



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

TÍTULO DEL TEMA ESCRITO

TESIS: "ESTUDIO POR TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (DFT)
DE LOS CÚMULOS DE ÁTOMOS DE ESCANDIO, Sc_N , $N = 2-8$

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

Miguel Angel Maynez Rojas



MÉXICO, D.F.

AÑO 2009



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: FRANCISCO MIGUEL DE JESUS CASTRO MARTÍNEZ

VOCAL: Profesor: FERNANDO COLMENARES LANDÍN

SECRETARIO: Profesor: PLINIO JESUS SOSA FERNÁNDEZ

1er. SUPLENTE: Profesor: GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO

2° SUPLENTE: Profesor: JORGE MORGADO MORENO

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

ASESOR DEL TEMA: DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNEZ

SUSTENTANTE (S): MIGUEL ANGEL MAYNEZ ROJAS

Probablemente haya sido desafortunado el hecho que la química y la física estuvieran siempre separadas. Ahora, con la teoría cuántica y la mecánica ondulatoria y sus explicaciones sobre las interacciones atómicas, no hay realmente nada que las separe.

John C. Slater (1939)

Agradecimientos:

A CONACYT por el soporte financiero confiado para la realización de este trabajo realizado en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A la Facultad de Química de la U.N.A.M. en la cual realice mis estudios superiores.

A mi madre María Elena Rojas Lopez Portillo por su apoyo incondicional a todas las actividades realizadas durante mis años de estudio, por su paciencia y comprensión de las actividades desempeñadas en este tiempo.

Un agradecimiento especial para mi aseo el Dr. Miguel Castro Martínez, por su comprensión y confianza en todas las actividades desempeñadas en este lapso de tiempo, por su invaluable amistad y por las muchas y gratas conversaciones y discusiones respecto de muchos temas, por su sabiduría y consejo a lo largo del tiempo que hemos trabajado juntos. Al Dr. Fernando Colmenares por los comentarios vertidos respecto al trabajo realizado, al Dr. Plinio Sosa por la revisión de esta Tesis.

A mis compañeros de trabajo por su amistad y por el rico intercambio de ideas entre nosotros, al M. en C. Israel Valencia, al Q. Oscar Gonzalez, al Dr Jorge Benitez.

A la Universidad que tantas oportunidades me ha dado, al Departamento de Física y Química Teórica por la paciencia a mi persona, al jefe del departamento Dr. Gustavo Tavizón y a todo el personal del mismo.

Índice.

Prólogo

I.	Introducción.	13
I.1.	Objetivos	17
II.	Antecedentes	18
II.1.	Modelos descriptivos de cúmulos metálicos en fase gaseosa.	20
II.2.	El enlace químico en cúmulos metálicos.	22
II.3.	Propiedades magnéticas de los cúmulos de metales de transición.	23
II.4.	Estructura electrónica de cúmulos.	24
II.5.	Teoría de orbitales moleculares.	25
II.6.	Teoría del Funcional de la Densidad.	28
III.	Metodología	31
IV.	Resultados y discusión.	32
IV.1.	Estados basales y geometrías más estables de los cúmulos neutros de átomos de escandio (Sc), Sc_n (n =2-8).	33
IV.2.	Estados basales, geometrías y distancias de enlace de los cúmulos de escandio cargados Sc_n^+ , Sc_n^- (n =2-8)	47
IV.3.	Distancias y energías de unión de los cúmulos neutros de escandio, Sc_n (n =2-8).	62

IV.4. Estudio de las energías de ionización y de las afinidades electrónicas de los cúmulos de escandio, Sc_n (n =2-8).	65
IV.5. Propiedades magnéticas de los cúmulos de escandio, Sc_n (n =2-8).	67
IV.6. Orbitales moleculares de los cúmulos de escandio (Sc), Sc_n (n =2-8).	69
V. Conclusiones.	94
Apéndice I. Conceptos elementales de magnetismo.	96
Apéndice II. Frecuencias vibracionales de los cúmulos de escandio.	100
Referencias	

Prólogo

La evolución de los seres humanos está ligada indudablemente al desarrollo de nuevos conocimientos y tecnologías. En un principio, nuestros ancestros, comenzaron a dominar técnicas metalúrgicas durante la denominada “Edad de Bronce”. En esta época, todas las técnicas consistían en métodos físicos. Actualmente se han implementado novedosas técnicas químicas, con las cuales el desarrollo de nuevos materiales ha cobrado gran auge.

Últimamente, gracias al adelanto de nuevas técnicas experimentales hemos logrado construir pequeñas agrupaciones consistiendo de unos cuantos átomos denominadas cúmulos o, dependiendo de su tamaño, nanopartículas. Estos cúmulos son una nueva forma de la materia, con estructuras y propiedades nuevas que se sitúan, entre las de los átomos aislados y las correspondientes a las del estado sólido.

En particular, los cúmulos de los metales de transición (MT), al contar con orbitales tipo *d* y una química sumamente rica, presentan uno de los problemas de estructura geométrica y unión química de los más complicados de resolver en la actualidad. Mediante métodos computacionales, los cuales tienen la ventaja sobre los procedimientos experimentales que se pueden estudiar sistemas con mayor detalle en las geometrías que adoptan las moléculas en estudio, así como la configuración electrónica involucrada en el enlace, que para fines de esta tesis será el enlace metal-metal entre átomos de escandio.

El elemento escandio fue descubierto en 1879 por el químico sueco Lars Nilson, sin embargo es un elemento poco estudiado [1-2], esto debido a su alto costo el cual es un efecto de su escasa distribución en la Tierra.

El estudio de este elemento podría ser clave para aclarar muchos de los detalles del enlace metálico, como son la alta conductividad eléctrica, la dureza y maleabilidad entre otras. Esto debido a que el elemento escandio es el primero de los metales de transición y sólo cuenta con un electrón en un orbital

tipo $3d$ por lo que podemos encontrar fácilmente en donde se localiza nuestro electrón. También al no contar con muchos electrones de valencia (únicamente 3, uno que proviene del orbital $3d$ y otros dos tomados del orbital anterior $4s$), la forma de los orbitales moleculares será fácilmente interpretable. El escandio además es un sistema en el cual se presenta uno de los ejemplos más claros de cambio total de la simetría orbital dado que sucede al átomo de calcio (Ca) el cual presenta un orbital tipo $4s$ totalmente ocupado y de simetría absoluta.

Gracias a los cálculos computacionales, hoy es posible estudiar teóricamente sistemas que contienen átomos de escandio (Sc), sin la necesidad de grandes gastos en reactivos y tecnologías novedosas para lograr su síntesis y caracterización de estos sistemas, como son la síntesis por vaporización láser de la superficie metálica: técnica que aunque novedosa y precisa, es difícil de desarrollar en nuestros laboratorios, dados los altos costos que ésta exige.

El interés que persigue este trabajo se centra específicamente en el conocimiento de las propiedades electrónicas y magnéticas de cúmulos de átomos de escandio (Sc_n), así como conocer algunas de sus propiedades químicas específicas como son: la energía de ionización, la afinidad electrónica, momento dipolo y reactividad química entre otros. Todo esto, con el fin de que en un futuro se puedan aplicar estas propiedades de los cúmulos en el desarrollo de nuevas tecnologías para contribuir a solucionar los problemas de la vida y su relación con problemas ambientales que aquejan a la sociedad actual.

La organización de la tesis es la siguiente: en el capítulo I, se da una pequeña introducción respecto de varios de los temas a desarrollar en el presente trabajo, en esta parte se anexa la Figura I.1.1 (página 13), la cual presenta todos los cúmulos que fueron considerados para la realización del trabajo final; se aclara que sólo en esta figura se enlistan todos los cúmulos calculados ya que algunos isómeros, por su separación energética, es imposible generarlos experimentalmente, razón por la cual no se ahonda en su estudio.

Además en la sección I.1 (página 14), se plantean los objetivos que nos llevaron a la realización de la presente tesis, así como los intereses específicos perseguidos por el grupo de investigación.

El capítulo II, denominado Antecedentes (página 15), está dedicado a la revisión de distintos tópicos relacionados con el área de la fisicoquímica computacional de cúmulos de metales de transición, entre los cuales destacan conceptos químicos y físicos de gran relevancia como son:

- 1) descripción de cúmulos en la fase gaseosa (página 17).
- 2) el enlace químico en cúmulos (enlace metálico, página 19).
- 3) propiedades magnéticas de cúmulos metálicos (página 20).
- 4) estructura electrónica de cúmulos (página 21).
- 5) Teoría de orbitales moleculares (página 22).

Al final de este segundo capítulo, en la sección II.6 (página 25) se abordan los conceptos de la teoría que hoy en día nos permite contar con simulaciones moleculares, sin necesidad de grandes gastos en conceptos de tiempo y espacio de almacenamiento en cómputo, la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD), y los demás detalles de la metodología empleada en la elaboración de este trabajo de investigación se retoman en el capítulo III, el cual lleva por título: Metodología y se encuentra en la página 28.

En el capítulo IV (página 29) se detallan los resultados, además en este apartado se lleva a cabo la discusión de los mismos:

En la sección IV.1 y IV.2 se presentan los estados basales y las geometrías más estables encontradas para los cúmulos Sc_2 , Sc_3 , Sc_4 , Sc_5 , Sc_6 , Sc_7 y Sc_8 y sus iones, en esta sección se presentan también las distancias interatómicas de cada cúmulo.

Se cuenta en esta sección con los datos del valor de la energía en los casos en los que la figura lo permite; mientras que para otras estructuras se

presentan las diferencias energéticas. Para el caso de cationes y aniones, se presentan las diferencias energéticas correspondientes a los cúmulos neutros así como los datos de diferencias energética entre el neutro más estable y los distintos estados excitados cargados, es decir, en esta sección, sección IV.2 se dan los valores tanto de la energía de ionización como la afinidad electrónica.

Las estructuras geométricas con los datos de las distancias se presentan en las figuras subsiguientes a cada uno de los textos en los cuales son descritas. En estas figuras, se adjuntan también los datos de los momentos magnéticos por átomo para cada uno de los cúmulos

En la sección IV.3 (página 58), se discuten los resultados correspondientes a la energía de unión, que es la energía necesaria para romper una unión química que para el caso de este trabajo se trata de la unión química del tipo metal-metal. Estos valores se encuentran a lo largo de las figuras de cada cúmulo, sin embargo en esta sección se presenta la distancia interatómica promedio y se ordenan los resultados de este parámetro presentándose en un gráfico.

En la siguiente sección, sección IV.4, se discute la distribución de espín y con ello se analizan los datos de la energía de ionización así como los valores de energía de afinidad electrónica, al igual que en la sección previa, los datos son presentados en forma de gráfico.

En la siguiente sección, sección IV.5, se presenta la evolución de las propiedades magnéticas de los cúmulos de átomos de escandio; esta propiedad es una de las de mayor importancia dado que de aquí derivan propiedades tales como el poder catalítico de las especies químicas, las propiedades magnéticas están dadas en todos los casos en unidades de magnetones de Borh (μ_B), además se presentan los datos ordenados en forma gráfica.

Se continúa con el análisis de los orbitales moleculares, en la siguiente sección (sección IV.6, página 64) durante el cual se presta mayor atención al

dímero y al trímero dado que son los cúmulos de este elemento con los que más datos se cuentan. Se realiza un estudio de la variación energética de los orbitales HOMO y LUMO y un importante parámetro que por comodidad será denominado *gap* que únicamente se refiere a la diferencia que existe entre el orbital más alto ocupado y el más bajo desocupado, es decir, se habla de la separación entre los orbitales frontera HOMO-LUMO, también por cada uno de los cúmulos estudiados, se presenta la configuración electrónica de las especies neutra y cargada (positiva y negativa) en la cual se observa de que orbital se extrae o adiciona en su caso el electrón que forma el estado excitado o ion .

Al final de esta sección se presenta en forma gráfica los resultados obtenidos para el antes descrito parámetro HOMO-LUMO. En esta gráfica se distingue entre los electrones con distintas orientaciones espaciales que pueden ser alfa (es decir, hacia arriba) o beta (es decir, hacia abajo).

En la sección final (sección V, página 90) se presentan las conclusiones a las que llegamos al finalizar la investigación. Dentro de estas conclusiones se encuentran resumidos los parámetros más importantes y los detalles de los cuales pudimos dar cuenta en este tipo específico de sistema, es decir, de los cúmulos de átomos de escandio.

Se cuenta en este trabajo con distintos apéndices. El primero de ellos está dedicado a recordar y definir algunos conceptos de importancia para este trabajo.

El primer apéndice (página 92 a 96), profundiza en conceptos físicos del magnetismo, entre los que destacan campo magnético, magnetización, magnetización de saturación, anisotropía, diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo así como teoría del electrón localizado, teoría del electrón itinerante.

En el segundo de estos apéndices se dan los resultados del análisis vibracional que fue aplicado a los cúmulos. En el desarrollo de este trabajo, los

espectros de infrarrojo no resultaron ser de gran importancia debido a que, en su mayoría, las frecuencias vibracionales de las uniones metal-metal no se encuentran polarizadas por lo que no son IR activas. Estas frecuencias vibracionales, se encuentran reportadas para los cúmulos más estables en el apéndice II, en forma de número de onda (página 96 a 98).

I. Introducción.

Los cúmulos de átomos de metales de transición (MT) han causado un gran interés en la actualidad, ya que presentan propiedades fisicoquímicas novedosas.

Avances experimentales recientes de haces moleculares en fase gaseosa [3] han hecho posible la síntesis y caracterización de este tipo de propiedades de cúmulos de metales de transición (MT). Los resultados obtenidos revelan que estas partículas poseen propiedades inesperadas [4]. Por ejemplo, cúmulos de átomos de hierro, presentan una magnetización, ≈ 3 magnetones de Bohr (μ_B , cuyo valor en unidades de energía equivale a $9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}^*$), mayor que la del sólido que es de $2.2 \mu_B$ por lo que se suponen variadas aplicaciones tecnológicas [5-9].

Además, recientemente se ha demostrado la utilidad catalítica de los cúmulos para la formación de nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs, por sus siglas en inglés) [10-12], que se espera posean características mecánicas, electrónicas, magnéticas y ópticas únicas. Este proceso requiere de la descomposición de C_2H_4 y CH_4 sobre las partículas de metal soportado [13]. Algunos estudios en fase gaseosa [14, 15] indican que un tamaño pequeño del cúmulo es más redituable o eficiente para el crecimiento del SWNT [16].

Diversos trabajos, tanto teóricos como experimentales, se han llevado a cabo, con el afán de conocer distintas propiedades de este tipo de moléculas. El hierro ha sido un favorito dadas sus propiedades magnéticas nativas [17-19].

Se ha demostrado experimentalmente que, no solo los cúmulos de aquellos metales que en su estado nativo presentan propiedades magnéticas, cuentan con súperparamagnetismo [20]. Por lo cual, se vuelve

• Ver "Estructura atómica, un enfoque químico" Cruz, Chamizo y Garriz pp. 315.

un caso interesante el escandio, ya que este es el primer elemento en el que se encuentra la existencia de un electrón en un orbital tipo *d*, razón por la cual nos serviría como modelo para comenzar el análisis del enlace metálico, así como para explicar el magnetismo en estos sistemas.

En la actualidad, con la aplicación de computadoras poderosas y de conceptos de mecánica cuántica (los cuales serán tratados), podemos resolver problemas de muchos cuerpos, asociados con la estructura y comportamiento de sistemas moleculares complejos. Esto quiere decir que: dado un conjunto de núcleos y el número de electrones de cada molécula, la aplicación de los conceptos generados por la química teórica permiten calcular propiedades específicas como son: arreglos geométricos de los átomos, las energías relativas de varias moléculas, propiedades espectroscópicas, propiedades termoquímicas y cinéticas, orbitales moleculares, entre otras.

En el presente trabajo, estudiamos, con el empleo de métodos basados en teoría de funcionales de la densidad en la aproximación de gradientes generalizados DFT-GGA, los cúmulos de átomos de escandio, Sc_n , $n \leq 7$, con el propósito de conocer la estructura electrónica y con ella la geometría y simetría presente en estos cúmulos, así como el estado base de Sc_n , Sc_n^+ y Sc_n^- .

Además, se estudiaron propiedades fisicoquímicas como magnetismo, energía de enlace, potencial de ionización y afinidad electrónica adiabáticos. También se analizaron los orbitales moleculares (MO) con la finalidad de estudiar la naturaleza de la unión química en este tipo de sistemas. En este sentido, la separación energética HOMO-LUMO, denominada "gap", resulta ser de gran importancia para entender algunas propiedades del cúmulo, como reactividad química o conductividad eléctrica.

Dado que para cada cúmulo se probó con isomerías tanto geométricas (en los casos posibles) como electrónicas (en realidad los isómeros

electrónicas son distintas configuraciones electrónicas y que en esta tesis se usaran ambos términos sin distinción), y que varios isómeros geométricos se encuentran energéticamente muy alejados del estado basal a continuación se muestra en la imagen I.1.1 (en todas las imágenes y figuras presentadas en el desarrollo de esta tesis, las flechas que representan el magnetismo están pensadas para que su grosor, sea representativo de la magnitud del momento magnético en el átomo, dado éste en magnetones de Bohr (μ_B), todos los isómeros geométricos optimizados. Los isómeros de Sc_3 , Sc_4 no vuelven a ser tratados dado su diferencia energética elevada y que por ende estos isómeros no pueden obtenerse en el laboratorio bajo las mismas técnicas experimentales que los demás cúmulos.

Los isómeros geométricos a partir de Sc_6 son todos considerados dada su cercanía energética, es decir, es posible detectarlos a nivel experimental con relativa facilidad. Para $n=6$ se encontraron dos isómeros, para $n=7$ fueron tres pero el último se encuentra tan separado en energía que no se considera en el desarrollo del trabajo debido a que con una separación energética a partir de 1 eV (~ 20 Kcal/mol) el isómero no será visible experimentalmente; para $n=8$ se cuenta con dos isómeros importantes y experimentalmente detectables por lo que se incluyen ambos en los resultados y discusión.

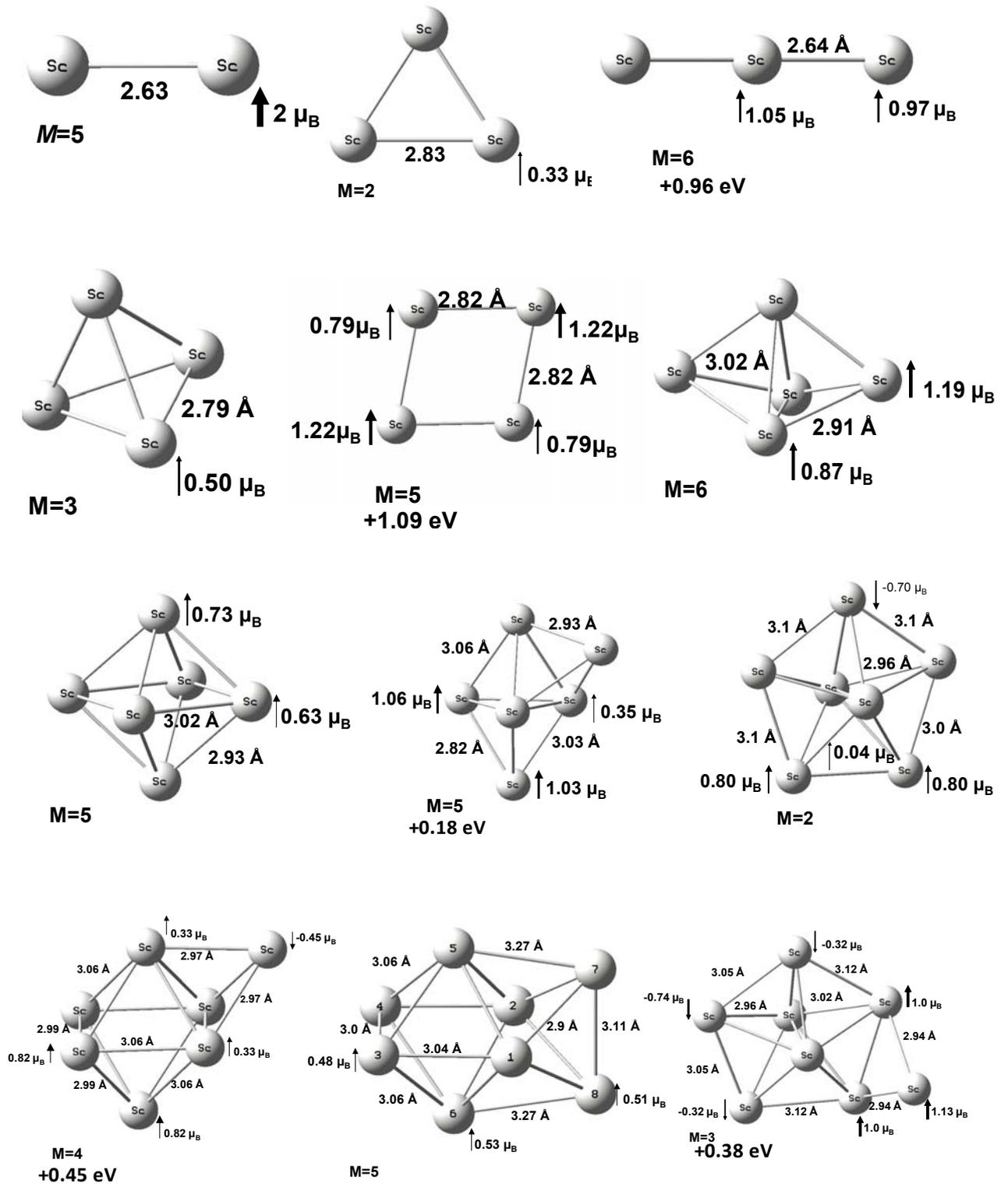


Figura I.1.1. Estado basal de los cúmulos de escandio (Sc_n , $n = 2-8$) incluyendo isómeros (Para esta y todas las figuras se presenta M como multiplicidad del cúmulo).

I. 1. Objetivos

1. Determinar las propiedades geométricas de pequeñas agrupaciones atómicas llamadas cúmulos para el elemento escandio (Sc), considerando también los iones de los mismos.
2. Establecer la configuración electrónica correspondiente a los estados de mínima energía considerando isómeros y estados excitados (iones). Se busca además definir y caracterizar los orbitales moleculares de frontera HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) y la diferencia de energía entre estos HOMO-LUMO.
3. Determinar algunas propiedades químicas importantes para este tipo de sistemas microscópicos como son: potencial de ionización, afinidad electrónica, momento magnético, reactividad y momento dipolo.

II. Antecedentes.

Se puede definir un cúmulo como una partícula formada por varios átomos, dentro de un número que va entre unos cuantos átomos, hasta varias decenas, centenas o miles de ellos agrupados, conformando un ente con propiedades muy diferentes tanto del átomo como del material sólido. La ventaja de los cúmulos pequeños es que son lo suficientemente simples para ser modelados por cálculos teóricos de alto nivel con resultados muy cercanos a los reportados experimentalmente.

En la actualidad no se ha investigado mucho respecto a los cúmulos de átomos de escandio. Experimentalmente se ha logrado caracterizar tanto al dímero como el trímero. En 1983 se realizan los primeros estudios por espectroscopia Raman con el dímero de escandio y magnesio y el trímero de escandio por Moskovits y colaboradores [21]. En este trabajo estos investigadores asignan constantes vibracionales a estas moléculas metálicas.

Para Sc_2 encuentran una frecuencia vibracional de 239.9 cm^{-1} mientras que para Sc_3 reportan una estructura de triángulo equilátero o cercana al equilátero con una frecuencia vibracional simétrica de “stretching” localizada a 248 cm^{-1} y una correspondiente a 150 cm^{-1} para la vibración asimétrica de este mismo tipo de movimiento.

Durante ese mismo año, (1983), Knight et al. [22] realizaron experimentos de resonancia paramagnética electrónica (ESR por sus siglas en inglés) para el trímero.

En 1997, Papai y Casto [23], publican uno de los primeros trabajos teóricos que es un antecedente para este trabajo; analizan los estados de menor energía para el átomo, el dímero y el trímero de escandio, los resultados de estos investigadores se encuentran muy cercanos a los que reportamos en esta tesis. S. Yanagisawa de la Universidad de Tokio

presenta en 1999 un trabajo de los dímeros de la primera fila de los metales de transición [24].

Este es un estudio teórico con TFD comparando distintos métodos. Llega a la conclusión de que la aproximación GGA (generalized gradient approximation) de esta teoría como BOP y PW91 reproducen con mayor exactitud los resultados experimentales. En efecto, la precisión de estos métodos es mejor que la obtenida por el método híbrido B3LYP.

II. 1. Modelos descriptivos de cúmulos en la fase gaseosa.

No se cuenta con una teoría adecuada para la descripción satisfactoria de sistemas que contienen metales de transición, ya que el intercambio y la correlación electrónica presente en ellos, son interacciones extraordinariamente complejas de describir (ver "Quantum Chemistry" Ira N. Levin 6^a ed). Aún con estas limitantes, la teoría de orbitales moleculares (MO) se aplica constantemente al estudio de cúmulos pequeños de metales de transición.

En este trabajo se intenta abordar el problema de estos cúmulos echando mano de esta teoría y otras que nos podrán ayudar a resolver el problema. Se profundiza en este tema en el punto II.5.

A diferencia de los metales que contienen electrones en orbitales tipo *s* y *p*, los cúmulos formados por metales de transición no muestran los efectos impactantes de la presencia de números mágicos, o sea aquellos cúmulos que son altamente estables y abundantes y que están asociados con el llenado de los niveles electrónicos característicos.

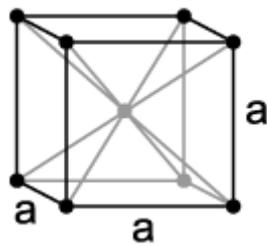
Para explicar la ausencia de los números mágicos y el comportamiento de los momentos magnéticos (μ) de los cúmulos, se han propuesto algunos modelos que se basan en los niveles energéticos del sistema.

El primer modelo de niveles fue desarrollado por Billas [9] en el cual se asumió que los cúmulos estaban formados por varios niveles atómicos, y el momento magnético de un átomo se ha tomado dependiente, solamente, de qué tanto el átomo esté localizado debajo de la superficie del cúmulo, (esto, dado que los átomos, entre menos superficiales, cambian propiedades; un ejemplo claro es el número de coordinación) dichos valores son $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots$; aquí la capa 1 indica la

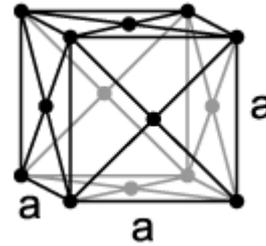
superficie más externa (superficie). Estos valores de μ_i han sido tomados independientemente del tamaño del cúmulo.

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

Jensen y Bennemann [25] presentaron otro modelo de capas en el cual, se asume que el cúmulo crece capa por capa, ocupando sitios de un cuerpo cúbico centrado (bcc) o cúbico centrado en las caras (fcc) de una red cristalina, y que tienen formas globales regulares que minimizan la energía: cubo, octaedro y cubo-octaedro, mostrados en la imagen que se presenta a continuación [26].



Cúbico centrado en el cuerpo (bcc)



Cúbico centrado en las caras (fcc)

II. 2. El enlace químico en los cúmulos metálicos.

El enlace metálico es un tipo de unión que mantiene unidos los [átomos](#) metálicos del sólido mediante los electrones que están deslocalizados por todo el sistema. Estos átomos se agrupan de forma muy cercana unos a otros, lo que produce estructuras muy compactas. Se trata de redes tridimensionales que adquieren la estructura típica de [empaquetamiento compacto de esferas](#).

En este tipo de estructura, cada átomo metálico está rodeado por otros doce átomos (seis en el mismo plano, tres por encima y tres por debajo). Además, debido a la baja [electronegatividad](#) que poseen los metales, los electrones de valencia son extraídos de sus orbitales y tienen la capacidad de moverse libremente a través del material metálico, lo que otorga a éste las propiedades eléctricas y térmicas.

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

Esta especificidad del tamaño tiene un potencial enorme para aplicaciones tecnológicas. Painter [27] ha demostrado que las tendencias en las energías de unión y la distancia interatómica de cúmulos octaédricos reproducen bien las tendencias experimentales para los metales sólidos. También se ha observado que las energías y las distancias interatómicas son menores para los cúmulos.

II. 3. Propiedades magnéticas de los cúmulos de metales de transición.

Hoy día se sabe que estos cúmulos de átomos de metales de transición presentan propiedades magnéticas únicas. Estas propiedades de magnetismo y la tendencia que siguen como función del tamaño del cúmulo se pueden determinar mediante experimentos de tipo Stern – Gerlach [28-30], en el cual los cúmulos magnéticos libres en un haz de partículas interactúan con un campo magnético no homogéneo y son desviados de su trayectoria original.

Los experimentos de deflexión se analizan asumiendo que los cúmulos libres ferromagnéticos son partículas de dominio único que presentan un comportamiento superparamagnético. Esto es verdadero bajo ciertas condiciones experimentales; por ejemplo, cuando la relajación térmica es mucho más lenta que el tiempo requerido para que los cúmulos pasen a través de los polos del magneto Stern – Gerlach [28,30].

El magnetismo es sensible a la simetría, a la coordinación local y a las distancias interatómicas dentro del cúmulo. Estas tres características están interrelacionadas. En el caso del escandio, el átomo libre cuenta con 3 electrones de valencia o externos para ser distribuidos en los niveles 3d y 4s. Ya que en los sistemas compuestos por metales de transición, éstos prefieren la configuración electrónica: $4s^1 3d^{n+1}$ por encima de la configuración $4s^2 3d^n$, esto se debe a que el arreglo $4s^1 3d^2$, en el caso específico de escandio tiene mayor capacidad de enlace que la $4s^2 3d^1$.

II.4. Estructura electrónica

Con ayuda del principio de exclusión de Pauli*, la regla de Hund*, el principio de construcción o Building Up (el cual se refiere al intercambio entre los orbitales 4s y 3d), es posible escribir las configuraciones electrónicas en el estado fundamental de los átomos polielectrónicos. Una configuración electrónica en el estado fundamental es la distribución de mínima energía de los electrones en el átomo. Esto mismo sucede con las moléculas o en nuestro caso los cúmulos del elemento escandio.

Para cúmulos muy pequeños, las técnicas de difracción no son útiles para elucidar su estructura geométrica, además no hay técnicas experimentales que permitan, en cúmulos tan pequeños, conocer su estructura electrónica. Por esto, los cálculos teóricos se vuelven de gran importancia.

Los cálculos pueden determinar dicha estructura con un alto nivel de precisión. Esto es, una minimización completa de la energía total, con respecto a todas las posiciones atómicas, se puede realizar utilizando métodos de la Química Cuántica Computacional basada en la teoría de Funcionales de la Densidad.

* Nunca puede haber dos o más electrones equivalentes en un átomo para los cuales ..los valores de todos los números cuánticos sean los mismos.

* Los electrones se distribuyen, siempre que sea posible, con sus espines paralelos durante el llenado de orbitales degenerados. También llamada regla de máxima multiplicidad.

II.5. Teoría de Orbitales Moleculares [31].

El modelo de Lewis-Gillespie* [32] supone que un enlace covalente se forma por la compartición de un par de electrones entre dos átomos determinados en una molécula. Se trata de enlaces covalentes **localizados**. La teoría de orbitales moleculares va mas allá de esta descripción localizada, y entiende que todos los electrones de la molécula se encuentran deslocalizados alrededor de todos los núcleos que configuran el esqueleto molecular, contribuyendo así a la cohesión global de la misma. Se trata de una interpretación electrónica **deslocalizada** del enlace en una molécula.

La forma en que la mecánica cuántica aborda el problema en una molécula, es la misma que la que se utiliza para los átomos y, por supuesto, la misma con la que se aborda cualquier problema mecano-cuántico.

El planteamiento del problema pasa por desarrollar, y posteriormente resolver, la ecuación de onda apropiada:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Al igual que en los átomos, en una molécula existen diferentes estados energéticos moleculares, cada uno de ellos definido mediante una particular función de onda Ψ_i y una energía E_i .

Para una molécula de m núcleos y n electrones, la función de onda Ψ depende de las $3n + 3m$ coordenadas de todas las partículas que integran la molécula. Si se supone que los núcleos se encuentran fijos en un sistema de coordenadas de referencia (aproximación de Born

* "THE ATOM AND THE MOLECULE". BY GILBERT N. LEWIS. Received January 26, 1916. CONTRIBUTION FROM THE CHEMICAL LABORATORY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

– Oppenheimer [33]), entonces, Ψ sólo es función de las $3n$ coordenadas de los electrones.

Una segunda aproximación, denominada aproximación de orbitales moleculares, supone que la función de onda Ψ , que describe la situación global del los n electrones de la molécula, puede escribirse como el producto antisimétrico de n funciones de onda monoeléctricas más sencillas, cada una de las cuales depende de las coordenadas de un sólo electrón.

$$\Psi = \left| \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \cdot \dots \cdot \Phi_n(n) \right|$$

Cada una de las funciones $\Phi_j(j)$ describe el estado de un solo electrón (j), aunque se supone que éste está deslocalizado en toda la molécula entera, y no sujeto a la interacción exclusiva de uno sólo de los núcleos. Cada una de estas funciones de onda monoeléctricas deslocalizadas se denomina **orbital molecular**.

En una tercera aproximación, se utilizan el denominado método de las combinaciones lineales de orbitales atómicos (C.L.O.A) [34]. En el que se supone que las funciones de onda moleculares monoeléctricas, $\Phi_j(j)$ (orbitales moleculares), pueden escribirse como combinaciones lineales apropiadas de las funciones de onda monoeléctricas de los átomos integrantes de la molécula (orbitales atómicos). A esta aproximación sigue la suposición de que sólo los orbitales de la capa de valencia de cada átomo de la molécula se combina linealmente entre sí para la construcción de las funciones de onda monoeléctricas $\Phi_j(j)$, u orbitales moleculares.

Supóngase una molécula de n átomos, y que cada uno de ellos sólo aporte un orbital atómico de su capa de valencia Φ_i ($i= 1,2,\dots,n$). Según el método C.L.O.A., los orbitales moleculares se construyen mediante combinaciones linealmente independientes, de estos n orbitales:

$$\Phi_j = \sum_{i=1}^n a_{ij} \varphi_i$$

Puesto que con n orbitales atómicos independientes pueden construirse n combinaciones lineales independientes, se tendrá, finalmente, un conjunto de n orbitales moleculares para describir la situación electrónica global de la molécula.

Los orbitales atómicos que se utilizan en la construcción de los orbitales moleculares son, la mayoría de las veces, los orbitales hidrogenoides modificados (orbitales tipo Slater) de la capa de valencia de los respectivos átomos que forman la molécula.

II.6. Teoría de Funcionales de la Densidad [35-37].

Dentro de los métodos de la mecánica cuántica para la resolución de problemas de muchos cuerpos uno de los que ha demostrado su concordancia con los datos experimentales es la teoría de los funcionales de la densidad (TFD). En 1964, Hohenberg y Kohn [38] probaron un teorema que establecía que para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado $\rho_0(x,y,z)$, por lo que se puede decir que la energía del estado basal E_0 es un funcional (función de una función) de la densidad electrónica $E_0 = E_0[\rho_0]$.

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

La aproximación local de la densidad de espín (ALDE) [39] se utiliza para determinar los efectos de intercambio y correlación. Los resultados principales indican que la energía de unión varía con el tamaño del cúmulo de manera no monótona y que algunos cúmulos tienen espín diferente de cero en su estado basal. Este hecho dificulta el cálculo de las propiedades además que incrementa el tiempo de cómputo requerido. Se pueden realizar intentos para diferentes geometrías, permitiendo que el cúmulo distorsione su geometría (longitudes y ángulos de enlace) para minimizar la energía.

El tipo de errores típicos en la aproximación de densidad local (LDA) son una sobrestimación de la energía de unión y una contracción en la longitud de enlace. También se ha observado que la aproximación generalizada de gradientes (GGA) predice momentos magnéticos mayores con respecto a la aproximación más simple de densidad local

(LDA) en un 2-10% [40]. Esto se debe a una descripción impropia de los efectos de correlación electrónica.

El hecho es que la repulsión coulombica de los electrones localizados en niveles *d* ó *f* parcialmente llenos solamente se trata mediante un campo promedio en las aproximaciones LDA o GGA convencionalmente [41].

Existe una complejidad extra en los cúmulos de metales de transición, normalmente existen varios estados de baja energía con energías muy cercanas entre sí. Una de las razones es la disminución de energía ya sea mediante: (1) estructuras compactas maximizando el número de enlaces y (2) el enlace direccional compatible con la orientación y llenado de los orbitales *d*.

Consideremos dos ejemplos ilustrativos, la configuración triangular C_{2v} de Sc_3 optimiza el número de enlaces pero obliga, a los orbitales *d* a adoptar una simetría que no es óptima para su enlace. En contraste, al formarse la geometría lineal de Sc_3 se permiten las combinaciones de orbitales tipo *d* no distorsionados, pero esta conformación tiene menos enlaces. Sin embargo, todos los tipos de cálculo con que se ha analizado este sistema muestran que el isómero lineal es menos estable que la estructura triangular.

Una multitud de isómeros con energías cercanas a la del estado basal significa que aquellos isómeros podrían estar presentes, todos ellos, en los experimentos para determinar el magnetismo o reactividad de estos cúmulos. Una conclusión que aplica a la mayoría de los metales de la primer familia es que existen muchos estados de baja energía contenidos en un intervalo de energía muy pequeño, <10 kcal/mol, y que, por lo tanto, podrían estar o van a estar presentes en el experimento mencionado.

En general para los cúmulos, las estructuras compactas son más estables que las estructuras abiertas, además el espín juega un papel importante, al determinar las estructuras más estables. Diversos cálculos con restricción de espín (despreciando la dependencia de espín de intercambio y correlación) conducen a longitudes de enlace más cortas [7,20, 21, 22].

III. Metodología

En este trabajo se determinó el estado basal de los cúmulos de escandio (Sc_n , $n = 2-8$) mediante la realización de cálculos basados en Teoría de Funcionales de la Densidad.

Los cálculos se realizaron, utilizando la paquetería del software de química cuántica Gaussian-03. Todas las propiedades de los cúmulos investigados fueron obtenidas a un nivel no local de teoría (NLDA). Los cálculos fueron del tipo “todos los electrones”, que realizamos con el funcional de Becke [42] para el intercambio electrónico y el de Perdew y Wang [43, 56] para la correlación. Esta combinación se denomina como BPW91. La base orbital 6-311+G(d,p) se usó para todos los átomos. El intercambio es una propiedad sin equivalente clásico, y se debe mayoritariamente a la existencia del espín electrónico; mientras que para la correlación electrónica, se podría decir que es equivalente a la repulsión electrostática entre los electrones de un mismo nivel energético.

Para los cúmulos presentados se ha seleccionado la base orbital 6-311+G(d,p). Recientemente se ha demostrado que el método BPW91-6-311+G(d,p) provee de una descripción razonable para este tipo de sistemas [18-22].

IV. Resultados y discusión.

Se realizó el estudio correspondiente al átomo del elemento escandio, se encontró como estado de menor energía $M = 2S + 1 = 2$ (donde S es el espín total), el cual sólo presenta un electrón desapareado.

El primer estado excitado encontrado para Sc es el correspondiente a una multiplicidad de cuatro, el cual presenta un momento magnético de $3\mu_B$ y el que se presenta a una diferencia de 3 eV por encima del estado base. Se confirmó la existencia de una tercera configuración electrónica, es decir, $M = 6$, sin embargo ésta se encuentra a 30.3 eV por lo que no es considerado en este estudio. Los resultados logrados para el átomo, son equiparables con distintos trabajos efectuados con anterioridad [23].

Se cuenta también con el potencial de ionización de 6.73 eV^* , resultado sumamente cercano al reportado en esta tesis el cual es de 6.19 eV para el átomo asilado. También se cuenta con algunos datos experimentales [21, 22, 44] exclusivamente para el dímero y el trímero y algunos trabajos teóricos igualmente con énfasis en estas especies [23, 24, 44 - 47]. En cuanto a los cúmulos mas grandes sólo existen publicados dos trabajos, ambos teóricos, publicados en 2006 por Yuan y colaboradores [48] y en 2007 por Jinlan Wang [49]

• NIST Standard Reference Database 69. March 2003 Release: NIST *Chemistry WebBook*;
<http://webbook.nist.gov>

IV. 1. Estados basales y geometría más estable de los cúmulos neutros de átomos de escandio, Sc_n ($n=2-8$).

En las figuras IV.1.1 – IV.1.7 se muestran las geometrías más estables encontradas así como los estados excitados considerados para cada cúmulo. En cada caso se han considerado tres multiplicidades diferentes ya que se sabe por trabajos anteriores que con este número se tienen suficientes datos como para hallar un mínimo verdadero dentro de la superficie de energía potencial.

Se lleva a cabo, en esta sección, el estudio de los cúmulos neutros; el de los cúmulos cargados o iones se realiza en la sección IV. 2.

Se han publicado recientemente varios estudios del dímero de escandio por lo que la discusión en cuanto a sus propiedades se encuentra totalmente abierta, en este trabajo con TFD, detectamos como estado de menor energía en Sc_2 un estado quintuplete (Figura IV.1.1). Este resultado concuerda con distintos trabajos teóricos [21, 23, 24, 44 -49]. Sin embargo se han realizado investigaciones con otros métodos computacionales como el llamado método cuántico de Monte Carlo* [47] en el que los investigadores, detectan para la especie dimérica un estado triplete.

Los datos experimentales con los que se cuenta, se encuentran en concordancia con las frecuencias y la energía de disociación de ambas especies, por lo que no ha sido tarea fácil determinar exactamente este sistema, sin embargo, Gustev y colaboradores [45] en 2001 reportan como estado basal el estado con multiplicidad de cinco. Más recientemente en 2006 y 2007 Yuan [48] y Wang [49] respectivamente dan como estado de menor energía al quintuplete.

* Es un método mecánico cuántico no determinístico, basado en funciones planas, usado para aproximar expresiones matemáticas complejas y costosas de evaluar con exactitud.

Esta multiplicidad se encuentra relacionada con el magnetismo mediante el concepto de espines desapareados. Las multiplicidades $M = 3$ y 1 fueron también optimizadas en el desarrollo de este proyecto y se encontró que éstas se localizan a 0.25 y 0.35 eV respectivamente del estado más estable con $M=5$.

El resultado experimental con el que se cuenta que valida este estudio es el análisis de las frecuencias obtenidas mediante algunas técnicas espectroscópicas principalmente Raman* [50] para el caso tanto de Sc_2 y Sc_3 que son las únicas que están disponibles. Para la especie dimérica se encontró experimentalmente una frecuencia de vibración igual a 239.9 cm^{-1} [21] la cual se encuentra en increíble coincidencia con la calculada bajo este método computacional, ésta es de 240.86 cm^{-1} .

- Ver biografía en: www.nobelprize.org

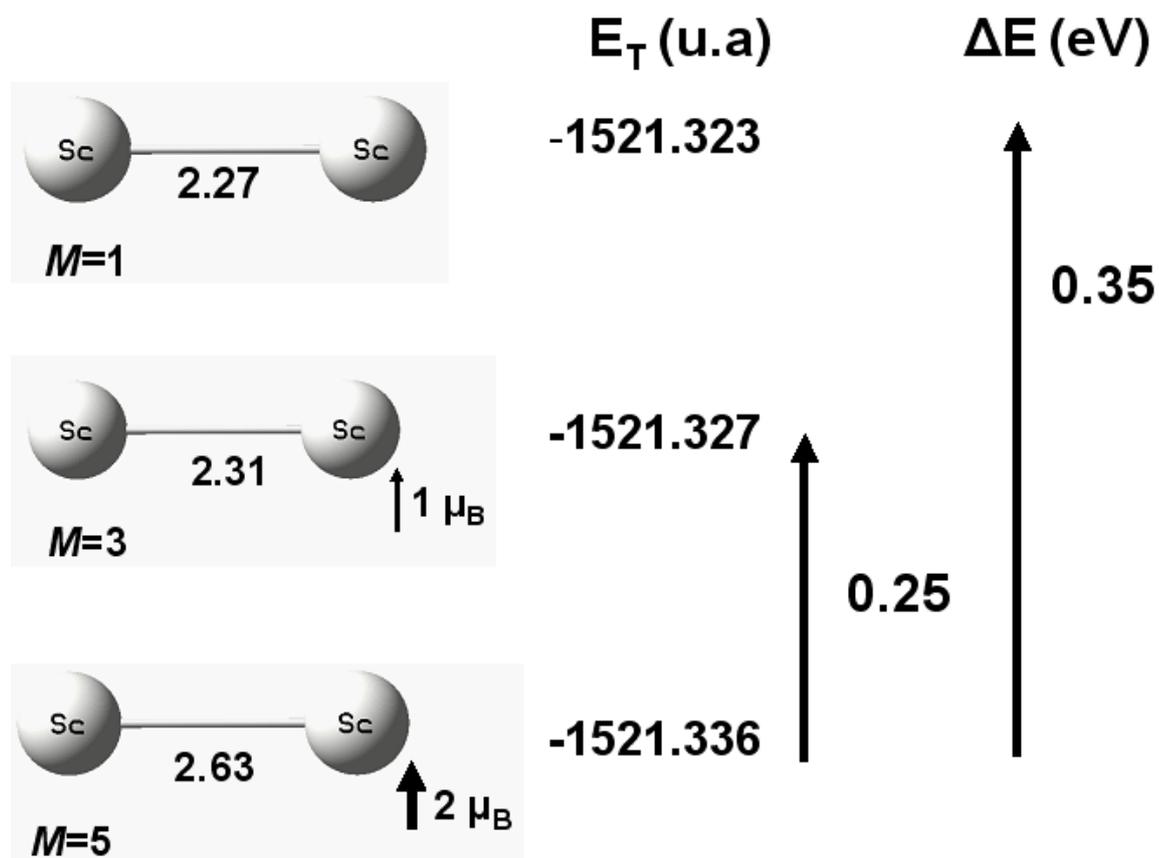


Figura IV.1.1. Sc_2 , multiplicidad de espín, distancia (Å), energía total y diferencia energética entre las distintas configuraciones electrónicas (isómeros electrónicos).

Para el trímero de escandio (figura IV.1.2) se consideraron las geometrías de triángulo equilátero, isósceles, escaleno, así como un isómero lineal. Resultando la geometría más estable la del triángulo equilátero en estado doblete. A 0.17 y 0.40 eV se hallaron el cuarteto y el sextuplete respectivamente, con una variación en la simetría conforme la posición de los electrones va cambiando, es decir el triángulo equilátero va derivando a triángulo isósceles en función de la multiplicidad. El isómero lineal basal, fue detectado muy por encima de su correspondiente equivalente triangular y se halló el doblete a 1.15 eV por arriba en energía, por lo que este isómero no se discute en detalle.

Se cuenta con algunos resultados teóricos previos [23, 48, 49, 52] pero sólo se cuenta con un trabajo experimental realizado por Knight y colaboradores [51] en 1983 en donde utilizan la técnica de resonancia electrónica de espín (ESR por sus siglas en inglés), con esta técnica lo que se determina es la estructura molecular por lo que aun sigue siendo debatido cual es la multiplicidad del estado más estable.

Papai y Castro [23] dan como estado más estable el doblete por 0.2 eV un poco mayor al calculado en este trabajo, el cual se llevo a cabo con un método y una base diferentes. Wang y Yuan [48, 49] también encuentra un doblete como estado basal, estos autores consideran los mismos isómeros que esta tesis con excepción del isómero lineal.

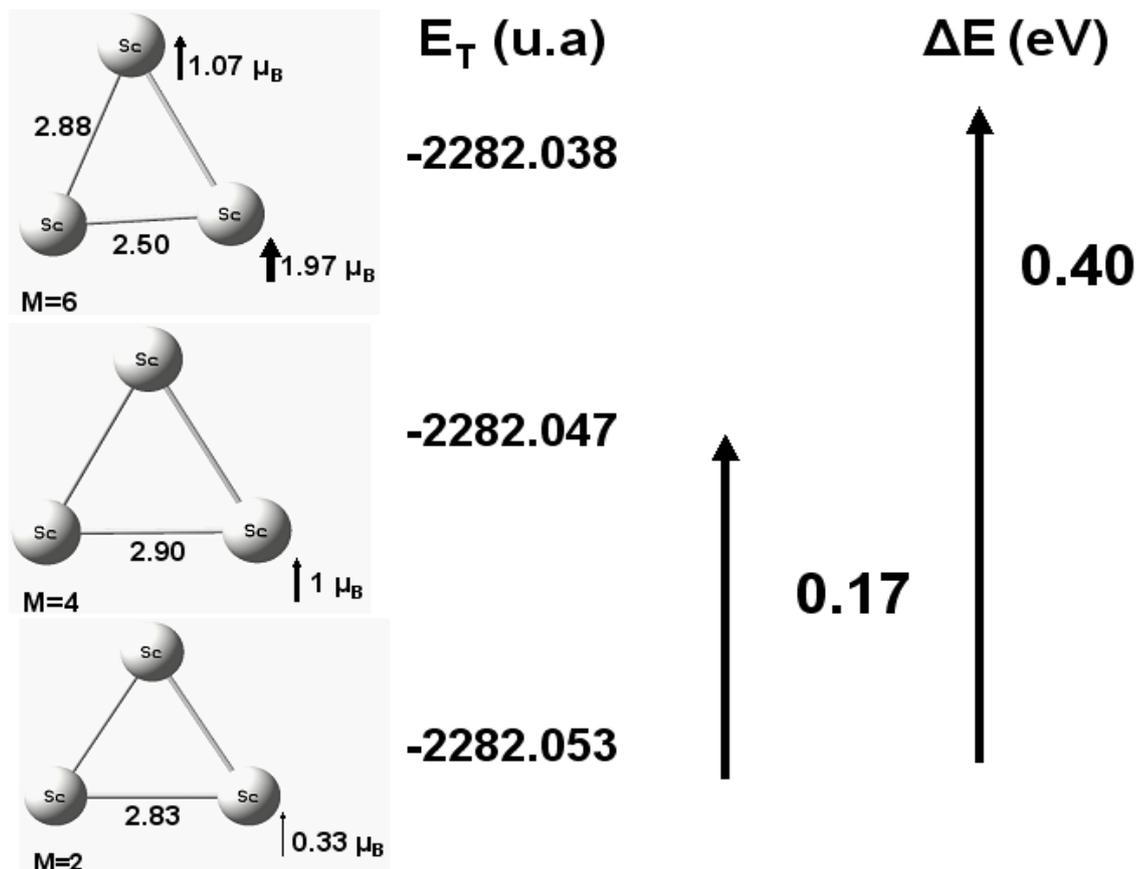


Figura IV.1.2. Sc₃, multiplicidad de espín, distancia (Å), energía total y diferencia energética entre las distintas configuraciones electrónicas.

Tanto para Sc₂ como para Sc₃, se han sintetizado compuestos metalo-fulereno con el cúmulo metálico encapsulado en una estructura compleja de carbono. En el 2000, Wang Kai y colaboradores presentan en la revista *Nature* [53] un estudio referente a la síntesis y caracterización de la molécula compleja [Sc₂@C₆₆](#), un año antes en 1999, Takata, Nishibori, Inakuma y colaboradores publican un estudio sobre la estructura de [Sc₃@C₈₂](#) [54].

En el caso del tetrámero (Figura IV.1.3.), se probó tanto la geometría tetraédrica como la cuadrada plana, dando como isómero más estable la primera, con una diferencia de 1.09 eV respecto de los estados de menor energía de cada isómero. El tetraedro se calculó con multiplicidades $M = 1, 3, 5$; resultando la más estable la correspondiente a un estado triplete, seguido por el singulete y, muy cercano a éste, el quintuplete. Estos se encuentran a 0.25 y 0.26 eV respectivamente. No se cuenta con trabajos experimentales.

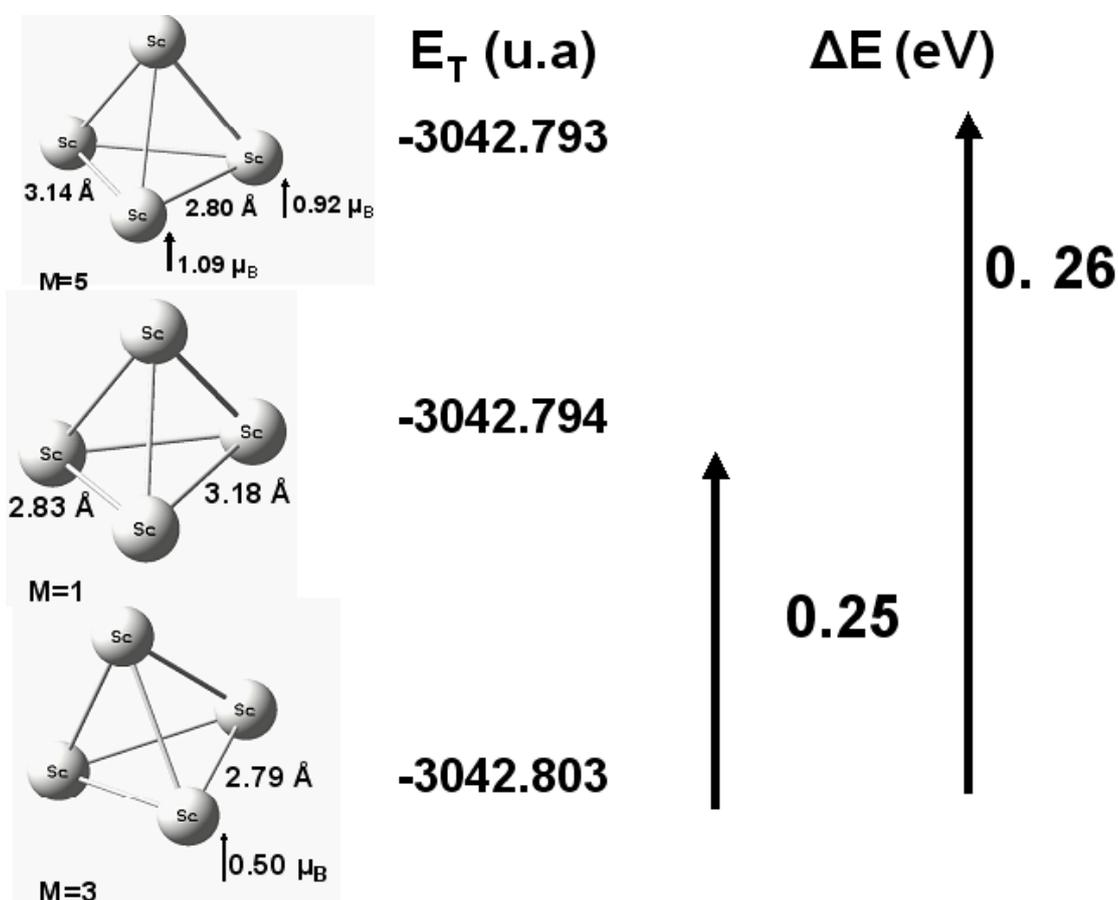


Figura IV.1.3. Sc_4 , multiplicidad de espín, distancia (Å), energía total y diferencia energética entre las distintas configuraciones electrónicas.

Para Sc_5 , solo se encontró la existencia de un isómero, la bipyramide triangular (Figura IV.1.4). Se intentó encontrar el isómero pirámide cuadrada pero no se logró estabilizarlo ya que durante el proceso de relajación convergió en la bipyramide cuadrada. Para el estado basal de Sc_5 se obtuvo en la base de la bipyramide un triángulo equilátero perfectamente simétrico no así en los estados excitados encontrados.

El estado basal para este cúmulo corresponde a una multiplicidad $M = 6$, es decir, Sc_5 es un cúmulo de alto espín. A 0.13 y 0.15 eV, se encontraron las multiplicidades $M = 2$ y 4 respectivamente. Sólo se cuenta para comparar con los trabajos de Wang y Yuan [48, 49] pero ambos autores reportan para esta especie una multiplicidad para el estado basal igual a un estado doblete, lo cual se encuentra dispar de los resultados obtenidos por este método computacional. Sin embargo nuestro resultado es consistente con la formación de los iones de este cúmulo ya que se pierden o ganan los electrones que teóricamente se esperarían, es decir, tanto catión como anión calculados dan quintupletes como estado mínimo.

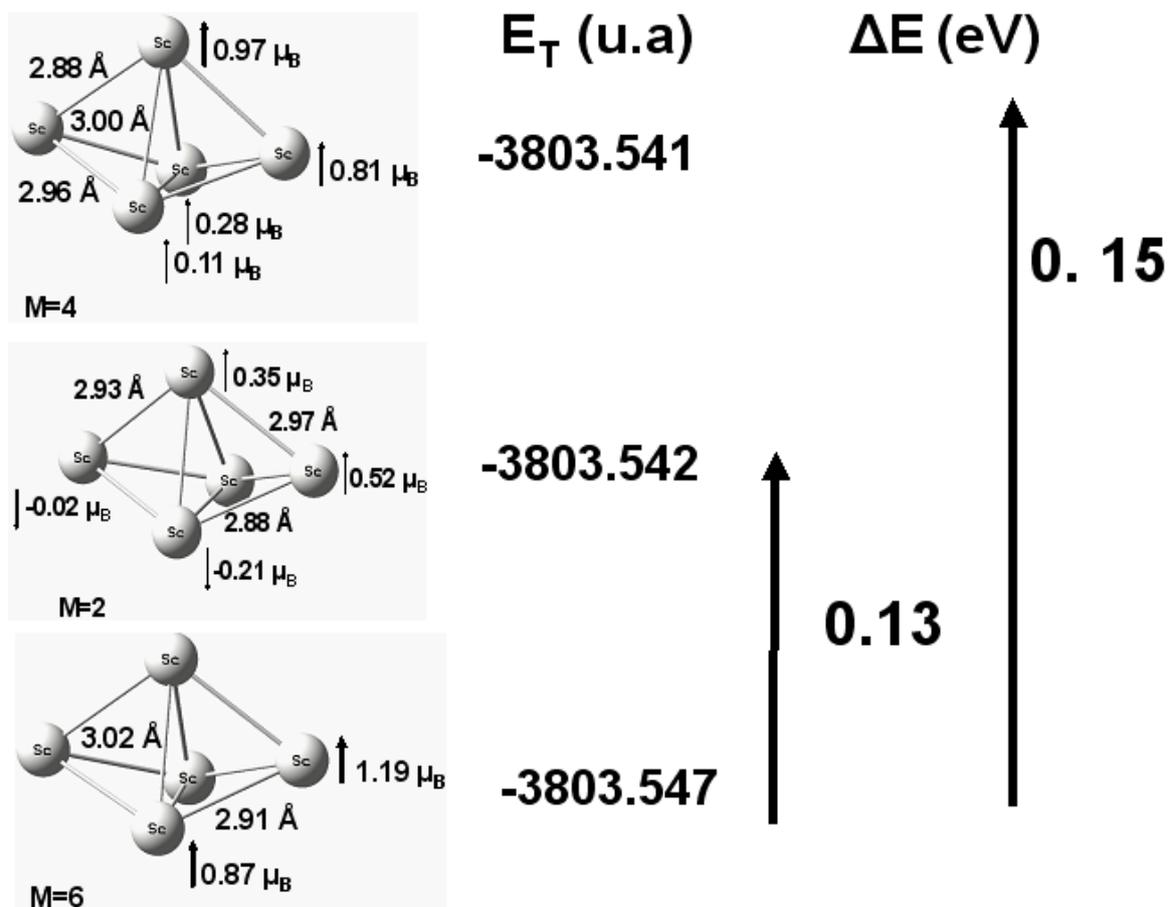
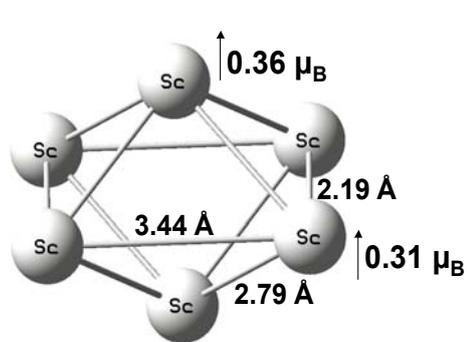


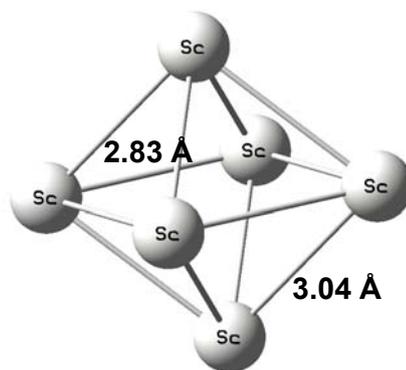
Figura IV.1.4. Sc_5 , multiplicidad de espín, distancia (Å), energía total y diferencia energética entre las distintas configuraciones electrónicas.

En el caso del Sc_6 , se logró optimizar la geometría para dos isómeros (figura IV.1.5), los cuales se encuentran muy cercanos entre sí (tan solo 0.007 eV), además que estos isómeros se encuentran intercalados. El primero, que es el estado con la mínima energía reportada, corresponde a un octaedro totalmente simétrico con multiplicidad $M = 5$. El siguiente isómero es un Sc_5 al cual se le ha añadido un átomo formando una nueva capa en una de sus caras y se encuentra a 0.18 eV de la geometría octaédrica. Para ambos isómeros se consideraron las multiplicidades $M = 5, 3$ y 1 , resultando en ambos casos que el estado basal es el quintuplete, seguido en el caso del octaedro por $M = 3$ y 1 con una diferencia energética de 0.35 y 0.38 eV respectivamente.

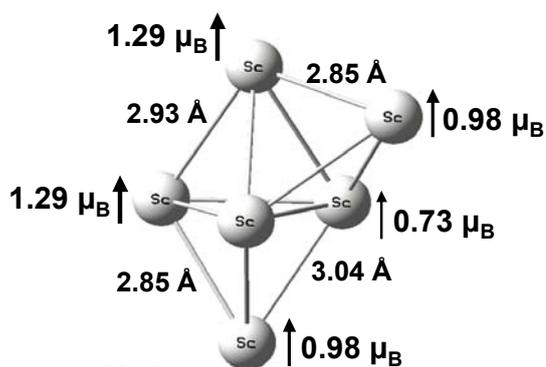
Mientras que el segundo isómero se encuentra muy cercano entre sí, después del estado quintuplete, encontramos un septuplete a 0.02 eV de su correspondiente isómero geométrico o a 0.20 eV del estado base del octaedro. A una mayor energía (aunque mínima) se encuentra un isómero electrónico triplete del isómero geométrico bipirámide triangular "capeada", el cual está a 0.07 eV respecto de su isómero geométrico y a 0.25 eV respecto del isómero geométrico octaédrico. Para este cúmulo tanto Wang como Yaun [48, 49] dan al octaedro como geometría preferida, sin embargo en esta ocasión estos investigadores difieren en el estado asignado, el primero da un triplete, lo cual va en contra de nuestro cálculo así como del de Yuan.



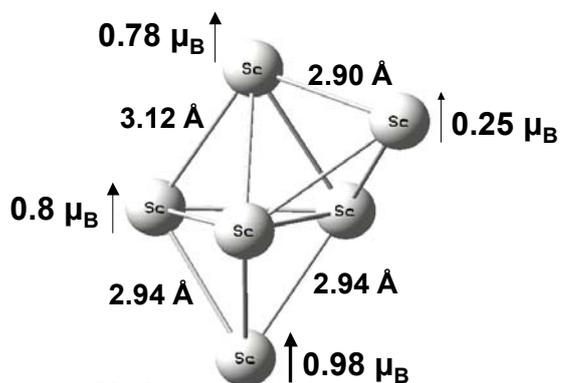
$M=3$
 $\Delta E_4 = +0.35 \text{ eV}$



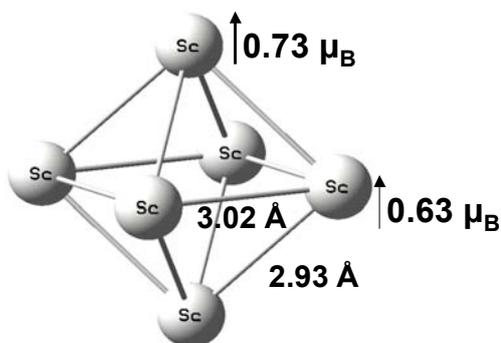
$M=1$
 $\Delta E_5 = +0.38 \text{ eV}$



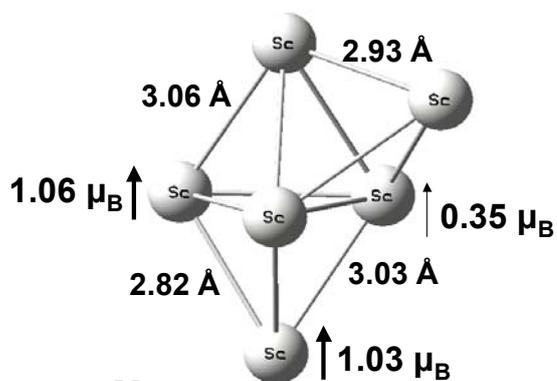
$M=7$
 $\Delta E_2 = +0.20 \text{ eV}$



$M=3$
 $\Delta E_3 = +0.25 \text{ eV}$



$M=5$
 $E_T = +0.0 \text{ eV}$

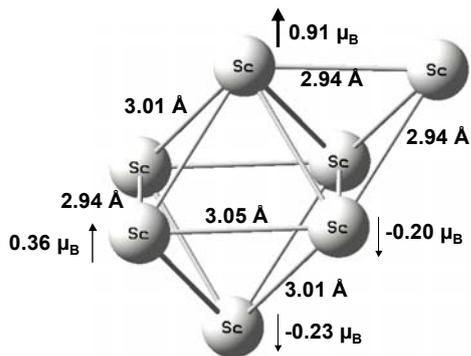


$M=5$
 $\Delta E_1 = +0.18 \text{ eV}$

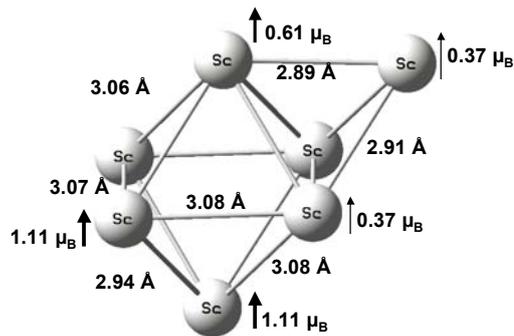
Figura IV.1.5. Sc₆, multiplicidad de espín, distancia (\AA), momentos magnéticos por átomo y diferencia energética entre las distintas configuraciones electrónicas y los isómeros geométricos.

Nuevamente para Sc_7 (Figura IV.1.6) fueron halladas isomerías importantes, sin embargo solo serán mencionadas dentro de esta descripción de los sistemas en estudio, las siguientes geometrías encontradas fueron: a) bpirámide pentagonal (estado basal), b) cúmulo de Sc_6 con un átomo formando una nueva capa en una de las caras del octaedro (geometría que será denominada como octaedro capeado en una de sus caras) y por último c) un cúmulo de Sc_5 con un par de átomos creando una nueva capa en dos de sus caras (bpirámide triangular bicapeada).

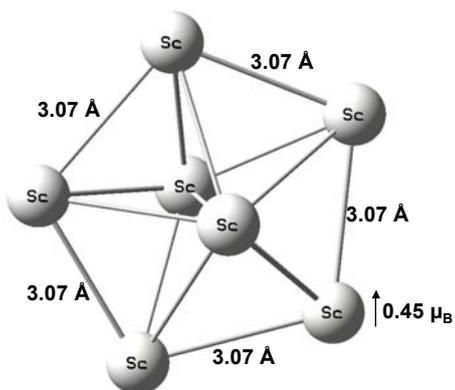
La menor energía fue detectada para el primero de los isómeros antes nombrados en estado doblete, la bpirámide pentagonal con multiplicidad $M = 6$ y 4 también fueron computadas obteniéndose una energía 0.09 y 0.1 eV respectivamente. En el caso de Sc_7 , a diferencia de Sc_6 , los isómeros detectados no se intercalan sino que se encuentran agrupados en bloque del mismo isómero geométrico con sus distintas configuraciones electrónicas. El octaedro capeado basal, se encontró para un estado cuarteto el cual está a 0.45 eV del estado basal total de este cúmulo, se encontró también que a 0.53 y 0.59 eV se encuentran los isómeros electrónicos $M = 2$ y 6 . En cuanto al tercero de los isómeros, la bpirámide triangular bicapeada, se halló por encima de 1 eV por lo que consideramos que el análisis es innecesario debido a la nula probabilidad de encontrar al isómero experimentalmente. Los isómeros analizados se muestran en la figura IV.1.6.



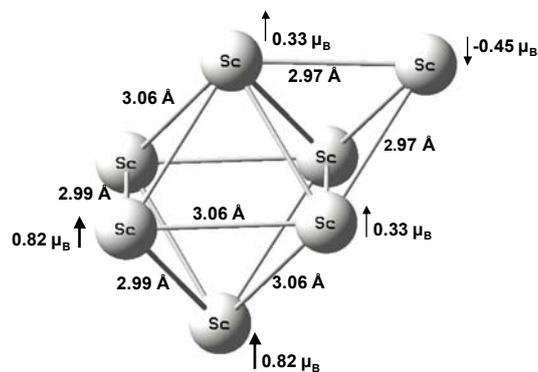
M=2
ΔE₄=+0.53 eV



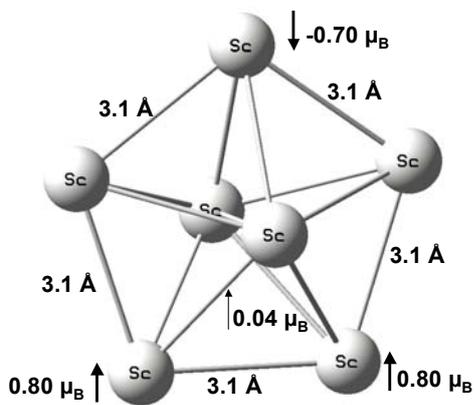
M=6
ΔE₅=+0.59 eV



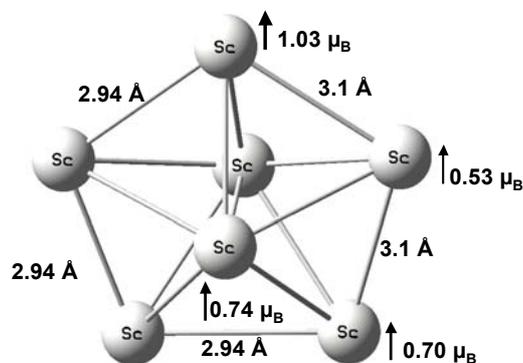
M=4
ΔE₂=+0.10 eV



M=4
ΔE₃=+0.45 eV



M=2
E=0.0 eV



M=6
ΔE₁=+0.09 eV

Figura IV.1.6. Sc₇, multiplicidad de espín, distancia (Å), momentos magnéticos por átomo y diferencia energética entre las distintas configuraciones electrónicas y los isómeros geométricos.

El cúmulo que consta de 8 átomos de escandio tiene como geometría más estable un octaedro en el cual, dos átomos comienzan a formar una segunda capa de átomos. Notamos con este cúmulo, que las estructuras básicas de crecimiento de los cúmulos de escandio son el tetraedro y el octaedro (ver Figura IV.1.7.)

En el caso de Sc_8 se hallaron dos isómeros geométricos, el primero ya mencionado para el cual se computaron las multiplicidades 1, 3 y 5 al igual que para el isómero de bipirámide pentagonal con un átomo añadido. Para este cúmulo se tiene nuevamente un intercalamiento energético entre los distintos isómeros geométricos y electrónicos. Los dos primeros estados corresponden al primer isómero (octaedro bicapeado) con $M = 5$ y 3 con una mínima diferencia entre éstos, equivalente a tan sólo 0.06 eV, seguido de éstos se encuentra el segundo isómero con $M = 3$ y 5 con una diferencia energética de 0.38 y 0.41 eV, respectivamente del octaedro con dos átomos formando capa nueva, a continuación y muy cerca se tiene a 0.44 eV el siguiente isómero electrónico ($M = 1$) del primer isómero geométrico. Por último, se halló a 0.62 eV una bipirámide pentagonal capeada con estado singulete.

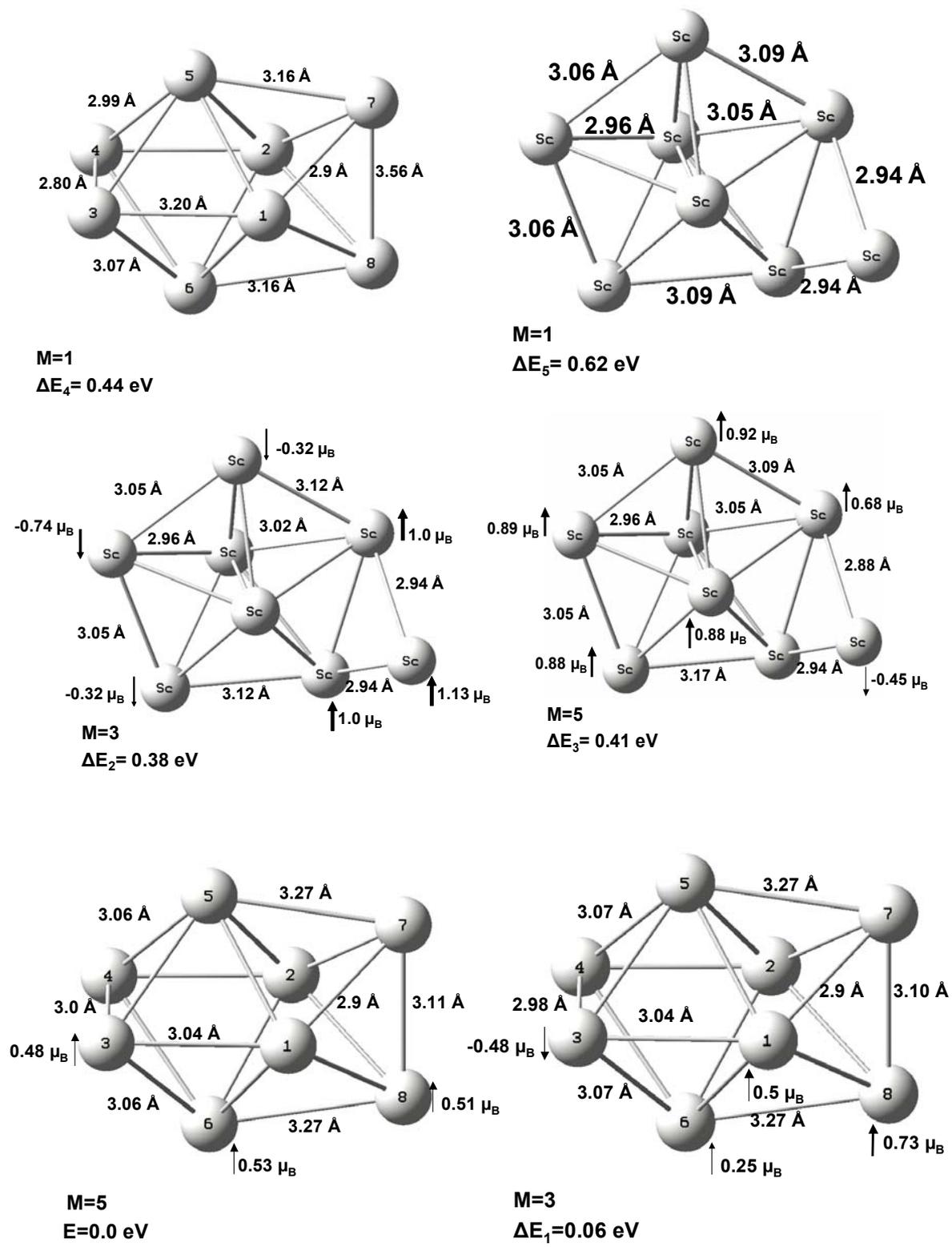


Figura IV.1.6. Sc₈, multiplicidad de espín, distancia (Å), momentos magnéticos por átomo y diferencia energética entre las distintas configuraciones electrónicas y los isómeros geométricos.

Analizando con detenimiento a cada uno de estos cúmulos de átomos de escandio, hemos llegado a varias observaciones: los cúmulos de átomos de escandio tienen una geometría de crecimiento favorecida que es el tetraedro, esto debido a su falta de electrones de valencia por lo que le es imposible formar estructuras más complejas, por esto mismo, los números de coordinación preferidos por el elemento escandio son bajos.

IV. 2. Estados basales, geometrías y distancias de enlace de los cúmulos de escandio cargados Sc_n^+ , Sc_n^- ($n = 2-8$).

Los cúmulos cargados fueron reoptimizados por completo cada uno, por lo que se describen sus características a continuación.

En ninguno de los casos se encontró que la geometría cambiara entre los correspondientes estados neutros y cargados por lo que la geometría antes reportada para los cúmulos neutros es la misma para los cúmulos cargados (figuras IV.2.1 a IV.2.7). Se tomaron en consideración todos los isómeros de la figura I.1.1

En cuanto a los estados basales, se encontró que para la mayoría de los casos existe una diferencia de una unidad de multiplicidad entre los neutros y los estados cargados. Esto no ocurre en el caso del cúmulo de siete átomos Sc_7 . A continuación se presenta la tabla denominada matriz de multiplicidades para los cúmulos de escandio:

Cúmulo	Neutro	Catión	Anión
Sc₂	5	4	4
Sc₃	2	3	1
Sc₄	3	2	2
Sc₅	6	5	5
Sc₆	5	6	4
Sc₇	2	7	3
Sc₈	5	2	2

Tabla IV. 2. Matriz de multiplicidades

Se cuenta entre los antecedentes con algunos trabajos experimentales tanto para el dímero como para el trímero cargados. Para estos estudios se empleó la técnica de resonancia paramagnética electrónica (RPE o EPR por sus siglas en inglés) los cuales confirman nuestros resultados y dan validez al estudio teórico. Para la especie dimérica catiónica Sc_2^+ , Knight [55] reporta una multiplicidad $M = 4$, lo que nos indica que vamos por buen camino debido a que éste es un resultado experimental que empata muy bien con nuestros cálculos. En cuanto al trímero contamos también con la confirmación experimental que indica por medio de EPR que la geometría que presenta la molécula es la de un triángulo equilátero. En este trabajo, se encontró para Sc_3^+ un triángulo equilátero con 2.8 \AA y multiplicidad $M = 3$. Estos datos coinciden con gran exactitud con los encontrados por nuestro equipo de trabajo.

Para el dímero positivo se tiene una estructura lineal en la cual ha disminuido la distancia de 2.63 a 2.57 \AA . Para el estado de menor energía se encontró que la multiplicidad es un cuarteto. Se tomaron en cuenta los estados doblete y sextuplete. En cuanto a la especie dimérica negativa se detectó un aumento en la distancia de 2.63 a 2.70 \AA con estado basal correspondiente a un cuarteto, al igual que el catión, se probaron doblete y sextuplete, los resultados se encuentran resumidos en la figura IV.2.1.

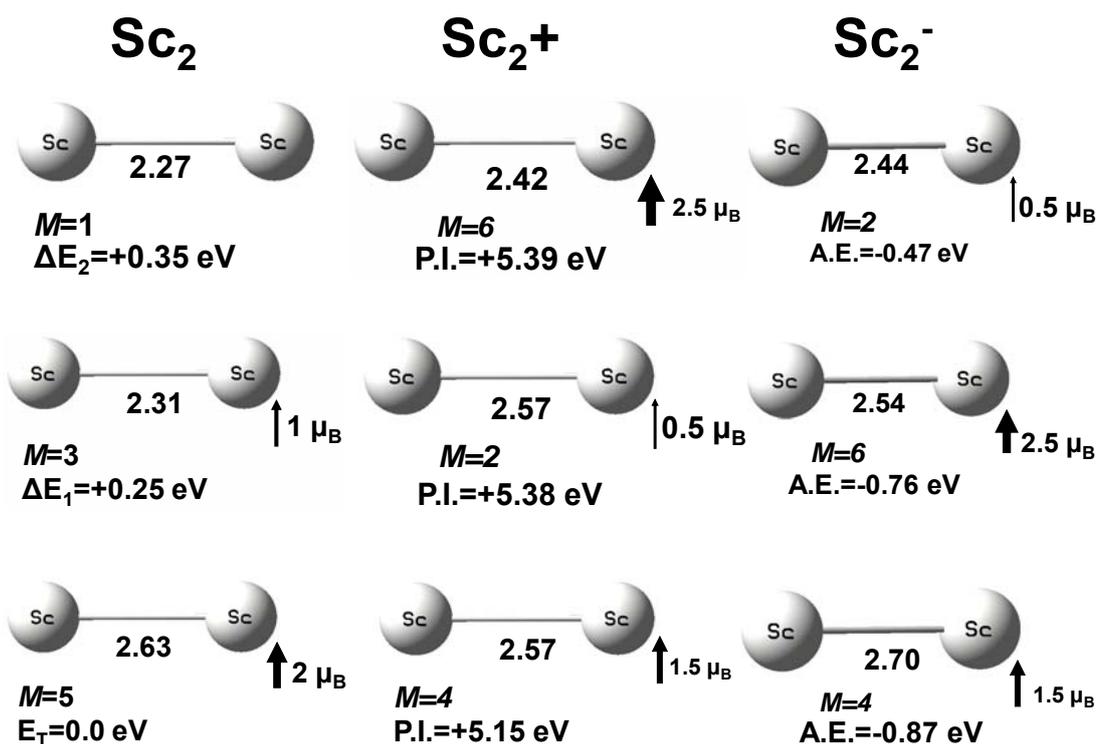


Figura IV.2.1. Energía de ionización y afinidad electrónica para el dímero.

Para el trímero de escandio cargado, se observó que las distancias se conservan dentro de un intervalo poco variable y en todos los casos se conserva la geometría de triángulo, con variaciones de equilátero a isósceles sin ser nunca completamente irregular. Para ambos iones, se consideraron las multiplicidades $M = 1, 3$ y 5 siendo el estado basal catiónico un triplete y el aniónico un singlete. En la figura IV.2.2 se muestran las energías de ionización y las afinidades electrónicas para varios isómeros electrónicos así como otros datos como distancias y momento magnético por átomo.

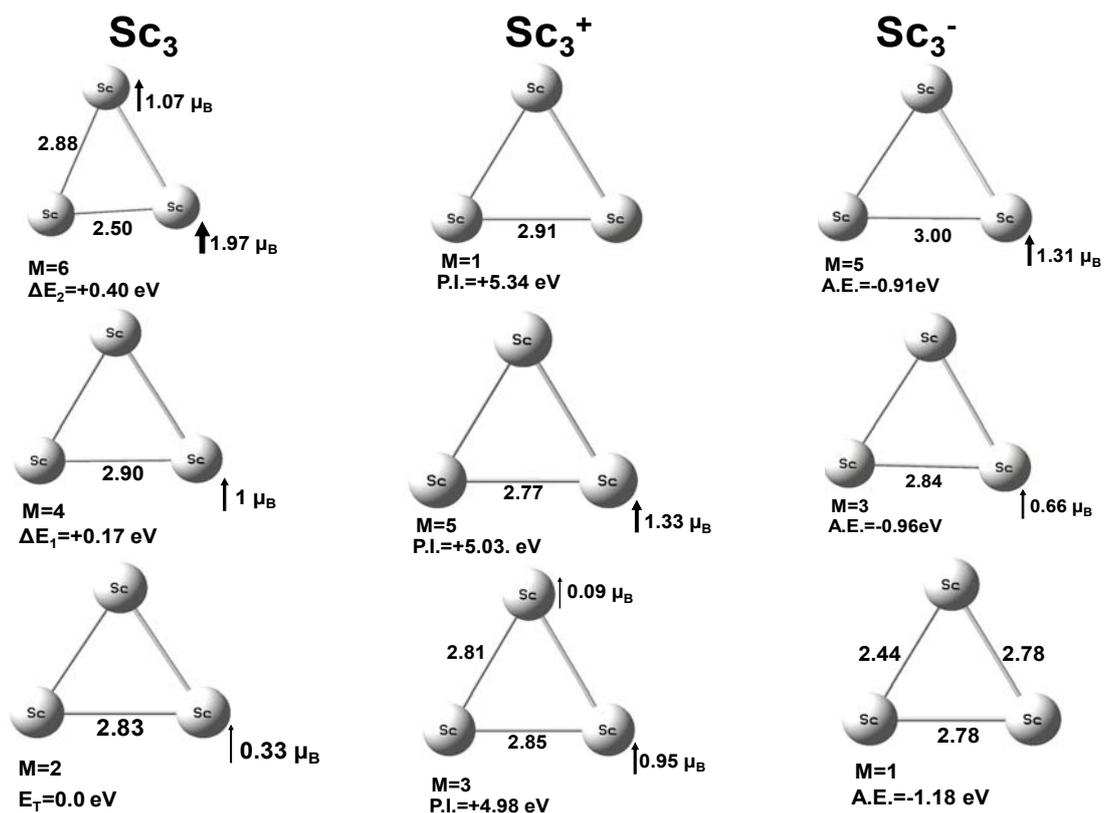


Figura IV.2.2. Energía de ionización y afinidad electrónica para el trímero

En el caso de la especie de cuatro átomos, se tiene un tetraedro para la especie aniónica al igual que para la especie catiónica. El valor numérico del potencial de ionización es de 4.86 eV, el cúmulo cargado positivo más estable se encuentra en estado doblete mientras que la especie cargada negativamente presenta como configuración de menor energía un estado cudruplete con un valor para la afinidad electrónica de 1.17 eV (figura IV.2.3). Para el isómero cuadrado bidimensional, se realizaron también los cálculos necesarios para las especies cargados pero no son presentados en esta tesis dada la diferencia energética que presenta este isómero respecto de la estructura tridimensional más estable.

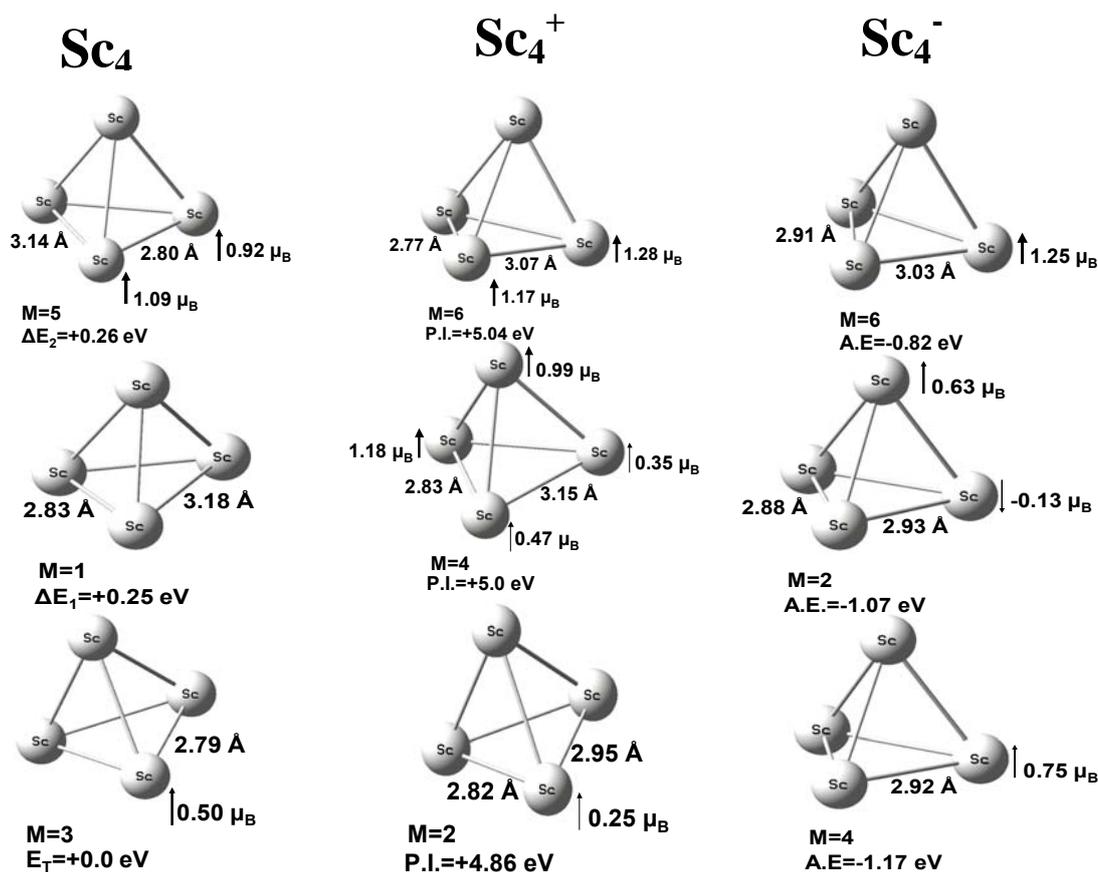


Figura IV.2.3. Energía de ionización y afinidad electrónica para el tetrámero.

Para el cúmulo de cinco átomos (Figura IV.2.4) se tiene sólo un isómero, por lo que las especies cargadas corresponde de igual forma a esta geometría (bipirámide triangular). El catión basal, se encontró para una distribución electrónica en la cual existen cuatro electrones desapareados o, lo que es lo mismo, es un estado con multiplicidad quintuplete. Este mismo estado electrónico quintuplete es compartido con la especie iónica negativa. La energía de ionización adiabática respecto al mismo isómero neutro para este cúmulo es de 4.70 eV con respecto al estado basal positivo, mientras que el dato para la afinidad electrónica para este sistema es igual a 1.09 eV.

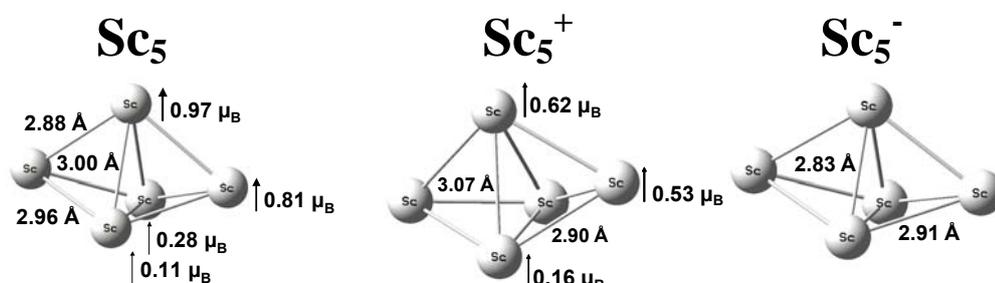


Figura IV.2.4. Energía de ionización y afinidad electrónica para Sc_5 .

El hexámero Sc_6 es el primer cúmulo que presenta isomerías geométricas importantes las cuales además se encuentran mezcladas, al momento de realizar el estudio de los cúmulos cargados, nos dimos cuenta que para los estados obtenidos para los aniones y cationes, Sc_6^- , Sc_6^+ , los isómeros geométricos se separan y forman bloques del mismo isómero geométrico. La estructura octaédrica es la que produce energías de ionización más bajas, empezando con el estado sextuplete con un potencial de ionización igual a 4.30 eV, este estado está seguido por un cuarteto con potencial igual a 4.43 eV y por último el estado doblete con la misma geometría que los anteriores (octaedro) el cual está 4.51 eV de energía de ionización. A valores más elevados de potenciales de ionización se encontraron las especies cargadas positivas del isómero bipirámide triangular capeada con la misma distribución que en el caso del octaedro, es decir, se tienen las multiplicidades 6, 4 y 2 con valores de potenciales de ionización iguales a 4.67, 4.78 y 4.86 eV, respectivamente, para cada isómero electrónico de la bipirámide triangular.

En cuanto a la especie cargada negativa (figura IV.2.6) se observó que en la distribución de los isómeros geométricos nuevamente se intercalan como es el caso de la especie neutra. La especie Sc_6^- con $M=6$ y geometría octaédrica no pudo ser optimizada.

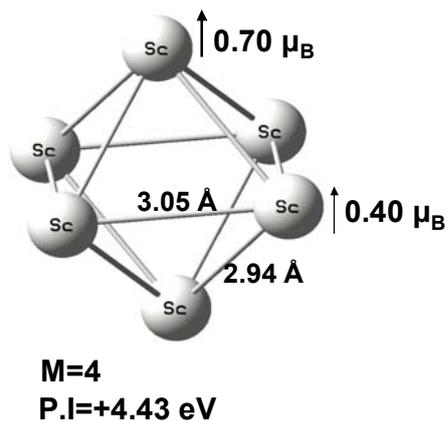
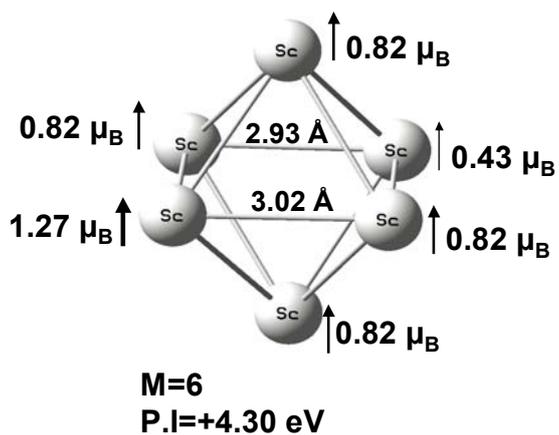
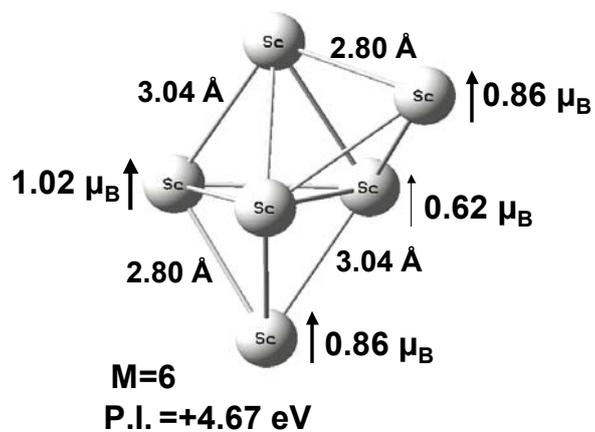
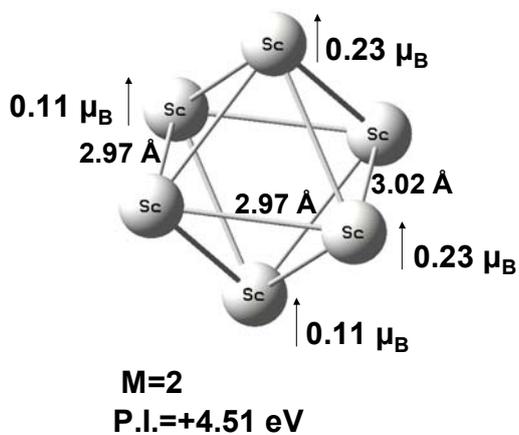
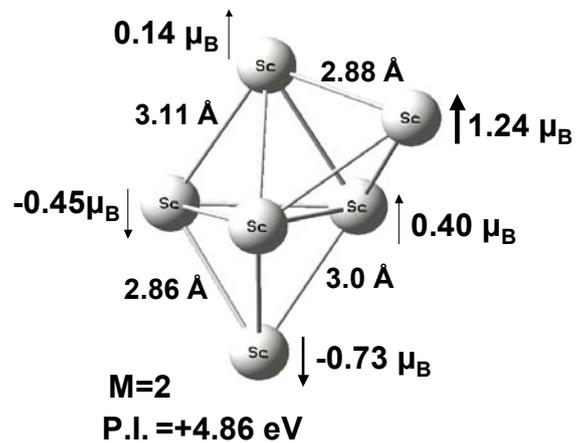
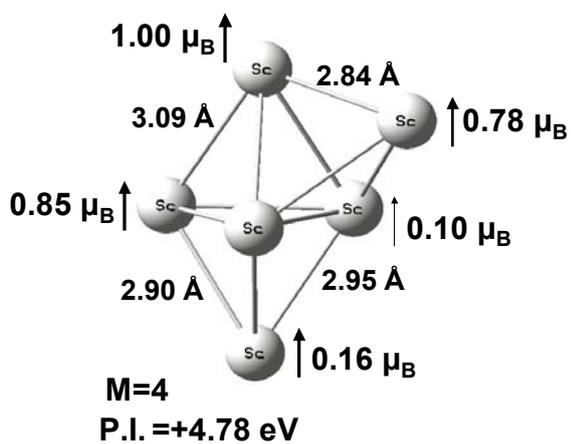
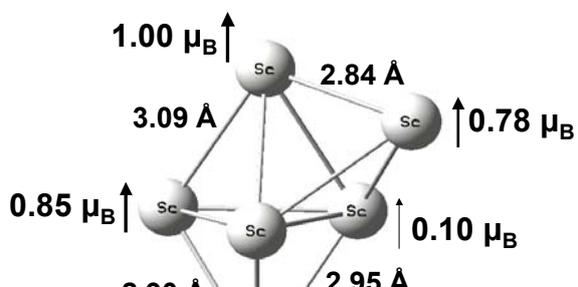


Figura IV.2.5. Geometría, multiplicidad y energía de ionización para Sc_6^+ .



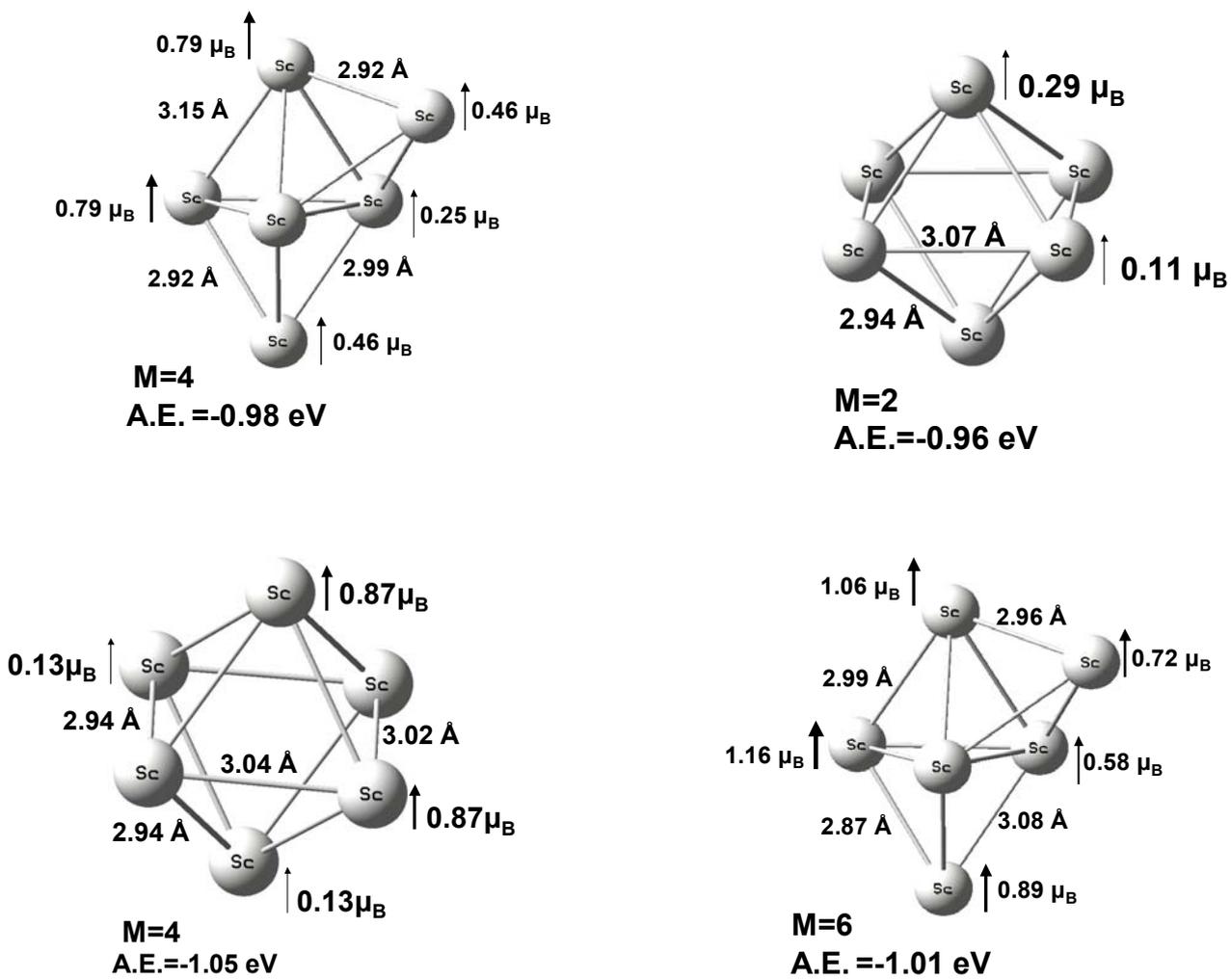


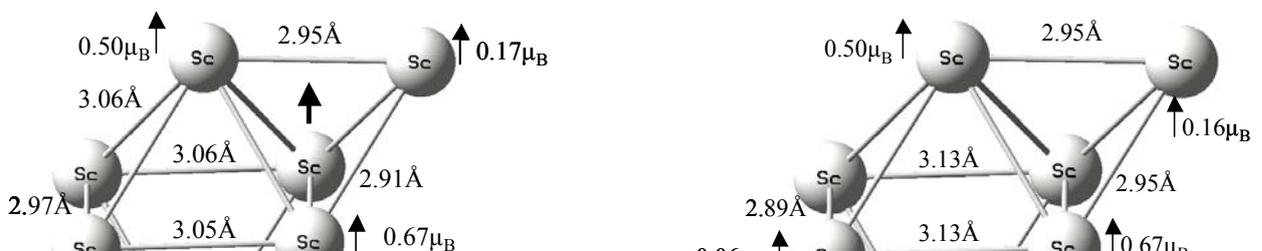
Figura IV.2.6. Geometría, multiplicidad y afinidades electrónicas para Sc₆.

Tanto el catión como el anión de Sc₇ presentan isómeros claramente diferenciados el uno del otro; se cuenta con los mismos

isómeros que para el neutro. Para la bipirámide pentagonal positiva el estado más estable se encontró con multiplicidad siete, lo cual indica un fuerte reacomodo de los electrones de valencia al momento de retirar a uno de ellos. El siguiente estado que se reporta es un quintuplete que se encuentra a 0.10 eV del septuplete. Casi degenerado al quintuplete se detectó la presencia del isómero en estado triplete a 0.13 eV del respectivo estado basal.

Mucho más elevado en energía se encontró el isómero octaedro capeado en estado quintuplete, éste se encuentra a 0.41 eV del estado de menor energía (bipirámide pentagonal en estado septuplete). Siguiendo el orden de aparición para este isómero se tienen a 0.59 y 0.92 eV respectivamente los siguientes estados excitados triplete y singulete.

Para la especie a la que se le agrega un electrón (Figura IV.2.8), se observan casi las mismas características que para la positiva con excepción de que, en este caso, las multiplicidades no varían tan linealmente, pero el orden entre isómeros se respeta. El estado basal es la bipirámide en estado triplete cuasi degenerado con el quintuplete a -0.04 eV, e igualmente degenerado existe un septuplete a 0.07 eV. El otro isómero ya está más separado y está en el siguiente orden $M = 5, 3$ y 7 que están a 0.5, 0.5 y 0.7 eV respectivamente.



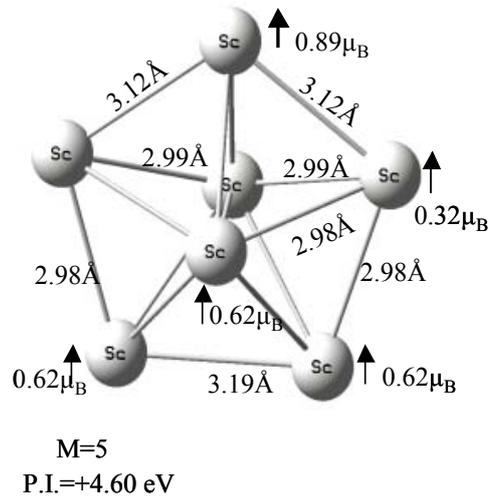
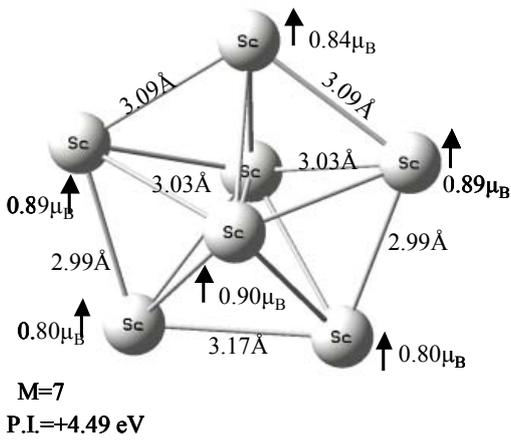
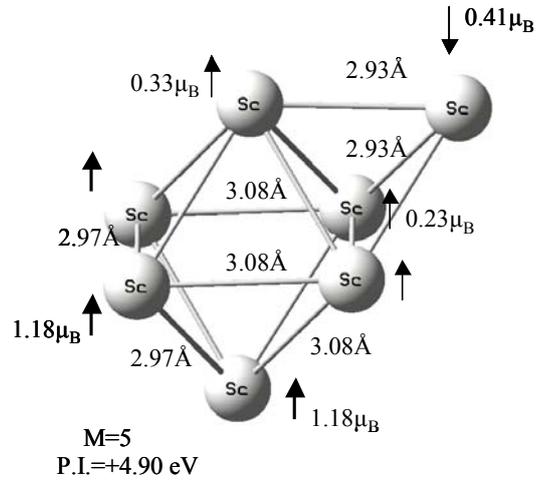
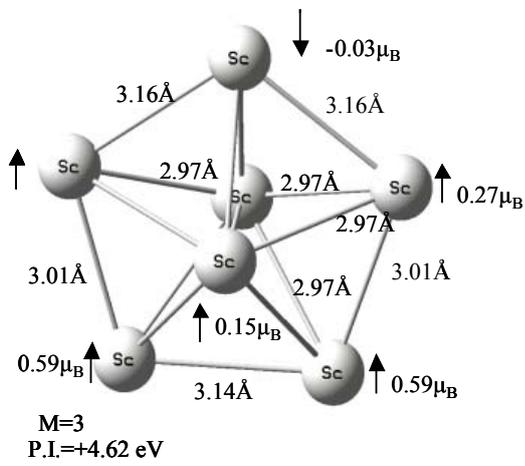
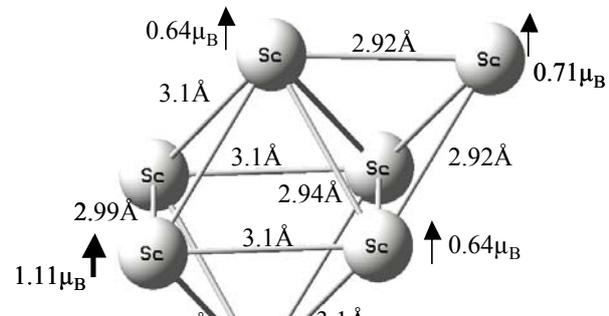
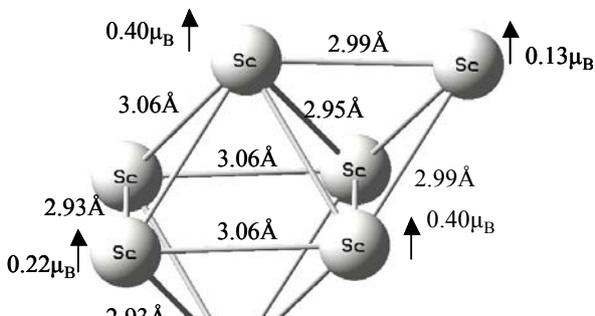


Figura IV.2.7. Geometría, multiplicidad y energías de ionización para Sc_7^+ .



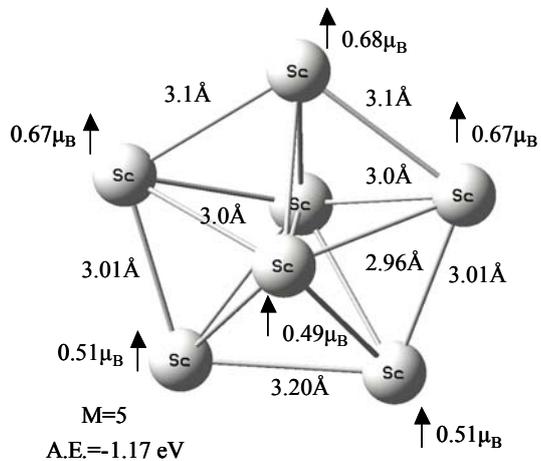
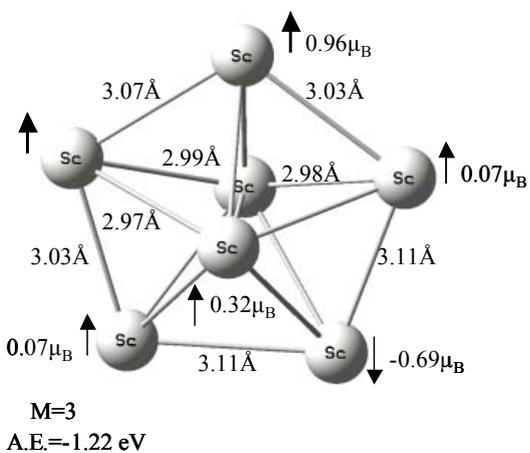
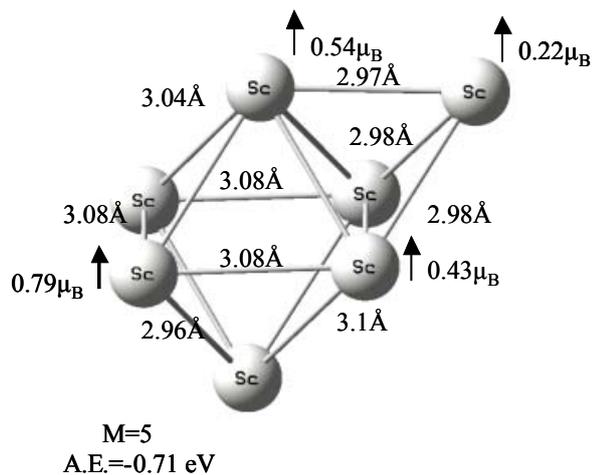
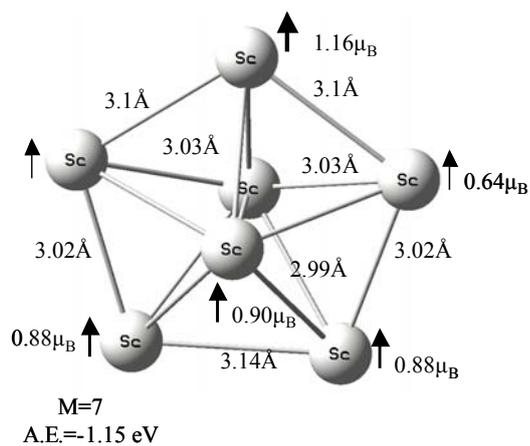


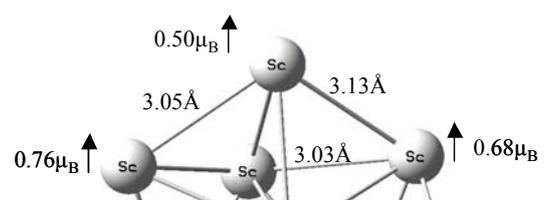
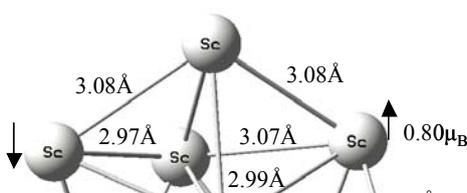
Figura IV.2.8. Geometría, multiplicidad y afinidades electrónicas para Sc_7^- .

Los iones de Sc_8 guardan las mismas isomerías que el cúmulo neutro. Estos isómeros se encuentran intercalados energéticamente por lo

que, en el experimento, no será posible distinguirlos ya que, además, se encuentran muy cercanos entre sí.

En los cationes, Sc_8^+ , los isómeros se diferencian, es decir, dejan de estar intercaladas las isomerías. El isómero que presenta la menor energía de ionización es el octaedro con dos átomos en una nueva capa. Esta energía a este nivel de teoría es igual a 4.41 eV para el isómero electrónico en estado doblete, seguido del estado cuarteto. Estos dos estados sólo se encuentran separados en 0.0037 eV, es decir, prácticamente son estados energéticamente degenerados. El cuarteto presenta un potencial de ionización igual a 4.42 eV. Se consideró también un estado con mayor deslocalización siendo éste un sextuplete el cual tiene como potencial de ionización 4.45 eV respecto al isómero basal neutro.

A continuación, es decir, más alejados en energía se encuentran los isómeros con geometría de bipirámide pentagonal con un átomo de escandio adicionado en una nueva capa de crecimiento del cúmulo. Para este isómero se consideraron las multiplicidades siguientes: 2, 4 y 6, dando el más estable el cuarteto seguido por el doblete y por último el sextuplete con potenciales de ionización de 4.75, 4.76 y 4.86 eV respectivamente.



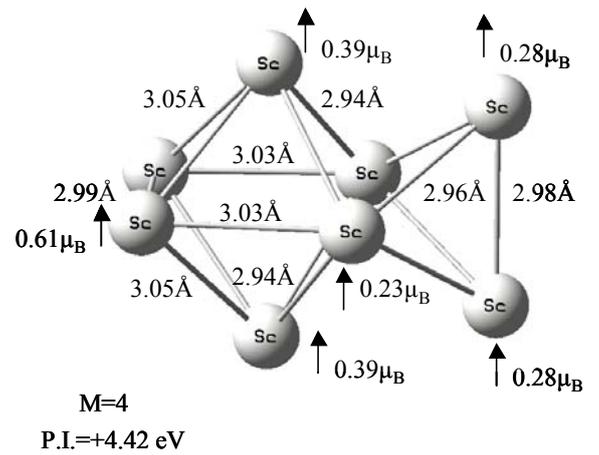
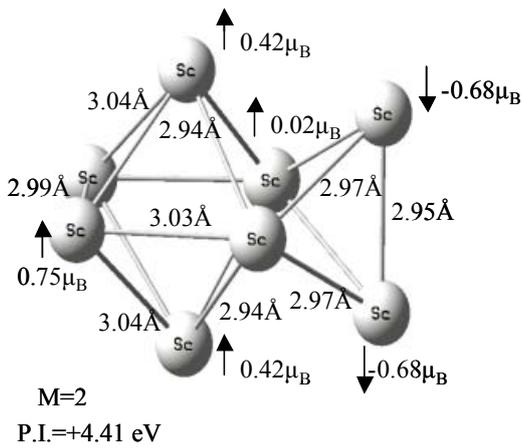
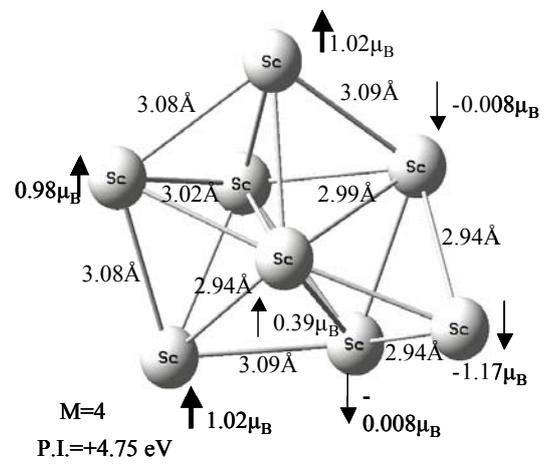
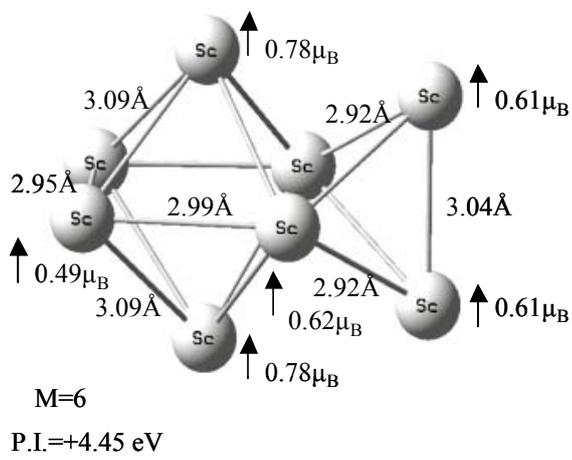


Figura IV.2.9. Geometría, multiplicidad y energías de ionización para Sc_8^+ .

De los iones con carga negativa de Sc_8^- sólo se logró optimizar satisfactoriamente para el caso de uno de los isómeros que es el primero, es decir, el octaedro bicapeado. Por eso en esta sección, a la cual correspondería mostrar los isómeros cargados negativos de Sc_8^- , sólo se presentan los del isómero que fue posible optimizar.

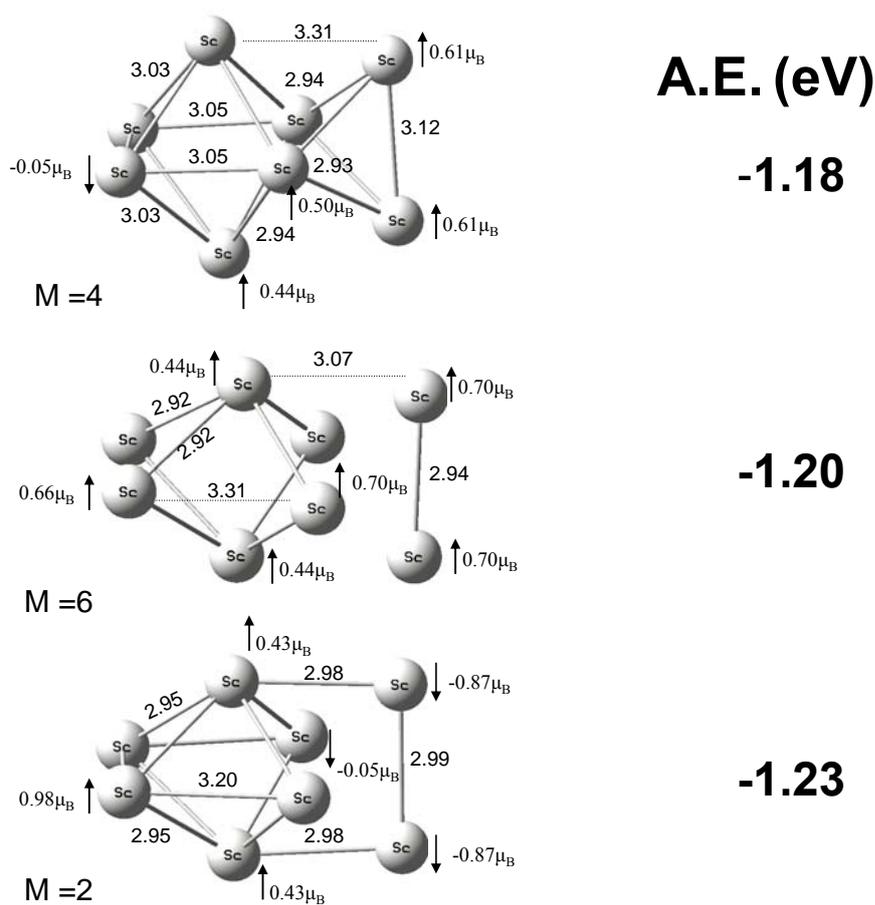
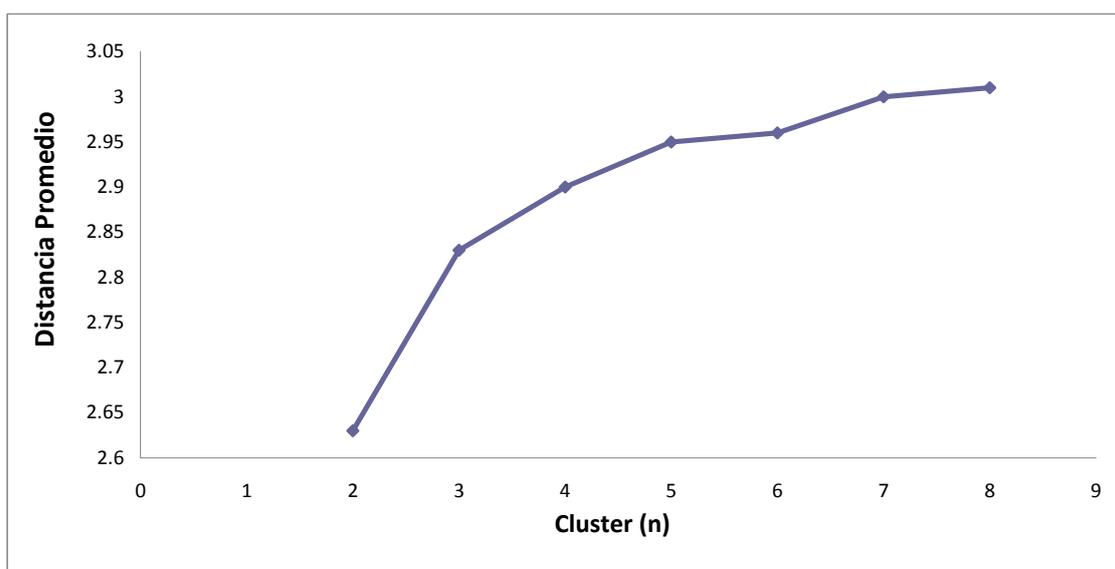


Figura IV.2.10. Geometría, multiplicidad y afinidad electrónica para Sc_8^- .

IV. 3. Distancias y energías de unión de los cúmulos neutros de escandio, Sc_n ($n = 2-8$).

Como se puede observar en la figura I.1.1, la distancia interatómica varía entre los átomos vecinos más cercanos en cada uno de estos cúmulos, nosotros definimos las distancias promedio para cada uno de los estados basales mediante la fórmula: $\bar{d} = (1/i) \sum_i R_i$, donde i se refiere al número de enlaces en el cúmulo con distancia R_i . En la gráfica 4.3.1. se observa este parámetro graficado como función del tamaño del cúmulo, se observa del gráfico la tendencia creciente monótona, la cual puede entenderse como el aumento de la distancia debido a la adición de un nuevo núcleo. Este alargamiento en realidad es debido a la disminución del enlace metal-metal producida por el aumento de un átomo.

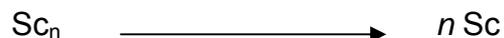


Gráfica 4.3.1. Distancia promedio (\bar{d}) para los estados de menor energía de los cúmulos de escandio (Sc_n , $n = 2-8$).

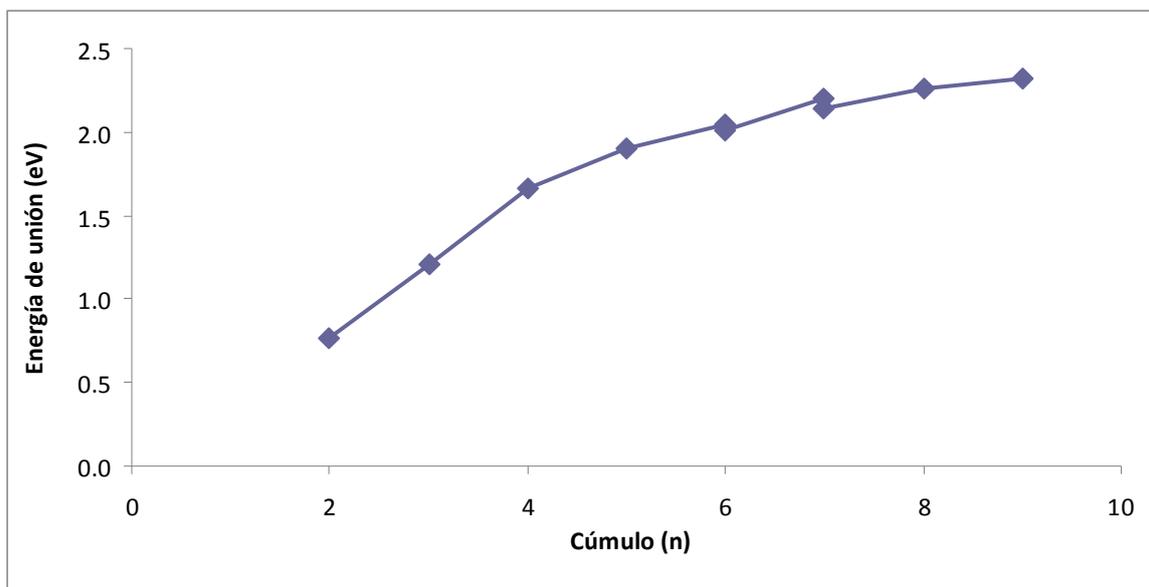
Pero se ve también de la gráfica 4.3.1 una pendiente mucho más pronunciada. Esta se encuentra entre la especie dimérica y la trimérica. Este efecto probablemente se deba al incremento en los grados de libertad correspondientes a los movimientos tanto rotacional, traslacional y vibraciones, los cuales aumentan de $3n+5$ en una molécula lineal a $3n+6$ en moléculas no lineales.

Existe además un brusco cambio de pendiente que se encuentra entre el trímero y el tetrámero, lo cual se explica ya que en el tetrámero se encuentra la primera estructura tridimensional, por tanto esta variación en la pendiente puede ser explicada por el aumento en una dimensión.

El parámetro de la energía de unión ($E_U = nE_T[Sc] - E_T[Sc_n]$), corresponde a la energía que se libera para formar el cúmulo dada la siguiente reacción:



En cuanto a la energía de unión, el gráfico 4.3.2 muestra este parámetro en el cual se puede apreciar cómo crece regularmente conforme al tamaño del cúmulo, la curva no muestra grandes saltos por lo que no existen fuertes efectos cuánticos.

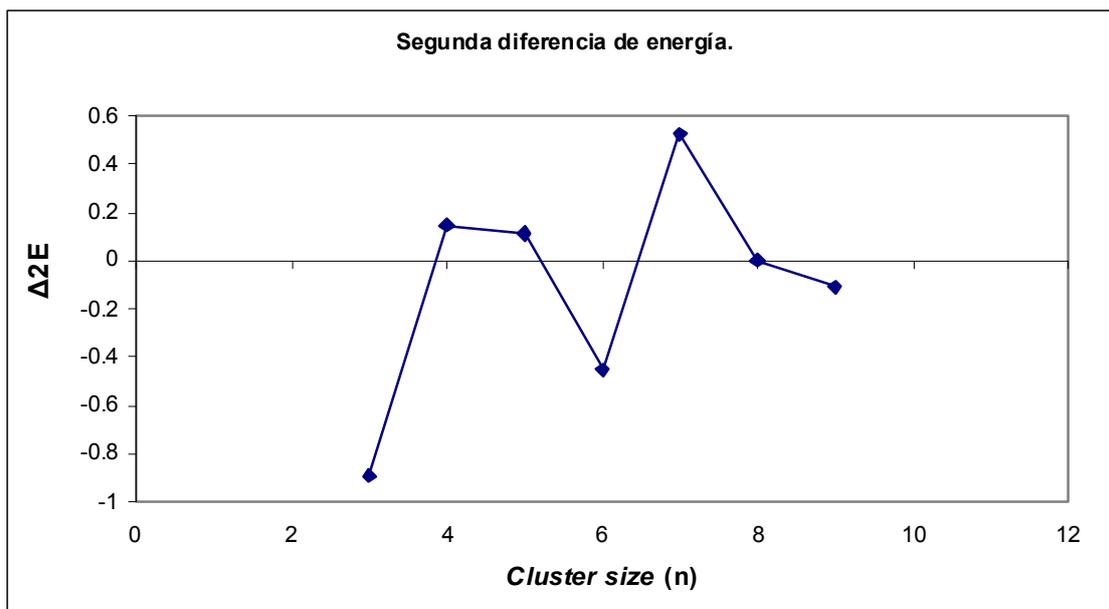


Gráfica 4.3.2. Energía de unión (eV) de los cúmulos de escandio (Sc_n, n = 2-8).

De este gráfico es difícil saber cuál de los cúmulos es más estable que los otros, por lo que para poder ampliar la discusión con respecto a su estabilidad, se calculó la segunda diferencia de la energía con respecto a los vecinos más cercanos según la fórmula:

$$\Delta^2 E = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n)$$

y se grafica con respecto del tamaño del mismo (gráfica 4.3.3). Se encontraron valores máximos para $n = 4, 5$ y 7 lo que implica que estos cúmulos cuentan con mayor estabilidad que la de los cúmulos vecinos. La alta estabilidad de estos cúmulos, debe provenir de su elevado empaquetamiento geométrico.



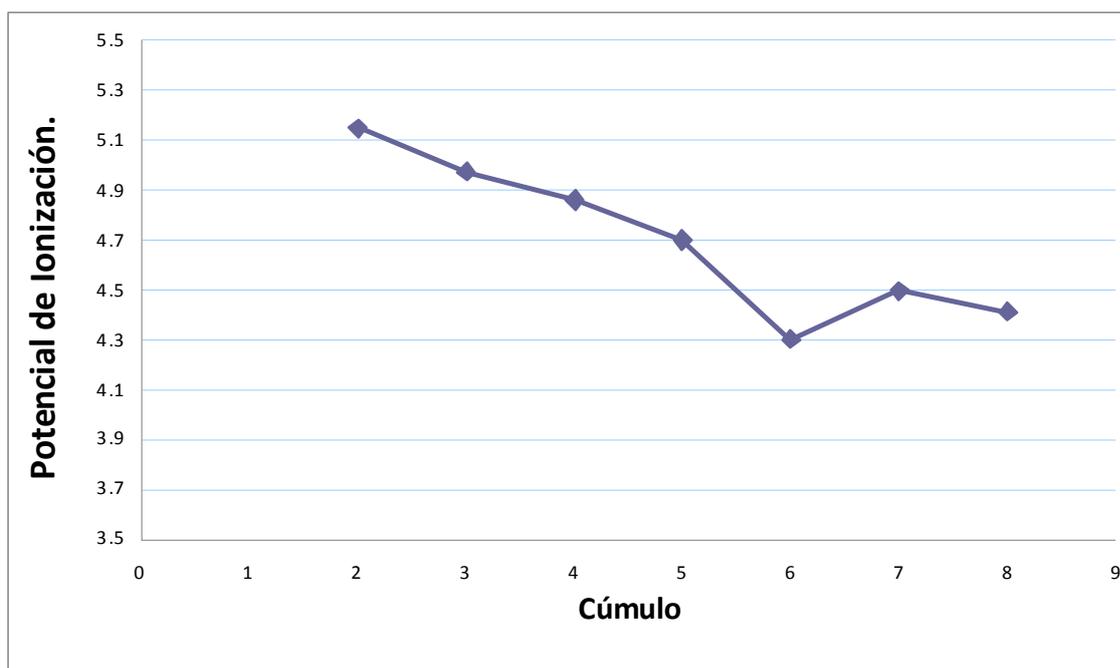
Gráfica 4.3.3. Segunda diferencia de la energía en función del tamaño del cúmulo (n).

IV. 4. Estudio de las energías de ionización y de las afinidades electrónicas de los cúmulos de escandio, Sc_n ($n=2-8$).

Las energías de ionización así como las afinidades electrónicas de este tipo de sistemas nos proveen de una herramienta fundamental para adentrarnos en el estudio de la evolución dependiente del tamaño de la estructura electrónica así como para distinguir isómeros que posean diferentes energías.

Estos parámetros tienen gran importancia en el ámbito experimental dado que los cúmulos al ser generados son también ionizados con lo cual es posible su detección por espectrometría de masas, este hecho convierte a los cúmulos cargados en las especies de mayor importancia además que estos parámetros son fácilmente medibles.

En el gráfico 4.4.1 se presentan los datos de la energía de ionización adiabática en la cual se observa que el valor de este parámetro disminuye respecto al tamaño del cúmulo hasta llegar a un mínimo en $n = 6$, esto quiere decir que para este cúmulo se requiere la menor energía para sacar un electrón de la capa de valencia. En general, los valores de las energías de ionización se encontraron bajos, del orden de los encontrados para la familia de los alcalinos.



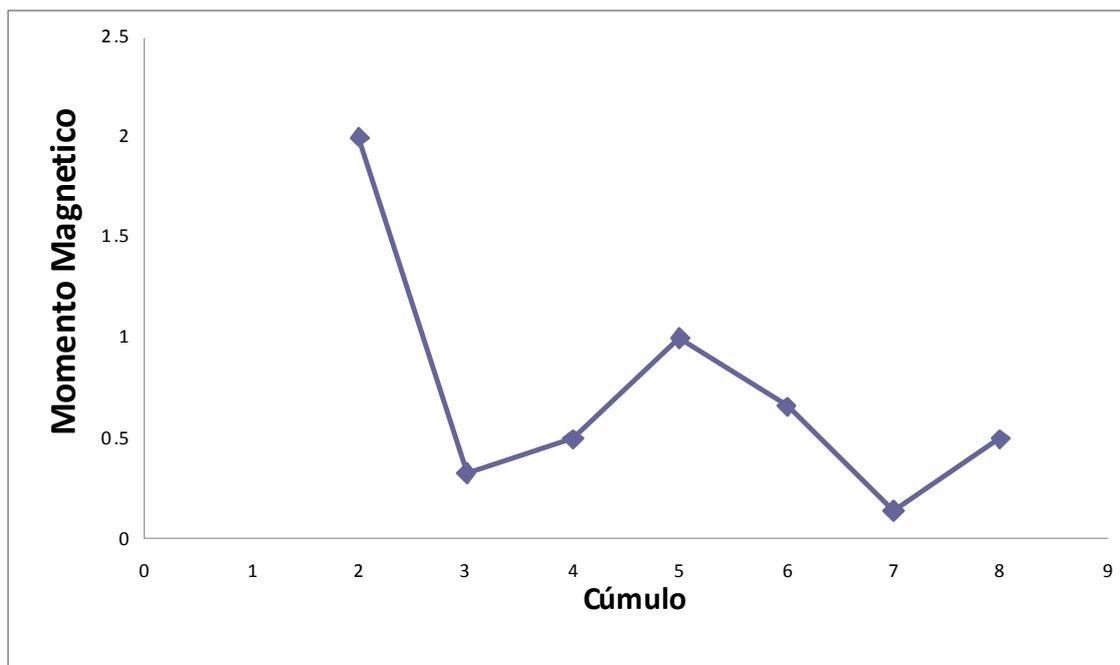
Gráfica 4.4.1. Energías de ionización en función del tamaño del cúmulo.

IV. 5. Propiedades magnéticas de los cúmulos de escandio, Sc_n ($n=2-8$).

Se han encontrado en los cúmulos de escandio, propiedades superparamagnéticas, lo que contrasta con la ausencia de magnetismo en el sólido. Estos cúmulos superparamagnéticos pueden ser pensados y referidos como imanes moleculares con posibles actividades catalíticas importantes.

Como en la mayoría de estos sistemas, el magnetismo depende no sólo de la naturaleza del metal sino también del tamaño del cúmulo, sin embargo, estas propiedades no son fáciles de relacionar. Además, otro factor determinante en el magnetismo es el arreglo electrónico el cual está representado directamente en la multiplicidad del sistema. El magnetismo no es una función que crezca de forma monótona sino que aumenta y disminuye dependiendo de los factores antes mencionados.

El gráfico 4.5.1 muestra la evolución de las propiedades magnéticas calculando el momento magnético por átomo con respecto al tamaño (n) del cúmulo. Los valores del momento magnético dependiente del tamaño para 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 son: 2.0, 0.33, 0.5, 1.0, 0.66, 0.14, 0.5 μ_B respectivamente. En los cúmulos de dos y cinco átomos de escandio se encuentran los máximos valores de magnetismo encontrados para estos pequeños sistemas. En la gráfica 4.5.1 se presenta la evolución de los momentos magnéticos referidos al tamaño de los cúmulos



Gráfica 4.5.1. Magnetismo de los cúmulos en relación al tamaño para Sc_n ($n=2-8$).

Las propiedades magnéticas calculadas por nuestro equipo, sigue la misma tendencia que la reportada por Wang y Yuan [48, 49] además de presentar una tendencia equivalente con el único experimento que, a cerca del magnetismo de estos cúmulos, se ha publicado, M. B. Knickelbein, *Phys. Rev. B*, **71**, (2005) 184442.

El escandio en pequeños cúmulos presenta propiedades magnéticas importantes y pasa de ser un paramagneto en su estado nativo a presentar superparamagnetismo como ocurre en varios de los metales de transición.

IV. 6. Orbitales moleculares de los cúmulos de escandio, Sc_n ($n = 2-8$).

La teoría de orbitales moleculares, representa con alto grado de exactitud problemas referentes a química, varios ejemplos de sistemas sencillos ha sido tratado en años recientes bajo los conceptos de esta teoría.

En cuanto a los cúmulos, son sistemas que demandan un modelo más flexible para explicar incluso aspectos sencillos como pueden ser la geometría. Como se explicó en los antecedentes, la teoría de orbitales moleculares haciendo uso del principio de exclusión de Pauli, calcula un orbital molecular Φ_j (j) para cada uno de los electrones por lo que se tiene un orbital para cada uno de los electrones dependiendo de sus números cuánticos.

Ya que en un mismo estado los electrones tienen los mismos números cuánticos con excepción del espín se tendrán orbitales moleculares tipo alfa y tipo beta para cada uno de los casos dependiendo del espín.

En este capítulo se presenta el análisis de los orbitales moleculares de los cúmulos neutros. Se detallan los orbitales de Sc_2 y Sc_3 y se hace relación con las especies cargadas.

Los orbitales moleculares bajo este nivel de teoría serán divididos según su energía y la orientación (alfa o beta) que tenga su electrón. Dada esta consideración se tendrá un orbital molecular ocupado de más alta energía que por utilidad será denominado por sus siglas en inglés HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) para alfa (\uparrow) y para beta (\downarrow) y un orbital molecular de mínima energía no ocupado el cual será llamado LUMO por sus siglas en inglés (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) con las orientaciones ya mencionadas. En las figuras se da el dato de la

diferencia energética entre el orbital HOMO y el LUMO denominado *gap* y reportado en electrón volts.

Sc₂

En el caso del dímero, el orbital molecular de mas alta energía ocupado para el electrón en estado alfa (HOMO[↑]) presenta un claro nodo por lo que se trata de un orbital de antienlace (figura IV.6.1), además en la figura IV.6.2 podemos ver exactamente de donde está saliendo el electrón para formar el catión del dímero.

Observando los orbitales y sabiendo que de aquí sale el electrón se prevé que la distancia para el catión se acorta y es así como ocurre. El orbital de mayor energía no ocupado para la orientación alfa (LUMO[↑]) simula un enlace deslocalizado tipo δ .

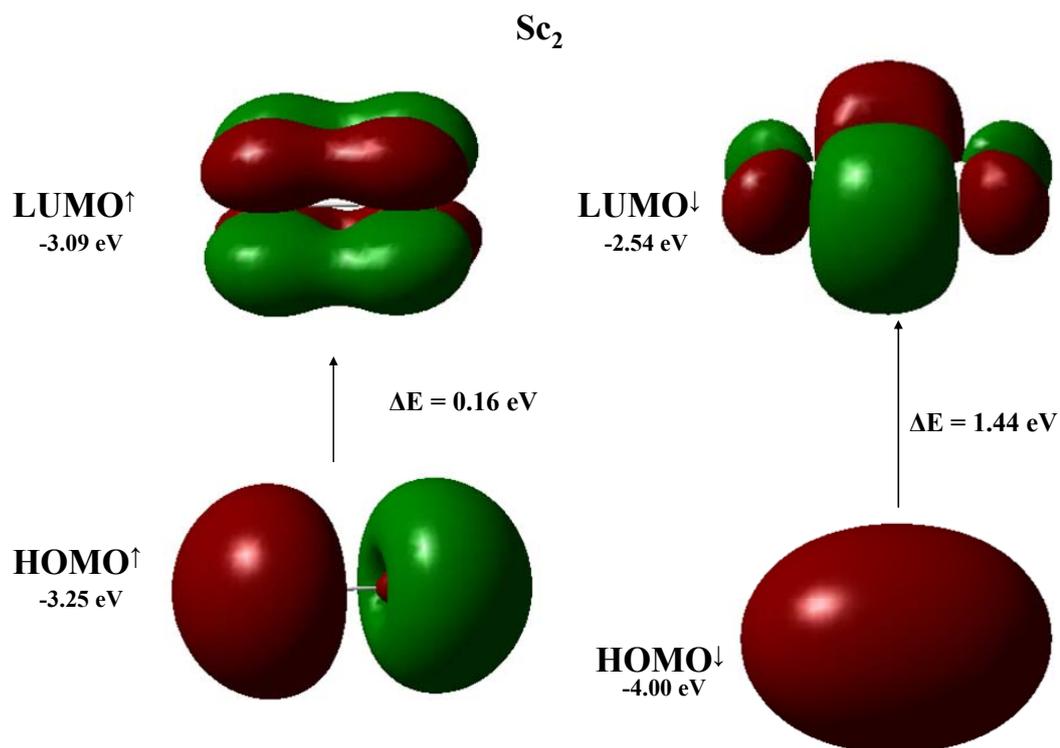


Figura IV.6.1. Orbitales moleculares para el dímero neutro.

El orbital HOMO[↓] es claramente una combinación lineal de los orbitales atómicos 4s de los dos átomos metálicos, indicando la existencia del enlace metálico Sc-Sc.

Para formar la especie negativa, es necesario añadir un electrón y éste entra en el orbital LUMO[↓] (figura IV.6.2), el cual es un orbital de enlace que es debido a la combinación de orbitales tipo d_{xy} con lo que se forma un enlace tipo δ por encima y por abajo del enlace metálico Sc-Sc. Si un electrón entra a un orbital molecular de enlace entonces este enlace se fortalece lo que hace que la distancia interatómica disminuya. Esto está demostrado en las distancias computadas de las especies.

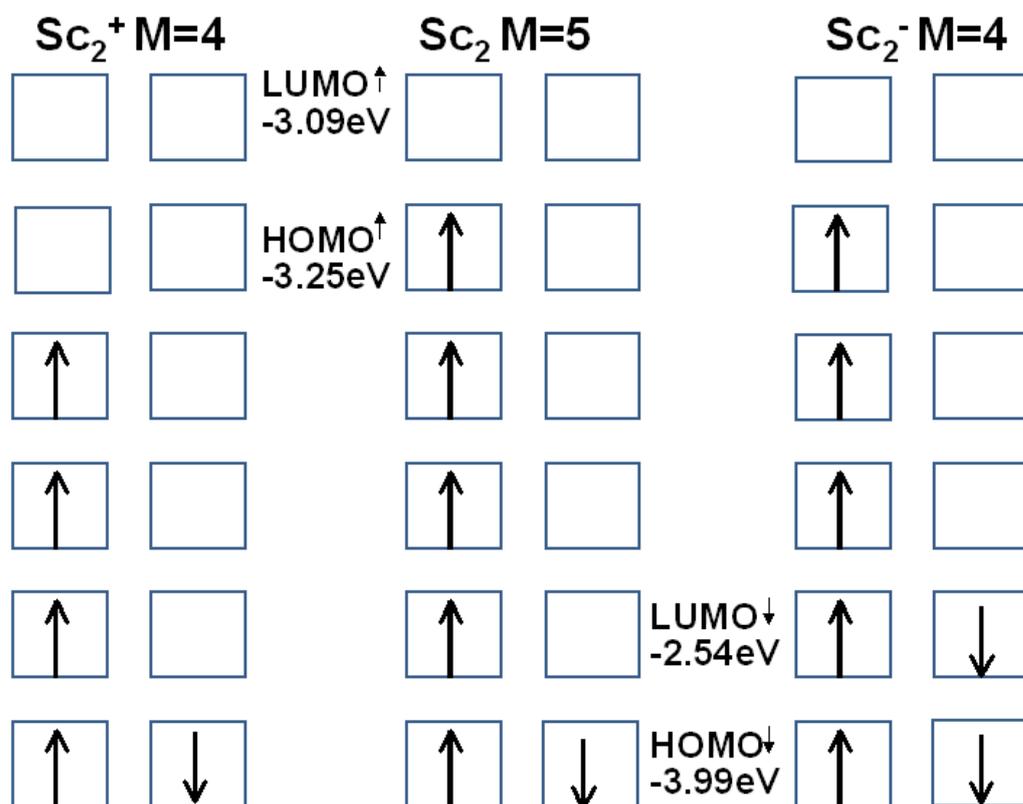


Figura IV.6.2 Configuraciones electrónicas de Sc₂ y sus iones.

Se observa claramente en la imagen IV.6.2 el orbital de donde sale el electrón al momento de formar la especie cargada. En la figura IV.6.2 se hacen explícitos los valores de energía orbital para cada uno de los orbitales moleculares de frontera (HOMO y LUMO), de estos valores fue

calculado el *gap*, que es la diferencia energética entre estos orbitales moleculares y el cual es un parámetro que en la actualidad se ha tomado como un primer indicador de la reactividad química de las especies moleculares en diversos estudios realizados hasta ahora. En ambos casos la multiplicidad del cúmulo disminuye en una unidad, es decir, los iones de mínima energía están en estado cuadruplete, lo que es igual a que presentan 3 electrones desapareados.

Sc_3

Los orbitales frontera de mayor energía ocupados (HOMO), tanto para el electrón en posición alfa como en posición beta ($HOMO^\uparrow$, $HOMO^\downarrow$) son para este caso, del trímero, iguales, y claramente muestran electrones tipo $3d$ en un enlace deslocalizado al rededor del triángulo equilátero pero asimétrico con respecto al plano molecular.

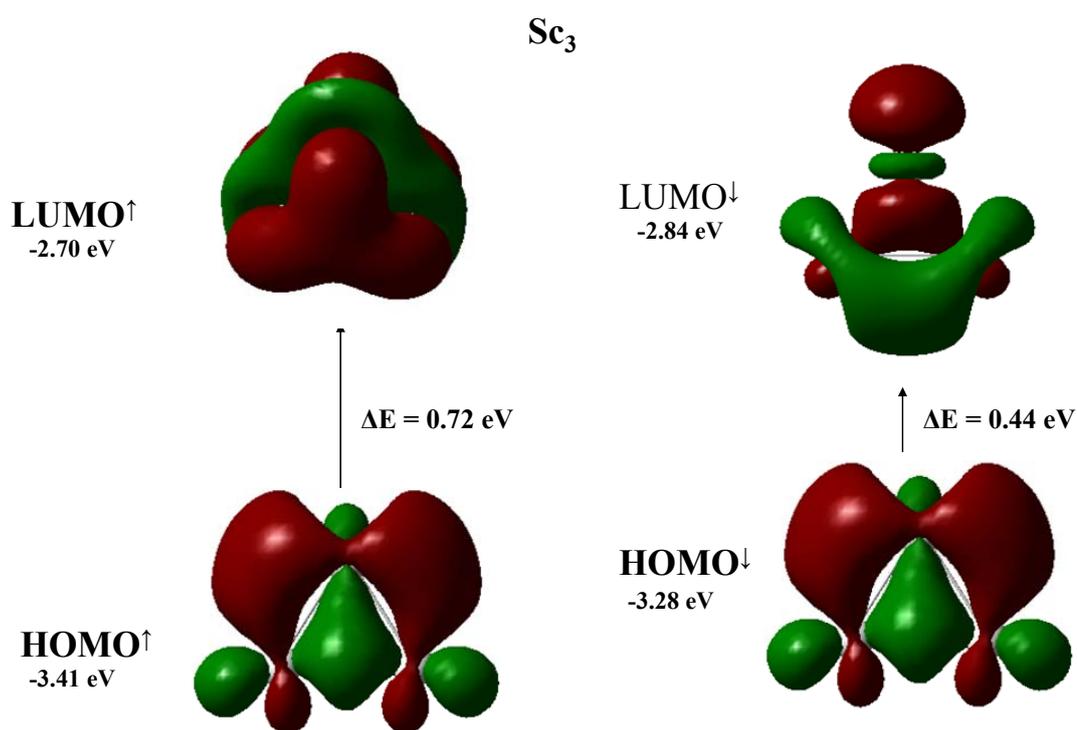


Figura IV.6.3. Orbitales moleculares para el trímero neutro.

El orbital LUMO[↑] presenta una nube deslocalizada pero al ser éste un orbital vacío, esta nube no indica aromaticidad a menos que al formarse la especie negativa se conserve la deslocalización, lo cual no sucede. El otro orbital LUMO[↓] presenta en su parte superior una forma clara de orbital d_{z^2} , además que en la zona inferior se observa el enlace de electrones en orbitales tipo d en fase.

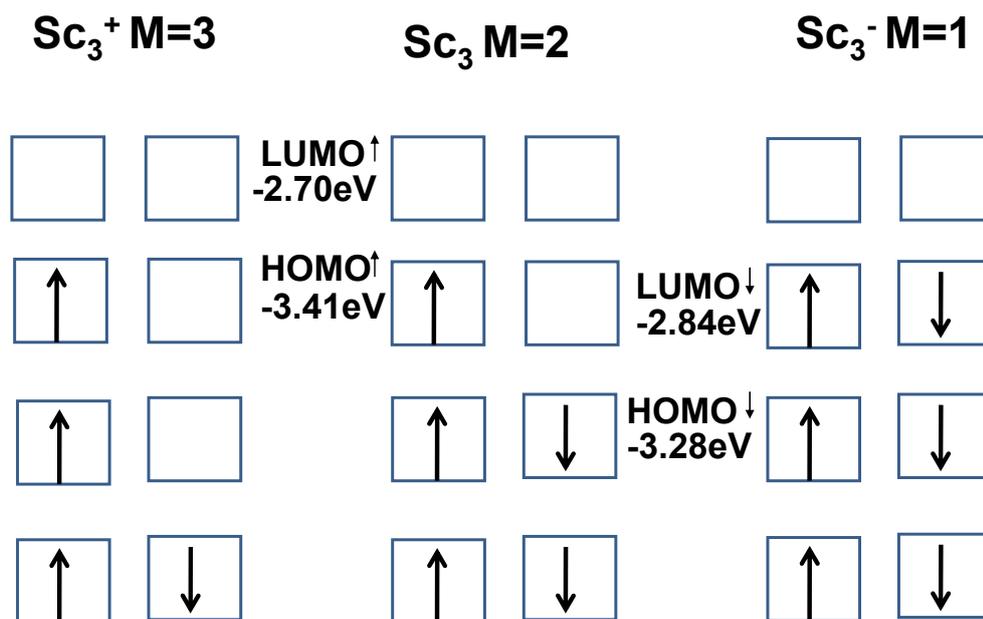


Figura IV.6.4 Configuraciones electrónicas de Sc₃ y sus iones.

La especie positiva es formada por la extracción de un electrón del orbital HOMO[↓] con lo que se forma una especie con mayor multiplicidad (Sc₃⁺ M=3). En la figura IV.6.4 se muestran los valores de energía para los orbitales frontera en electrón volt (eV) y se hace para cada uno de los orbitales frontera de cada cúmulo reportado.

Para la formación de la especie negativa, el electrón entra al orbital LUMO[↓] como se ve en la figura IV.6.4. El resultado es un cúmulo “close shell”, es decir, que todos sus electrones se encuentran apareados.

Sc₄

En el orbital HOMO[↑] de este cúmulo (figura IV.6.5) se observa una combinación lineal entre los orbitales atómicos d_{z^2} de cada uno de los átomos que conforman este cúmulo. Se observa que estos orbitales atómicos se encuentran en fase por pareja, es decir, los orbitales d_{z^2} de los átomos contiguos se hibridan dando como resultado un orbital molecular deslocalizado. En tanto el orbital LUMO[↑] presenta una hibridación entre los orbitales d_{zx} en la cual los lóbulos de signos iguales se encuentran en fase sobre un plano molecular. Además, este orbital molecular presenta nodos. Un orbital con nodos es un orbital de antienlace por lo que éste orbital frontera es de antienlace.

Para el orbital HOMO[↓] se encuentra que la parte positiva de la función de onda describe orbitales tipo d sumamente localizado en cada uno de los átomos, además la parte negativa de Ψ se encuentra deslocalizada y pudimos asignar un orbital más cercano a un orbital atómico tipo d_{z^2} los cuales se encuentra en fase unos con otros. El orbital LUMO[↓] es bastante parecido al orbital HOMO[↑] por lo que se trata de una combinación lineal de orbitales atómicos tipo d_{z^2} .

El momento magnético de las especies tanto neutra como con cargas se presenta en la figura IV.6.7 en forma de la configuración electrónica de Sc_4 .

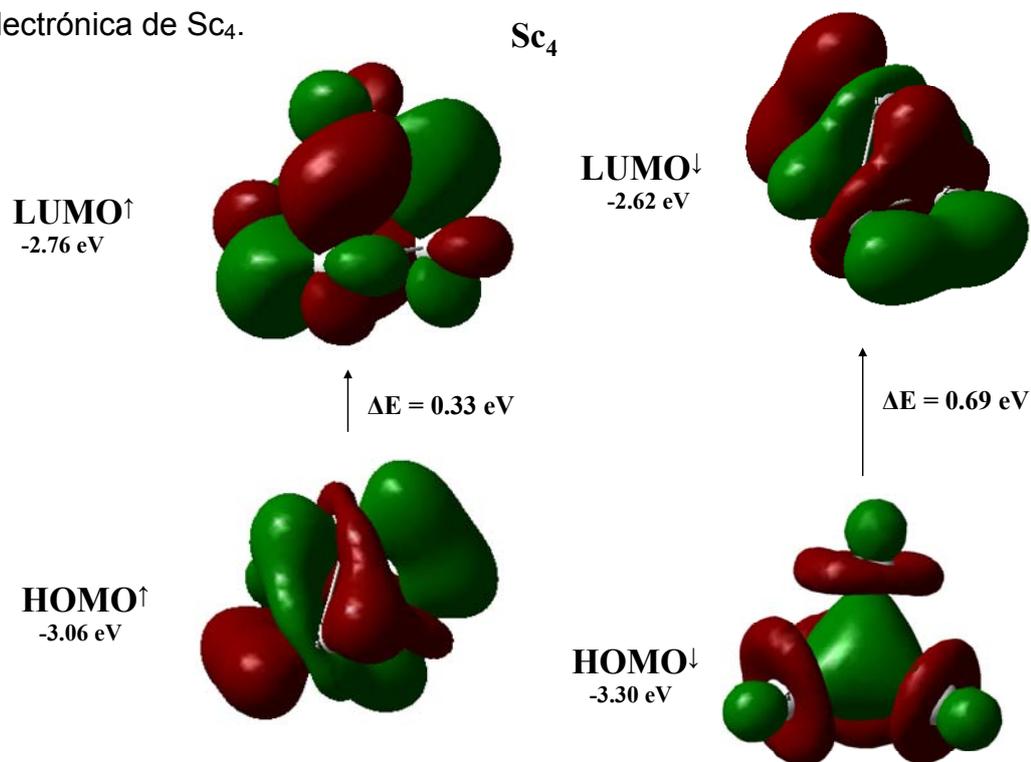


Figura IV.6.5. Orbitales moleculares para el tetrámero neutro.

La especie catiónica, es la que presenta menos electrones desapareados y por tanto la de menor magnetismo. Para formar esta especie, se removió un electrón del orbital $HOMO^{\uparrow}$ por lo que la disminución del magnetismo es consecuente con este hecho. Para el anión, se añade o adiciona un electrón en el orbital frontera $LUMO^{\uparrow}$, por lo que en este caso ambos iones son creados a partir de la adición o sustracción respectivamente de un electrón de los orbitales con espín en posición alfa y en ningún momento los beta son tocados.

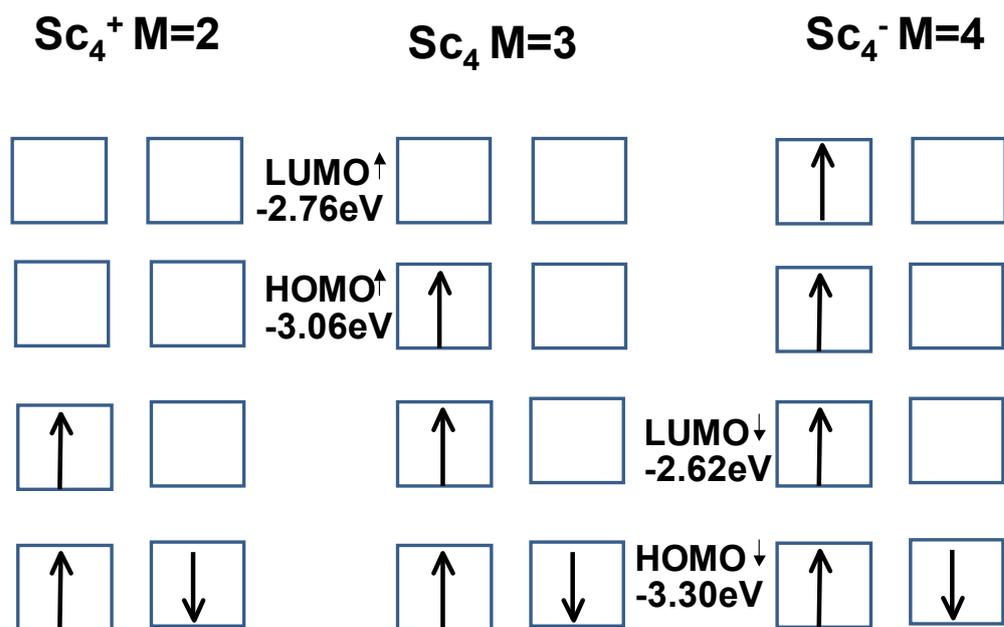


Figura IV.6.6. Configuraciones electrónicas de Sc_4 y sus iones.

Esto es, el electrón añadido al cúmulo negativo entra en el orbital $LUMO^\uparrow$ por lo que el magnetismo de esta especie se ve incrementado, este comportamiento es contrario a lo que ocurre en los dos casos anteriores. La especie positiva por su lado, se logra con la sustracción de un electrón en el orbital frontera $HOMO^\uparrow$ haciendo que el magnetismo se vea disminuido en esta especie.

Sc_5

El orbital $HOMO^\uparrow$ es un orbital molecular tipo π formado por la combinación lineal de orbitales atómicos tipo d de cada uno de los átomos que forman el cúmulo. Es un orbital molecular de tipo enlazante para los átomos que se encuentran en fase, a pesar de que en sentido estricto presenta nodos por lo que se trata de un orbital molecular de antienlace.

El siguiente orbital molecular para electrones en posición alfa correspondiente a LUMO^\uparrow es claramente un orbital de antienlace sin embargo todos los átomos que se encuentran en la base triangular se encuentran en fase, además se observa que los átomos en posición axial presentan su orbital atómico d_{z^2} , el cual se encuentra en fase con la parte negativa de los demás átomos.

El orbital molecular mas alto ocupado tipo beta (\downarrow) (HOMO^\downarrow) presenta un carácter fuertemente s, este comportamiento es el resultado de que los orbitales tipo d_{z^2} se encuentran totalmente en fase para todos los átomos que conforman la molécula, esto se visualiza fácilmente en la figura IV.6.7 en la cual se observa además cierta localización sobre los átomos metálicos en la parte positiva de este orbital, sin embargo, la contribución de mayor importancia es la dada por los orbitales d_{z^2} . El orbital LUMO^\downarrow por su parte se observa con nodos por lo que se sabe es de antienlace, se observa que los orbitales tipo d del escandio se encuentran en fase para la formación del orbital molecular.

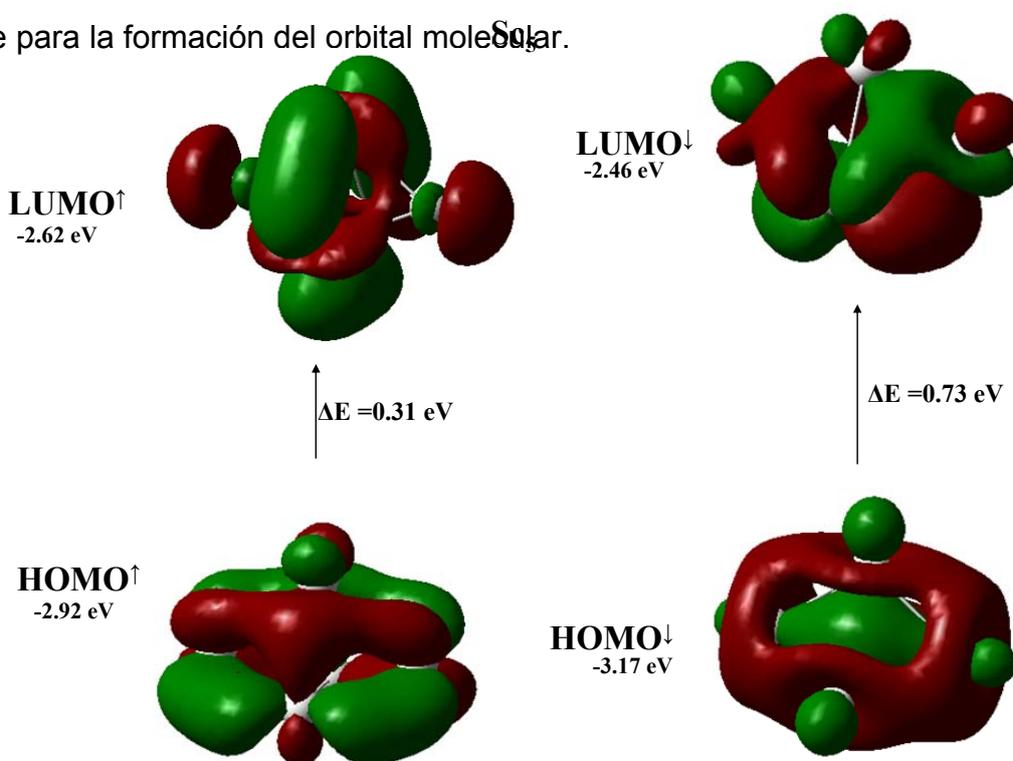


Figura IV.6.7. Orbitales moleculares para Sc_5 neutro.

El cúmulo de cinco átomos es uno de los que presenta el mayor número de electrones desapareados, tal como se muestra en la figura IV.6.8. En este cúmulo el comportamiento al formar los iones, es nuevamente semejante a los de Sc_2 y Sc_3 ya que el electrón se extrae del orbital HOMO $^\uparrow$ dando un estado quintuplete para la especie positiva. La formación de la especie negativa se presenta al añadir un electrón en el orbital LUMO $^\downarrow$ dando de igual modo un estado quintuplete.

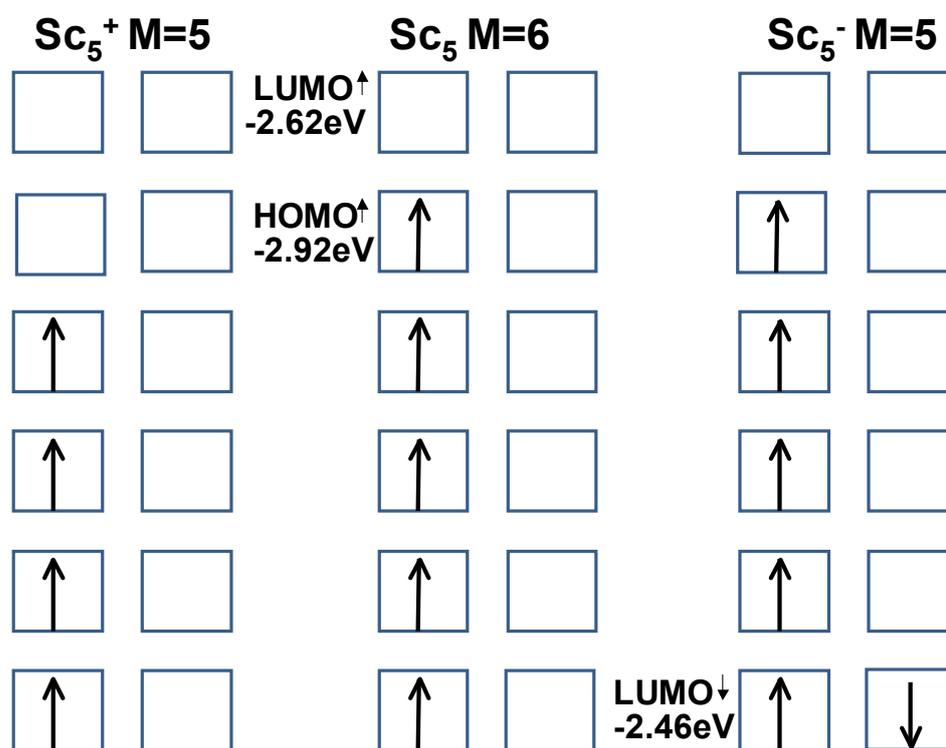


Figura IV.6.8. Configuraciones electrónicas de Sc_5 y sus iones.

Sc6

Para el cúmulo de seis átomos se tienen dos isómeros por lo que en este punto se presentan y discuten ambos orbitales de frontera.

Sc6a

El isómero con geometría octaédrica presenta como orbital HOMO de mínima energía el orbital con electrón en posición alfa, este orbital HOMO^\uparrow presenta forma de un orbital enlazante a toda la molécula con los orbitales d de cada átomo en fase con los que lo rodean, la función de onda presenta sobre el plano la combinación de la parte positiva en fase con cada átomo de la base cuadrada del octaedro y se encuentra a 0.43 eV del orbital antienlazante LUMO^\uparrow en el cual se observan nodos, sin embargo para este caso el orbital LUMO^\downarrow presenta exactamente la misma energía que el orbital con electrón en posición alfa, este orbital LUMO es claramente de enlace entre los átomos axial-ecuatorial-axial, el orbital HOMO^\downarrow , también enlazante y que se encuentra a una mayor energía que el otro orbital HOMO y es la combinación en fase de los orbitales tipo d de los átomos axiales con los ecuatoriales, esto hace que este orbital sea tipo π dado que no es paralelo al eje molecular.. En la figura IV.6.9 se muestran las imágenes de estos orbitales frontera.

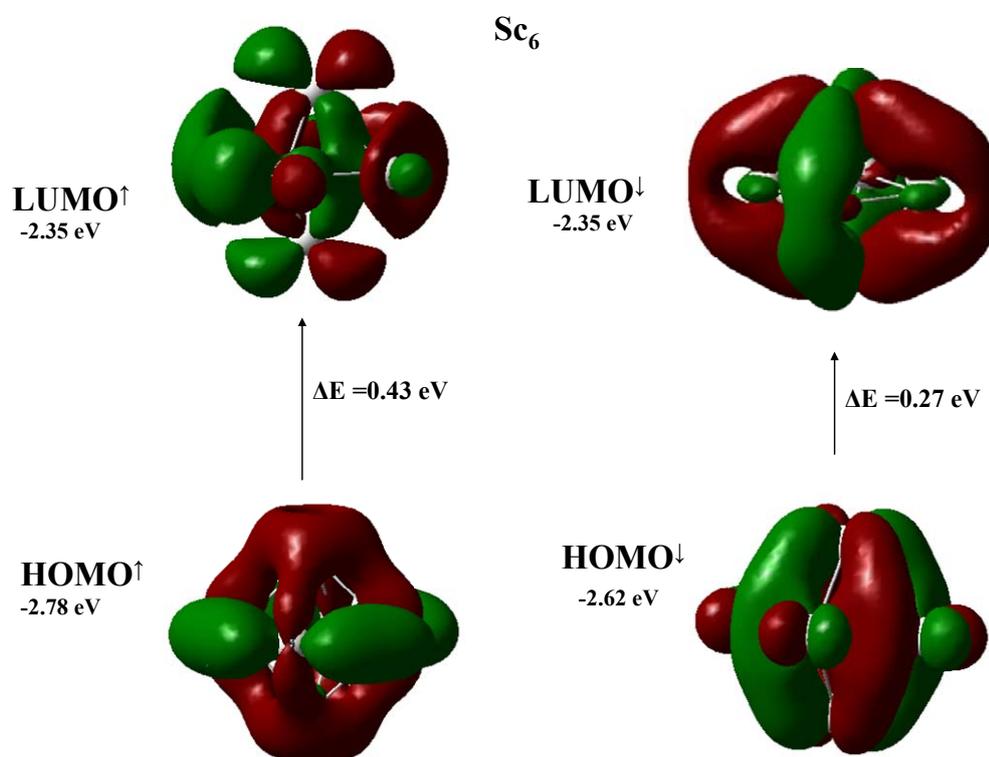


Figura IV.6.9. Orbitales moleculares para Sc_6 neutro.

Para la formación de la especie cargada positiva, es decir para la especie que pierde un electrón, se observa en la figura IV.6.10 que este electrón es extraído de el orbital HOMO[↓], así como para formar la especie cargada negativa se tiene que el electrón agregado va a dar al orbital LUMO[↓], por lo que esta especie la salida y entrada de un electrón altera los orbitales frontera con electrones en posición beta, sin embargo la multiplicidad respeta la regla de $M = \pm 1$, al formar los iones.

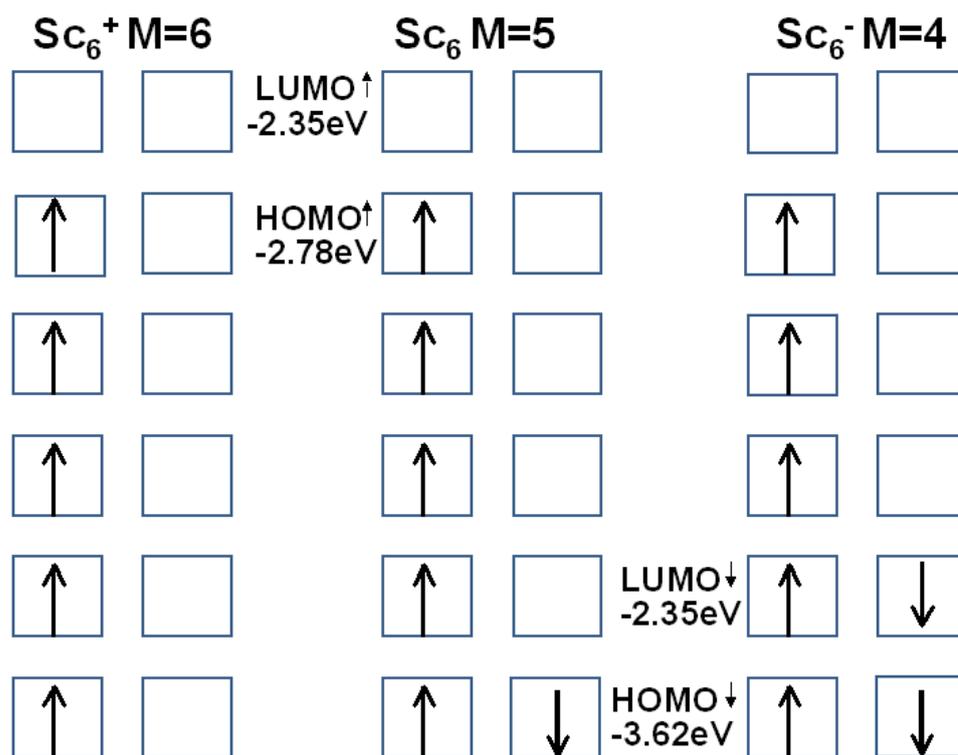


Figura IV.6.10. Configuraciones electrónicas de Sc_6 y sus iones.

Sc6b

En los orbitales moleculares de este isómero se puede notar claramente la importancia que toman los orbitales atómicos tipo d , en todos los casos. Se trata de combinaciones entre estos orbitales atómicos en diversas proporciones. El orbital HOMO[↑] se presenta como un orbital de enlace siendo éste el resultado de las combinaciones entre los distintos orbitales d (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ y d_z^2). Este es el orbital de menor energía por lo que se considera que es el verdadero HOMO de la molécula, su contraparte con electrón hacia abajo, se halla ligeramente por encima de este orbital y es también un orbital de enlace formado gracias a las combinaciones entre los distintos orbitales atómicos de tipo d antes mencionados. Se considera al orbital HOMO[↓] como el verdadero orbital ocupado de mayor energía. El caso de los orbitales LUMO es parecido al de los HOMO, ambos parecen ser orbitales de enlace creados a partir de la combinación de los mismos orbitales atómicos tipo d , siendo el orbital LUMO[↓] de menor energía y por tanto el real.

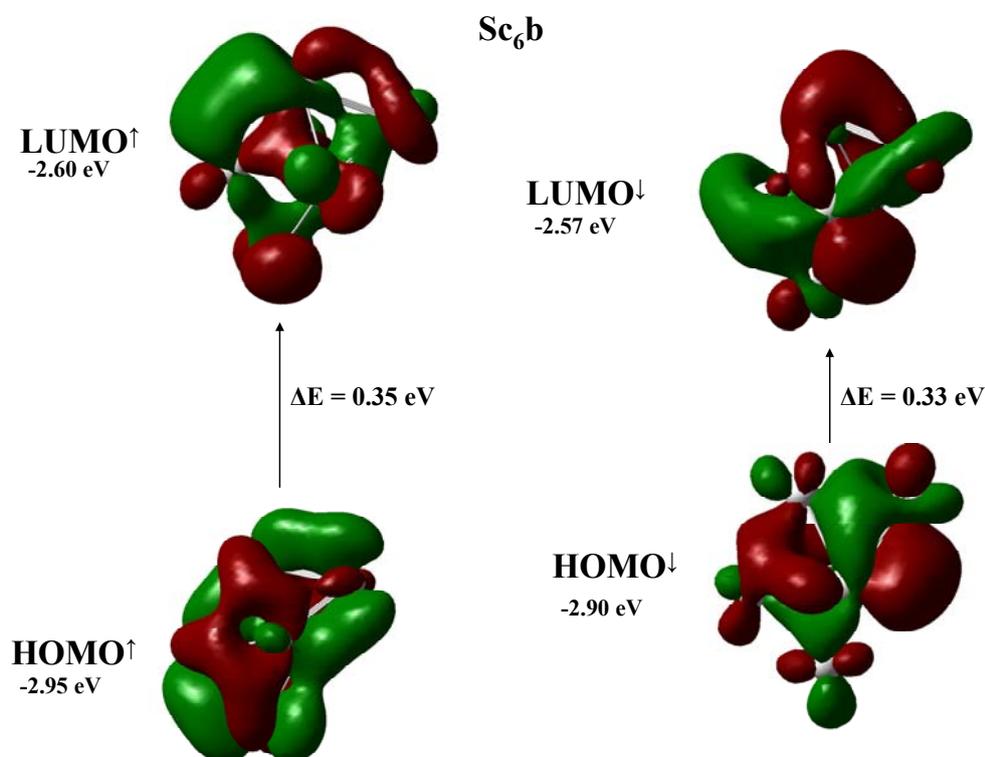


Figura IV.6.11 Orbitales moleculares para Sc₆b neutro.

Para la formación de los cúmulos cargados, el electrón se extrae del orbital de enlace HOMO[↓] en el caso de la especie positiva por lo que la multiplicidad aumenta. Para añadir un electrón y formar el anión, se coloca la nueva partícula en el orbital LUMO[↑] con lo que además se confirma que para este caso son estos los orbitales frontera verdaderos para este cúmulo y que además siguen con la regla de $M = \pm 1$, la cual indica que regularmente a la hora de añadir o quitar un electrón de una molécula, la multiplicidad se modifica en una unidad de su correspondiente estado neutro. En la figura IV.6.11 se puede observar con claridad este fenómeno. Además cabe comentar que este cúmulo es uno de los que presentan propiedades magnéticas mas importantes al igual que su isómero octaédrico.

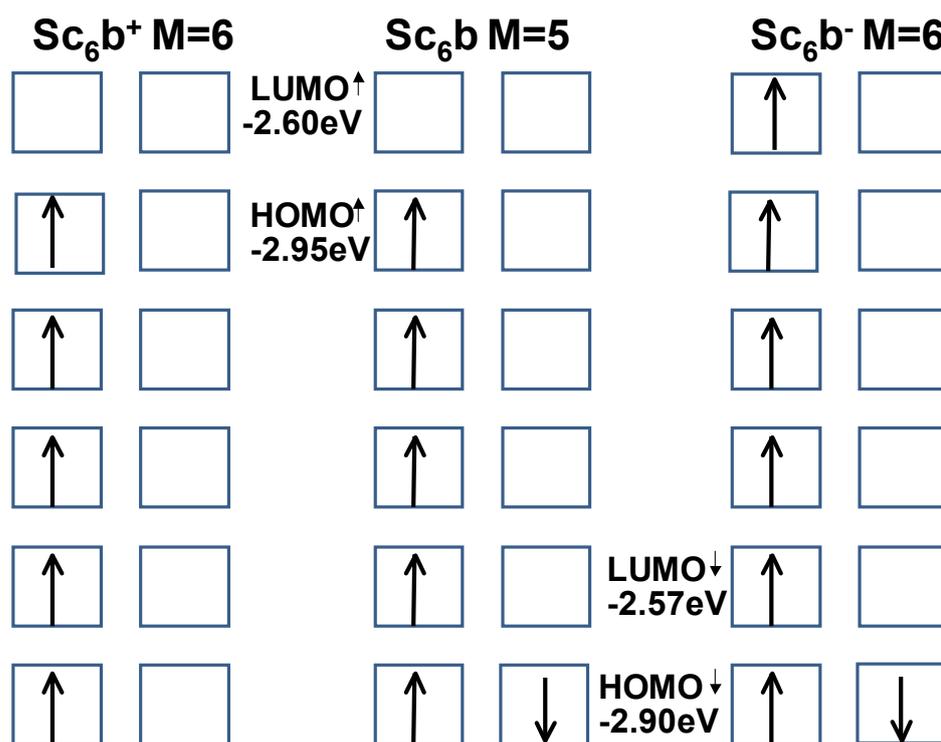


Figura IV.6.12. Configuraciones electrónicas de Sc₆b y sus iones.

Sc7

Para el cúmulo de siete átomos se tienen dos isómeros por lo que en este punto se presentan y discuten ambos orbitales de frontera.

Sc7

Se tiene para el orbital HOMO[↑] una combinación lineal de orbitales atómicos tipo d entre parejas de átomos de Sc, los cuales se encuentran en fase, dando por resultado un orbital molecular tipo π de enlace, debido a que éstos se encuentran en forma paralela al eje molecular. Mientras tanto, el orbital molecular LUMO[↑] presenta una combinación de tres orbitales d_z^2 en la zona ecuatorial del cúmulo así como 2 orbitales del mismo tipo en las posiciones axiales. Dos átomos ecuatoriales, contribuyen a la formación del orbital molecular con orbitales atómicos tipo d mas no d_z^2 . Este orbital LUMO[↑] es un orbital de anti-enlace.

En cuanto a los orbitales con electrones en posición beta, se observa bien como el orbital HOMO[↓] esta constituido por la combinación de orbitales atómicos tipo d_z^2 que se encuentran en fase hacen que el orbital atómico sea de enlace a pesar de no ser de enlace entre todos los átomos, se puede ver como se enlazan los dímeros, además, el átomo que se encuentra en la punta contiene un orbital tipo d_{xy} que entra en fase con los orbitales d_{yz} de los átomos axiales. El orbital LUMO[↓] presenta algo parecido al orbital LUMO[↑] en alfa ya que presenta una combinación de tres orbitales d_z^2 en la zona ecuatorial del cúmulo asi como 2 orbitales del mismo tipo en las posiciones axiales. Dos átomos ecuatoriales, contribuyen a la formación del orbital molecular con orbitales atómicos tipo d mas no d_z^2 . Este orbital LUMO[↓] es un orbital de anti-enlace.

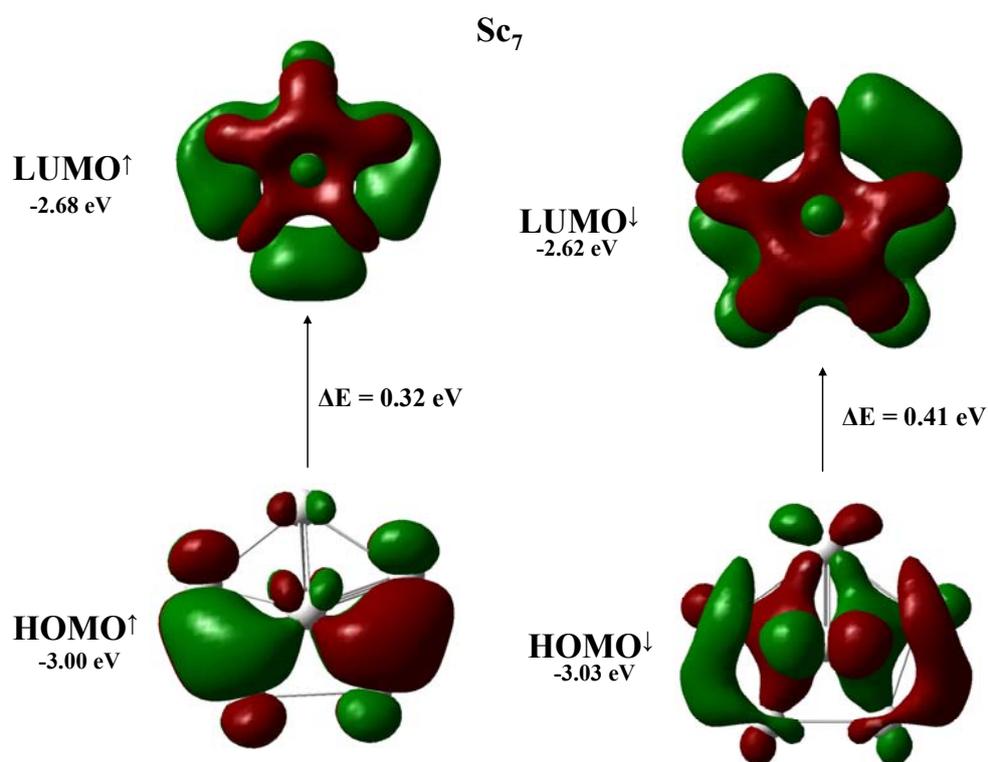


Figura IV.6.13 Orbitales moleculares para Sc_7 neutro.

En el caso del cúmulo con carga positiva, no se sigue con la regla de $M = \pm 1$, sino que la reorganización de los electrones a la hora de extraer uno de ellos es más compleja, por lo que el catión tiene multiplicidad de 7, esto quiere decir que se cuenta con seis electrones desapareados y es el de mayor magnetismo reportado en esta tesis; dos electrones que se encontraba en posición beta, cambian su dirección hasta volverse electrones alfa, los cuales forman parte de tan alto magnetismo. Esto se observa a detalle en la figura IV.6.14. Además en esta figura se muestra la formación del anión en la cual se observa que este cúmulo sí sigue con la regla de $M = \pm 1$, pasando de multiplicidad 2 del neutro a tres cuando se añade un electrón en el orbital LUMO lo cual esta a la vista en la figura.

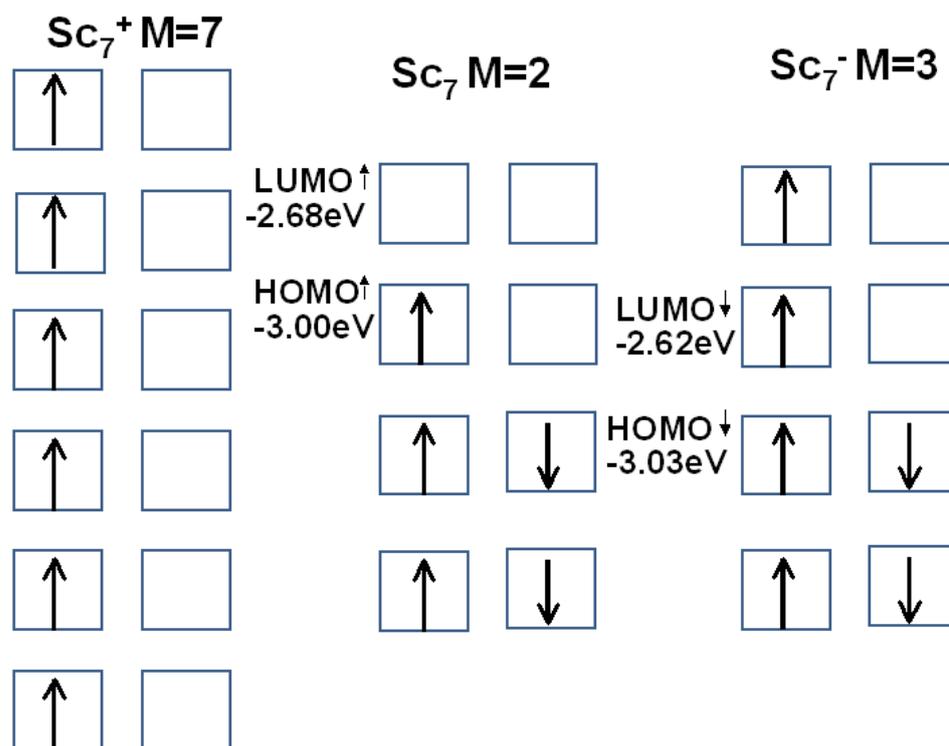


Figura IV.6.14. Configuraciones electrónicas de Sc_7 y sus iones.

Sc7b

En el caso del isómero que consta de seis átomos en un arreglo de bipirámide triangular con un átomo en una nueva capa, se tienen para los orbitales con electrón en posición alfa que ambos son de anti-enlace ya que presentan claramente nodos, sin embargo existen zonas en las que los orbitales son enlazantes, esto ocurre en todos los casos.

El orbital LUMO[↑] presenta también esta característica sin embargo este es un orbital que se encuentra vacío por lo que es de menor importancia. El orbital HOMO con electrón beta presenta en el átomo externo un orbital tipo d_{z^2} claramente marcado, además, este orbital es en buena parte de enlace entre casi todos los átomos que forman el cúmulo, este orbital molecular con electrón hacia abajo es el que participa

directamente en la molécula ya que es el mayor en energía entre los dos, en cambio LUMO beta es el verdadero LUMO ya que el orbital LUMO en alfa es mayor en energía, estos orbitales se encuentran explícitos en la figura IV.6.15.

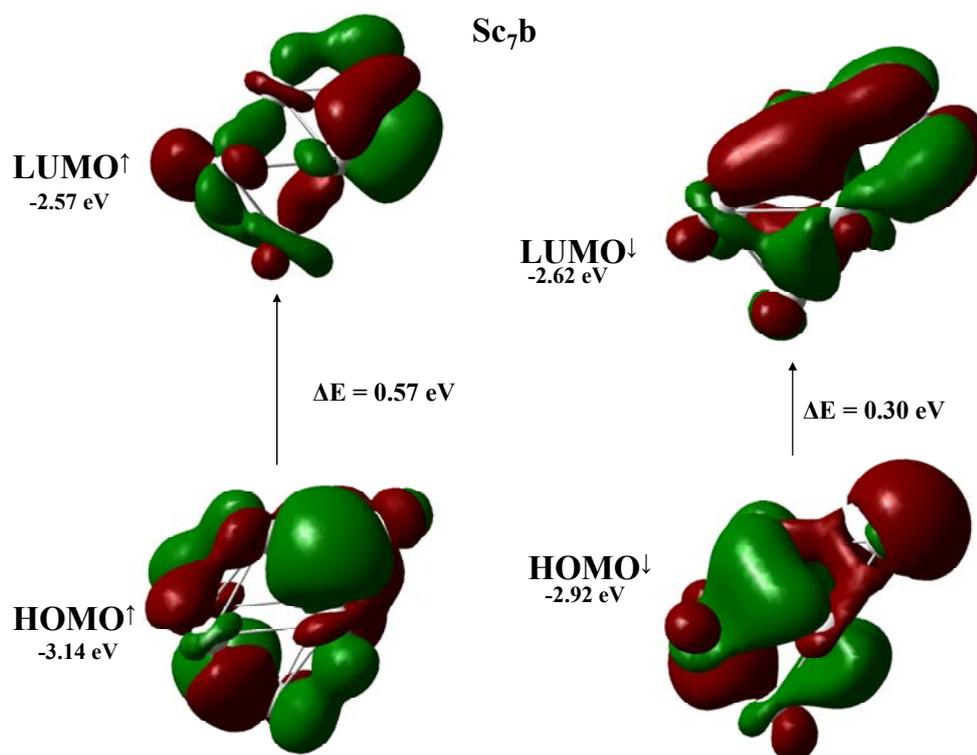


Figura IV.6.15 Orbitales moleculares para Sc₇b neutro.

Para el caso de este cúmulo, la formación de los iones sigue la regla de $M = \pm 1$, siendo el neutro un cuarteto mientras que ambos iones, tanto el catión como el anión presentan, un quintuplete, con lo cual se confirma que prácticamente todos estos casos, al formar las especies cargadas, éstas difieren de su correspondiente estado neutro por una unidad de espín ya se hacia números mayores o menores.

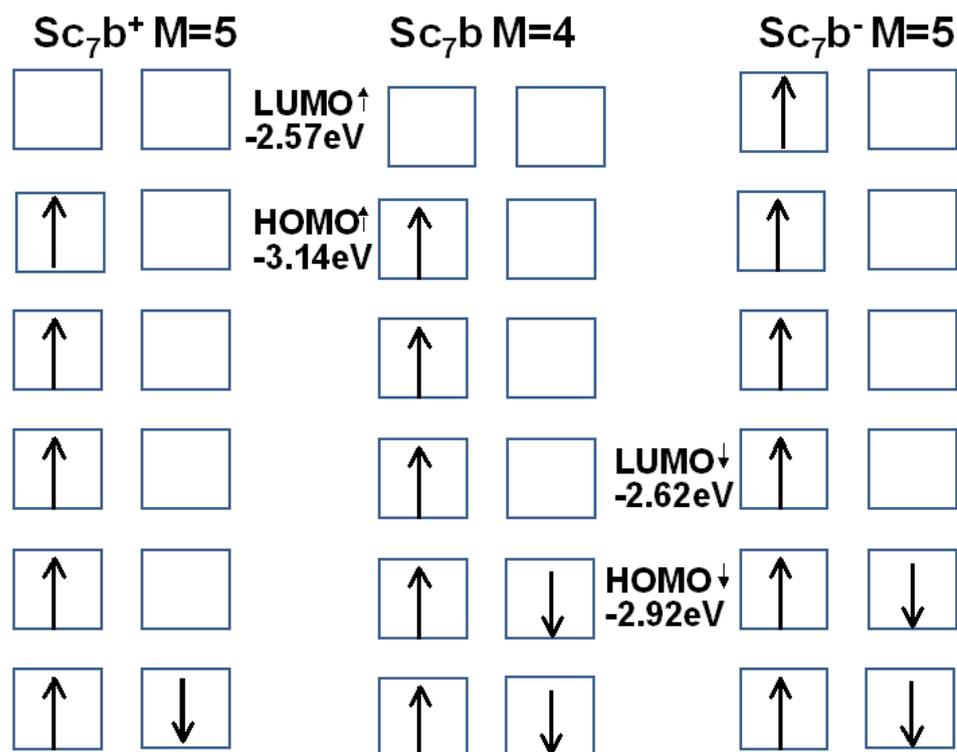


Figura IV.6.16. Configuraciones electrónicas de Sc₇ y sus iones.

Sc8

Se consideran dos isómeros: un octaedro con dos átomos en una nueva cara y una bipirámide con un átomo formando una nueva cara.

Sc8a

Se tiene el octaedro capeado o encapuchado, para el orbital HOMO[↑] se tiene una parte enlazante en la cual el orbital d_{z^2} se encuentra en fase con los orbitales de los átomos que forman la nueva capa, mientras que del otro lado prácticamente no existe el orbital. Para el LUMO[↑] es el caso contrario en uno de los lados el orbital se encontró claramente enlazante entre los átomos ecuatoriales y axiales mientras que del lado de la nueva capa el orbital es prácticamente inexistente, en este

caso los orbitales tipo d pero no el d_{z^2} son los que se combinan para formar el orbital molecular LUMO.

En cuanto a los orbitales con electrones para abajo, el HOMO^\downarrow es un orbital que claramente enlaza toda la estructura del cúmulo, y nuevamente está formado por la combinación de orbitales tipo d incluyendo en varios átomos el orbital atómico d_{z^2} , caso parecido al orbital LUMO^\downarrow el cual ha degenerado en este orbital específico dada la combinación de orbitales tipo d de cada átomo. Se observa como los orbitales atómicos d_{yz} de los átomos que generan la nueva capa, se encuentran en fase con orbitales d de los átomos ecuatoriales del octaedro.

Además, en este caso, la diferencia energética HOMO-LUMO tiene el mismo valor para los electrones en alfa y en beta; este es el único caso con estas características de *gap*.

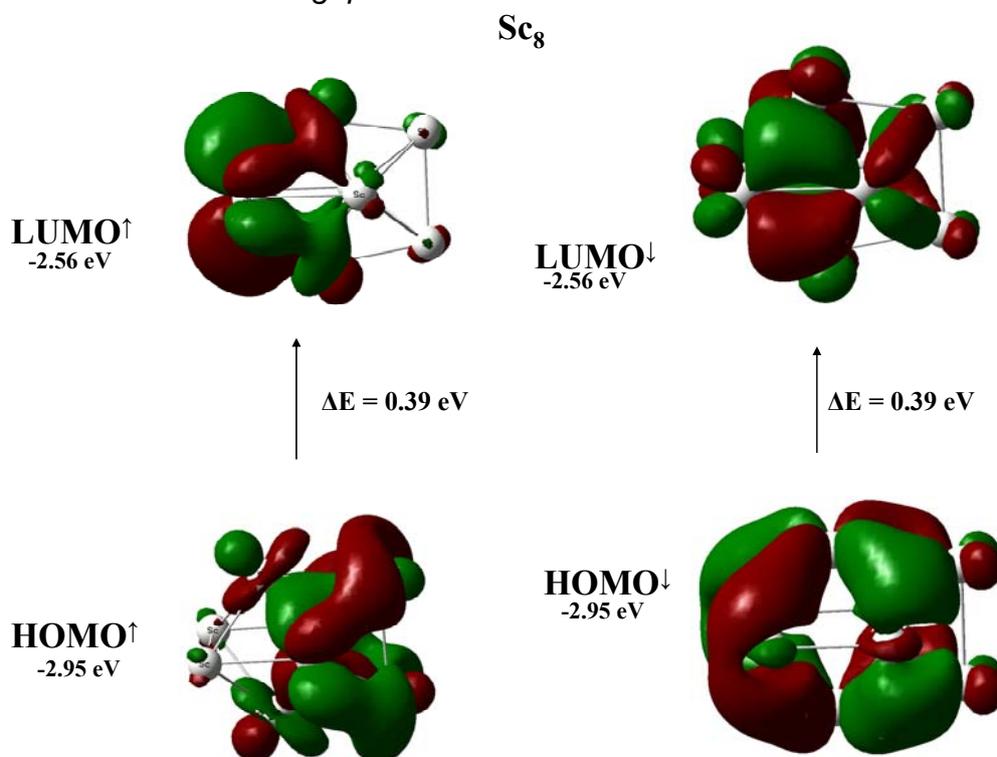


Figura IV.6.17 Orbitales moleculares para Sc_8 neutro.

Para la formación de las especies cargadas se tiene que este cúmulo no cumple con la regla de $M \pm 1$ ya que la multiplicidad para el anión varia de $M= 5$ para el neutro a $M= 2$ para este. Se sugiere un reacomodo electrónico fuerte en el cual, la adición de una nueva partícula (electrón) se ve acompañada del apareamiento de algún electrón ya existente.

Al contrario, la especie positiva sí sigue la regla de $M \pm 1$, en donde el electrón que se encontraba en el orbital HOMO^\uparrow es sujeto de extracción, dando como resultado la disminución de la multiplicidad. Algo curioso es que, aún cuando los orbitales para beta y para alfa son distintos en el caso de Sc_8 , estos tienen la misma diferencia entre sus respectivos orbitales HOMO y LUMO y por tanto la diferencia energética entre tiene idéntico valor.

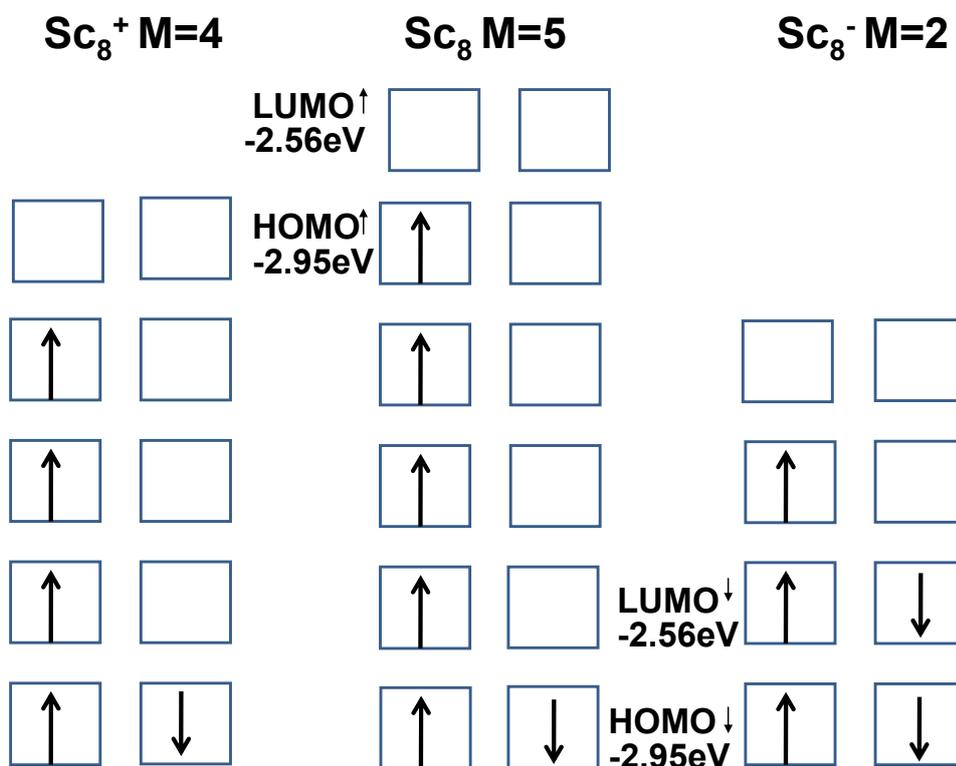


Figura IV.6.18. Configuraciones electrónicas de Sc_8 y sus iones.

Sc8b

En el caso de la bipirámide pentagonal, de nuevo se encuentra que la mayoría de los átomos, donan su orbital atómico d_{z^2} para la combinación lineal, mientras que sólo unos pocos utilizan los demás orbitales tipo d que restan. Aquí, la diferencia HOMO-LUMO (*gap*) es mayor para los electrones en beta, lo que indica que el orbital más cercano al realmente reactivo de la molécula será el HOMO[↑] así como el LUMO[↓] es el verdadero orbital LUMO de la molécula. En todos los casos se observa con claridad la preponderancia de carácter d en los orbitales moleculares.

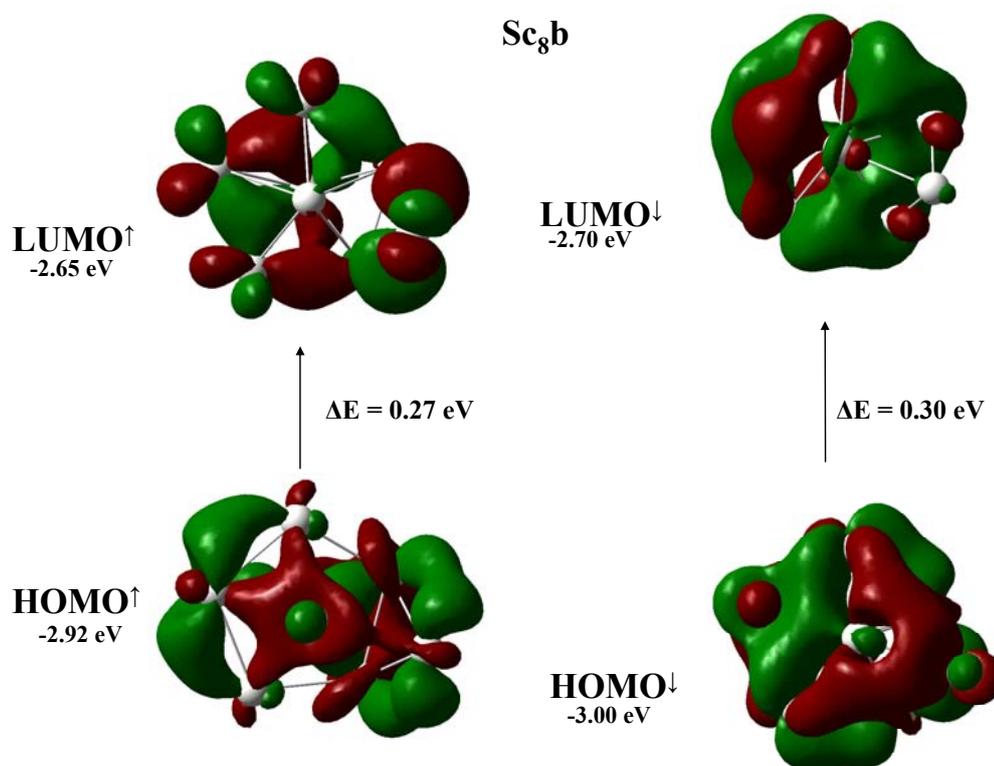


Figura IV.6.19 Orbitales moleculares para Sc₈b neutro.

Debido a que el anión no se logró optimizar satisfactoriamente, en la imagen IV.6.20, se muestra la configuración electrónica del cúmulo neutro así como la de su ión positivo (catión).

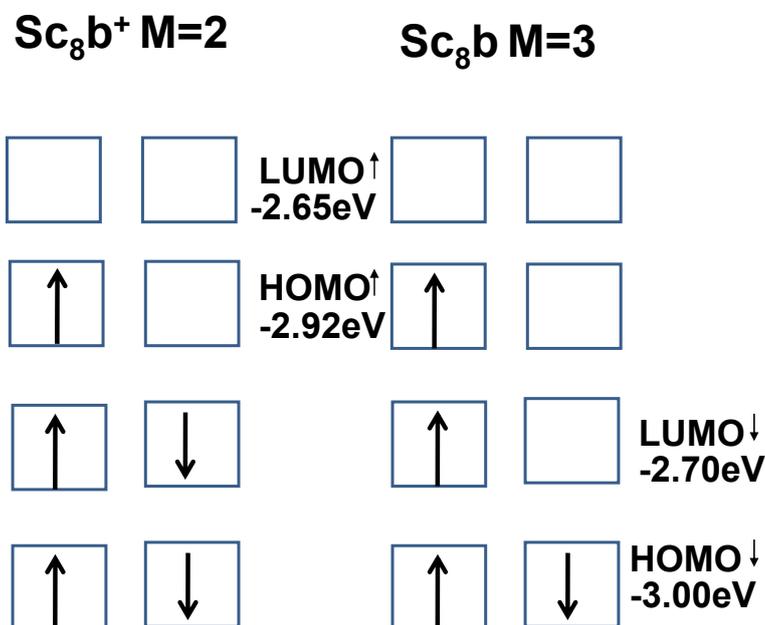


Figura IV.6.20. Configuraciones electrónicas de Sc₈ y sus iones.

Se puede ver que para formar al catión, existe un relajamiento electrónico considerable, ya que la configuración de la especie positiva no puede ser explicada por una extracción simple de alguno de los electrones. Esto se ve, ya que a pesar de que la multiplicidad cae una unidad (en seguimiento adecuado de la regla $M \pm 1$), esta disminución unitaria no se da por una extracción electrónica simple ya que tanto el orbital HOMO (alfa y beta) y LUMO (alfa) no se ven alterados durante este proceso y es solo en LUMO (beta) en donde un electrón se adiciona, contrario al concepto de generación catiónica por extracción electrónica, en el que se pensaría que la formación del catión tiene que ver con la sustracción del electrón en orbital HOMO (alfa).

HOMO – LUMO (gap)

Con los datos de la energía de los orbitales, se realizó el gráfico IV.6.1, que describe el constante aumento del *gap*, el cual corresponde a la diferencia energética entre los orbitales frontera (HOMO, LUMO) y que algunos autores han llegado a utilizar como un factor que da una idea de la reactividad molecular.

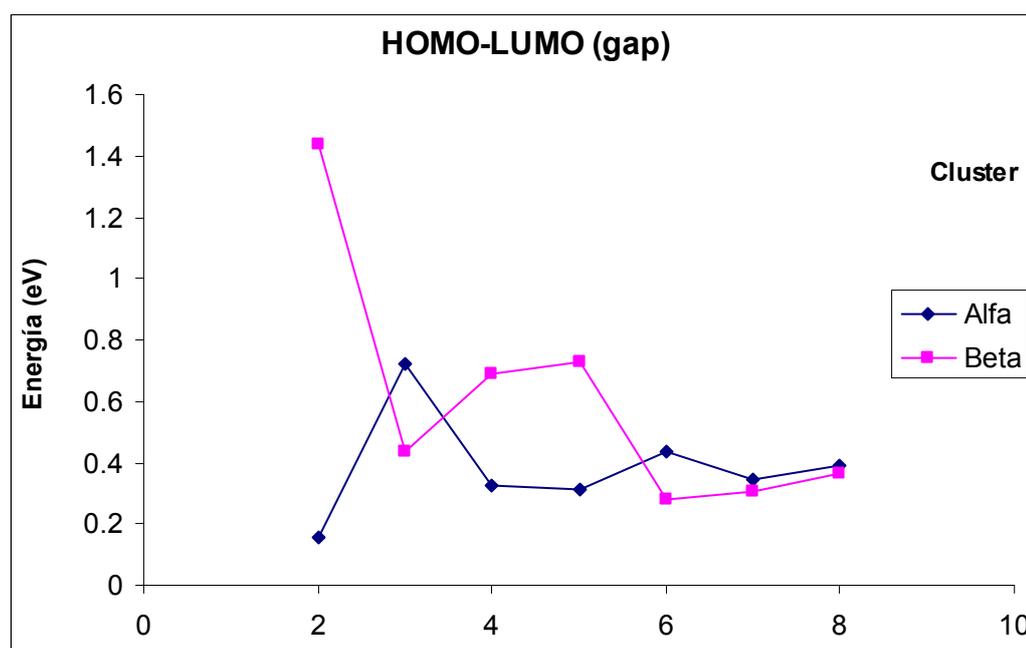


Gráfico IV.6.1. Diferencias entre los orbitales frontera HOMO – LUMO (gap) para ambos tipos de electrones (alfa y beta). Unidades de energía en eV.

En el gráfico, se encuentran las tendencias que sigue cada “gap” para ambos tipos de electrones según la teoría de orbitales. Se observa que para el cúmulo de dos, la diferencia entre los gaps alfa y beta es la mas grande, esta diferencia va disminuyendo en la medida que aumenta el tamaño del cúmulo, de manera tal, que para el cúmulo de ocho, la diferencia es casi nula, lo que indica que los efectos de espín son menos importantes para la descripción de los cúmulos grandes.

El valor del gráfico radica en los conocimientos espectroscópicos que arroja, ya que podemos ver que en los cúmulos pequeños, las bandas espectroscópicas se encontraran muy separadas, dificultando el trabajo con éstos. A medida que se avanza en el tamaño del cúmulo, las diferencias entre los valores de las bandas ocupadas y vacías, van disminuyendo lo que asegura que la experimentación y el análisis espectroscópico será más sencillos para el caso de los cúmulos de mayor tamaño. Esto debido a que el *gap* es un factor de reactividad y mientras mas pequeño sea el valor de éste, el cúmulo será mas reactivo, por lo que Sc_2 será el cúmulo más reactivo y probablemente inestable experimentalmente; el mayor valor numérico encontrado para la diferencia verdadera entre los orbitales HOMO y LUMO (*gap*) es igual a 0.437 eV y es la misma para dos cúmulos: Sc_3 y Sc_6 , por lo que son éstos los cúmulos que presentan la mayor estabilidad y son poco reactivos.

Con esto se acaba la descripción de cada uno de los orbitales frontera determinados durante el proyecto de cada uno de los cúmulos. Se ha llegado a la conclusión, de que en este tipo de sistemas, los orbitales atómicos que son determinantes tanto para la geometría molecular como para las propiedades químicas de los cúmulos de átomos de escandio, son los orbitales atómicos tipo *d* del metal, los cuales se combinan en distintas proporciones con el fin de lograr el crecimiento del cúmulo. El desarrollo de esta teoría ha llevado a grandes avances en la comprensión de problemas de naturaleza química, así como los conceptos de la mecánica cuántica han llevado al desarrollo de grandes avances tecnológicos que hoy en día cobijan nuestras vidas.

V. Conclusiones

Se logró optimizar con éxito bajo la teoría de funcionales de la densidad específicamente con el método BPW91/6-311+G(d, p) los primeros ocho cúmulos conformados por átomos de escandio (Sc).

Las geometrías reportadas para los cúmulos basales son las siguientes: Sc_2 , lineal; Sc_3 , triángulo equilátero; Sc_4 , tetraedro; Sc_5 , bipirámide triangular; Sc_6 , octaedro; Sc_7 , bipirámide pentagonal; Sc_8 , octaedro con dos átomos formando nueva capa.

Los estados de mínima energía encontrados son: Sc_2 $M=5$; Sc_3 $M=2$; Sc_4 $M=3$; Sc_5 $M=6$, Sc_6 $M=5, 5$; Sc_7 $M=2, 4$; Sc_8 $M=5, 3$; siendo el cúmulo de cinco el que presenta mayor magnetismo en su estado neutro. Todos los cúmulos, excepto Sc_7 en su primer estado excitado (catión o anión), siguen la regla de $M\pm 1$, la que indica que el electrón en cuestión está entrando o saliendo del orbital más accesible, esta regla empírica es por lo general cumplida al momento de generarse un ión.

En cuanto a la forma de crecimiento geométrico de estos cúmulos, podemos decir, que la mínima estructura preferida por el escandio para la construcción y crecimiento de los cúmulos es el tetraedro ya que durante esta investigación fue la estructura que produjo mayor estabilidad. Además hoy sabemos que las distancias interatómicas para este metal de transición son muy grandes, por ejemplo, la distancia de los vecinos más cercanos en el cristal de escandio es de 2.637 Å, dato que es consistente con los resultados obtenidos para las distancias de enlace en los cúmulos estudiados de escandio Sc_n .

Se corroboró, que los cúmulos muy pequeños de átomos de metales de transición presentan propiedades magnéticas mucho mayores que en su correspondiente estado nativo, tal es el caso de escandio, que en su estado sólido, cuenta con bajas cualidades magnéticas, esto debido a que los electrones tienden a agruparse según el principio de Pauli, es

decir, apareándose. Este comportamiento se puede observar desde cúmulos pequeños como el de siete, en donde el magnetismo total del cúmulo viene dado por la suma del magnetismo de átomos con comportamiento altamente ferromagnético y otros en los cuales el comportamiento magnético corresponde a antiferromagnetismo.

Se observó también, que en cuanto a los orbitales moleculares, los orbitales atómicos $3d$ tienen una importancia crucial en las propiedades estructurales y electrónicas de los cúmulos de escandio. La constitución de los orbitales moleculares nos deja pensar, que los cúmulos pequeños de átomos de escandio, además de presentar propiedades magnéticas inesperadas, dan lugar a propiedades eléctricas aplicables a la solución de problemas de esta índole, sin embargo, existen varios contras para el posible desarrollo con este metal, debido en gran medida a su alto precio producto de la dificultad que implica el obtener un gramo de éste.

Actualmente nos encontramos analizando el caso de estos cúmulos con diversos métodos computacionales como son B3LYP, PBE, B86, con las bases orbitales 6-311+G(d, p) y una base mayor 6-311++G(2d, 2p) y en comunicación con colegas experimentales para realizar estos cúmulos. Además, en el equipo de trabajo, hemos centrado nuestra atención en ver como estos cúmulos metálicos perturban moléculas orgánicas tales como el benceno. Esto computacionalmente se logra con la simulación de los espectros de IR que es una posibilidad que hoy nos brinda la química computacional.

APÉNDICE I

Definiciones relacionadas con el concepto de magnetismo [57, 58].

Campo magnético: Es una región del espacio en la cual una carga eléctrica puntual de valor q que se desplaza a una velocidad \mathbf{v} , sufre los efectos de una fuerza que es perpendicular y proporcional tanto a la velocidad como al campo, llamada inducción magnética o densidad de flujo magnético. Así, dicha carga percibirá una fuerza descrita con la siguiente igualdad.

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$$

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

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

$$\mathbf{M} = \frac{d\mathbf{m}}{dV}$$

En la mayoría de los materiales, la magnetización aparece cuando se aplica un campo magnético a un cuerpo. Este parámetro describe el estado magnético de un material - o sea como responde el material a un campo magnético. En unos pocos materiales, principalmente los ferromagnéticos, la magnetización puede tener valores altos y existir aun en ausencia de un campo externo. También se puede magnetizar un cuerpo haciéndolo girar (efecto giromagnético).

Diamagnetos, paramagnetos y ferromagnetos. Los diferentes tipos de materiales magnéticos suelen ser clasificados tradicionalmente de acuerdo a su susceptibilidad magnética por bulto. La susceptibilidad se define como:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad H \text{ es el campo magnético}$$

El primer grupo, son materiales para los cuales χ es pequeña y negativa $\chi \approx -10^{-5}$. Estos materiales se llaman diamagnéticos, su respuesta magnética es opuesta al campo magnético aplicado. Ejemplo de diamagnetos son: cobre, plata, oro, bismuto y berilio.

Los superconductores forman otro grupo especial de diamagnetos para los cuales $\chi = -1$.

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

Los materiales más ampliamente reconocidos son los sólidos ferromagnéticos para los cuales la susceptibilidad magnética es positiva y mucho mayor a uno. Ejemplo de estos materiales son el hierro, cobalto, níquel y varios metales de tierras raras y sus aleaciones.

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

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

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

los sólidos como meramente una perturbación de las propiedades magnéticas de los átomos individuales.

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

APÉNDICE II

Frecuencias* vibracionales de los cúmulos de escandio (Sc_n n= 2-8).

En las tablas se muestra la frecuencia ω y en corchetes se presenta la intensidad de la misma.

Frecuencias vibracionales para los cúmulos neutros										
	Sc2	Sc3	Sc4	Sc5	Sc6	Sc6b	Sc7	Sc7b	Sc8	Sc8b
M.	5	2	3	6	5	5	2	4	5	3
Freq.										
ω_1	241[0.00]	106[11.5]	98[0.00]	107[0.00]	56[8.11]	59[1.00]	100[0.25]	94[0.06]	74[3.18]	42[0.00]
ω_2		106[11.5]	148[0.00]	107[0.00]	56[8.11]	98[0.03]	101[0.00]	94[0.06]	91[0.28]	76[0.20]
ω_3		265[0.00]	163[0.05]	150[0.00]	94[0.00]	111[0.97]	110[2.14]	100[0.06]	96[0.00]	92[0.24]
ω_4			163[0.05]	150[0.00]	94[0.00]	128[0.40]	114[0.85]	101[0.06]	110[0.13]	108[0.13]
ω_5			194[0.01]	177[0.00]	120[0.69]	131[0.33]	124[0.16]	112[0.00]	124[0.00]	114[1.47]
ω_6			261[0.00]	181[0.08]	120[0.69]	136[0.08]	132[2.11]	141[0.13]	129[0.04]	129[0.70]
ω_7				181[0.08]	124[0.00]	168[0.15]	145[0.01]	141[0.13]	130[0.03]	130[0.06]
ω_8				217[0.00]	148[0.00]	171[2.81]	163[0.00]	151[0.27]	133[0.14]	132[0.06]
ω_9				260[0.00]	163[0.00]	193[0.93]	177[0.16]	173[0.00]	136[0.09]	143[1.33]
ω_{10}					188[0.00]	204[0.52]	181[0.10]	173[0.00]	149[3.30]	149[0.02]
ω_{11}					215[2.72]	231[0.35]	184[0.00]	181[0.89]	151[0.79]	158[0.18]
ω_{12}					250[0.00]	252[0.58]	187[0.00]	209[0.63]	168[0.00]	172[0.04]
ω_{13}							228[2.58]	209[0.63]	168[0.01]	175[0.07]
ω_{14}							233[4.98]	243[0.39]	208[13.6]	183[0.20]
ω_{15}							254[0.01]	256[0.15]	216[1.71]	209[0.31]
ω_{16}									218[0.63]	221[4.23]
ω_{17}									233[0.00]	240[1.45]
ω_{18}									252[0.00]	253[0.23]

Las frecuencias vibracionales aquí presentadas, están reportadas con el valor de la misma en centímetros a la menos uno (cm^{-1}) y un valor en corchete equivalente al valor de la intensidad en el infrarrojo. Se ve también que Sc₂ presenta una vibración en 241 cm^{-1} con una intensidad de cero por lo que significa que esta frecuencia vibracionales IR inactiva por lo que no será visible con esta técnica, sin embargo los experimentos con espectroscopio IR-RAMAN

* Los datos aquí presentados son realmente los denominados números de onda, los cuales son en realidad el inverso de las frecuencias, sin embargo se acostumbra, al reportar datos de espectroscopía I.R. denominarlos como frecuencias.

han demostrado que esta frecuencia es de 239.9 cm^{-1} y puede ser medida bajo esta técnica experimental. Actualmente sólo contamos con ésta y con la de Sc_2^+ por lo que a continuación se presentan las vibraciones al infrarrojo para los cúmulos cargado

Frecuencias vibracionales para los cúmulos positivos										
Freq.	Sc2+	Sc3+	Sc4+	Sc5+	Sc6+	Sc6b+	Sc7+	Sc7b+	Sc8+	Sc8b+
M.	4	3	2	5	6	6	7	5	2	4
ω_1	267[0.00]	183[0.15]	57[0.00]	77[1.07]	99[0.72]	72[0.11]	50[0.04]	73[1.83]	72[0.03]	41[0.79]
ω_2		262[0.00]	153[0.00]	114[0.39]	99[0.72]	92[0.07]	103[1.79]	86[0.03]	90[0.01]	81[0.55]
ω_3		485[378]	208[7.31]	122[0.80]	111[0.00]	111[1.32]	106[0.00]	100[0.00]	91[0.00]	99[0.55]
ω_4			210[3.77]	125[0.00]	118[0.03]	127[0.93]	120[1.48]	110[0.20]	104[0.03]	108[1.91]
ω_5			210[3.77]	157[0.11]	130[1.66]	130[0.02]	121[0.99]	111[0.07]	125[0.07]	121[0.19]
ω_6			258[0.00]	188[1.52]	130[1.66]	141[2.24]	131[1.16]	135[1.11]	125[0.00]	131[1.09]
ω_7				197[4.57]	150[0.00]	155[0.76]	131[0.03]	140[0.43]	134[0.05]	136[0.60]
ω_8				212[13.0]	189[0.00]	169[0.24]	149[0.05]	156[0.50]	138[0.02]	140[0.60]
ω_9				254[0.02]	204[1.21]	186[4.98]	149[0.00]	175[1.92]	155[0.08]	147[0.04]
ω_{10}					204[1.21]	201[2.86]	162[0.22]	178[0.48]	173[0.12]	155[0.43]
ω_{11}					217[0.09]	232[6.01]	164[0.45]	199[1.15]	173[0.55]	160[1.22]
ω_{12}					249[0.00]	253[0.45]	185[0.17]	202[0.24]	176[2.54]	164[0.01]
ω_{13}							230[12.9]	206[0.87]	180[0.00]	169[1.19]
ω_{14}							231[11.7]	240[2.82]	212[0.08]	174[0.19]
ω_{15}							254[0.01]	246[2.15]	213[5.80]	203[2.16]
ω_{16}									215[0.32]	219[7.60]
ω_{17}									232[0.00]	234[5.76]
ω_{18}									251[4.02]	239[5.62]

Las frecuencias vibracionales son un dato importante, tanto experimental como teóricamente, las señales de los metales y sus cúmulos son por lo general IR inactivas, por lo que hasta hace unos años eran difícilmente visibles estas vibraciones, con el desarrollo en técnicas espectroscópicas y el descubrimiento de la espectroscopia vibracional Raman, desarrollada por el físico hindú Chandrasekhara Venkata Raman en la década de 1930, se han tenido impresionantes desarrollos en el área. Por lo que para el caso de los metales, a través del espectro IR calculado se puede saber cuales vibraciones serán Raman activas. En el caso de los cúmulos negativos, se reportan todos

excepto el Sc_{8b} dado que no ha sido posible la optimización regular de este cúmulo.

Frecuencias vibracionales para los cúmulos negativos										
Freq.	Sc2-	Sc3-	Sc4-	Sc5-	Sc6-	Sc6b-	Sc7-	Sc7b-	Sc8-	Sc8b-
M.	4	1	4	5	4	6	3	5	2	
ω1	208[0.00]	195[2.31]	117[0.00]	65[0.74]	108[0.00]	77[0.17]	99[0.00]	94[0.06]	89[0.41]	
ω2		195[2.31]	117[0.00]	95[0.06]	110[0.06]	84[0.40]	102[0.00]	94[0.06]	93[0.52]	
ω3		261[0.00]	167[0.04]	118[1.19]	110[0.06]	93[1.70]	109[1.44]	100[0.06]	97[0.00]	
ω4			167[0.04]	132[0.00]	113[0.23]	107[7.61]	119[4.58]	100[0.06]	111[0.73]	
ω5			168[0.04]	180[0.00]	113[0.23]	136[0.51]	122[1.25]	112[0.00]	115[0.82]	
ω6			253[0.00]	191[0.47]	158[0.15]	147[3.82]	129[0.01]	141[0.13]	130[0.69]	
ω7				197[0.77]	166[0.46]	148[0.19]	145[0.00]	141[0.13]	132[0.00]	
ω8				216[40.0]	166[0.46]	173[0.04]	154[0.10]	151[0.27]	134[0.15]	
ω9				268[0.00]	194[5.82]	194[0.11]	162[0.00]	173[0.00]	147[0.79]	
ω10					194[5.82]	208[3.95]	165[0.88]	173[0.00]	150[0.70]	
ω11					213[8.76]	215[14.0]	166[0.88]	181[0.90]	161[0.00]	
ω12					236[0.23]	258[4.43]	186[0.03]	209[0.62]	162[0.35]	
ω13							224[0.82]	209[0.62]	175[0.02]	
ω14							229[0.00]	243[0.40]	206[2.43]	
ω15							263[0.50]	256[0.15]	208[5.44]	
ω16									228[0.00]	
ω17									229[0.03]	
ω18									245[7.52]	

Referencias

1. "Scandium. Its occurrence, chemistry, physics, metallurgy, biology and technology" C.T. Horovitz, K.A. Gscheidner Jr, G.A. Melson. Academic Press inc. London, New York, San Francisco. A subsidiary of Harcourt Brace Forvanovich, Publishers. 1975.
2. S.A. Cotton, *Polyhedron*, **18** (1999) 1691-1715.
3. Conover C.W.S. Yang Y. A. & Bloomfield L. A. *Physical Review B*, 38, no. 5 (1988) 3517-3520.
4. J. A. Alonso, *Chem. Rev.* 100 (2000) 6377
5. E. A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor *Chem. Phys. Lett.* 99 (1983) 161.
6. G.L. Gustev, P. Jena, B. K. Rao, & S.N. Khanna, *J. Chem Phys.* **114 (24)** (2001) 10738-10748.
7. M. Castro, S-R. Liu, H-J Zhai & L-S Wang, *J. Chem. Phys.* **118 (5)** (2003) 2116-2123.
8. L.-S. Wang, X. Li, H. F. Zhang, *Chem. Phys.* 262 (2000) 53
9. I.M.L. Billas, A. Chatelain, W.A. de Heer, *Sciences* 265 (1994) 1682.
10. Hamada N., Sawada S-i, Oshiyama A., *Phys. Rev. Lett*, 68 (1991) 1579.
11. Tans S. Devoret M.H. Dai H. et. al. *Nature*. 386 (1997) 474-477.
12. Iijima S. Ichihashi T. *Nature* 363 (1993) 603
13. P. Nikolaev, M.J.et. al. *Chem. Phys Lett* 313 (1999) 91.
14. B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C.N.R. Rao, *Chem. Phys Lett.* 267 (1998) 47.
15. R. Sen, A. Govindaraj, et. al., *Chem. Phys. Lett.* 267 (1998) 276
16. Y.-F. Shi, H.-J. Quan, G.-B. Zheng, H. Sano, Y. Uchiyama, *Carbon* 411 (2002) 1645.
17. O. Dieguez, M. M. G. Alemany, C. Rey, P. Ordejon & L. J. Gallego, *Phys. Rev. B* **63** (2001) 205407.
18. M. Castro, C. Jamorski & D.R. Salahub. *Chemical Physics Letters* 271 (1997) 133-142 .
19. M. Castro. *Int. Jour. Quantum Chem.***64 (2)** (1996).
20. M. B. Knickelbein, *Phys. Rev. B*, **71**, (2005) 184442.
21. M. Moskovits, D. P. DiLella & W. Limm, *J. Chem. Phys.* **80** (1983) 626.
22. L. B. Knight, R. J. Van Zee & W. Weltner, *Chem. Phys. Lett.* **94** (1983) 296.
23. I. Papai & M. Castro, *Chem. Phys. Lett.*, **267** (1997) 551.
24. S. Yanagisawa, T. Tsuneda, & K. Hirao, *J. Chem Phys.* 112, 2 (1999) 545- 553
25. P. Jensen, Bennemann K. H. Z. *Phys. D* 35 (1995) 273.
26. *Solid State Chemistry: an introduction*, Third Edition. L. Smart, E. Moore. Taylor & Francis Group (2003)
27. G. Painter, *Phys. Rev. Lett* 70 (1993) 3959
28. Karp L. Weitz M. *Nature phys.* 2 (2006) 332
29. Knickelbein M.B. *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 5281-5283.

30. Sidles J.A. *Phys. Rev. Lett.* 68 No. 8 (1991) 1124-1127
31. "Estructura atómica y enlace químico" Jaume Casabó i Gispert. Ed. Reverté, S.A. (1999) Barcelona. España.
32. X.Fradera, M. A. Austen & R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A.* (1999) 103, 304-314
33. J. Robert Oppenheimer (1904-1967) estudiante de Born que durante la segunda guerra mundial dirigió el laboratorio que desarrollo la bomba atómica. Para profundizar respecto a esta aproximación ver J. Goodisman, *Diatomic Interaction Potential Theory*, Academic Press, 1973, Vol. 1, Chapter 1.
34. "Estructura atómica y enlace químico" Jaume Casabó i Gispert. Ed. Reverté, S.A. (1999) Barcelona. España.
35. W. Kohn, A. D. Becke & R. G. Parr *J. Chem Phys* 100 (1996) 12974
36. R. G. Parr, W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press: New York 1989
37. W. Khon *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 56 issue 4 (1994) 229-232
38. P. Hohenberg & W. Kohn, *Phys Rev.*, 136 (1964) B864
39. Theory of the Inhomogeneous electron gas; S. Lundqvist, N.H. March, Plenum: New York, 1983
40. M. Fiago, et. al. *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 147201.
41. G. Rollmann, H. Herper, P. Entel *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 10799.
42. A. D. Becke, *Phys. Lett A*, **38** (1988) 3098.
43. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45** (1992) 13244.
44. C. J. Barden, J. C. Rienstra & H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.***113** (2000) No. 2. 690-700
45. G. L. Gustev, P. Jena, B. K. Rao & S. N. Khanna, *J. Chem. Phys* **114** (2001) No. 24, 10738
46. S. P. Walch & C. W. Bauschlicher, *J. Chem. Phys*, 79(7) (1983)
47. J. Matxain, E. Rezabal, X. Lopez, J. M. Ugalde & L. Gagliardi, *J. Chem. Phys.*, 128, (2008)
48. H. K.Yuan, H. Chen, A. S.Ahmed & J. F. Zhang, *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 144434.
49. J. Wang, *Phys. Rev. B*, **75**, (2007) 155422.
50. "Principios de análisis instrumental" Skoog, Holler & Nieman. Mc Graw Hill. Capitulo 18.
51. Knight L.B. Jr, & Woodward R.W. *J. Chem. Phys.* 79 ,12 (1983) 5820-5826.
52. S. Walch & C. W. Bauschlicher *J. Chem. Phys.* 83 (11) (1985).
53. C-R Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, et al. *Nature*, vol. 408 (2000).
54. M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, M. Inakuma, E. Yamamoto. *Phys Rev Lett.*, vol. 83 No. 11 (1999)
55. L. B. Knight, A. J. McKinley, R. Babb w. Hill & M. Morse, *J. Chem. Phys.* 99 (10) (1993).
56. J. P. Perdew. *In Electronic Structure of Solids.* 91; Ziesche, P., Esching, H., Eds; Akademie Verlag; Berlin 1991.
57. "Física Universitaria". Sears, Zemansky, Young & Freedman, 11 ed, Vol. 2 Ed. Pearson Educación

58. "Física para ingeniería y ciencias". Hans C. Ohanian & John T. Markert , 3ª ed. Ed. McGraw Hill.