, ópticas, térmicas etc., la información experimental reportada para cúmulos pequeños de rodio es prácticamente nula.

Cúmulos de Cobalto

El cobalto es ampliamente usado en procesos catalíticos en la industria petroquímica. Por su dureza y resistencia a la oxidación también es usado en aleaciones anticorrosivas para recubrimientos y en herramientas de corte, así mismo por sus propiedades magnéticas se usa en cintas y discos magnéticos e imanes.

En forma de cúmulos atómicos el cobalto ha sido ampliamente estudiado teórica y experimentalmente. Entre los resultados más interesantes podemos mencionar la determinación experimental del momento magnético de nano-partículas Co_n con n entre 150 ± 10 y 320 ± 20 átomos, llevada a cabo por Respaud et al [16], encontrándose para las partículas más pequeñas un momento magnético promedio de $(2.1 \pm 0.1)\mu_B$ por átomo, cantidad que resulta 25% mayor en relación al valor en estado sólido. Aguilera,

Carrizales et al [17] realizaron un estudio sistemático de propiedades magnéticas de cúmulos Co_n ($n \leq 40$) basado en la aproximación Hartree-Foc. Analizaron la evolución del momento magnético en función del tamaño del cúmulo, hallando una rápida convergencia entre su magnitud en estado de cúmulo a aquella en estado sólido.

Riley et al [18] estudiaron varias estructuras geométricas de nano-cúmulos Co_n ($6 \leq n \leq 150$) mediante la reacción de estos con agua y amoníaco, hallando que se presentan numerosos isómeros. En este estudio se sugiere que la estructura de los cúmulos más pequeños ($n \sim 19$) es hexagonal compacta, mientras que para $55 < n < 147$ adoptan principalmente una estructura icosaédrica.

Atzushi, Nakajima et al [19] realizaron experimentos de espectroscopía fotoelectrónica en cúmulos aniónicos de cobalto dopados con vanadio $(Co_nV_m)^-$ ($4 \leq n \leq 14$, $0 \leq m \leq 2$). Se determinaron afinidades electrónicas y energías verticales de disociación (*VDE*). En los casos Co_3V y Co_4V se determinaron afinidades electrónicas de 1.28eV y 1.54eV y *VDE* de 1.54eV y 1.85eV respectivamente. En los resultados de esta investigación sobresale la estabilidad energética del cúmulo $Co_{12}V$.

Qing-Min Ma, Zun Xie et al [20] realizaron cálculos de primeros principios basados en *DFT* en cúmulos Co_n ($2 \leq n \leq 13$). Obtuvieron las estructuras de más baja energía y los momentos magnéticos a partir de las configuraciones geométricas más probables. Usaron los métodos *LDA* (*Local density approximation*) y *GGA* (*General Gradient approximation*) así como los funcionales de correlación e intercambio *VWN*, *PW91*, *PBE* y *BLYP*, que fueron evaluados respecto a resultados experimentales para el dímero Co_2 . Su mejor resultado fue obtenido mediante el método *GGA* y usando el funcional *BLYP*, mismo que usaron en el resto de los cúmulos. Las bases usadas son polarizadas, con los orbitales *1s*, *2s* y *2p* “congelados”. Analizaron la dependencia del magnetismo con la geometría, hallando que la simetría es determinante, especialmente en los casos de isómeros con energías basales muy cercanas al mínimo. Mediante la energía de enlace determinan que los cúmulos con $n=6$, 10, 12 son cúmulos súper estables (o cúmulos “mágicos”).

En un trabajo de gran interés realizado por Xiaoshan Xu et al [21], diseñaron un experimento para medir magnetización de cúmulos Co_n ($12 < n < 200$) mediante deflexión Stern-Gerlach de un haz molecular a baja temperatura. Concluyeron que la dependencia de la magnetización en estos cúmulos se debe a procesos de rotación y vibración de los cúmulos dentro del campo magnético y no a su momento de espín.

Shu-Rong Liu et al [22] realizaron espectroscopía fotoelectrónica de alta resolución en cúmulos de cobalto Co_n ($1 \leq n \leq 108$) para estudiar la evolución electrónica del estado

molecular al estado sólido. Analizaron la dependencia de la afinidad electrónica con el tamaño del cúmulo, hallando fuertes transiciones para los casos en que $n < 21$ y variaciones suaves para $n > 21$. La extrapolación para n muy grande converge hacia el valor de la función de trabajo del cobalto sólido (5.0eV). En particular la afinidad electrónica calculada para Co_2 es 1.1eV

Cúmulos Rh_nCo_m

Es sabido que los cúmulos de metales de transición poseen los mayores momentos magnéticos por átomo. En particular, los cúmulos pequeños de cobalto están entre los cúmulos con los mayores momentos magnéticos promedio hasta ahora conocidos, y aunque no es una regla, muchos de los cúmulos binarios Co_nX_m (donde X es algún otro elemento) suelen presentar momentos magnéticos elevados [23][4][24][21][25][26][27].

También se ha encontrado que los cúmulos pequeños Rh_n ($n < 27$) [8] presentan momentos magnéticos relativamente altos. Así mismo los cúmulos bimetálicos Rh_nCo_m presentan propiedades magnéticas de gran interés [28][27][29] aunque no se han reportado mediciones de momentos magnéticos en cúmulos pequeños ni se han reportado estudios de estos cúmulos en fase gaseosa.

La literatura disponible sobre cúmulos Rh_nCo_m es escasa y pocos experimentos se han reportado, y la mayoría de estos están relacionados con catálisis (ver por ejemplo [9] ó [30]). Aunque existe un grupo consolidado de investigadores que han estudiado desde hace algunos años cúmulos Rh_nCo_m de diversos tamaños, de forma tanto teórica como experimental [4][23][6], sus estudios se enfocan principalmente en propiedades magnéticas de cúmulos con más de 150 átomos. De los que se han considerado los trabajos más importantes para efectos de esta tesis, mencionamos aquí algunos resultados de nuestro interés.

Zitoun, Fromen et al [6][4] estudiaron propiedades magnéticas de cúmulos Rh_xCo_{1-x} en las proporciones $Rh_{0.5}Co_{0.5}$, $Rh_{0.25}Co_{0.75}$ y $Rh_{0.75}Co_{0.25}$ con “diámetros” de 1.7nm a 2.5nm dispersos en una matriz de polímero. Determinaron estructuras geométricas por medio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) [23]. Midieron longitudes promedio entre átomos metálicos vecinos que oscilan entre 2.65Å y 2.7Å y determinaron que las partículas no presentan arreglos atómicos periódicos. Encontraron evidencia de un aumento de las propiedades magnéticas del material; el momento magnético promedio medido por enlace $RhCo$ es de hasta $(1.9 \pm 0.1)\mu_B$ para partículas de entre 150 y 300 átomos en las distintas composiciones; se determinó que la

magnetización no se satura incluso con campos magnéticos de hasta 30T, y depende fuertemente de la temperatura. Estas nano-partículas exhiben propiedades paramagnéticas y la anisotropía efectiva es del orden de $8 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ para todos los sistemas.

Por otro lado, Pastor et al [8] reportaron propiedades magnéticas de cúmulos de 2nm aproximadamente, obtenidas por medio de teoría y experimento. Sintetizaron cúmulos por descomposición de precursores organometálicos bajo una atmósfera de hidrógeno en una matriz polimérica. Determinaron propiedades químicas y estructurales por medio de dispersión de rayos X de ángulo ancho. Encontraron que los cúmulos presentan momentos magnéticos mayores a los de cristales macroscópicos con las mismas concentraciones. Resaltaron el extraordinario momento magnético por átomo de Co , el cual resultó de hasta $2.4\mu_B$ en concentraciones de 50% para cúmulos de 200 a 400 átomos. Realizaron cálculos basados en *DFT* y sintetizaron cúmulos Rh_nCo_m de alrededor de 2nm.

En otro trabajo sobre cúmulos Rh_nCo_m con $m+n \leq 4$ basado en *DFT*, Morillo, Pastor et al reportaron propiedades magnéticas de estos cúmulos así como estructuras geométricas y energías de cohesión [28]. Analizaron también el cambio del momento magnético en función de la configuración geométrica en distintos isómeros.

| Cúmulo | $Eb/atom$ (eV) | μ (μ_B) | Estructura geométrica |
|------------|----------------|-------------------|-----------------------|
| Rh_2 | 1.74 | 2.00 | Lineal |
| Co_2 | 1.52 | 2.00 | Lineal |
| $RhCo$ | 1.83 | 2.00 | Lineal |
| Rh_2Co | 2.3 * | 1.65* | Triangular |
| $RhCo_2$ | 2.1* | 1.60* | Triangular |
| Rh_3Co | 2.6* | 1.65* | Tetragonal |
| Rh_2Co_2 | 2.6* | 2.00* | Pirámide cuadrangular |

Tabla 1.1 Propiedades de cúmulos Rh_nCo_m reportadas por Pastor et al [28][7]. μ : Momento magnético promedio por átomo, $Eb/atom$: energía de cohesión promedio por átomo.

*Valores presentados de forma aproximada en la fuente citada.

En la tabla 1.1 se resumen las principales propiedades calculadas por Pastor et al [28] de sus cálculos basados en *DFT* mediante el funcional *GGA-PW91*, con el programa VASP. La energía de cohesión corresponde a la configuración más estable y los parámetros geométricos se describieron someramente. En el caso de $RhCo$ calcularon una distancia de 2.08Å , para Rh_2 de 2.21Å y para Co_2 1.96Å . Este estudio fue ampliado

posteriormente para los casos Rh_nCo_m con $m+n=3,4$ y 7 átomos [24], aunque con un objetivo análogo al estudio previo [28]. Los resultados fueron esencialmente los mismos, y difieren solo en el caso del cúmulo con $m+n=7$, para el cual se calcularon las mismas propiedades. Hicieron énfasis en el incremento del momento magnético total del cúmulo en relación a la concentración de Co .

Recientemente Jin Lv et al [31], calcularon estabilidad estructural y propiedades electrónicas de cúmulos $(RhCo)_n$ ($n \leq 5$) mediante métodos basados en *DFT* usando el funcional *GGA-PW91*. Reportaron energías relativas de los cúmulos más estables, momentos magnéticos totales, diferencias de energía de los estados HOMO-LUMO $\Delta E(H-L)$, energías de enlace y densidad parcial de estados. Los resultados más importantes relacionados con este trabajo corresponden a las diferencias de energía $\Delta E(H-L)$, el momento magnético promedio y energías de enlace de los cúmulos $RhCo$ y Rh_2Co_2 que se resumen en la tabla 1.2.

| Cúmulo | $Eb/\text{átomo} \pm 0.05$ (eV) | μ (μ_B) | $\Delta E(H-L) \pm 0.025 eV$ | Estructura |
|------------|---------------------------------|-------------------|------------------------------|------------|
| $RhCo$ | 2.7 | 2.0 | 0.52 | Lineal |
| Rh_2Co_2 | 3.5 | 1.5 | 0.65 | Tetragonal |

Tabla 1.2 Propiedades de cúmulos $(RhCo)_n$ reportadas por Jin Lv et al [31]. μ : Momento magnético promedio por átomo. $Eb/atom$: energía de cohesión promedio por átomo.

Masahiro Ebihara, Masami Yamabe et al [29], sintetizaron por distintos métodos los cúmulos $Rh_2Co(M)$, $RhCo_2(M)$, $Rh_2(M)$, $Co_2(M)$ (donde (M) es el complejo orgánico $Cp_3(\mu_3-CPh)_2$) y determinaron sus estructuras geométricas con cálculos basados en *DFT* con funcionales dependientes del tiempo, usando el pseudopotencial *B3LYP*, bases y potencial efectivo de coraza *LANL2DZ*. Experimentalmente los cúmulos fueron transportados bajo atmósfera de Ar y posteriormente cristalizados por evaporación. Se realizaron mediciones por difracción de rayos X, mediante lo cual se determinaron las estructuras de las formaciones Co_3 , Rh_3 , $CoRh_2$ y Co_2Rh dentro del compuesto en estado sólido, hallando las distancias promedio de la tabla 1.3.

| Enlace | Rh_3 | Rh_2Co | $RhCo_2$ | Co_3 |
|---------|--------------------|--------------------|--------------|--------------------|
| $Rh-Rh$ | 2,620 2,667 | 2,617 2,680 | | |
| $Co-Co$ | | | 2,430 | 2,382 2,429 |
| $Rh-Co$ | | 2,503 2,548 | 2,548 | |

Tabla 1.3. Distancias (en Å) de enlace promedio $Rh-Co$ [29]. Los valores con negritas corresponden a los obtenidos por difracción de rayos X, y el valor consecutivo al calculado teóricamente. Algunas distancias no se determinaron experimentalmente.

M. C. Fromen, J. Morillo et al, [23] realizaron cálculos semi-empíricos de dinámica molecular y posteriormente cálculos basados en *DFT* en nano-cúmulos Rh_xCo_{1-x} de entre 1.7nm y 2.5nm ($x=0.25, 0.50$ y 0.75). Obtuvieron las distancias promedio que se muestran en la tabla 1.4.

| Enlace | Distancia (Å) |
|--------------|---------------|
| <i>Rh-Rh</i> | 2.71 |
| <i>Co-Co</i> | 2.49 |
| <i>Co-Rh</i> | 2.68 |

Tabla 1.4. Distancias de enlace promedio *Rh-Co* en cúmulos Rh_xCo_{1-x} ($x=0.25, 0.50$ y 0.75) [23]

Se ha visto que las distintas investigaciones sobre cúmulos Rh_nCo_m , Rh_n y Co_n han producido resultados semejantes en muchos casos, particularmente en las propiedades magnéticas coinciden diversos trabajos tanto experimentales como teóricos. Algunas observaciones importantes reportadas en estos trabajos son las siguientes:

- Los cúmulos pequeños Rh_n presentan momentos magnéticos ($n < 100$, aún cuando en estado sólido el rodio no es ferromagnético), y de estos los cúmulos más pequeños muestran los momentos magnéticos más elevados.
- Los cúmulos Co_n presentan momentos magnéticos significativamente elevados respecto al valor de esta propiedad en estado sólido. El momento magnético decrece paulatinamente a medida que el cúmulo contiene más átomos y converge al valor del estado sólido.
- El cobalto enriquece las propiedades magnéticas de los cúmulos Rh_nCo_m , es decir, el momento magnético alto en estos cúmulos se debe principalmente a la presencia del cobalto.

Estas conclusiones comunes sobre cúmulos de *Rh* y *Co* dan lugar a conjeturar sobre los cálculos realizados en este trabajo sobre las mismas propiedades. Considerando la limitante del tamaño y las distintas proporciones de *Rh* y *Co* en los cúmulos estudiados se plantean las siguientes:

Hipótesis

1.- Todos los cúmulos de *Rh* y *Co* estudiados, dado que son pequeños, presentarán momentos magnéticos significativamente elevados.

2.- Los cúmulos con mayor proporción de Co presentan los momentos magnéticos más elevados. Estos son: $RhCo$, Rh_2Co_2 y $RhCo_2$, en los que las proporciones de Co son de 0.5, 0.5 y 0.67 respectivamente.

3.- El momento magnético disminuye a medida que el cúmulo es más grande.

Esta última hipótesis será difícil de evaluar dado que el rango de tamaños es muy limitado.

En el siguiente capítulo se presentan los fundamentos teóricos y numéricos en los que se basaron los cálculos de las propiedades físicas de los cúmulos.

2. Metodología

Un gas, un conjunto de moléculas o incluso una sola, son ejemplos de sistemas físicos de muchos cuerpos que sólo pueden ser abordados de forma aproximada. La teoría de los funcionales de la densidad electrónica es una alternativa para tratar problemas de gran complejidad que involucran un “gas de electrones”, y aunque, en principio la teoría puede conducir a soluciones exactas, en aplicación a problemas reales sólo se logran aproximaciones.

En este capítulo se presentan los fundamentos físicos y computacionales generales utilizados para calcular las propiedades físicas y químicas de los cúmulos estudiados usando como base la teoría de los funcionales de la densidad electrónica (*DFT*). Se describen matemáticamente las propiedades consideradas y se presentan los fundamentos físicos de la fotodisociación de electrones en aniones para medir las *VDE* y *EA*.

Teoría del Funcional de la Densidad

Existen diversos modelos físicos para realizar cálculos de propiedades de sistemas moleculares. Algunos de los más utilizados son dinámica molecular, Hartree-Fock y amarre fuerte entre otros, que producen excelentes aproximaciones en sistemas moleculares pequeños, aunque actualmente el método más difundido en la comunidad dedicada al estudio de nano-cúmulos es la Teoría del Funcional de la Densidad (*DFT*) que produce excelentes resultados aún en sistemas de cientos de átomos. No obstante, los cálculos basados en *DFT* suelen requerir cuantiosos recursos computacionales.

La *DFT* proporciona un eficiente método para el estudio de sistemas moleculares y en la actualidad se aplica incluso en sólidos. Desde el inicio de su riguroso planteamiento por Hohenberg, Sham y Kohn [32][33] hasta su actual formulación, la *DFT* ha permitido un gran desarrollo en la química computacional.

En su formulación básica se asume la aproximación Born-Oppenheimer (los núcleos atómicos son considerados estáticos respecto a la nube electrónica) para la ecuación de Schrodinger independiente del tiempo:

$$\left\{ \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq 1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \right\} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = E \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.1)$$

donde $V_{ext}(\vec{r}_i)$ es el potencial externo y E la energía total del sistema.

De acuerdo con el teorema de Hohenberg-Kohn [32] cualquier propiedad de un sistema de electrones en su estado base queda determinada de forma única por la densidad electrónica ρ . Para la energía del estado base se puede escribir entonces,

$$E = E(\rho), \quad (2.2)$$

y para un sistema de N electrones

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.3)$$

Así mismo se pueden expresar como funcionales de la densidad el potencial externo V_{ext} , la energía cinética T y el potencial coulombiano:

$$V_{ext} = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho) d\vec{r}, \quad (2.4)$$

$$T = T(\rho), \quad (2.5)$$

$$\frac{e^2}{2} \int \int \frac{\rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) V_c(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.6)$$

De manera que la energía total del sistema se puede expresar en la forma

$$E(\rho) = T(\rho) + \int \rho(\vec{r}) \left[V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_c(\vec{r}) \right] d\vec{r} + \xi_{XC}(\rho), \quad (2.7)$$

donde $\xi_{XC}(\rho)$ es cualquier elemento del hamiltoniano no incluido en la aproximación adiabática. Por otro lado se hace uso del principio variacional para el estado base del sistema

$$E(\rho) \leq E(\rho'), \quad (2.8)$$

donde $E(\rho)$ es la mínima energía del sistema en el estado base, lo cual se cumple sólo si la densidad electrónica ρ es la del sistema; cualquier otra función de densidad ρ' producirá una energía mayor a la del estado base. La condición de mínimo sujeta a la

restricción de la ecuación 2.3, conducen a la ecuación 2.9

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\vec{r})} \left[E - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0, \quad (2.9)$$

donde se ha usado el multiplicador de Lagrange μ , que es por construcción el potencial químico. Se tiene entonces

$$\frac{\delta T}{\delta\rho} + \frac{\delta \xi_{XC}}{\delta\rho} + V_{ext}(\vec{r}) + V_c(\vec{r}) = \mu. \quad (2.10)$$

Si consideramos un sistema de N partículas sin interacción moviéndose en un potencial externo $V_o(\vec{r})$ la ecuación equivalente es

$$\frac{\delta T_o}{\delta\rho} + V_o(\vec{r}) = \mu, \quad (2.11)$$

donde T_o es la energía cinética de cada una de estas partículas (que en adelante llamamos cuasi-electrones), por lo que la ecuación de Schroedinger puede ser separada en N ecuaciones de una partícula:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_o(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}), \quad (2.12)$$

con $i=1..N$. Dado que el sistema consiste de N partículas, en su estado base estarán ocupados los N orbitales de mínima energía. La densidad en términos de las funciones de onda del sistema de cuasi-electrones está dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.13)$$

Estas son las ecuaciones Kohn-Sham para un sistema de fermiones sin interacción (cuasi-electrones). En principio las funciones de onda ψ_i y sus correspondientes eigenvalores ε_i no son los del sistema de electrones, sin embargo, pueden llegar a ser una buena aproximación. Definiendo

$$E_{XC} \equiv \xi_{XC} + (T - T_o), \quad (2.14)$$

$$V_{XC}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}, \quad (2.15)$$

es fácil ver que comparando las ecuaciones 2.10 y 2.11

$$V_o(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}). \quad (2.16)$$

A las variables $V_{XC}(\vec{r})$ y E_{XC} se les denomina potencial de correlación e intercambio y funcional de correlación e intercambio respectivamente.

La energía total del sistema de fermiones sujeto al potencial externo es entonces

$$E(\rho) = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle + \int \rho(\vec{r}) \left[V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_c(\vec{r}) \right] d\vec{r} + E_{XC}(\rho), \quad (2.17)$$

que usando las ecuaciones 2.12 y 2.14 puede ser escrito como

$$E(\rho) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int \rho(\vec{r}) \left[\frac{1}{2} V_c(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] d\vec{r} + E_{XC}(\rho). \quad (2.18)$$

El problema central en *DFT* es que no se conoce con exactitud la densidad electrónica para el estado base $\rho(\vec{r})$ ni la forma que debe tener el potencial de correlación e intercambio $V_{XC}(\vec{r})$. Por tanto, resolver las ecuaciones de Khon-Sham sólo puede ser de forma aproximada y requiere una búsqueda de la densidad electrónica así como del funcional adecuado. Esto se logra mediante el método de autoconsistencia: se propone una densidad $\rho_o(\vec{r})$ para el problema específico, la cual define al potencial $V_{XC}(\vec{r})$ a través de las ecuaciones 2.15 y 2.16 tal que mediante la ecuación 2.12 se obtienen las funciones $\psi_i(\vec{r})$. Las funciones de onda $\psi_i(\vec{r})$ a su vez devuelven una densidad $\rho_\sigma(\vec{r})$ mediante la ecuación 2.13. La función de densidad $\rho_o(\vec{r})$ es exacta si

$$\rho_o(\vec{r}) = \rho_\sigma(\vec{r}), \quad (2.19)$$

aunque en realidad debe establecerse un criterio de tolerancia para considerar que el cálculo ha convergido. Esto es, lograr que las densidades inicial y final sean “muy parecidas.”

En problemas de cálculos *DFT* generalmente se usan expansiones de las funciones de onda de las ecuaciones de Khon-Sham en alguna base determinada $\{\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_n\}$, y la función de onda se construye de la forma

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n c_{ij} \varphi_j(\vec{r}), \quad (2.20)$$

de tal modo que la densidad electrónica está dada por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j,k=1}^n c_{ij}^* c_{ik} \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_k(\vec{r}). \quad (2.21)$$

Así, se lleva a cabo una búsqueda recursiva de la densidad $\rho(\vec{r})$ que satisfaga la desigualdad 2.8, es decir, aquella que genere el estado de menor energía del sistema.

Detalles computacionales

Para realizar cálculos en el marco de *DFT* se dispone de una amplia gama de funcionales de correlación e intercambio E_{XC} , que se determinan de acuerdo al método utilizado (aproximación de densidad local (*LDA*) o aproximación de gradiente generalizado (*GGA*)) y a las características específicas del sistema. En diversos trabajos [28][25][26][27][24] (entre otros) se ha mostrado que mediante los funcionales *PW91*[34], *PW86*[35] y *PBE* [36] se obtienen buenas aproximaciones en sistemas de cúmulos de metales de transición. Por esta razón, en este trabajo se evaluaron estos tres funcionales en la aproximación *GGA* y a partir de las mejores aproximaciones de las propiedades calculadas respecto a las propiedades medidas se determinó un solo funcional para todos los cálculos posteriores. El funcional utilizado es *PBE*. Cabe recalcar que las afinidades electrónicas *EA* y las energías verticales de disociación *VDE* son las propiedades que se han medido y por tanto, estos valores fueron los parámetros de referencia para las propiedades calculadas.

Las bases $\{\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n\}$ usadas en deMon [37] para aproximar las ecuaciones de Kohn-Sham son orbitales atómicos construidos a partir de gaussianas contraídas. Se utilizaron las bases *DZVP* [38] (valencia de doble z con polarización).

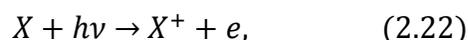
Una vez concluidas las rutinas de optimización, para cada cúmulo se calcularon mediante deMon las frecuencias fundamentales de vibración (para el cúmulo neutro y el anión), y a partir de estas se obtuvieron los perfiles de los espectros de infrarrojo (*IR*) aproximados con lorentzianas mediante el programa de visualización Molden4.8 [39].

Los cálculos de optimización se efectuaron en la supercomputadora Kan-Balam [40] (UNAM).

Espectroscopía de fotoemisión de electrones

La espectroscopía de fotoemisión de electrones es un método experimental para medir propiedades físicas de moléculas o cúmulos tales como energías de ionización, afinidades electrónicas, o frecuencias fundamentales de vibración. La cantidad que se mide a partir de los espectros de fotoemisión es la diferencia de energía entre dos estados moleculares. Estos pueden ser transiciones entre dos orbitales moleculares, aunque en espectroscopía de alta resolución se pueden determinar estados vibracionales.

El principio físico que rige esta técnica experimental es la conservación de energía. Básicamente consiste en ionizar moléculas o átomos de un gas por medio de un haz monocromático de cierta frecuencia (usualmente en el rango del ultravioleta). El proceso que se lleva a cabo es



esto es, una molécula o cúmulo X es ionizada por un fotón de energía $h\nu$, que da como producto el ión X^+ y un electrón e . Desde luego la energía $h\nu$ del haz ionizante debe ser mayor que la necesaria para remover un electrón de la capa de valencia. Por conservación de energía la ecuación correspondiente es

$$h\nu + T_X = IE + T_{X^+} + T_e, \quad (2.23)$$

donde IE es la energía de ionización, T_X la energía cinética de la molécula antes de la colisión, T_{X^+} la energía cinética de la molécula después de la colisión y T_e la energía cinética del electrón extraído. Puesto que la masa del electrón es miles de veces menor que la masa molecular, la energía cinética de la molécula es prácticamente la misma antes y después de la colisión. Por tanto la ecuación anterior se reduce a

$$h\nu = IE + T_e. \quad (2.24)$$

Dado que la frecuencia del haz monocromático $h\nu$ es conocida, es posible determinar IE analizando la energía cinética de los electrones T_e . El resultado es un espectro de intensidad generado por la corriente de fotoelectrones en función de la energía cinética. Cada pico del espectro corresponde a una diferencia de energía entre dos orbitales moleculares. De esta forma el conteo estadístico de los electrones en función de su

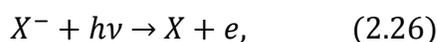
energía cinética genera una “huella digital” de las transiciones más probables entre estados moleculares.

Existen otros procesos de absorción de energía que dan lugar a la aparición de picos de menor intensidad. Los más importantes se deben a energía vibracional E_{vib} , en cuyo caso la ecuación (24) deber corregirse en la forma

$$h\nu = IE + T_e + E_{vib}. \quad (2.25)$$

A la espectroscopía de fotoemisión de electrones se incorpora generalmente espectrometría de masas, de manera que las muestras que se analizan son bien caracterizadas estequiométricamente. Se debe considerar además la existencia de isómeros estables, pues aunque el cúmulo de más baja energía es el más estable, otros cúmulos con la misma composición pero distinta geometría coexisten durante el experimento. Las transiciones de los isómeros estables contribuirán también a la aparición de nuevos picos en el espectro. En algunos casos se observan isómeros sumamente estables, tal que la energía del estado base difiere por centésimas de electronvolts respecto al de mínima energía. A mayor número de átomos en el cúmulo aumenta la cantidad de isómeros estables, y como consecuencia aumenta la probabilidad de que ocurran diferentes transiciones de estados moleculares.

Mediante la espectroscopía de fotoemisión de electrones también es posible estudiar aniones, en cuyo caso el método suele denominarse espectroscopía de disociación de electrones, aunque el principio físico es el mismo. El proceso se inicia con un anión más un fotón y se produce un cúmulo neutro y un electrón libre:



análogamente al caso de ionización, la relación de energía es

$$h\nu + T_{X^-} = BE + T_X + T_e, \quad (2.27)$$

y puesto que $T_{X^-} \cong T_X$, entonces

$$h\nu = BE + T_e, \quad (2.28)$$

donde ahora BE denota la energía de amarre del electrón. Cabe mencionar que esta energía es generalmente mucho menor que la necesaria para ionizar un cúmulo neutro, por lo que en la espectroscopía de disociación se usan fotones de baja frecuencia, por ejemplo, láseres con frecuencias en el rango visible o infrarrojo.

Cálculo de propiedades físicas y químicas

A partir de la optimización geométrica y energética del estado base del cúmulo neutro y sus iones se pueden calcular varias propiedades importantes. Estas son la afinidad electrónica adiabática EA , energía de cohesión E_b , y la energía vertical de disociación electrónica VDE . De los cálculos de optimización también es posible extraer los eigenvalores, las diferencias de energía $\Delta E(H-L)$ así como la ocupación electrónica del estado de mínima energía. Con la ocupación electrónica se obtiene el momento magnético promedio $\bar{\mu}$ por átomo. Las propiedades consideradas se calcularon como se describe en la siguiente sección.

Determinación de estados de mínima energía

El número de isómeros aumenta con el número de átomos en el cúmulo. A su vez cada isómero puede presentar varias multiplicidades de espín ($2s+1$), por lo que para cada cúmulo es necesario explorar distintas configuraciones geométricas, y para cada configuración estable, sus posibles multiplicidades. Evidentemente es imposible explorar todas las configuraciones geométricas posibles, así que se evalúan sólo las más probables. Esto es, figuras de coordinación baja y el mayor número de enlaces. No obstante, algunas referencias importantes sobre cúmulos de Rh y Co y otros metales de transición son de gran ayuda en la elección de las configuraciones iniciales que se consideraron para los cálculos, aunque en la mayoría de los casos es un proceso de prueba y error, pues los parámetros geométricos pueden cambiar drásticamente entre distintos métodos.

De todos los isómeros estables se eligió sólo el de configuración geométrica y multiplicidad con la menor energía, ignorando los demás resultados. Esto se hizo tanto para el cúmulo neutro como para sus respectivos iones. Las energías de los estados base de los cúmulos con la energía mínima son indispensables para calcular algunas propiedades, en particular las VDE y las EA que son las comparables con los datos experimentales.

Cabe señalar que la energía del estado base calculada para cada cúmulo es relativa al método de cálculo y al programa de cómputo, y por lo tanto irrelevante, por lo que solo se reportan en el anexo. Las cantidades realmente importantes son las propiedades calculadas a partir de tales energías.

Afinidad electrónica adiabática

La afinidad electrónica adiabática EA , es la suma de las contribuciones puramente

electrónicas es decir, la diferencia de energía entre el cúmulo neutro y el cúmulo anión en sus respectivos estados de mínima energía

$$EA = [E_{min}(X) + ZPE] + [E_{min}(X^-) + ZPE^-], \quad (2.29)$$

donde ZPE y ZPE^- es la energía del punto cero de los cúmulos neutro y anión respectivamente.

Energía vertical de disociación

Cuando un electrón es extraído de un anión X^- en equilibrio, el proceso de relajación del cúmulo neutro resultante ocurre mucho más lento que el proceso de emisión del electrón, de forma tal que cuando el electrón pierde toda interacción con el cúmulo X (entonces neutro), este aún conserva la configuración geométrica del anión. La energía vertical de disociación VDE es justamente la diferencia de energía entre esos dos estados. Se debe considerar además la energía del punto cero ZPE de cada estado, es decir, la energía debida a vibraciones y rotaciones del cúmulo:

$$VDE = [E(X^*) + ZPE] - [E(X^-) + ZPE^-], \quad (2.30)$$

donde X^* denota la fórmula del cúmulo neutro X con la geometría optimizada del anión X^- . La VDE corresponde al primer pico de intensidad observado en el espectro de fotodisociación. Para calcular teóricamente la VDE es necesario conocer la configuración geométrica de mínima energía del anión, para usar sus coordenadas en un cálculo de un solo punto en el cúmulo neutro.

Potencial de ionización

Consideramos el primer potencial de ionización IP definido como la energía mínima necesaria para extraer un electrón de valencia de un átomo, molécula ó cúmulo neutro en estado gaseoso:

$$IP = E(X^+) - E(X), \quad (2.31)$$

donde $E(X^+)$ es la energía del catión en el estado base y $E(X)$ la energía del respectivo cúmulo neutro en el estado base. El potencial de ionización es importante para determinar el grado de estabilidad de un cúmulo y su reactividad.

Energía de cohesión

La energía de enlace o energía de cohesión, es la energía promedio que se liberaría en la

formación de una molécula o cúmulo a partir de sus átomos constituyentes en el estado gaseoso. En el caso de los cúmulos bimetálicos Rh_nCo_m la expresión de la energía de enlace tiene la forma

$$E_b = nE(Rh) + mE(Co) - E(Rh_nCo_m), \quad (2.32)$$

donde $E(Rh)$ y $E(Co)$ son las energías calculadas de los estados base de los respectivos átomos y $E(Rh_nCo_m)$ la energía del estado base del cúmulo en su configuración de más baja energía, para n átomos de Rh y m átomos de Co .

Momento magnético promedio por átomo (contribución de espín)

El momento magnético debido a la contribución de espín del cúmulo es calculado a partir del número N de electrones desapareados en el estado base mediante la relación

$$\mu = \frac{N}{n+m} \mu_B, \quad (2.33)$$

dado en μ_B (magnetones de Bohr). Aquí se ha omitido el factor de Landé, tomado como $g=2$. El momento magnético promedio por átomo es la proyección del momento magnético debido a la contribución de espín

$$\bar{\mu} = \frac{\sqrt{N(N+2)}}{n+m} \mu_B, \quad (2.34)$$

para n átomos de Rh y m átomos de Co .

Capítulo 3. Resultados y análisis

En este capítulo se presentan las propiedades calculadas así como un análisis de los resultados. Para cada cúmulo se presenta en ese orden, una tabla con los valores calculados de cada propiedad, la configuración geométrica de los cúmulos optimizados (con distancias en angstroms), los espectros de infrarrojo esperados, los modos fundamentales de vibración, el espectro de fotodisociación, y tabla comparativa de los resultados experimental y calculado.

Como se mencionó anteriormente los experimentos de fotodisociación de electrones fueron realizados por el grupo experimental de Kit H. Bowen [3], así mismo los valores de las *VDE* y *EA* fueron extraídos de los espectros por dicho grupo mediante sus propios métodos. En cada espectro de fotodisociación está señalada la *VDE* con una línea continua y la *EA* con una línea punteada. En los espectros se presenta la intensidad como función de la energía de disociación del electrón.

En cada tabla se usa la siguiente notación:

E_b : Energía de cohesión

$E_b / atom$: Energía de cohesión por átomo

IP : Potencial de Ionización

EA : Afinidad electrónica

VDE : Energía vertical de disociación.

μ , μ^- : Momento magnético promedio por átomo del neutro y el anión respectivamente en μ_B (magnetones de Bohr).

$2S+1$, $2S+1(-)$: Multiplicidad de espín, del cúmulo neutro y del anión.

$\Delta E(H-L)$: Diferencia de energía entre los niveles HOMO-LUMO del cúmulo neutro (sólo para el neutro y el anión)

ν : modos fundamentales de vibración (en cm^{-1}) (sólo para el neutro y el anión)

ZPE : Energía del punto cero (sólo para el neutro y el anión)

I : Intensidad de vibración (en km/mol)

RhCo

Los dímeros presentan la configuración geométrica más simple de un cúmulo y por tanto sólo es necesario optimizar un parámetro geométrico. La convergencia de estos se logra fácilmente, y sólo se exploraron las posibles multiplicidades. Se evaluaron las multiplicidades impares menores que 11 ($2S+I \leq 11$), mientras que para los iones las multiplicidades pares $2S+I \leq 12$.

En la tabla 3.1 se presentan los valores de las propiedades calculadas para el dímero *RhCo* y su anión. El momento magnético es notablemente elevado, hecho que debe atribuirse a la proporción de *Co*. En la figura 3.1 se muestran los parámetros geométricos de los dímeros optimizados.

| Propiedad | Valor |
|---------------------------|--------------|
| <i>E_b</i> | 3.794 eV |
| <i>E_b/atom</i> | 1.879 eV |
| <i>IP</i> | 7.616 eV |
| <i>EA</i> | 0.896 eV |
| <i>VDE</i> | 1.361 eV |
| $2S+I$ | 5 |
| $2S+I$ (-) | 6 |
| μ | 2.00 μ_B |
| μ^- | 2.50 μ_B |
| $\Delta E(H-L)$ | 1,746eV |
| $\Delta E(H-L)^-$ | 2,183eV |

Tabla 3.1. Propiedades calculadas del cúmulo *RhCo*



Figura 3.1. Configuración geométrica de mínima energía del cúmulo *RhCo* y sus iones.

La figura 3.2 muestra los espectros de infrarrojo calculados de los dímeros. El modo fundamental de oscilación del cúmulo neutro es de 331cm^{-1} aunque de intensidad muy baja. La frecuencia fundamental del anión es 285.3cm^{-1} o 0.034eV . En la tabla 3.2 se presentan estos valores así como las energías de punto cero calculadas para cada dímero.

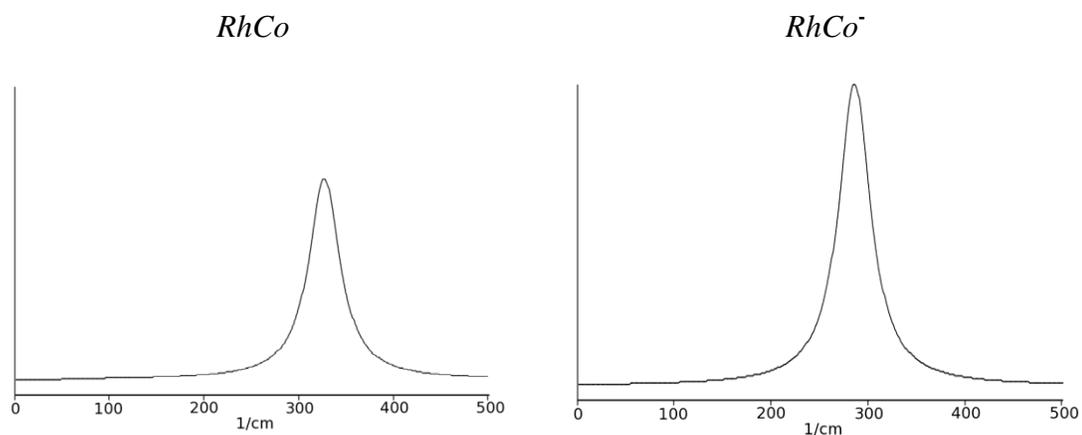


Figura 3.2. Espectros de infrarrojo calculados para el cúmulo $RhCo$ y su anión

| $RhCo$ $ZPE=0.0218eV$ | | | $RhCo^-$ $ZPE=0.0163eV$ | | |
|-----------------------|----------------|-------------|-------------------------|----------------|-------------|
| Modo | $\nu(cm^{-1})$ | $I(km/mol)$ | Modo | $\nu(cm^{-1})$ | $I(km/mol)$ |
| 1 | 332.9 | 0.20 | 1 | 285.3 | 0.60 |

Tabla 3.2. Modos fundamentales de vibración del cúmulo $RhCo$

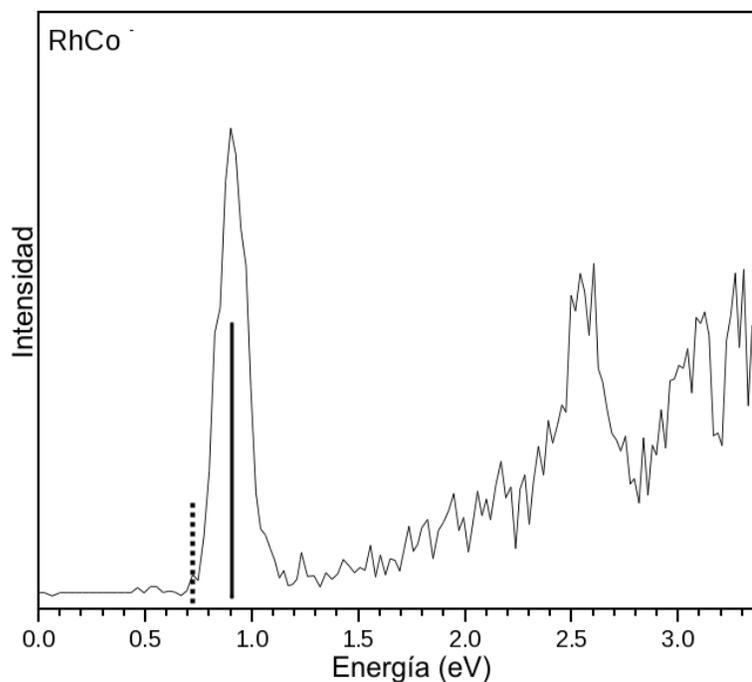


Figura 3.3. Espectro de fotodisociación electrónica del cúmulo $RhCo$ [3]

En la figura 3.3 se muestra el espectro de fotodisociación electrónica del $(RhCo)^-$ para energías entre 0eV y 3eV. El espectro de éste cúmulo muestra un pico prominente y con un ancho pequeño, seguido de varios picos de baja intensidad que indican transiciones de niveles de mayor energía pues no hay isómeros.

En la tabla 3.3 se comparan los valores experimentales y calculados de las *VDE* y *EA*. Se encuentra una diferencia de 0,46eV entre las *VDE* experimental y calculada. Las *EA* difieren en 0.176eV, valor que mejora respecto a las diferencias de *VDE*. En ambas cantidades es mayor el valor calculado. La energía calculada del punto cero es menor a 0.02eV para el anión, por lo que ésta no introduce un error significativo en los cálculos.

| Propiedad | Calculado (eV) | Experimental (eV) |
|------------|----------------|-------------------|
| <i>VDE</i> | 1.361 | 0.90 |
| <i>EA</i> | 0.896 | 0,72 |

Tabla 3.3. Comparación de valores experimentales y calculados de *VDE* y *EA* [3]

La diferencia de energía $\Delta E(H-L)$ del anión corresponde a una longitud de onda de 557nm y la del neutro a 709nm, ambas en el rango visible. La configuración electrónica del dímero neutro generada de los cálculos indica que hay 4 electrones desapareados que producen un momento magnético máximo de $2\mu_B$.

En cuanto a otras propiedades reportadas para este cúmulo, en la tabla 8 se presentan los datos más relevantes.

| Fuente | <i>Eb/atom</i> (eV) | μ (μ_B) | Distancia (Å) |
|--------------------|---------------------|-------------------|---------------|
| Calculado | 1.66 | 2.00 | 2.17 |
| Pastor et al [28] | 1.83 | 2.00 | 2.08 |
| Jin Lv et al [31] | 2.7 ± 0.05 | 2.0 | 2.165 |

Tabla 3.4. Comparación de propiedades calculadas en este trabajo y otros valores reportados para el cúmulo *RhCo*.

Ambos trabajos [28][31] (tabla 3.4) consisten de cálculos basados en *DFT*, y en ambos se implementa el potencial de correlación e intercambio *PW91*. Las bases usadas por Jin Lv [31] et al son *d-p* polarizadas (*DNP*), Pastor et al usaron el método *PAW* (*proyector-*

augmented-wave). La distancia de enlace obtenida en este trabajo difiere sólo en 0.11\AA a la calculada por Pastor et al y difiere sólo en 0.012\AA a la obtenida por Jin Lv et al, mientras que el momento magnético es igual a los otros valores reportados.

La energía de cohesión por átomo o energía de enlace por átomo es también aproximada a la obtenida por Pastor et al con una diferencia de 0.17eV , pero difiere considerablemente ($\sim 0.9\text{eV}$) del cálculo de Jin Lv et al. La diferencia $\Delta E(H-L)$ calculada por Jin Lv et al es de 0.52eV contra 1.76eV obtenida en este trabajo.

No se calcularon otras propiedades en esos trabajos ni se han reportado en otras fuentes. Para el dímero se obtienen las mayores discrepancias tanto en valores teóricos como experimentales. Se verá más adelante que para el resto de cúmulos se obtienen cálculos bien aproximados a los valores experimentales.

Rh_2Co

La tabla 3.5 muestra los valores calculados de las distintas propiedades de Rh_2Co . En la figura 3.4 vemos las configuraciones geométricas del cúmulo neutro así como de sus iones en el estado base. Para el anión la diferencia de energía $\Delta E(H-L)$ es de 1.236eV, mientras que para el neutro de 0.450eV, que corresponden a longitudes de onda de 1.00 μm y 2.75 μm respectivamente, ambas en el infrarrojo.

El neutro exhibe 5 electrones desapareados que dan lugar un momento magnético máximo de 1.67 μ_B por átomo.

| Propiedad | Valor |
|-------------------|--------------|
| E_b | 7.092 eV |
| $E_b/atom$ | 2.364 eV |
| IP | 6.820 eV |
| EA | 1.079 eV |
| VDE | 1.096 eV |
| $2S+I$ | 6 |
| $2S+I(-)$ | 5 |
| μ | 1.67 μ_B |
| μ^- | 1.33 μ_B |
| $\Delta E(H-L)$ | 0.450eV |
| $\Delta E(H-L)^-$ | 1.236eV |

Tabla 3.5. Propiedades calculadas del cúmulo Rh_2Co

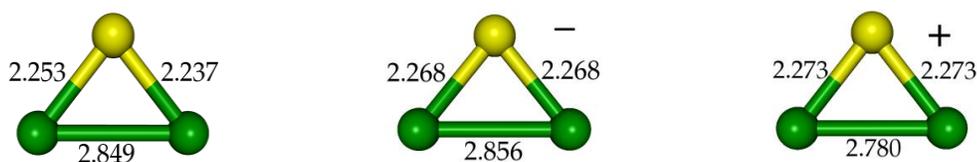


Figura 3.4. Configuración geométrica de mínima energía del cúmulo Rh_2Co y sus iones.

En la figura 3.5 se muestran los espectros de infrarrojo calculados y en la tabla 3.6 las frecuencias fundamentales de oscilación del Rh_2Co y $(Rh_2Co)^{\pm}$. De los tres modos de vibración que presenta el anión sólo uno se hace presente en el espectro IR , este corresponde a una energía de 307.8 cm^{-1} , o bien 0.037eV. El neutro presenta dos modos fundamentales de importancia que corresponden a 0.031eV y 0.038eV.

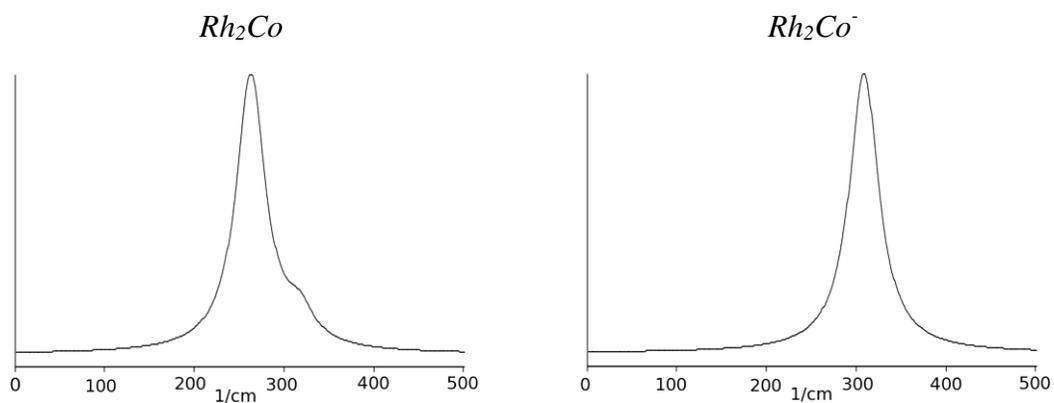


Figura 3.5. Espectros de infrarrojo calculados para el cúmulo Rh_2Co y su anión

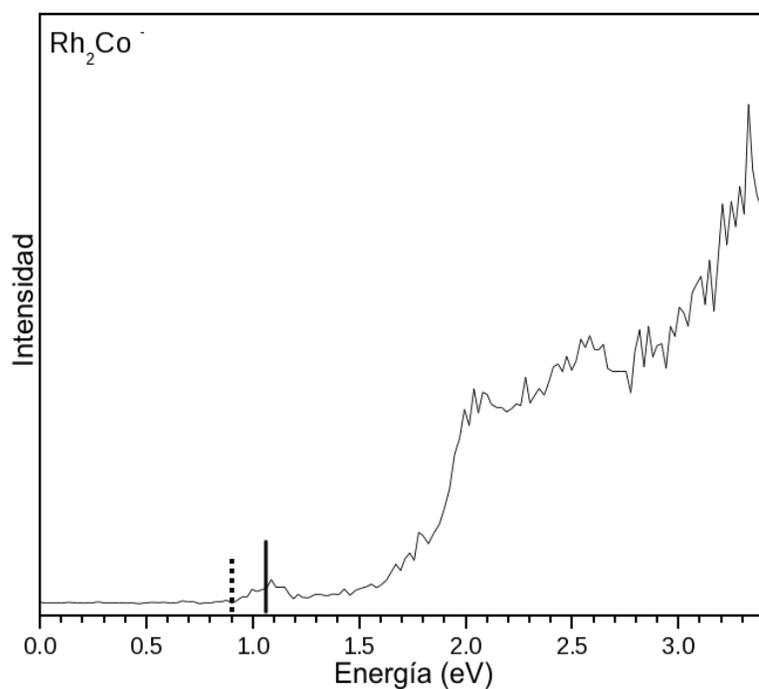


Figura 3.6. Espectro de fotodisociación electrónica del cúmulo Rh_2Co [3]

El espectro de fotodisociación se muestra en la figura 3.6. En la tabla 3.7 se muestran los valores experimentales y calculados de la VDE y la EA . Las VDE experimental y calculada difieren en menos de 0.037eV . En las EA se encuentra una diferencia de 0.179eV que resulta mayor pero en un rango aceptable. La energía del punto cero es de

0.04eV en ambos casos.

| Rh_2Co ZPE= 0.040eV | | | Rh_2Co^- ZPE=0.040eV | | |
|-----------------------|-----------------------|------------|------------------------|-----------------------|------------|
| Modo | $\nu(\text{cm}^{-1})$ | I (km/mol) | Modo | $\nu(\text{cm}^{-1})$ | I (km/mol) |
| 1 | 96.3 | 0.0 | 1 | 104.2 | 0.0 |
| 2 | 262.0 | 0.9 | 2 | 240.8 | 0.0 |
| 3 | 315.9 | 0.1 | 3 | 307.8 | 1.3 |

Tabla 3.6. Modos fundamentales de vibración del cúmulo Rh_2Co

| Propiedad | Calculado (eV) | Experimental (eV) |
|-----------|----------------|-------------------|
| VDE | 1.096 | 1.06 |
| EA | 1.079 | 0.90 |

Tabla 3.7. Comparación de valores experimentales y calculados de VDE y EA [3]

Se evaluaron distintas configuraciones geométricas (figura 3.7) con distintos ángulos y longitudes de enlace. Los isómeros B, C y D son estables pero con diferencias significativas en sus energías de estado base respecto a la más estable (isómero B). La energía calculada del estado base del isómero C es mayor que la del B por 1.499eV y la del isómero D es mayor por 0.461eV. Los cálculos indican que prevalece la geometría triangular con tres enlaces. Cualquier otra configuración angular converge a la forma triangular.

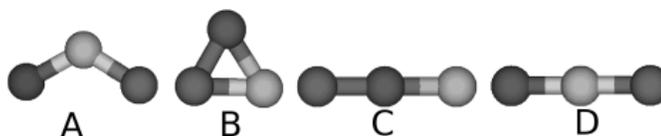


Figura 3.7. Estructuras evaluadas del cúmulo Rh_2Co

Para comparar las propiedades calculadas con datos de otras fuentes nótese en la tabla 3.8 que el cálculo de la energía de enlace coincide con el obtenido por Pastor et al [28].

| Fuente | E_b/atom (eV) | μ (μ_B) | Distancia (\AA) |
|-------------------|------------------------|-------------------|----------------------------|
| Calculado | 2.36 | 1.67 | Triangular |
| Pastor et al [28] | 2.3 * | $1.65 \pm 0.05^*$ | Triangular |

Tabla 3.8. Comparación de propiedades calculadas en este trabajo y otros valores reportados para el cúmulo Rh_2Co .

En las estructuras calculadas se obtiene una distancia promedio de 2.245Å para los enlaces *Rh-Co* del neutro y 2.268Å para el anión, y para el enlace *Rh-Rh* de 2.85Å en ambos. Pastor et al no reportaron la estructura geométrica, aunque para la geometría lineal *Co-Rh-Rh* obtienen una distancia interatómica de 2,116Å para *Co-Rh* y de 2,28Å para *Rh-Rh*.

RhCo₂

La tabla 3.9 muestra las propiedades calculadas del cúmulo *RhCo₂* y su anión. Observemos que en éste cúmulo también incrementa el momento magnético a la vez que la proporción de *Co* en el cúmulo es mayor. El potencial de ionización es relativamente alto y la diferencia de energía $\Delta E(H-L)$ calculada para el cúmulo neutro es pequeña; 0.753eV. Para el anión la diferencia $\Delta E(H-L)$ es de 0.029eV. Estas diferencias corresponden al rango del infrarrojo; 1.64 μm y 42.67 μm respectivamente.

| Propiedad | Valor |
|---------------------------|--------------|
| <i>E_b</i> | 6.633 eV |
| <i>E_b/atom</i> | 2.211 eV |
| <i>IP</i> | 6.329 eV |
| <i>EA</i> | 1.217 eV |
| <i>VDE</i> | 1.309 eV |
| <i>2S+I</i> | 6 |
| <i>2S+I(-)</i> | 7 |
| μ | 1.67 μ_B |
| μ^- | 2.00 μ_B |
| $\Delta E(H-L)$ | 0.753 eV |
| $\Delta E(H-L)^-$ | 0,029 eV |

Tabla 3.9. Propiedades calculadas del cúmulo *RhCo₂*

Al igual que en el otro cúmulo de tres átomos se tienen 5 electrones desapareados en el cúmulo neutro que producen un momento magnético máximo de 1.67 μ_B por átomo debido a la contribución de espín.

Las configuraciones geométricas de mínima energía son triangulares (figura 3.8). Los enlaces *Rh-Co* promedio son muy semejantes: 2.41Å, 2.374Å y 2.361Å para el neutro el anión y catión respectivamente.

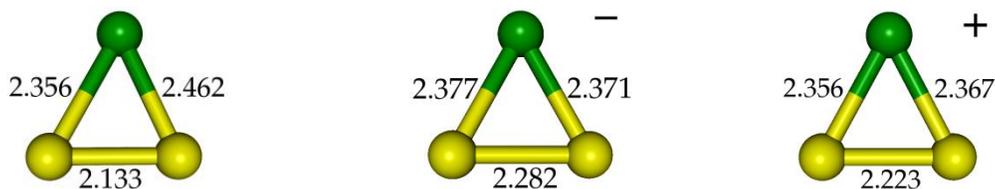


Figura 3.8. Configuración geométrica de mínima energía del cúmulo *RhCo₂* y sus iones.

La figura 3.9 muestra los espectros de infrarrojo calculados para el cúmulo neutro y su anión. Los modos fundamentales de vibración del anión (tabla 3.10) que contribuyen al espectro son de 180.5cm^{-1} y 78.6^{-1} o bien 0.021eV y 0.009eV respectivamente, el otro modo es de intensidad muy baja. En el neutro contribuyen principalmente dos modos de vibración de alta intensidad (tabla 3.10) de 99.60 cm^{-1} y 208.20 cm^{-1} o bien 0.012eV y 0.025eV .

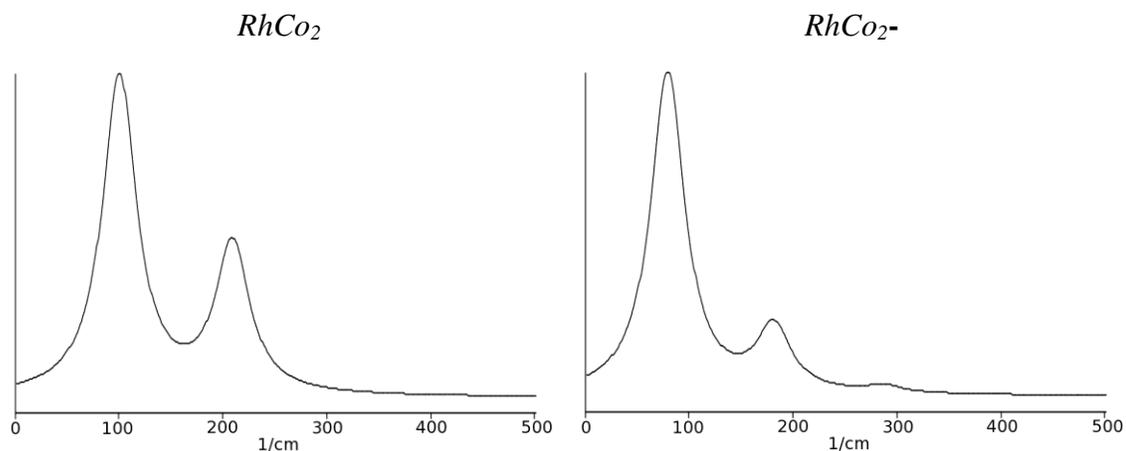


Figura 3.9. Espectros de infrarrojo calculados para el cúmulo $RhCo_2$ y su anión

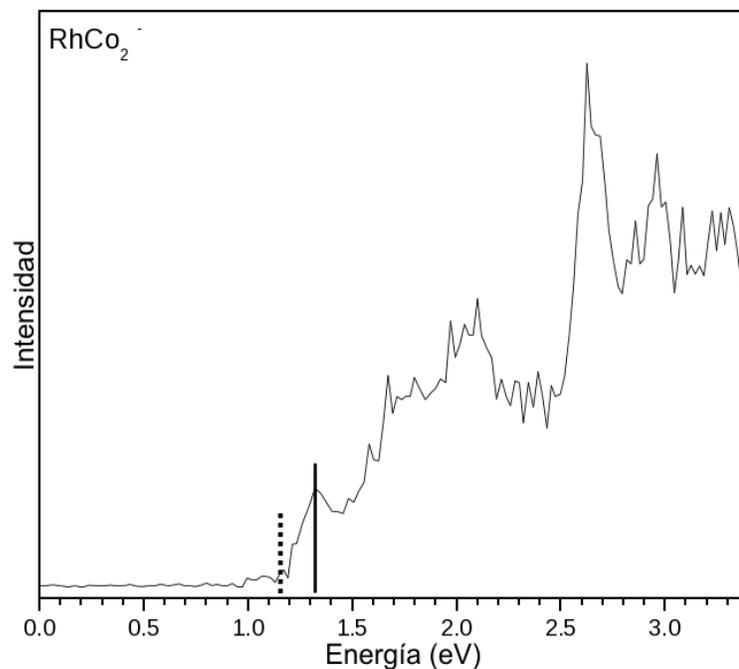


Figura 3.10. Espectro de fotodisociación electrónica del cúmulo $RhCo_2$ [3]

| $RhCo_2$ $ZPE=0.038eV$ | | | $RhCo_2^-$ $ZPE=0.033eV$ | | |
|------------------------|----------------|------------|--------------------------|----------------|------------|
| Modo | $\nu(cm^{-1})$ | I (km/mol) | Modo | $\nu(cm^{-1})$ | I (km/mol) |
| 1 | 99.60 | 1.5 | 1 | 78.6 | 4.5 |
| 2 | 208.20 | 0.7 | 2 | 180.5 | 0.9 |
| 3 | 323.40 | 0.0 | 3 | 286.6 | 0.1 |

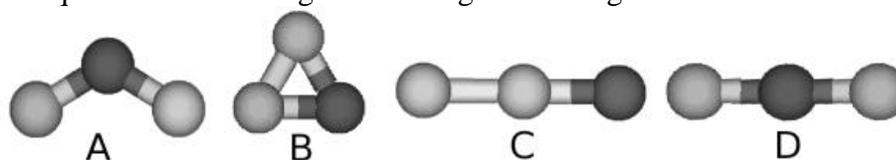
Tabla 3.10. Modos fundamentales de vibración del cúmulo $RhCo_2$

En la tabla 3.11 se presentan los datos experimentales y los valores calculados de las VDE y EA . Para este cúmulo se obtuvo sólo una diferencia de 0.011eV entre los valores teórico y experimental de las VDE , que confirma la configuración geométrica. Mientras que los valores de la afinidad electrónica adiabática difieren sólo en 0.06eV.

| Propiedad | Calculado (eV) | Experimental (eV) |
|-----------|----------------|-------------------|
| VDE | 1.309 | 1.32 |
| EA | 1.22 | 1.16 |

Tabla 3.11. Comparación de valores experimentales y calculados de VDE y EA [3]

Se evaluaron variantes de las estructuras geométricas de la figura 3.11. Las formas lineales y la triangular con tres enlaces son estables pero la forma B exhibe la menor energía de estado base. El isómero C presenta una diferencia de energía de estado base de 0.695eV respecto al cúmulo B mientras que el isómero D presenta una diferencia de 1.61eV. Cualquier otra forma angular converge a la triangular con tres enlaces.

Figura 3.11. Estructuras evaluadas del cúmulo $RhCo_2$

El momento magnético y la energía de enlace calculadas se comparan con resultados de Pastor et al en la tabla 3.12. Es claro que los valores de las propiedades calculadas son muy semejantes a las calculadas. Considerando la incertidumbre reportada por Pastor et al, ambas energías de enlace coinciden. La estructura óptima también es de tres enlaces.

| Fuente | $E_b/atom$ (eV) | μ (μ_B) | Estructura |
|-------------------|-----------------|-------------------|------------|
| Calculado | 2.211 | 1.67 | Triangular |
| Pastor et al [28] | 2.3 ± 0.1 | 1.6 | Triangular |

Tabla 3.12. Comparación de propiedades calculadas en este trabajo y otros valores reportados para el cúmulo $RhCo_2$.

Rh₃Co

En la tabla 3.13 se resumen las propiedades calculadas de *Rh₃Co*. La diferencia de energía $\Delta E(H-L)$ para el anión es de 12.01 μm y para el neutro de 1.60 μm . El potencial de ionización es de 6.4eV. De manera que el cúmulo neutro puede considerarse poco reactivo.

| Propiedad | Valor |
|---------------------------|--------------|
| <i>E_b</i> | 11.038eV |
| <i>E_b/atom</i> | 2.760eV |
| <i>IP</i> | 6.390eV |
| <i>EA</i> | 1.200eV |
| <i>VDE</i> | 1.355eV |
| <i>2S+I</i> | 7 |
| <i>2S+I(-)</i> | 8 |
| μ | 1.50 μ_B |
| μ^- | 1.75 μ_B |
| $\Delta E(H-L)$ | 0.772eV |
| $\Delta E(H-L)^-$ | 0.103eV |

Tabla 3.13. Propiedades calculadas del cúmulo *Rh₃Co*

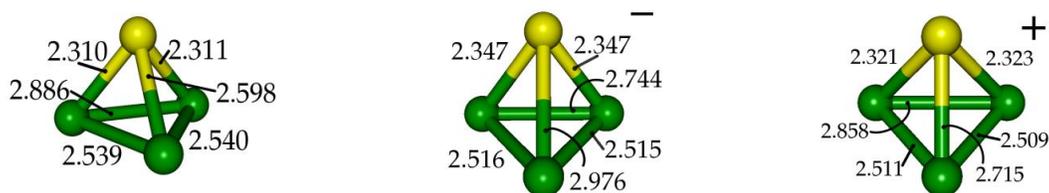
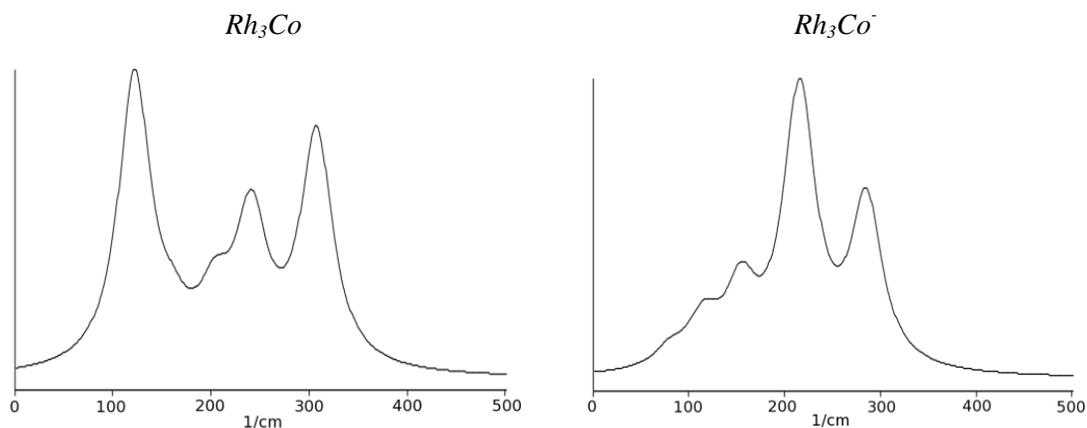
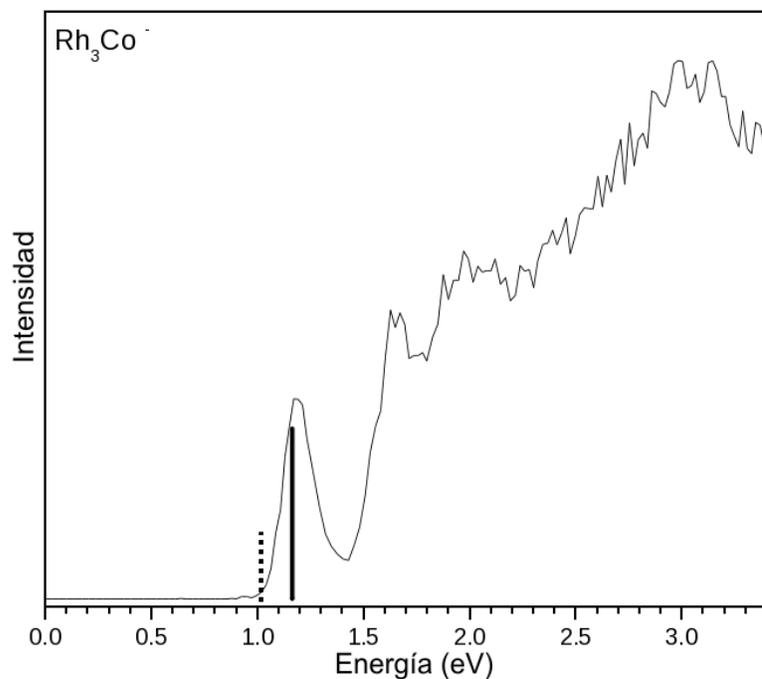


Figura 3.12. Configuración geométrica de mínima energía del cúmulo *Rh₃Co* y sus iones.

En la figura 3.12 se muestran las configuraciones geométricas de mínima energía que son de tipo tetragonal en los tres casos.

En la figura 3.13 se presentan los espectros de infrarrojo esperados para las geometrías del cúmulo neutro y el anión. La tabla 3.14 muestra las frecuencias fundamentales para dichas configuraciones. De los seis modos de vibración del cúmulo neutro los más importantes tienen energías de 240 cm^{-1} , 121 cm^{-1} 306.7 cm^{-1} . Mientras que para el anión los modos de mayor intensidad presentan energías de 215 cm^{-1} y 284 cm^{-1} .

Figura 3.13. Espectros de infrarrojo calculados para el cúmulo Rh_3Co y su aniónFigura 3.14. Espectro de fotodisociación electrónica del cúmulo Rh_3Co [3]

En la tabla 3.15 se comparan los resultados experimentales y teóricos de las *VDE* y *EA*. Para este cúmulo se obtiene un excelente resultado respecto al valor experimental de la *VDE* con una diferencia de sólo 0.011 eV. La diferencia entre los valores de las *EA* es

de 0.18eV que, aunque considerablemente mayor, es una aproximación aceptable; la energía del punto cero es relativamente alta; 0.071eV para el neutro y 0.065eV en el caso del anión.

| Rh_3Co ZPE=0.071eV | | | Rh_3Co^- ZPE=0.065eV | | |
|----------------------|-----------------------|------------|------------------------|-----------------------|------------|
| Modo | $\nu(\text{cm}^{-1})$ | I (km/mol) | Modo | $\nu(\text{cm}^{-1})$ | I (km/mol) |
| 1 | 92.3 | 0.0 | 1 | 79.5 | 0.3 |
| 2 | 121.2 | 1.0 | 2 | 114.4 | 0.8 |
| 3 | 159.5 | 0.1 | 3 | 153.5 | 1.3 |
| 4 | 203.0 | 0.2 | 4 | 205.8 | 0.4 |
| 5 | 240.2 | 0.5 | 5 | 215.2 | 4.5 |
| 6 | 306.7 | 0.8 | 6 | 284.3 | 2.9 |

Tabla 3.14. Modos fundamentales de vibración del cúmulo Rh_3Co

| Propiedad | Calculado (eV) | Experimental (eV) |
|-----------|----------------|-------------------|
| VDE | 1.355 | 1.18 |
| EA | 1.2 | 1.02 |

Tabla 3.15. Comparación de valores experimentales y calculados de VDE y EA [3]

Las estructuras geométricas para la configuración inicial que se evaluaron para Rh_3Co se muestran en la figura 3.15. Distintas estructuras son estables aunque la de mínima energía es la forma tipo tetragonal (A). La energía calculada del isómero I se aproxima notablemente a la del mínimo tan sólo por 0.00045eV de diferencia. Con una diferencia de energía considerablemente mayor sigue el isómero B con 0.120eV.

La distancia promedio de los enlaces $Rh-Co$ es de 2.4Å para el neutro, de 2.55Å para el anión y 2.45Å para el catión. Y para los enlaces promedio $Rh-Rh$ se tiene 2.56Å para el neutro, 2.67Å para el anión y 2.62Å para el catión.

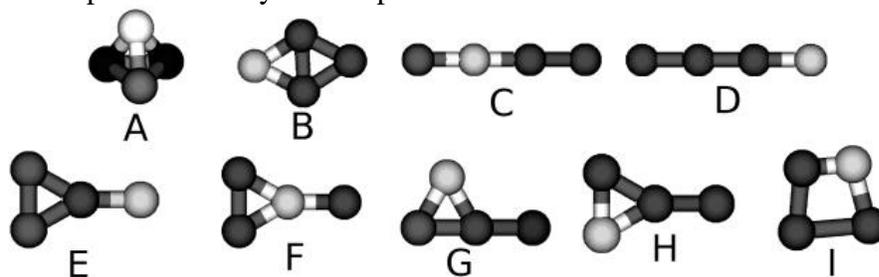


Figura 3.15. Estructuras evaluadas del cúmulo Rh_3Co

La multiplicidad 7 del cúmulo neutro indica que el momento magnético promedio máximo es de $1.5\mu_B$ por átomo.

En cuanto a otros valores teóricos reportados se tienen la energía de enlace y el momento magnético del cúmulo neutro calculados por Pastor et al [28]:

| Fuente | $E_b/atom$ (eV) | μ (μ_B) | Estructura |
|-------------------|-----------------|-------------------|------------|
| Calculado | 2.36 | 1.67 | Tetragonal |
| Pastor et al [28] | 2.3 | 1.65 ± 0.05 | Tetragonal |

Tabla 3.16. Comparación de propiedades calculadas en este trabajo y otros valores reportados para el cúmulo Rh_3Co .

Observamos que los resultados son sumamente aproximados entre sí. La estructura geométrica también es análoga, aunque Pastor et al no presentan parámetros geométricos.

Rh₂Co₂

La tabla 3.17 muestra las propiedades calculadas para *Rh₂Co₂*. En este cúmulo el momento magnético es elevado; la configuración de espín es de multiplicidad 9 que da lugar a un momento magnético de espín de $2.00\mu_B$ por átomo. Este cúmulo y el dímero presentan los más elevados momentos magnéticos calculados, como consecuencia de la proporción 50-50 de los componentes.

Las diferencias de energías $\Delta E(H-L)$ tanto del anión como del neutro corresponden al rango del infrarrojo medio con una longitud de onda de $4.37\mu m$ y $3.75\mu m$ respectivamente.

| Propiedad | Valor |
|---------------------------|-------------|
| <i>E_b</i> | 10.924 |
| <i>E_b/atom</i> | 2.731 |
| <i>IP</i> | 6.100 |
| <i>EA</i> | 1.356 |
| <i>VDE</i> | 1.391 |
| <i>2S+I</i> | 9 |
| <i>2S+I(-)</i> | 8 |
| μ | $2.00\mu_B$ |
| μ^- | $1.75\mu_B$ |
| $\Delta E(H-L)$ | 0,330eV |
| $\Delta E(H-L)^-$ | 0,283eV |

Tabla 3.17. Propiedades calculadas del cúmulo *Rh₂Co₂*

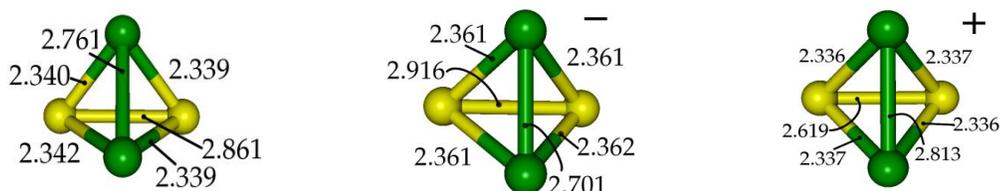


Figura 3.16. Configuración geométrica de mínima energía del cúmulo *Rh₂Co₂* y sus iones.

En la figura 3.17 se presentan los espectros de infrarrojo para las geometrías optimizadas del neutro y el anión. La tabla 3.18 muestra los modos fundamentales de

vibración. Los modos más importantes del anión tienen energías de 90.2cm^{-1} y 238.2cm^{-1} , mientras que los modos importantes del neutro son de 101.6cm^{-1} , 243cm^{-1} , 306cm^{-1} y 232.4cm^{-1} .

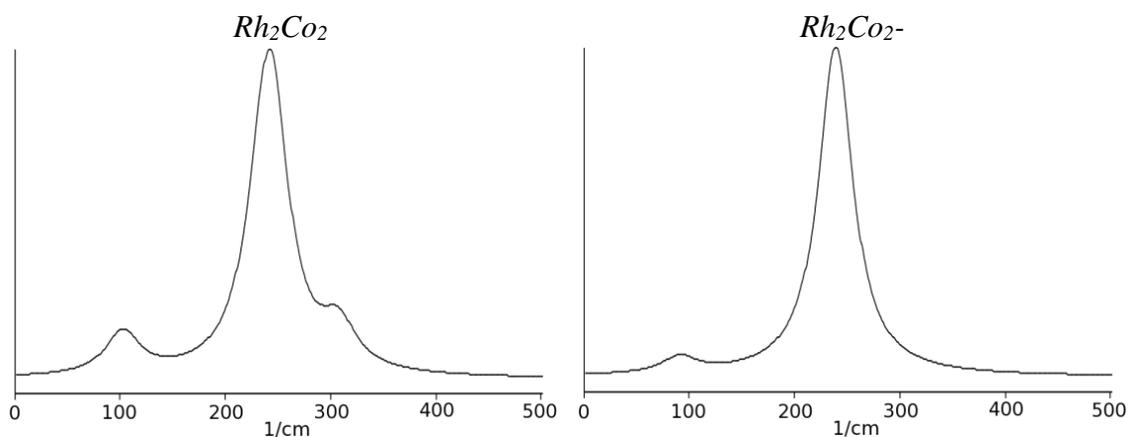


Figura 3.17. Espectros de infrarrojo calculados para el cúmulo Rh_2Co_2 y su anión

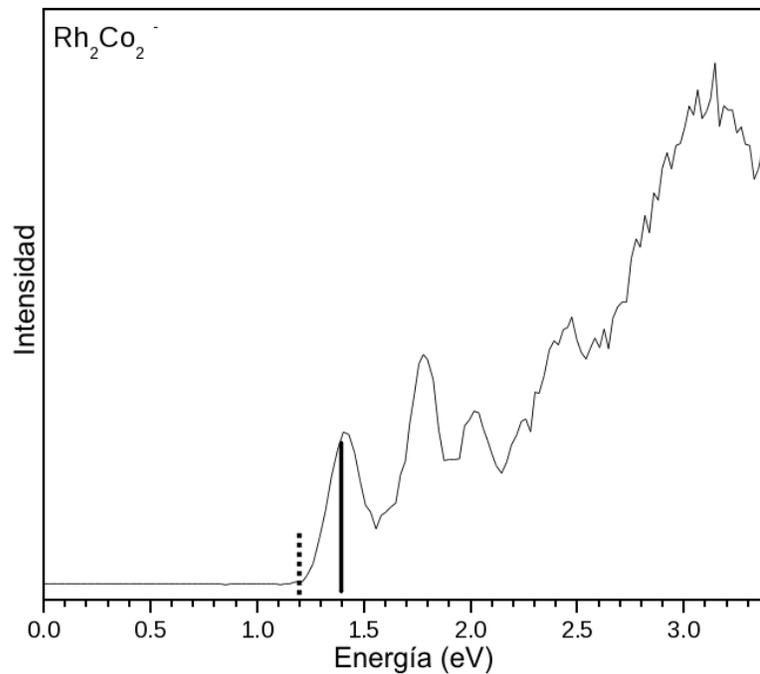


Figura 3.18. Espectro de fotodisociación electrónica del cúmulo Rh_2Co_2 [3]

En la tabla 3.19 se comparan las *VDE* y *EA* calculadas y experimentales. Para el mínimo global se obtiene una diferencia de 0.09eV en las *VDE*, que representa un excelente grado de aproximación en el cálculo. Las *EA* difieren en 0.156eV que aún es una buena aproximación.

| <i>Rh₂Co₂</i> ZPE=0.071eV | | | <i>Rh₂Co₂-</i> ZPE=0.070eV | | |
|---|-----------------------|------------|--|-----------------------|------------|
| Modo | $\nu(\text{cm}^{-1})$ | I (km/mol) | Modo | $\nu(\text{cm}^{-1})$ | I (km/mol) |
| 1 | 101.6 | 0,1 | 1 | 90.2 | 0,3 |
| 2 | 135.5 | 0,0 | 2 | 134.5 | 0,0 |
| 3 | 142.5 | 0,0 | 3 | 183.1 | 0,0 |
| 4 | 232.4 | 0,2 | 4 | 215.2 | 0,0 |
| 5 | 243.0 | 0,6 | 5 | 238.2 | 6,0 |
| 6 | 306.5 | 0,1 | 6 | 298.0 | 0,0 |

Tabla 3.18. Modos fundamentales de vibración del cúmulo *Rh₃Co*

| Propiedad | Calculado (eV) | Experimental (eV) |
|------------|----------------|-------------------|
| <i>VDE</i> | 1.391 | 1.40 |
| <i>EA</i> | 1.356 | 1.20 |

Tabla 3.19. Comparación de valores experimentales y calculados de *VDE* y *EA* [3]

Se consideraron las estructuras geométricas mostradas en la figura 3.19 y variantes de estas. Tanto para el cúmulo neutro como para el anión varias configuraciones son estables. La de más baja energía encontrada es la forma tipo tetragonal (A) sin eje ternario, seguida de las formas planas B y H al igual que para *Rh₃Co*. No obstante las energías calculadas son mayores; en el isómero B difiere por 0.385eV mientras que en el H difiere por 1.456eV.

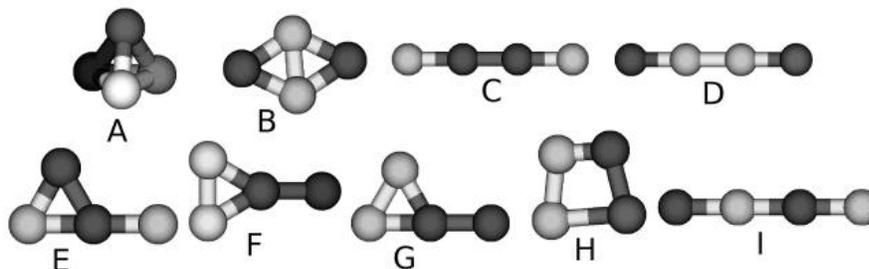


Figura 3.19. Estructuras evaluadas del cúmulo *Rh₂Co₂*

En la tabla 24 se comparan algunas propiedades calculadas en este trabajo con valores reportados en otras fuentes. La energía de cohesión y el momento magnético por átomo coinciden notablemente con los calculados por Pastor et al, pero los valores obtenidos por Jin Lv et al se alejan considerablemente de esos valores. Jin Lv et al calcularon 0.65 ± 0.025 eV para la diferencia $\Delta E(H-L)$, que es aproximadamente el doble del valor calculado en este trabajo.

| Fuente | $E_b/atom$ (eV) | μ (μ_B) | Estructura |
|-------------------|-----------------|-------------------|------------|
| Calculado | 2.731 | 2.00 | Tetragonal |
| Pastor et al [28] | 2.65 ± 0.10 | 2.0 | Tetragonal |
| Jin Lv [31] | 3.5 ± 0.05 | 1.5 | Tetragonal |

Tabla 3.20. Comparación de propiedades calculadas en este trabajo y otros valores reportados para el cúmulo Rh_2Co_2 .

Rh₄Co

En la tabla 3.21 observamos los valores de las propiedades calculadas para *Rh₄Co*. Las diferencias $\Delta E(H-L)$ están en el rango del infrarrojo medio y lejano; para el anión corresponde a una longitud de onda de $2.39\mu\text{m}$ y para el neutro de $21.13\mu\text{m}$. El momento magnético por átomo es de $1.0\mu_{\text{B}}$ por átomo en el cúmulo neutro y de $2.0\mu_{\text{B}}$ para el anión.

| Propiedad | Valor |
|---------------------------|-----------------------|
| <i>E_b</i> | 14.918 eV |
| <i>E_b/atom</i> | 2.984 eV |
| <i>IP</i> | 6.324 eV |
| <i>EA</i> | 1.458 eV |
| <i>VDE</i> | 1.83 eV |
| <i>2S+I</i> | 6 |
| <i>2S+I(-)</i> | 9 |
| μ | 1.00 μ_{B} |
| μ^- | 2.00 μ_{B} |
| $\Delta E(H-L)$ | 0,058 eV |
| $\Delta E(H-L)^-$ | 0.518 eV |

Tabla 3.21. Propiedades calculadas del cúmulo *Rh₄Co*

A medida que aumenta el número de átomos en el cúmulo aumenta el número de isómeros estables, por lo que deben explorarse muchas más posibilidades. En el caso de *Rh₄Co* y sus iones se encontraron diversas configuraciones estables. La figura 3.20 se presentan las configuraciones geométricas de mínima energía para el cúmulo neutro y sus iones. El neutro es de tipo piramidal cuadrangular mientras que los iones son tipo bipiramidal triangular.

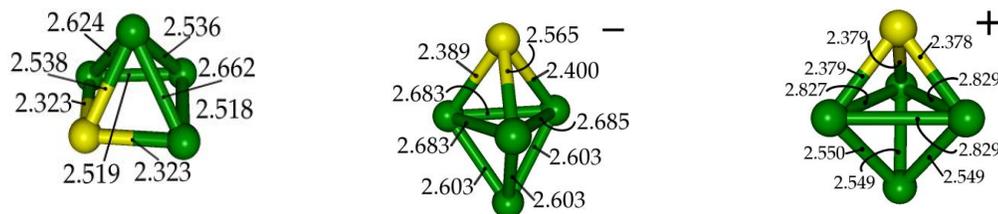


Figura 3.20. Configuración geométrica de mínima energía del cúmulo *Rh₄Co* y sus iones.

La figura 3.21 muestra los espectros de infrarrojo calculados y la tabla 3.22 los modos fundamentales de vibración del Rh_4Co y $(Rh_4Co)^-$ para las configuraciones de sus estados base. Los modos de vibración más importantes en el anión corresponden a energías de 103.9cm^{-1} , 105.0cm^{-1} , 167.9cm^{-1} , 168.8cm^{-1} y 225.7cm^{-1} mientras que para el neutro son importantes los modos con energías de 98.7cm^{-1} , 268.1cm^{-1} y 285.6cm^{-1} .

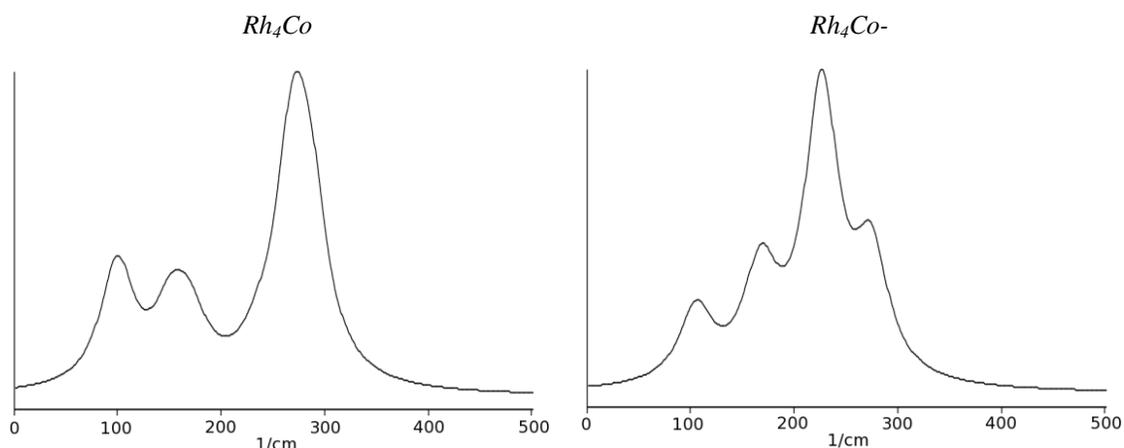


Figura 3.21. Espectros de infrarrojo calculados para el cúmulo Rh_4Co y su anión

| Rh_4Co $ZPE=0.101\text{eV}$ | | | Rh_4Co^- $ZPE=0.090\text{eV}$ | | |
|-------------------------------|-----------------------|------------|---------------------------------|-----------------------|------------|
| Modo | $\nu(\text{cm}^{-1})$ | I (km/mol) | Modo | $\nu(\text{cm}^{-1})$ | I (km/mol) |
| 1 | 88.5 | 0 | 1 | 103.9 | 0.6 |
| 2 | 98.7 | 0.6 | 2 | 105.0 | 0.6 |
| 3 | 140.4 | 0 | 3 | 131.6 | 0 |
| 4 | 149.9 | 0.3 | 4 | 132.3 | 0 |
| 5 | 166.0 | 0.2 | 5 | 161.6 | 0.4 |
| 6 | 172.3 | 0.1 | 6 | 167.9 | 0.7 |
| 7 | 235.9 | 0.1 | 7 | 168.8 | 0.7 |
| 8 | 268.1 | 1.1 | 8 | 225.7 | 4.8 |
| 9 | 285.6 | 0.7 | 9 | 273.4 | 2 |

Tabla 3.22. Modos fundamentales de vibración del cúmulo Rh_4Co

La figura 3.22 muestra el espectro de fotodisociación electrónica para $(Rh_4Co)^-$. En la tabla 3.23 se comparan los resultados calculados y experimentales de las EA y VDE . Las VDE difieren por 0.13eV mientras que para las EA se obtiene una mejor aproximación al diferir solo en 0.018eV del valor experimental. En ambos casos es mayor el valor calculado. Las contribuciones energéticas debidas a vibraciones y rotaciones (ZPE) son

de 0.10eV y 0.90eV para el neutro y el anión respectivamente

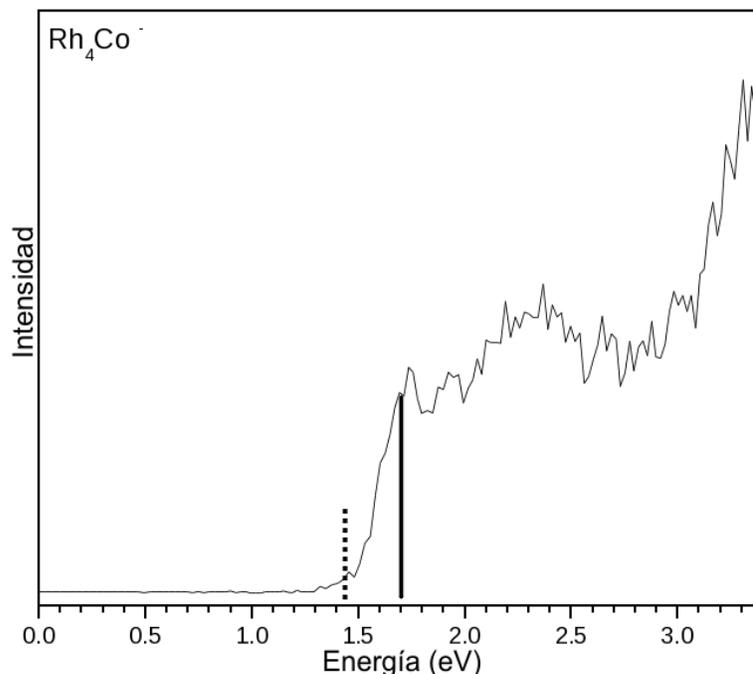


Figura 3.22. Espectro de fotodisociación electrónica del cúmulo Rh_4Co [3]

| Propiedad | Calculado (eV) | Experimental (eV) |
|------------|----------------|-------------------|
| <i>VDE</i> | 1.830 | 1.70 |
| <i>EA</i> | 1.458 | 1.44 |

Tabla 3.23. Comparación de valores experimentales y calculados de *VDE* y *EA* [3]

Se evaluaron las estructuras geométricas mostradas en la figura 3.23 y variantes de estas. En este cúmulo las estructuras geométricas más estables del anión y el neutro son distintas, y aunque el espectro de fotoemisión de este cúmulo indica que varios isómeros del anión son estables, el cálculo de la afinidad electrónica adiabática confirma que las estructuras son correctas. La estructura de mínima energía del neutro es piramidal cuadrangular con el átomo de *Co* en uno de los vértices inferiores. El isómero A (que coincide con la estructura del anión) presente energía de estado base mayor por una diferencia de 0.599eV. La energía del isómero B es mayor en 0.683eV y la del isómero C es mayor por 0.404eV. El resto de los isómeros presentan energías de estado base con

diferencias mayores.

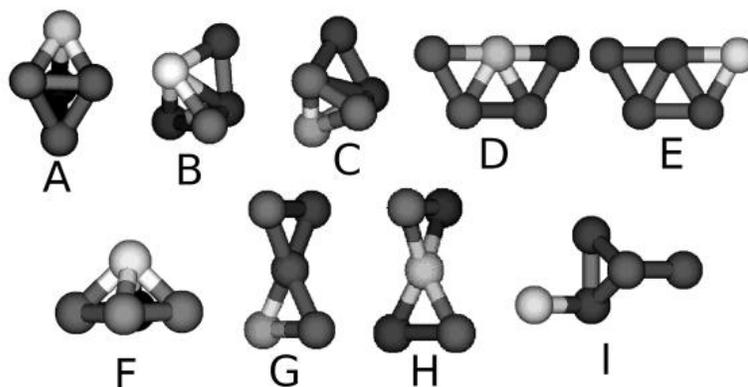


Figura 3.23. Estructuras evaluadas del cúmulo Rh_4Co

No se han encontrado otras propiedades reportadas para este cúmulo siendo éste el primer y único cálculo junto con su resultado experimental.

Rh₅Co

En la tabla 3.24 se presentan los valores de las propiedades calculadas para *Rh₅Co* y sus iones. Las diferencias de energía $\Delta E(H-L)$ corresponden a longitudes de onda de 20.97 μm para el neutro, y de 412 μm para el anión. Las energías de excitación son sumamente bajas y el potencial de ionización es relativamente alto. La multiplicidad de espín del neutro es 9 para la configuración de mínima energía, que genera un momento magnético de 8 μ_{B} , o bien 1.33 μ_{B} por átomo. El momento magnético del anión es mayor; 1.83 μ_{B} por átomo.

| Propiedad | Valor |
|---------------------------|-----------------------|
| <i>E_b</i> | 19.114 eV |
| <i>E_b/atom</i> | 3.823 eV |
| <i>IP</i> | 5.896 eV |
| <i>EA</i> | 1.618 eV |
| <i>VDE</i> | 1.690 eV |
| <i>2S+1</i> | 9 |
| <i>2S+1(-)</i> | 12 |
| μ | 1.33 μ_{B} |
| μ^- | 1.83 μ_{B} |
| $\Delta E(H-L)$ | 0.059eV |
| $\Delta E(H-L)^-$ | 0.003eV |

Tabla 3.24. Propiedades calculadas del cúmulo *Rh₅Co*

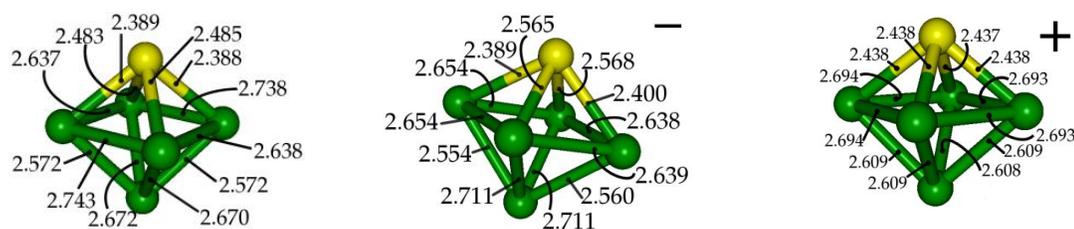
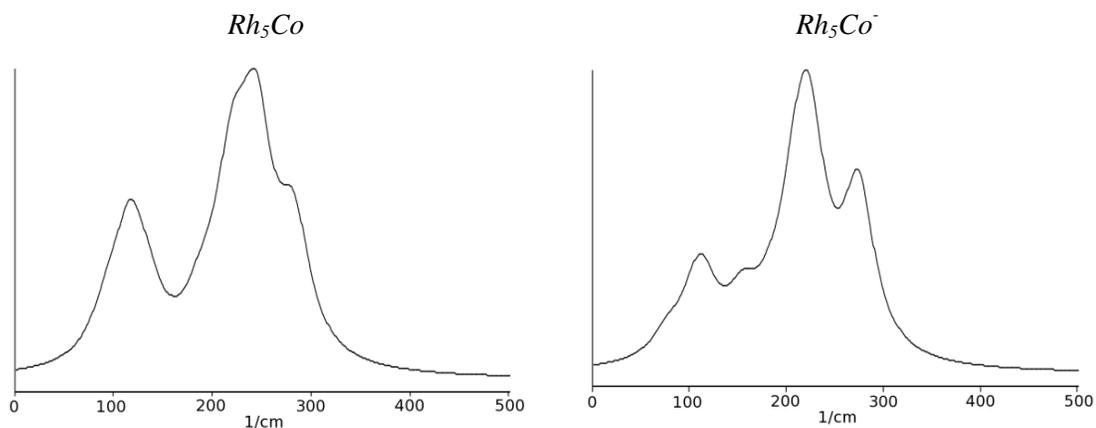


Figura 3.24. Configuración geométrica de mínima energía del cúmulo *Rh₅Co* y sus iones.

La figura 3.25 muestra el espectro *IR* calculado para el neutro y el ión, y en la tabla 3.25 se presentan las frecuencias fundamentales y sus intensidades correspondientes a cada configuración geométrica. Las frecuencias de mayor intensidad tienen energías de 107.4 cm^{-1} , 113.0 cm^{-1} , 207.8 cm^{-1} , 221.6 cm^{-1} y 273.6 cm^{-1} . De los 12 modos fundamentales en el neutro, los más importantes presentan energías de 115.7 cm^{-1} , 220.6 cm^{-1} , 243.7 cm^{-1} y 281.5 cm^{-1} .

Figura 3.25. Espectros de infrarrojo calculados para el cúmulo Rh_5Co y su anión

| Rh_5Co | | | Rh_5Co^- | | |
|----------|-----------------------|------------|------------|-----------------------|------------|
| Modo | $\nu(\text{cm}^{-1})$ | I (km/mol) | Modo | $\nu(\text{cm}^{-1})$ | I (km/mol) |
| 1 | 55.0 | 0.00 | 1 | 77.3 | 0.10 |
| 2 | 89.5 | 0.00 | 2 | 85.7 | 0.00 |
| 3 | 92.8 | 0.10 | 3 | 90.0 | 0.00 |
| 4 | 115.7 | 0.30 | 4 | 107.4 | 0.20 |
| 5 | 132.9 | 0.10 | 5 | 113.0 | 0.20 |
| 6 | 143.0 | 0.00 | 6 | 133.5 | 0.00 |
| 7 | 164.6 | 0.00 | 7 | 154.0 | 0.20 |
| 8 | 188.8 | 0.10 | 8 | 184.1 | 0.10 |
| 9 | 214.5 | 0.10 | 9 | 207.8 | 0.40 |
| 10 | 220.6 | 0.30 | 10 | 221.6 | 0.80 |
| 11 | 243.7 | 0.50 | 11 | 231.9 | 0.10 |
| 12 | 281.5 | 0.30 | 12 | 273.6 | 0.70 |

Tabla 3.25. Modos fundamentales de vibración del cúmulo Rh_5Co

En la figura 3.26 se presenta el espectro de fotodisociación electrónica para $(Rh_5Co)^-$. En la tabla 3.26 se comparan los valores calculados y experimentales de las VDE y EA . La VDE calculada difiere en 0.11eV del valor experimental. El cálculo de la EA es aún más preciso, con sólo 0.012eV de diferencia respecto al resultado experimental.

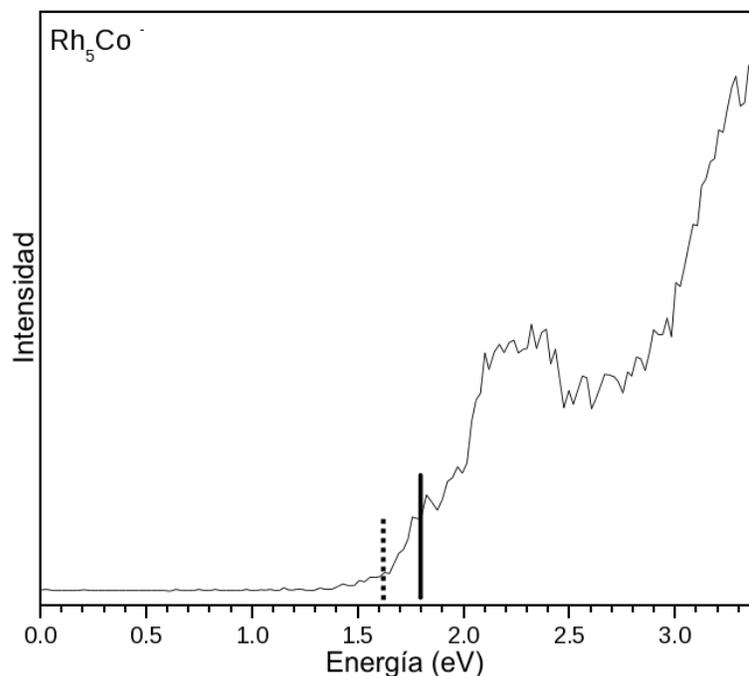


Figura 3.26. Espectro de fotodisociación electrónica del cúmulo Rh_5Co [3]

| Propiedad | Calculado (eV) | Experimental (eV) |
|-----------|----------------|-------------------|
| VDE | 1.690 | 1.80 |
| EA | 1.618 | 1.63 |

Tabla 3.26. Comparación de valores experimentales y calculados de VDE y EA [3]

La figura 3.27 muestra las principales configuraciones geométricas evaluadas para Rh_5Co y sus iones. En relación a los otros cúmulos se multiplican las posibles configuraciones estables para Rh_5Co . Diversas configuraciones convergen rápidamente a un estado de baja energía tanto para el neutro como para los iones; las más estables son las formas A, B, F, G, H y N, aunque la configuración de mínima energía calculada es la forma A o tipo bi-piramidal cuadrangular. Para el isómero B se presenta una diferencia de 0.273eV en la energía del estado base, para el isómero G la diferencia es de 0.572eV, para el isómero N de 0.205eV y para el F de 0.486eV.

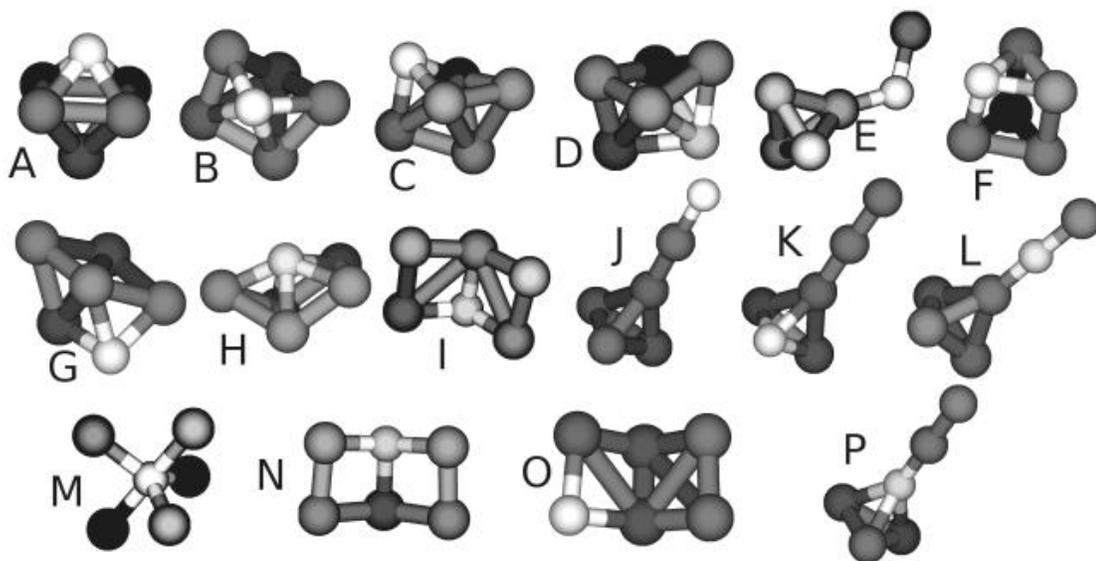


Figura 3.27. Estructuras evaluadas del cúmulo Rh_5Co

Para este cúmulo no se han encontrado otros datos experimentales o teóricos reportados.

Variación de las propiedades con el número de átomos de Rh

Es de gran interés analizar la variación de las propiedades calculadas en función del tamaño del cúmulo, es decir del número de átomos, aunque en este trabajo se han considerado los cúmulos con un átomo de Co, pues de este modo se analiza solamente la variación con n átomos de Rh, ($n=1-5$). De los cúmulos estudiados sólo 2 tienen 2 átomos de Co y los demás uno. En las siguientes figuras se presenta la relación entre las propiedades calculadas contra el número de átomos de Rh. En los cúmulos neutros se analiza la variación de EA , VDE , IP , $E_f/atom$, $\mu/atom$ y $\Delta E(H-L)$, y para los aniones se analiza la variación de $\mu/atom$ y $\Delta E(H-L)$.

En la figura 3.28 se presenta la gráfica de los valores experimentales y teóricos de la EA en función de n . Se observa una tendencia decreciente (considerando que las EA son negativas) y aproximadamente lineal. El menor valor de la afinidad electrónica se obtiene para el dímero y la mayor diferencia entre el cálculo y el valor experimental es de 0.18eV y se encontró para $n=3$, mientras que la mejor aproximación arroja una diferencia de 0.012eV para el caso $n=5$.

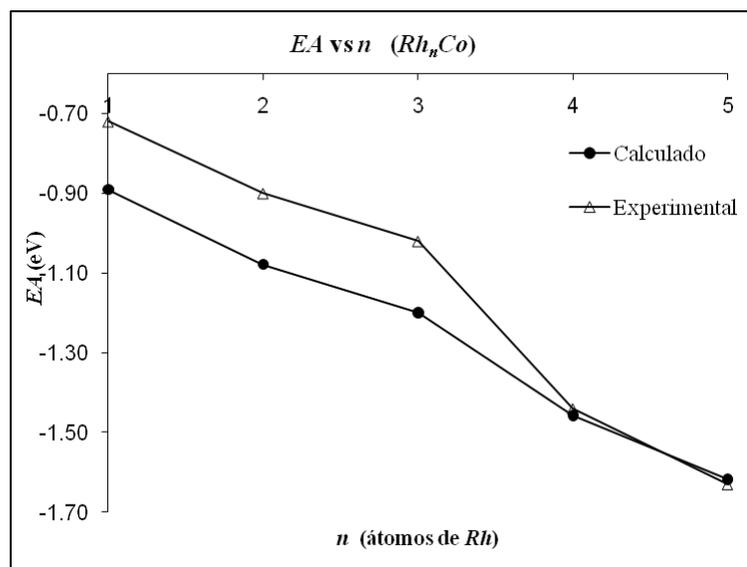


Figura 3.28. Variación de EA con n en los cúmulos Rh_nCo ($n=1-5$) [3]

En la figura 3.29 se muestra la gráfica en la que se comparan los valores teóricos y experimentales de las VDE . Se observa el comportamiento típico de los nano-cúmulos en el rango no escalable; no hay tendencia alguna. Después del dímero la mayor diferencia es de 0.175eV y también se da para $n=3$, mientras que la mejor aproximación se obtiene

para $n=2$ con una diferencia de 0.036eV . El mayor valor de VDE se presenta para $n=4$, que corresponde al cúmulo en que las estructuras geométricas calculadas del neutro y del anión son distintas.

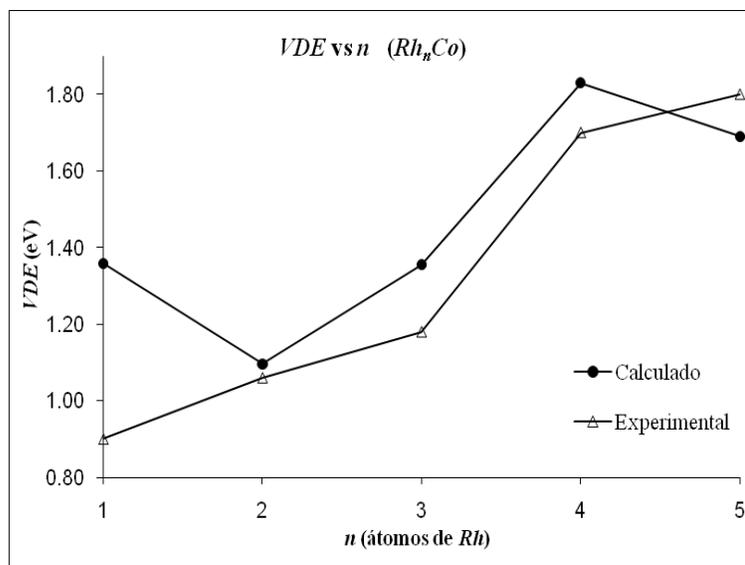


Figura 3.29. Variación de VDE con n en los cúmulos Rh_nCo ($n=1-5$) [3]

La figura 3.30 muestra la gráfica de la energía de enlace o cohesión calculada en función del número de átomos de Rh . Se grafican también otros valores teóricos reportados. Se observa una tendencia creciente en función de n . Los datos reportados por Pastor et al son muy semejantes a los calculados en este trabajo. En contraste el valor para el dímero obtenido por Jin Lv et al es mucho menor que los otros dos cálculos (considerando que la energía de enlace es negativa).

Desafortunadamente hay propiedades que no pueden ser medidas directamente en cúmulos en estado gaseoso y la energía de enlace es una de estas, por lo que no se dispone de datos experimentales de las energías de enlace.

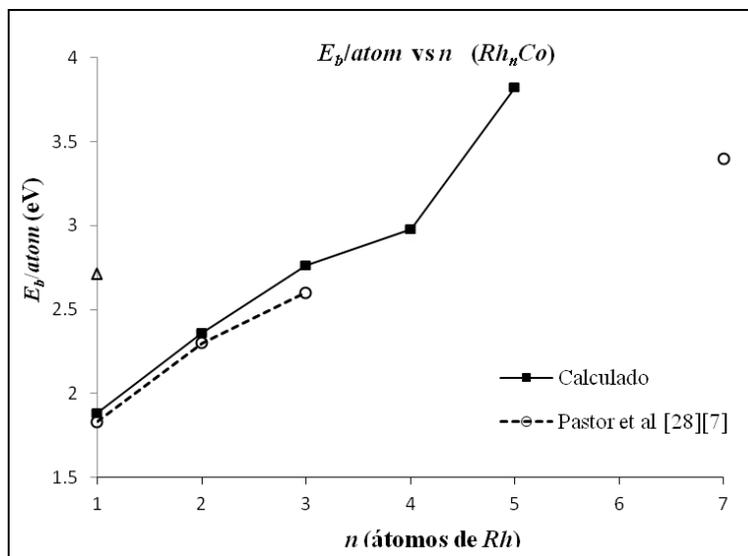


Figura 3.30. Variación de E_b con n en los cúmulos Rh_nCo ($n=1-5$)
 Δ : valor obtenido por Jin Lv et al [31]

En la figura 3.31 observamos la variación del potencial de ionización, el cual es decreciente al aumentar el número de átomos de Rh . El máximo potencial calculado (7.616eV) se obtuvo para el dímero. En general son altos los potenciales de ionización.

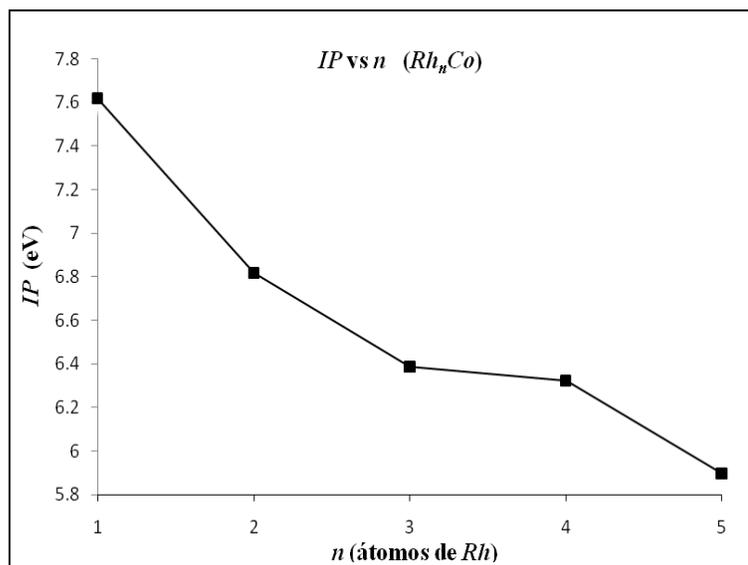


Figura 3.31. Variación de IP con n en los cúmulos Rh_nCo ($n=1-5$)

En la figura 3.32 se presentan las diferencias $\Delta E(H-L)$ en función del número de átomos de *Rh*. Además de presentar el mayor potencial de ionización, el dímero también presenta la mayor diferencia $\Delta E(H-L)$, esto indica que este cúmulo es particularmente estable. Jin Lv et al calcularon una diferencia $\Delta E(H-L)$ de 0.52eV pero no calcularon el potencial de ionización ni la afinidad electrónica.

Después del dímero la mayor diferencia $\Delta E(H-L)$ se presenta para $n=3$ y su potencial de ionización es muy semejante al potencial obtenido para $n=2-4$, pero disminuye al aumentar n . En cambio las diferencias de energía $\Delta E(H-L)$ más bajas se obtuvieron para $n=4,5$ y sus potenciales de ionización son relativamente bajos, por lo tanto en estos cúmulos la movilidad electrónica es alta y se puede inferir que sus estructuras son poco estables.

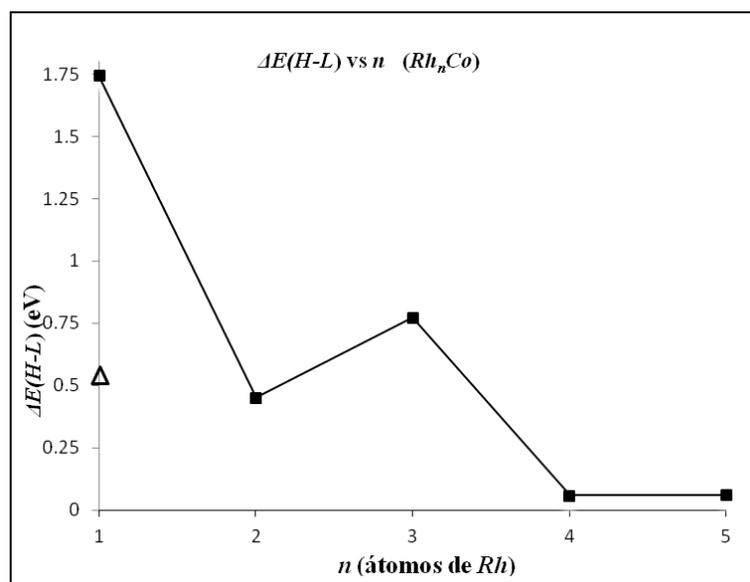


Figura 3.32. Variación de $\Delta E(H-L)$ con n en los cúmulos Rh_nCo ($n=1-5$),
 ▲: valor obtenido por Jin Lv et al [31]

En la figura 3.33 se presenta la gráfica del momento magnético por átomo calculado en este trabajo, así como otros datos reportados. Se observan notables coincidencias. Para el dímero se ha visto que el momento magnético calculado en este trabajo es igual al de las otras 2 fuentes que lo reportan. Para $n=2, 3, 7$ sólo Pastor et al reportan momento magnético.

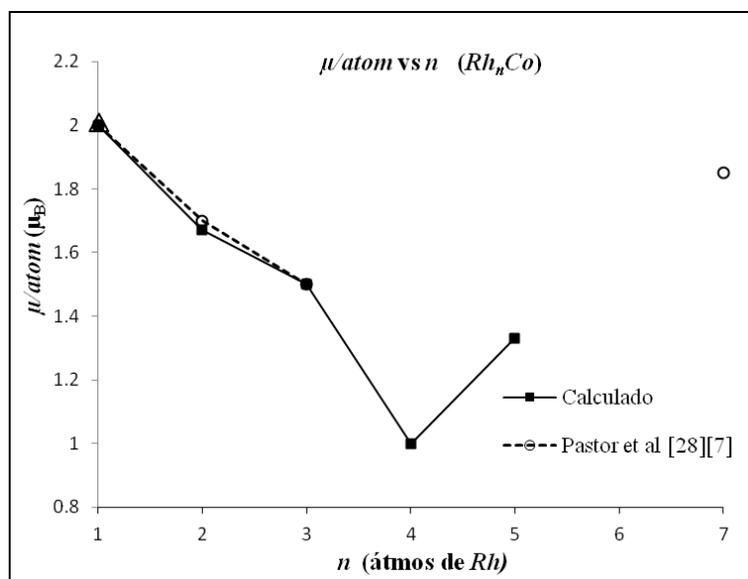


Figura 3.33. Variación de μ con n en los cúmulos Rh_nCo ($n=1-5$), Δ : valor obtenido por Jin Lv et al [31]

En la figura 3.34 se presenta la gráfica del momento magnético por átomo calculado en los cúmulos iónicos. En los iones el dímero también presenta el más alto momento magnético, incluso mayor que el del neutro.

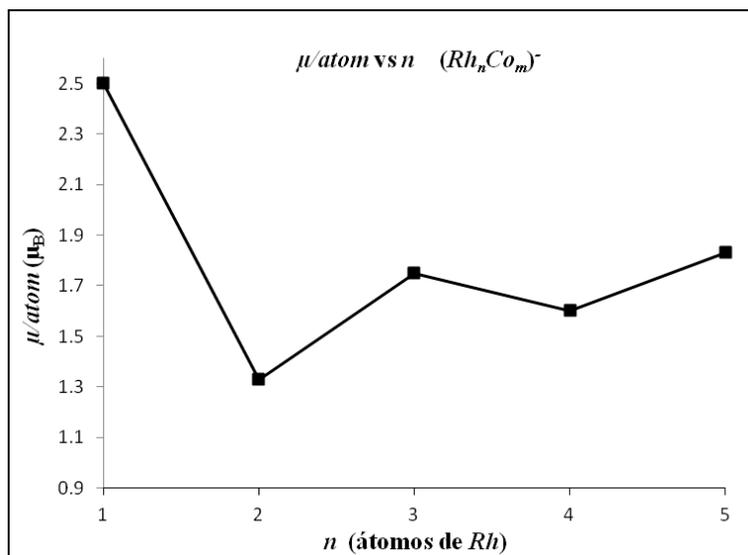


Figura 3.34. Variación de μ con n en los cúmulos $(Rh_nCo)_m^-$ ($n=1-5$)

En la figura 3.35 se presenta la gráfica de las diferencias $\Delta E(H-L)$ de los cúmulos iónicos.

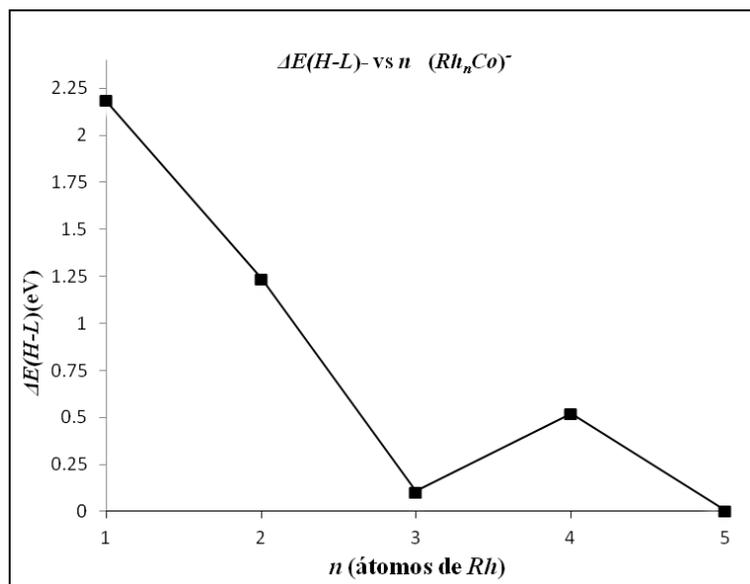


Figura 3.35. Variación de $\Delta E(H-L)$ con n en los cúmulos Rh_nCo^- ($n=1-5$)

Es notable que el momento magnético por átomo del dímero anión es el valor calculado más alto de todos los cúmulos. Es incluso más alto que los valores obtenidos por Pastor et al [28] para los dímeros Co_2 , Rh_2 . A partir de este valor de n el momento magnético oscila entre valores menores, aunque sigue siendo relativamente alto.

También es notable que la diferencia $\Delta E(H-L)$ es la más grande para el dímero anión, seguido del valor para $n=2$. Y como se mencionó anteriormente la afinidad electrónica calculada del dímero $RhCo$ es la más baja; el valor experimental es incluso menor (0.72eV).

Distribución de carga de los orbitales HOMO-LUMO

Finalmente se presentan en las figuras 3.36 y 3.37 las configuraciones de los orbitales moleculares HOMO y LUMO de los cúmulos neutros e iónicos respectivamente.

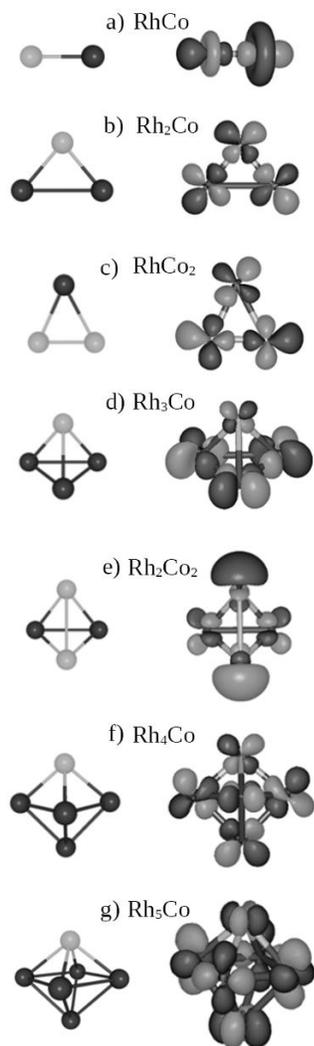


Figura 3.36. Densidad electrónica de los orbitales HOMO-LUMO de Rh_nCo_m

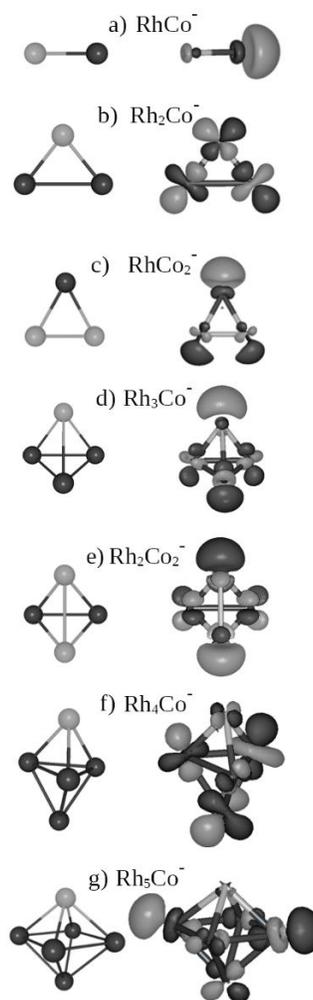


Figura 3.37. Densidad electrónica de los orbitales HOMO-LUMO de $(Rh_nCo_m)^-$

Conclusiones

El presente trabajo constituye un estudio teórico completo de las propiedades electrónicas de los cúmulos Rh_nCo_m y $(Rh_nCo_m)^-$ ($n=1-5$, $m=1,2$) obtenidas a partir de sus estados de mínima energía, mediante cálculos basados en *DFT*. Estos cálculos a su vez han permitido obtener otras propiedades importantes tales como momentos magnéticos, afinidades electrónicas, potenciales de ionización, modos fundamentales de vibración, estructuras geométricas y diferencias de energía de los estados HOMO-LUMO de las configuraciones de mínima energía. De los resultados obtenidos en este trabajo se han extraído las siguientes conclusiones:

- 1.- La congruencia entre los resultados teóricos de este trabajo y los espectros de fotodisociación electrónica en los cúmulos $(Rh_nCo_m)^-$, confirma las estructuras geométricas de los estados base obtenidas para los cúmulos estudiados.
- 2.- Los cúmulos Rh_nCo_m y $(Rh_nCo_m)^-$ estudiados poseen significantes momentos magnéticos, altamente dependientes del tamaño del cúmulo y de la proporción de *Co* presente.
- 3.- Mediante este trabajo se amplían las perspectivas sobre las propiedades electrónicas de los cúmulos Rh_nCo_m y $(Rh_nCo_m)^-$; se han obtenido valores de sus propiedades electrónicas no calculadas con anterioridad, y con ellos se pretende propiciar la realización de experimentos para medir otras propiedades, principalmente momentos magnéticos y espectros de infrarrojo, que son cantidades accesibles por métodos experimentales.
- 4.- Se verifican parcialmente las hipótesis planteadas. Los cúmulos con mayor proporción de *Co* presentan los momentos magnéticos más elevados. Estos son $RhCo$, Rh_2Co_2 y $RhCo_2$ cuyos momentos magnéticos son $2.00\mu_B$, $2.00\mu_B$ y $1.67\mu_B$ respectivamente. No obstante el cúmulo $RhCo_2$ presenta la mayor proporción de *Co* y su momento magnético es menor que los de proporción 0.5-0.5. El aumento del tamaño del cúmulo tampoco establece una regla en el decremento del momento magnético; éste aumenta y disminuye de forma irregular en función del tamaño del cúmulo.

Anexo

En las siguientes tablas se muestran las energías relativas de cada cúmulo, todos los valores dados en *Hartrees*. Se describe el tipo de estructura en algunos casos.

Potencial de relación e intercambio: **PBE**

| Co | | Rh | | | |
|-------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía | | |
| 2 | -1381.6241 | 2 | -4684.9487 | | |
| 4 | -1381.7083 | 4 | -4684.9371 | | |
| 6 | -1381.5534 | 6 | -4684.7376 | | |
| 8 | -1381.2320 | 8 | -4684.4486 | | |
| RhCo | | (RhCo)- | | (RhCo)+ | |
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía |
| 1 | -6066.7251 | 2 | -6066.7906 | 2 | -6066.4362 |
| 3 | -6066.7563 | 4 | -6066.8205 | 4 | -6066.4947 |
| 5 | -6066.7964 | 6 | -6066.8292 | 6 | -6066.5166 |
| 7 | -6066.7409 | 8 | -6066.7206 | 8 | -6066.4249 |
| 9 | -6066.6111 | | | | |
| Rh ₂ Co Triangular | | (Rh ₂ Co)- Triangular | | (Rh ₂ Co)+ Triangular | |
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía |
| 2 | -10751.8265 | 1 | -10751.8732 | 1 | -10751.5565 |
| 4 | -10751.8482 | 3 | -10751.8913 | 3 | -10751.5664 |
| 6 | -10751.8664 | 5 | -10751.9060 | 5 | -10751.5942 |
| 8 | -10751.8259 | 7 | -10751.9008 | 7 | -10751.6157 |
| | | 9 | -10751.8765 | 9 | -10751.5399 |

| RhCo ₂ Triangular | | (RhCo ₂)- Triangular | | (RhCo ₂) ⁺ Triangular | |
|--|-------------|--|-------------|--|-------------|
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía |
| 2 | -7448.5659 | 1 | -7448.6039 | 1 | -7448.2964 |
| 4 | -7448.5871 | 3 | -7448.6176 | 3 | -7448.3160 |
| 6 | -7448.6090 | 5 | -7448.6377 | 5 | -7448.3483 |
| 8 | -7448.6017 | 7 | -7448.6538 | 7 | -7448.3764 |
| | | 9 | -7448.6530 | 9 | -7448.3343 |
| Rh ₃ Co Tetragonal | | (Rh ₃ Co)- Tetragonal | | (Rh ₃ Co) ⁺ Tetragonal | |
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía |
| 1 | -15436.9420 | 2 | -15436.9831 | 2 | -15436.6965 |
| 3 | -15436.9434 | 4 | -15436.9882 | 4 | -15436.7023 |
| 5 | -15436.9537 | 6 | -15437.0030 | 6 | -15436.7180 |
| 7 | -15436.9601 | 8 | -15437.0042 | 8 | -15436.7253 |
| 9 | -15436.9385 | | | | |
| Rh ₃ Co Planar | | (Rh ₃ Co)- Planar | | (Rh ₃ Co) ⁺ Planar | |
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía |
| 1 | -15436.9053 | 2 | -15436.9734 | | |
| 3 | -15436.9205 | 4 | -15436.9845 | | |
| 5 | -15436.9364 | 6 | -15437.0001 | | |
| 7 | -15436.9427 | 8 | -15436.9999 | | |
| 9 | -15436.9263 | 10 | -15436.9897 | | |
| Rh ₂ Co ₂ Tetragonal | | (Rh ₂ Co ₂)- Tetragonal | | (Rh ₂ Co ₂) ⁺ Tetragonal | |
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía |
| 1 | -12133.6775 | 2 | -12133.7131 | 2 | -12133.4412 |
| 3 | -12133.6797 | 4 | -12133.7240 | 4 | -12133.4521 |
| 5 | -12133.6946 | 6 | -12133.7457 | 6 | -12133.4667 |
| 7 | -12133.7115 | 8 | -12133.7653 | 8 | -12133.4913 |
| 9 | -12133.7155 | | | | |

| Rh ₄ Co Bipiramidal | | (Rh ₄ Co)- Bipiramidal | | (Rh ₄ Co)+ Bipiramidal | |
|--------------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------|
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía |
| 2 | -20122.0050 | 1 | -20122.0574 | 1 | -20121.7679 |
| 4 | -20122.0181 | 3 | -20122.0682 | 3 | -20121.7860 |
| 6 | -20122.0515 | 5 | -20122.0843 | 5 | -20121.7952 |
| 8 | -20122.0398 | 7 | -20122.0945 | 7 | |
| 9 | -20122.0428 | 9 | -20122.1050 | 9 | -20121.8191 |
| | | 11 | -20122.0942 | 11 | -20121.7924 |

Potencial de relación e intercambio: *PW86*

| Co | | Rh | |
|---------------|------------|---------------|------------|
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía |
| 2 | -1382.2187 | 2 | -4685.7325 |
| 4 | -1382.3058 | 4 | -4685.7242 |
| 6 | -1382.1429 | 6 | -4685.5239 |
| 8 | -1381.8224 | 8 | -4685.2283 |

| RhCo | | (RhCo)- | | (RhCo)+ | |
|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía |
| 1 | -6068.1069 | 2 | -6068.1815 | 2 | -6067.8281 |
| 3 | -6068.1370 | 4 | -6068.1987 | 4 | -6067.8540 |
| 5 | -6068.1778 | 6 | -6068.2205 | 6 | -6067.8875 |
| 7 | -6068.1251 | 8 | -6068.1092 | 8 | -6067.7974 |
| 9 | -6067.9885 | | | | |

| Rh ₂ Co Triangular | | (Rh ₂ Co)- Triangular | | (Rh ₂ Co)+ Triangular | |
|-------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|----------------------------------|-------------|
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía |
| 2 | -10753.9897 | 1 | -10754.0468 | 1 | -10753.7095 |
| 4 | -10754.0107 | 3 | -10754.0645 | 3 | -10753.7193 |
| 6 | -10754.0296 | 5 | -10754.0801 | 5 | -10753.7475 |
| 8 | -10753.9931 | 7 | -10754.0468 | 7 | -10753.7700 |
| | | 9 | -10754.0533 | 9 | -10753.6965 |

| RhCo ₂ Triangular | | (RhCo ₂)- Triangular | | (RhCo ₂) ⁺ Triangular | |
|--|-------------|--|-------------|--|-------------|
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía |
| 2 | -7450.5397 | 1 | -7450.5889 | 1 | -7450.2615 |
| 4 | -7450.5599 | 3 | -7450.6024 | 3 | -7450.2799 |
| 6 | -7450.5823 | 5 | -7450.6222 | 5 | -7450.3112 |
| 8 | -7450.5766 | 7 | -7450.6344 | 7 | -7450.3401 |
| | | 9 | -7450.6367 | 9 | -7450.3012 |
| Rh ₃ Co Tetragonal | | (Rh ₃ Co)- Tetragonal | | (Rh ₃ Co) ⁺ Tetragonal | |
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía |
| 1 | -15439.8805 | 2 | -15439.9340 | 2 | -15439.6266 |
| 3 | -15439.8830 | 4 | -15439.9401 | 4 | -15439.6340 |
| 5 | -15439.8942 | 6 | -15439.9557 | 6 | -15439.6452 |
| 7 | -15439.9020 | 8 | -15439.9461 | 8 | -15439.6589 |
| 9 | -15439.8822 | | | | |
| Rh ₂ Co ₂ Tetragonal | | (Rh ₂ Co ₂)- Tetragonal | | (Rh ₂ Co ₂) ⁺ Tetragonal | |
| Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía | Multiplicidad | Energía |
| 1 | -12136.4266 | 2 | -12136.4737 | 2 | -12136.1815 |
| 3 | -12136.4299 | 4 | -12136.4849 | 4 | -12136.1937 |
| 5 | -12136.4457 | 6 | -12136.5081 | 6 | -12136.2089 |
| 7 | -12136.4635 | 8 | -12136.5205 | 8 | -12136.2337 |
| 9 | -12136.4686 | | | | |

Bibliografía

- [1] Chunfu Zhang, Xuan Xie, Sheng Liang, Mingli Li, Yajie Liu, Hongchen Gu, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* , **8**, 996-1006, (2012)
- [2] Roy L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, Taylor & Francis (2002)
- [3] Haopeng Wang, Yeon Jae Ko, Luis G. García, Prasenjit Sen, Marcela R. Beltrán and Kit H. Bowen, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 7685–7691 (2011)
- [4] M.C. Fromen, A. Serres, D. Zitoun, M. Respaud, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, M.J. Casanove *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **242–245** (2002) 610–612
- [5] Yang Jilong, F. Toigo, Wang Kelin, *Physical Review B* **50**, 7915 (1994)
- [6] David Zitoun, Marc Respaud, Marie-Claire Fromen, Marie José Casanove, Pierre Lecante et al, *Physical Review Letters* **89**, 037203 (2002)
- [7] A. J. Cox, J. G. Louderback, and L. A. Bloomfield, *Physical Review Letters* **71**, 923 (1993)
- [8] M. Muñoz-Navia, J. Dorantes-Dávila, D. Zitoun, C. Amiens, B. Chaudret, M.-J. Casanove, P. Lecante et al, *Faraday Discuss*, **138**, 181 (2008).
- [9] Lin Huang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **125**, 47-52 (1997)
- [10] T. Kachel, W. Gudat, C. Carbone, E. Vescovo, S. Blügel, U. Alkemper and W. Eberhardt, *Physical Review B* **46**, 12888 (1992)
- [11] B.V. Reddy and S. N. Khanna, *Physical Review Letters* **70**, 3323 (1993)
- [12] A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Aspel, and L. A. Bloomfield, *Physical Review B* **49**, 12295 (1994)
- [13] B. V. Reddy, S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao, and P. Jena, *Physical Review B* **59**, 5214 (1999)
- [14] R. Guirado-López, P. Villaseñor-González, and J. Dorantes-Dávila, G. M. Pastor, *Journal of Applied Physics* **87**, 4906 (2000)

- [15] Daniel Harding, Mark S. Ford, Tiffany R. Walsh and Stuart R. Mackenzie, *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 2130 (2007)
- [16] M. Respaud, J. M. Broto, H. Rakoto, A. R. Fert, L. Thomas, B. Barbara et al, *Physical Review B* **57**, 2925 (1998)
- [17] J. Guevara†, A.M. Llois, F. Aguilera-Granja, J.M. Montejano-Carrizales, *Solid State Communications* **111** 335 (1999)
- [18] E. K. Parks, T. D. Klots, B. J. Winter, and S. J. Riley, *Journal of Chemical Physics* **99** 5831 (1993)
- [19] Axel Pramann, Kiichirou Koyasu, Atsushi Nakajima, and Koji Kaya, *Journal of Physical Chemistry A* **106**, 2483 (2002)
- [20] Qing-Min Ma, Zun Xie, Jing Wang, Ying Liu, You-Cheng Li, *Physics Letters A* **358**, 289–296 (2006)
- [21] Xiaoshan Xu, Shuangye Yin, Ramiro Moro, and Walt A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 237209 (2005)
- [22] Shu-Rong Liu, Hua-Jin Zhai, and Lai-Sheng Wang, *Physical Review B* **64**, 153402 (2001)
- [23] M. C. Fromen, J. Morillo, M. J. Casanove and P. Lecante, *Europhysics Letters* **73** 885(2006)
- [24] S. Dennler¹, J. Morillo and G. M. Pastor, *J. Physics: Condensed Matter* **16**, S2263 (2004)
- [25] H. Cantera-López, J.M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, and J.L. Morán-López, *The European Physical Journal D* **57**, 61 (2010)
- [26] Naifeng Shen, Jinlan Wang, Liyan Zhu, *Chemical Physics Letters* **467**, 114 (2008)
- [27] Tristana Sondón, Andrés Saúl, Javier Guevara, *Physica B* **398**, 352–355 (2007)
- [28] S. Dennler, J. Morillo, and G.M. Pastor, *Surface Science* **532**, 334 (2003).
- [29] Masahiro Ebihara, Masami Iiba, Satohisa Higashi, Naoki Tsuzuki, Takashi Kawamura, *et al*, *Polyhedron* **22**, 3413–3422 (2003)

- [30] Martin K. Beyer, Mark B. Knickelbein, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 104301 (2007)
- [31] Jin Lv, Fu-Qiang Zhang, Xiao-Hong Xu, Hai-Shun Wu, *Chemical Physics* **363** 65–71(2009)
- [32] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review B* **136**, 864 (1964)
- [33] W. Kohn and L. J. Sham, *Physical Review A* **140**, 1133(1965)
- [34] John P. Perdew, and Yue Wang, *Physical Review B* **45**, 13244 (1992)
- [35] John P. Perdew and Wang Yue, *Physical Review B* **33**, 8800 (1986)
- [36] John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996)
- [37] A.M.Köster, R. Flores Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, J.U. Reveles, A. Vela, D.R. Salahub, deMon, NRC, Canada, (2003)
- [38] N. Godbout, Dennis R. Salahub, J. Andzelm and E. Wimmer, *Canadian Journal of Chemistry* **70**, 560 (1992)
- [39] G.Schaftenaar and J.H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *J. Comput.-Aided Mol. Design*, **14** (2000) 123-134
- [40] ww.super.unam.mx/index.php?option=com_content&task=view&id=35&Itemid=66
- [41] Springborg M., *Density-Functional Theory in Chemistry and Material Science*, Wiley (1997)
- [42] Gross E., Dreizler M., *Density Functional Theory*, Plenum Press (1995)
- [43] Iwao Ojima, Núria Clos, Robert J. Donovan, and Patrizia Ingallina, *Organometallics*, **10**, 3211-3219 (1991)
- [44] Andrew Ellis, Miklos Feher and Timothy Wright, *Electronic and Photoelectron Spectroscopy; Fundamentals and Case Studies*, Cambridge University Press, (2005)