



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Estudio por la teoría de los funcionales de la densidad, de la interacción del átomo de carbono con cúmulos de hierro " $\text{Fe}_n\text{C}$ ", donde  $8 \leq n \leq 13$

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA  
Q. Patricio Rodrigo Rosales Limón

TUTOR: Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez  
Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM

México, D. F. Junio 2014



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.

## Índice

<b>1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Antecedentes.....</b>	<b>2</b>
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>5</b>
<b>3. Metodología.....</b>	<b>6</b>
<b>4. Validación del método.....</b>	<b>9</b>
<b>5. Resultados y discusión.....</b>	<b>13</b>
<b>5.1. Energía de unión.....</b>	<b>13</b>
<b>5.2. Estados excitados.....</b>	<b>19</b>
<b>5.3. Aniones y cationes.....</b>	<b>23</b>
<b>5.4. Orbitales moleculares.....</b>	<b>33</b>
<b>5.5. Análisis vibracional.....</b>	<b>43</b>
<b>5.5.1. Fe<sub>8</sub>C, Fe<sub>8</sub>C<sup>+</sup> y Fe<sub>8</sub>C<sup>-</sup>.....</b>	<b>43</b>
<b>5.5.2. Fe<sub>9</sub>C, Fe<sub>9</sub>C<sup>+</sup> y Fe<sub>9</sub>C<sup>-</sup>.....</b>	<b>45</b>
<b>5.5.3. Fe<sub>10</sub>C, Fe<sub>10</sub>C<sup>+</sup> y Fe<sub>10</sub>C<sup>-</sup>.....</b>	<b>47</b>
<b>5.5.4. Fe<sub>11</sub>C, Fe<sub>11</sub>C<sup>+</sup> y Fe<sub>11</sub>C<sup>-</sup>.....</b>	<b>49</b>
<b>5.6. Propiedades magnéticas de los sistemas Fe<sub>n</sub>C, Fe<sub>n</sub>C<sup>-</sup> y Fe<sub>n</sub>C<sup>+</sup>; donde n ≤</b>	
<b>13.....</b>	<b>54</b>
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>58</b>
<b>Anexo.....</b>	<b>62</b>

Agradezco a:

La UNAM y a mi tutor, Dr. Miguel Castro Martínez; el apoyo financiero al proyecto **PAPITT IN-102308** de DGAPA-UNAM, y el acceso a la supercomputadora Miztli de DGSCA-UNAM durante la realización de este trabajo.

Al **CONACyT** por la beca **273597**, que me otorgó durante la realización de mis estudios de maestría.

A mis sinodales por sus observaciones.

Al departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química, UNAM, lugar donde se realizó este trabajo, por el apoyo que me ha brindado.

*Dedico esta tesis a todas las personas que amo y que me dieron su apoyo, aun cuando ya no estén. En especial a Narita y a mi madre; a mi abuelita y a mi tía.*

## 1. Introducción

Este trabajo se realizó en base, principalmente, en los trabajos publicados en los últimos años acerca de cúmulos de átomos de hierro,  $Fe_n$ , y de la interacción de estos con átomos de carbono.<sup>1,2</sup>

Gutsev y Bauschlicher Jr.<sup>1</sup> estudiaron la interacción del carbono con cúmulos de átomos de hierro y sus respectivos iones positivos y negativos basados en el trabajo de Smalley y colaboradores. Este último grupo de investigación, ha desarrollado un método a alta presión y alta temperatura para la descomposición de  $Fe(CO)_5$  y la formación de nanotubos de carbono.<sup>3</sup>

Castro, por otra parte, realizó el estudio de los efectos de las distorsiones de tipo *Jahn-Teller* sobre la estructura, el enlace y las propiedades magnéticas de los cúmulos magnéticos de átomos de hierro,  $Fe_n$  ( $n \leq 7$ ).<sup>2</sup> Encontró que la mayoría de las estructuras muestran estados electrónicos degenerados que se estabilizan a través de este tipo de distorsiones. A medida que crece el cúmulo, el número de ligantes con los que puede coordinarse también crece, la fuerza del enlace directo metal-metal disminuye, pero el número de enlaces entre hierros aumenta. Este comportamiento se explica con los altos momentos magnéticos de los sitios atómicos, que están acoplados ferromagnéticamente.

Estos sistemas han adquirido un gran interés, e importancia, debido a sus propiedades estructurales, magnéticas, electrónicas y catalíticas que resultan inusuales<sup>4</sup> cuando se comparan con la estructura sólida o con los átomos individuales. Estas propiedades dependen de la estructura electrónica que presenta cada átomo y en algunos casos de los momentos magnéticos que se formen en dichos sitios atómicos.

Durante el desarrollo de este proyecto se obtuvo una característica que comienza a ser notable desde el trabajo realizado por Gutsev y Bauschlicher Jr.<sup>1</sup> Cuando se realizaron los cálculos de la

interacción de cinco hierros y un carbono, el carbono se vuelve tetravalente, sin embargo no parece presentar una hibridación de tipo  $sp^3$ . Gutsev y Bauschlicher Jr.<sup>1</sup> obtuvieron un carbono trivalente, en el caso del sistema con seis hierros. En este trabajo se obtuvo carbono tetravalente para los cúmulos con cinco, seis y siete hierros, lo cual resulta interesante para continuar con el cálculo de las siguientes estructuras, por lo menos hasta llegar a trece, e ir observando el comportamiento del carbono al aumentar el número de átomos de hierro.

### 1.1. Antecedentes

De manera formal se define cúmulo como aquel sistema que contiene dos o más átomos de metales enlazados entre sí.<sup>5</sup> Estos cúmulos metálicos pueden estar enlazados a otra molécula inorgánica u orgánica.

Avances experimentales de haces moleculares en fase gaseosa<sup>6</sup> han hecho posible la síntesis y la caracterización de las propiedades de los cúmulos de metales de transición. Recientemente, por ejemplo, ha sido posible efectuar el estudio de la adsorción de moléculas orgánicas sobre este tipo de sistemas utilizando técnicas de vaporización láser.<sup>7-10</sup> Estos avances revelan que dependiendo de la posición, en la tabla periódica y del metal utilizado se tienen diferentes tipos de estructuras preferidas, al coordinarse con un ligante.<sup>10</sup> El hierro se ha usado principalmente para fines catalíticos. Como, por ejemplo, es el caso del trabajo de Nikolaev, Bronikowski, Bradley, Rohmund, Colbert, Smith y Smalley;<sup>6</sup> quienes produjeron nanotubos de pared simple con un proceso catalítico en fase gas. El crecimiento de los nanotubos se hizo *in situ* por descomposición térmica de pentacarbonilhierro en una corriente caliente de monóxido de carbono en un intervalo de presiones de 1 a 10 atm y temperaturas de 800 a 1200 °C. El rendimiento de los nanotubos y la distribución de su diámetro pueden ser controlados por los

parámetros del proceso; se han producido nanotubos con un diámetro de 0.7 nm, el mismo que el de la molécula  $C_{60}$ . Otro ejemplo es la catálisis de la oxidación del metanol sobre catalizadores de hierrovanadato que hicieron Routray, Zhou, Kiely y Wachs;<sup>11</sup> en donde se empleó un óxido de metal mixto de hierrovanadato para investigar las superficies periféricas y las superficies químicas de  $FeVO_4$ .

Diversos trabajos teóricos, además de los experimentales, se han realizado con el fin de conocer distintas propiedades de este tipo de cúmulos.<sup>12-15</sup> El hierro ha sido un favorito dadas sus propiedades magnéticas.<sup>8-10</sup> Los cúmulos con poca cantidad de átomos de hierro resultan atractivos por su reactividad, sus propiedades electrónicas, magnéticas y catalíticas, ya que presentan grandes variaciones dependiendo del tamaño del cúmulo y porque eso representa un cambio tanto para el experimento como para la teoría.<sup>16</sup> Además, estos cúmulos de hierro exhiben súperparamagnetismo debido a los altos momentos magnéticos que presentan, tanto en promedio como en sus sitios atómicos.<sup>17, 18</sup>

Al mismo tiempo que los cúmulos de hierro han sido objeto de un largo número de estudios, no hay datos suficientes sobre la estructura y las propiedades de los sistemas  $Fe_nC$ . Los datos espectroscópicos experimentales se obtuvieron únicamente para el dímero  $FeC$ ; donde encontraron la estructura basal (con  $r_0=1.596 \text{ \AA}$ )<sup>19</sup> y en siguientes trabajos experimentales se determinaron sus propiedades estructurales, sus energías de ionización ( $E.I.=7.74\pm 0.09 \text{ eV}$ )<sup>21</sup> y de disociación ( $D_0=3.9\pm 0.3 \text{ eV}$ )<sup>21</sup>, sus frecuencias vibracionales ( $862.9\pm 6 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>22</sup> y su momento dipolo ( $\mu=2.36\pm 0.03 \text{ D}$ ).<sup>20</sup> Los compuestos de hierro con carbono representan una de las más importantes partes de la ciencia moderna de los materiales. Sin embargo, estos sistemas moleculares se han convertido en sujetos de estudio,<sup>23-25</sup> sólo recientemente, gracias al progreso que ha habido en nanotecnología.



Mientras que en las técnicas experimentales la caracterización de estos cúmulos se complica, en los estudios teóricos y computacionales se tienen márgenes de error debidos a los efectos de correlación e intercambio electrónicos y a las configuraciones electrónicas que en ocasiones no pueden ser subsanadas, sobre todo en los sistemas con grandes multiplicidades, por los algoritmos que utilizamos. Sin embargo, es aquí donde radica la importancia de la química cuántica computacional<sup>26</sup> y el complemento que comparte con las técnicas experimentales de análisis. Al tener, finalmente, métodos más adecuados, los detalles que una rama no pueda explicar podrán ser explicados por la otra.

## 2. Objetivos

Realizar el estudio químico cuántico de la interacción del átomo de carbono con diferentes cúmulos de átomos de hierro,  $\text{Fe}_n\text{C}$ ,  $8 \leq n \leq 13$ . Los cúmulos puros  $\text{Fe}_n$ ,  $n \leq 7$  han sido estudiados anteriormente por Castro;<sup>2</sup> además, recientemente los sistemas  $\text{Fe}_n$ ,  $7 \leq n \leq 20$  fueron estudiados por Gutsev y colaboradores.<sup>27</sup> Se abordará ahora la interacción del carbono con este tipo de cúmulos.

Con este estudio se pretende describir las propiedades estructurales, energéticas, electrónicas y magnéticas de los diferentes sistemas ( $\text{Fe}_n\text{C}$  donde  $8 \leq n \leq 13$ ), para así poder, también, explicar los comportamientos de estos, abordados experimentalmente<sup>14, 28, 29</sup> y aportar datos que sean de utilidad en trabajos futuros.

Por otra parte se describirá el análisis de carga siguiendo el modelo de *Natural Bond Orbital* (*NBO*). También se estudiará la naturaleza del enlace químico del carbono con los diferentes cúmulos de hierro, al analizar los parámetros de longitudes y ángulos de enlace así como los orbitales moleculares obtenidos con los cálculos. Los resultados obtenidos también permiten caracterizar los espectros de infrarrojo, IR, para este tipo de sistemas.

También se presentará la evolución de la energía de unión carbono-hierro, momentos magnéticos, energías de ionización y afinidad electrónica en función del tamaño del cúmulo,  $\text{Fe}_n\text{C}$ ,  $8 \leq n \leq 13$ .

Un aspecto interesante de este estudio es el de la unión química del átomo de carbono. Este átomo exhibe una unión cuádruple con geometría tetraédrica como en el diamante, el metano y otros hidrocarburos. La idea es investigar cómo es elucidado, este esquema tetraédrico del carbono, en estos cúmulos de hierro-carbono.

### 3. Metodología

Para sistemas multireferenciales, como es el caso de los sistemas con los que se han trabajado en esta tesis, existen métodos tradicionales para calcular la energía de correlación, como el método de interacción de configuraciones o bien CI ( por sus siglas en inglés, *Configuration Interaction*) en donde la idea básica es diagonalizar el hamiltoniano de  $N$  electrones en una base de  $N$  funciones electrónicas (determinantes de Slater). En otras palabras, se representa la función de onda exacta como una combinación lineal de  $N$  funciones electrónicas de prueba y se usa el método variacional lineal. Si se usa la base completa, se podría obtener la energía exacta no sólo del estado basal sino también de todos los estados excitados del sistema.<sup>41</sup>

Se utilizó la teoría de los funcionales de la densidad, o bien DFT (por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*), debido a que si bien CI permite describir de forma muy precisa el comportamiento de los sistemas muy pequeños, su capacidad de predicción se ve limitada en cuanto a sistemas más complejos debido a su costo computacional. DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, por ejemplo, la energía y la distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con el funcional de la densidad electrónica en vez de con la función de onda. La función de onda de un sistema de  $N$  electrones depende de  $3N$  variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. Una desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema. Si el lector se interesa por más detalles acerca de esta teoría, puede consultar el anexo que se encuentra en la parte final de esta tesis.

Se propusieron diferentes geometrías y multiplicidades para los sistemas eléctricamente neutros, los aniones y los cationes; optimizar sus geometrías y minimizar sus energías comparando los resultados de cada geometría y multiplicidad propuesta.

Para realizar los cálculos se usó el paquete de química cuántica *Gaussian* en su versión *Gaussian 09*.

Para estos cálculos se utilizó el funcional de intercambio de Becke y el funcional que describe la correlación electrónica de Perdew y Wang, en otras palabras se usaron los funcionales BPW91 que están dentro de los métodos *GGA*. Se ha decidido usar estos funcionales debido a que otros funcionales como B3LYP, por ejemplo, fueron calibrados de tal forma que su uso es ideal para especies que contienen átomos de elementos representativos, es decir, se puede trabajar con dichos funcionales con una confianza plena cuando se trata con especies orgánicas. Los funcionales BPW91 han resultado de gran utilidad para describir tanto el intercambio como la correlación electrónica en metales de transición, también se ha comprobado su utilidad en el estudio de cúmulos pequeños de hierro y de su interacción con algunas especies orgánicas como en algunos de los trabajos ya mencionados anteriormente.<sup>1, 12, 13, 15, 31, 32</sup>

El conjunto de funciones orbitales base que se utilizaron fue 6-311++G(2d,2p), o bien (15s11p6d2f)/[10s7p4d2f] para los cúmulos de hierro y (12s6p2d)/[5s4p2d] para el carbono; donde se incluye el conjunto de bases de McLean y Chandler para la segunda fila de la tabla periódica, también se incluye al conjunto de bases de todos los electrones de Wachters y Hay para la primera serie de transición, usando los factores de ampliación de Raghavachari y Trucks.<sup>33</sup> Los signos + indican que hay funciones difusas, que permiten a los orbitales ocupar un espacio mayor, y se usan con algunas funciones de polarización como son las funciones de polarización múltiple; en este caso *2d* añade dos conjuntos de funciones *d* sobre átomos pesados y *2p* añade dos conjuntos de funciones *p* en átomos ligeros,<sup>34</sup> el carbono en este caso.

Se calculó los análisis de carga *NBO*, para los sistemas más estables. Los *NBO* son orbitales de enlace calculados con su máxima densidad electrónica y son parte de una secuencia de conjuntos

llamados *natural localized orbital*, los cuales son usados en química computacional para calcular la distribución de la densidad electrónica en átomos y en los enlaces entre átomos. *NBO* incluye el porcentaje más alto posible de la densidad electrónica.

El momento magnético en los átomos los sistemas en estudio, se obtuvieron calculando la densidad de espín de Mulliken, que se define como la densidad total de electrones con un espín menos la densidad total de los electrones con el otro espín. Una de las maneras de medirla experimentalmente, es por resonancia de espín electrónico; la difracción de neutrones permite la asignación directa de la densidad de espín en el espacio tridimensional. Para el caso de la espectroscopía vibracional se utiliza la aproximación del oscilador armónico y la ley de Hooke, de esta manera se obtienen los espectros teóricos de IR.

La energía de ionización y la afinidad electrónica se calcularon obteniendo las energías totales de las geometrías optimizadas de las estructuras eléctricamente neutras, de los aniones y de los cationes para después realizar una resta entre estas energías, de la energía del ión correspondiente menos la energía de la estructura eléctricamente neutra. Se espera una mejor aproximación para el caso de la energía de ionización que para la afinidad electrónica ya que para el nivel de teoría que se usó, la afinidad electrónica al ser menor que el potencial de ionización y del mismo orden que la energía de la correlación, su error absoluto se convierte en un error relativo importante.

#### 4. Validación del método

Los resultados experimentales de la energía de ionización y afinidad electrónica del átomo de hierro fueron comparados con los resultados teóricos adiabáticos obtenidos, para validar el método del presente trabajo.<sup>7, 16 y 35</sup> En donde el potencial de ionización experimental, Conway y colaboradores,<sup>39</sup> lo calcularon usando tres etapas de excitación láser para observar los miembros de las series de Rydberg del hierro neutral y que convergen en el estado basal y el primer estado excitado del hierro ionizado; la afinidad electrónica, Engelking y Lineberger,<sup>35</sup> la calcularon usando un láser de argón de frecuencia fija con el que se obtuvo el espectro de fotoelectrones del hierro.

Reportan, en el caso de la energía de ionización del átomo de hierro:

	<b>Energía de ionización del átomo de hierro</b>
<b>Conway y colaboradores<sup>39</sup> (Potencial de Ionización experimental)</b>	7.9024 ± 0.0001 eV
<b>Resultados teóricos que obtuvimos, usando BPW91-6311++G(2d, 2p)</b>	8.12 eV (o bien 187 Kcal/mol)
<b>% de error de nuestro método con respecto al experimento</b>	2.78 %

Tabla 4.1.1 Comparación de la energía de ionización, del átomo de hierro, experimental con la teórica obtenida con nuestro método.

Como se puede ver el valor que obtuvimos es cercano al valor experimental, con un 2.78 % de error en nuestro cálculo.

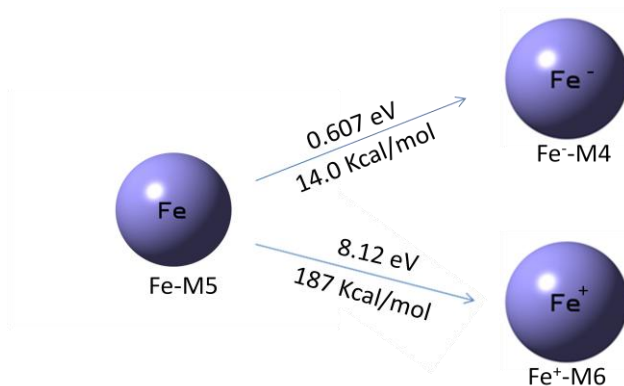
La afinidad electrónica experimental del átomo de hierro que reportan es:

	<b>Afinidad electrónica del átomo de hierro</b>
<b>Engelking y Lineberger<sup>35</sup> (Afinidad Electrónica experimental)</b>	0.164 ± 0.035 eV
<b>Resultados teóricos que obtuvimos, usando BPW91-6311++G(2d, 2p)</b>	0.607 eV (o bien 14.0 Kcal/mol)
<b>% de error de nuestro método con respecto al experimento</b>	270 %

Tabla 4.1.2 Comparación de la afinidad electrónica, del átomo de hierro, experimental con la teórica obtenida con nuestro método.

El valor numérico absoluto de la afinidad electrónica es menor que el valor numérico absoluto de la energía de ionización por eso el error relativo de la primera es más importante. Esto se debe a que DFT no es adecuado para describir los orbitales virtuales. Para cualquier nivel de teoría la afinidad electrónica es un reto, el valor de ésta es del mismo orden que la energía de correlación y el error en la estimación se convierte en un error relativo importante.<sup>35</sup>

En la figura 4. 1. 1 se ilustran la energía de ionización y la afinidad electrónica para el átomo de hierro, obtenidas con el método del presente trabajo:



**Figura 4. 1. 1 Afinad electrónica y energía de ionización teóricas para el átomo de hierro. En la figura se ven las multiplicidades del átomo neutro (M=5), del anión (M=4) y del catión (M=6) correspondientes.**

Se realizaron los cálculos para las posibles configuraciones electrónicas del átomo de hierro variando sus multiplicidades, M=5 para [Ar]3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup> y para [Ar]3d<sup>7</sup>4s<sup>1</sup>, y M=3 para [Ar]3d<sup>8</sup>4s<sup>0</sup>; donde se obruvo el valor de energía más bajo para M=5.

La multiplicidad del anión puede ser M=4 si el electrón entra de tal manera que la configuración queda [Ar]3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup> o queda [Ar]3d<sup>8</sup>4s<sup>1</sup>, o también puede ser M = 2 en caso de que se obtenga la configuración [Ar]3d<sup>9</sup>4s<sup>0</sup>, en ambos casos la multiplicidad disminuye, pero al realizar los respectivos cálculos para sus diferentes posibles multiplicidades se obtiene M=4 como la basal, quedando sólo con tres electrones desapareados. El electrón que entra se aparea con uno de los cuatro electrones desapareados del hierro neutro, para lo que se necesita menor energía que si se quisiera sacar un electrón.

En el caso del catión, el electrón que sale puede dar la configuración  $[\text{Ar}]3d^64s^1$  con  $M=6$ , y con esta multiplicidad también se puede obtener la configuración  $[\text{Ar}]3d^54s^2$ ; con la configuración  $[\text{Ar}]3d^74s^0$  se obtiene  $M=4$ ; al realizar el cálculo se obtiene que el electrón que sale es uno de los electrones apareados del hierro, dejando al catión con multiplicidad  $M=6$ , o bien, con cinco electrones desapareados.

Los resultados obtenidos para el sistema FeC fueron comparados con los resultados experimentales:<sup>19, 20, 21, 22</sup>

	<b>Distancia interatómica</b>	<b>Energía de ionización</b>	<b>Energía de disociación</b>	<b>Frecuencias vibracionales</b>	<b>Momento dipolo</b>
<b>Valores experimentales</b>	1.596 Å <sup>19</sup>	7.74±0.09 eV, <sup>21</sup>	3.9±0.3 eV <sup>21</sup>	863±6 cm <sup>-1</sup> <sup>22</sup>	2.36±0.03 D <sup>20</sup>
<b>Valores teóricos BPW91-6311++G(2d,2p)</b>	1.6 Å	7.85 eV	4.52 eV	941 cm <sup>-1</sup>	2.37 D
<b>% de error de nuestro método con respecto al experimento</b>	0.251 %	1.42 %	15.9 %	9.04 %	0.424 %

**Tabla 4.1.3 Comparación de los valores de: las distancias interatómicas, los potenciales de ionización, energía de disociación, frecuencias vibracionales y del momento dipolo experimental, con los valores teóricos obtenidos con nuestro método, para el sistema FeC.**

Estos valores también sirven para validar este método porque, como se puede ver, los valores obtenidos para el dímero FeC son muy cercanos a los valores obtenidos experimentalmente.

También se realizaron los cálculos de las estructuras  $\text{Fe}_4$ ,  $\text{Fe}_4^+$  y  $\text{Fe}_4^-$ , y se compararon con los resultados experimentales.

Las energías de ionización y de afinidad electrónica del cúmulo  $\text{Fe}_4$  se ilustran en la figura 4.1.2:



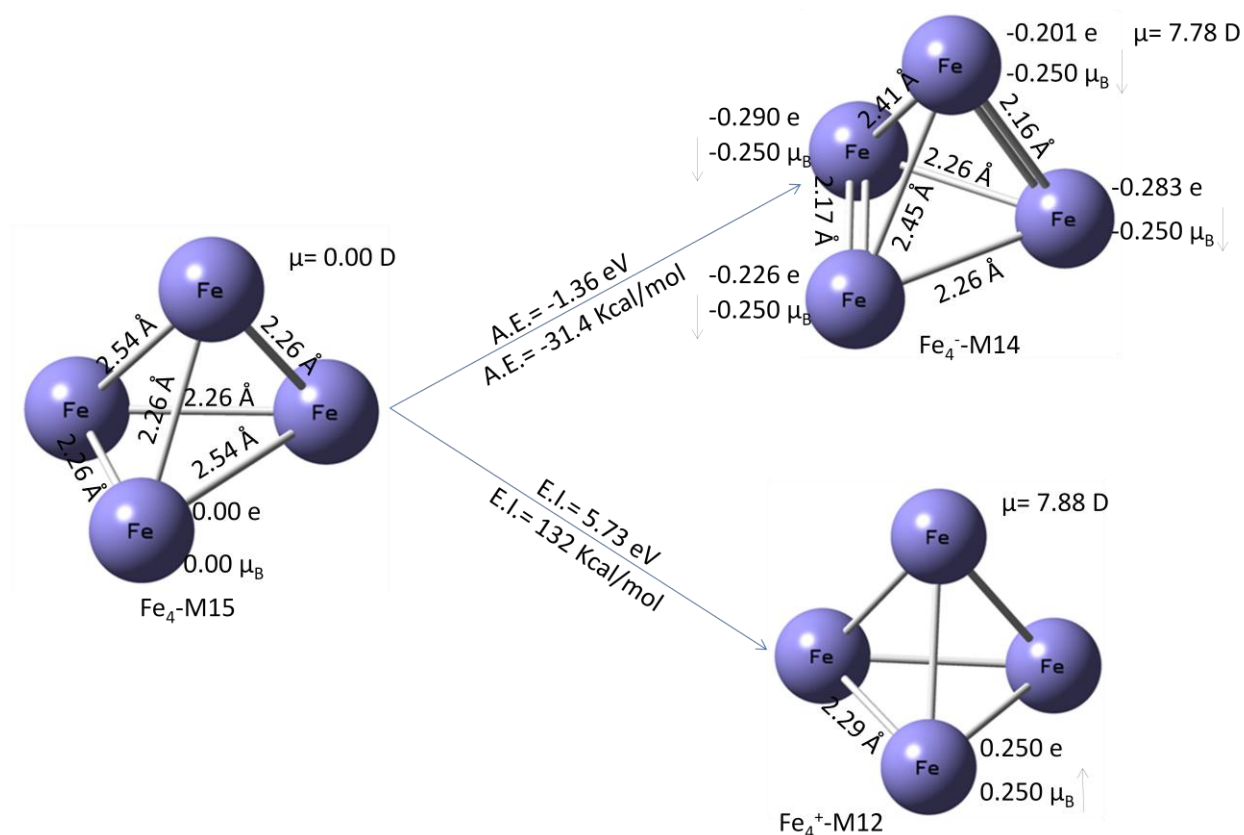


Figura 4.1.2 Energía de ionización y afinidad electrónica de  $\text{Fe}_4$ .

Los resultados experimentales y los valores teóricos, obtenidos con el método del presente trabajo, para la energía de ionización y la afinidad electrónica del cúmulo  $\text{Fe}_4$  se muestran en la siguiente tabla:

	Valores experimentales	Valores teóricos	% de error de nuestro método con respecto al experimento
<b>Potencial de ionización</b>	$6.78 \pm 0.36 \text{ eV}^{36}$	$5.73 \text{ eV}$	15.5 %
<b>Afinidad electrónica</b>	$1.78 \pm 0.06 \text{ eV}^{29}$	$1.36 \text{ eV}$	23.6 %

Tabla 4.1.4 Comparación de las afinidades electrónicas y los potenciales de ionización experimentales con las teóricas obtenidas con nuestro método.

Los cuales son valores relativamente parecidos entre sí, los teóricos con los experimentales, y de esta manera se puede comprobar una vez más la validez del método presente.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Energía de unión

Se realizaron los cálculos para diferentes geometrías y diferentes multiplicidades para cada uno de los sistemas en estudio, y de esta manera obtener tanto las geometrías como las multiplicidades más estables. Se puede observar que las multiplicidades basales para los átomos de los cúmulos de hierro son:

	Multiplicidades basales según Gutsev colaboradores <sup>28</sup>	Nuestras multiplicidades basales
<b>Fe<sub>8</sub>, Fe<sub>8</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>8</sub><sup>-</sup></b>	25, 26, 24	25, 26, 24
<b>Fe<sub>9</sub>, Fe<sub>9</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>9</sub><sup>-</sup></b>	27, 28, 28	27, 28, 26
<b>Fe<sub>10</sub>, Fe<sub>10</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>10</sub><sup>-</sup></b>	29, 30, 32	29, 30, 30
<b>Fe<sub>11</sub>, Fe<sub>11</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>11</sub><sup>-</sup></b>	35, 32, 36	35, 32, 36
<b>Fe<sub>12</sub>, Fe<sub>12</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>12</sub><sup>-</sup></b>	37, 38, 40	
<b>Fe<sub>13</sub>, Fe<sub>13</sub><sup>+</sup>, Fe<sub>13</sub><sup>-</sup></b>	45, 36, 44	45 para el cúmulo neutro

**Tabla 4. 2. 1. Multiplicidades para los cúmulos de hierro. Los valores están ordenados de manera respectiva a los símbolo de las especies: neutra, catión, anión.**

Y M=3 en el caso del átomo de carbono. El carbono, que tiene la configuración  $1s^2 2s^2 2p^2$ , los dos electrones que se encuentran en los orbitales 2p se encuentran desapareados. De esta manera también se cumple la regla de máxima multiplicidad, o regla de Hund.<sup>37</sup> La energía experimental de formación del metano,  $C + 4H \rightarrow CH_4$ , es: -415 KJ/mol o bien -18.2 eV, la que obtuvimos es: -440 KJ/mol o bien -17.2 eV. En la figura 4. 2. 1 se muestra la geometría más estable, la energía de unión (que calculamos usando la energía al punto cero de cada sistema  $[E_{Fe_n C} - (E_{Fe_n} + E_C)]$ ), los momentos magnéticos y electrónicos, y la distancia de la interacción Fe<sub>n</sub>-C para cada sistema neutro:

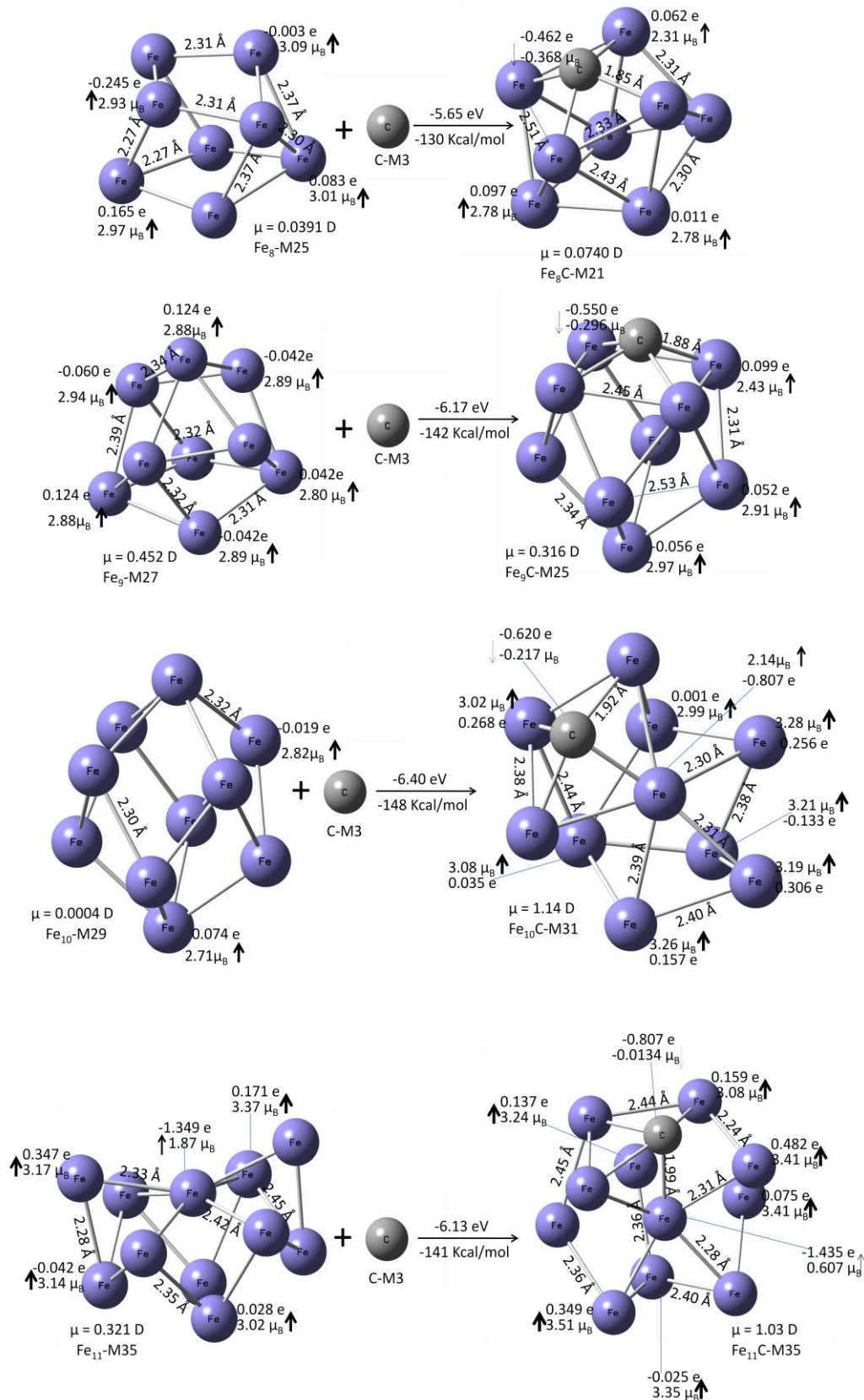
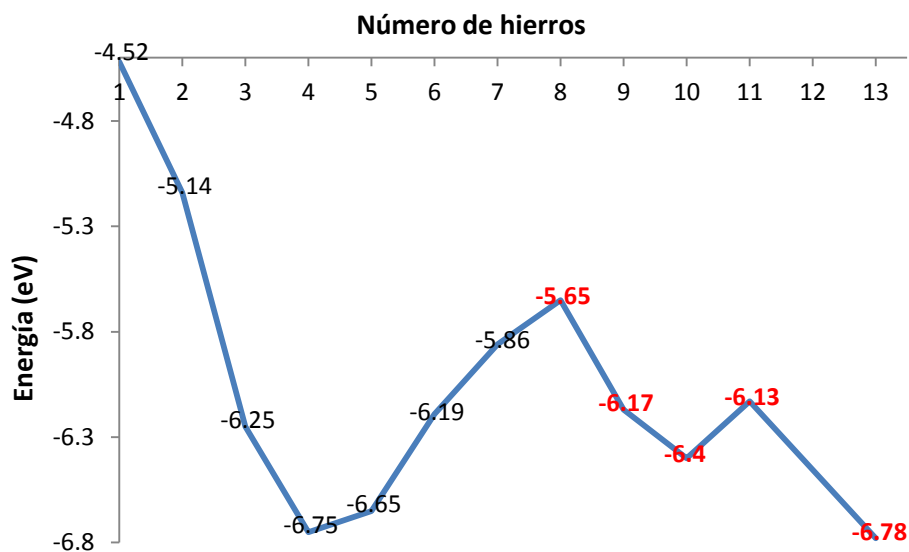


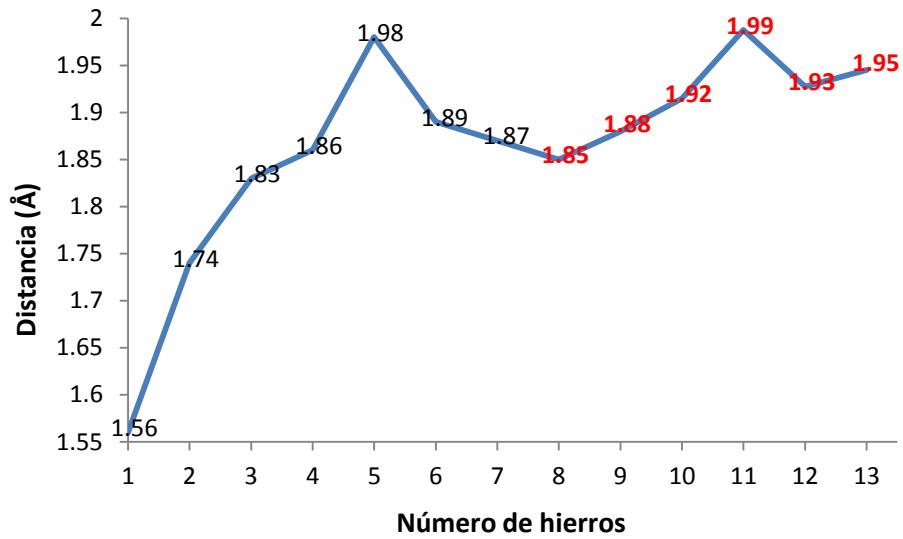
Figura 5. 1. 1. Representación gráfica de las energías de unión de los sistemas Fe<sub>8</sub>, Fe<sub>9</sub>, Fe<sub>10</sub> y Fe<sub>11</sub> con C.

Las tendencias de las energías de unión, de las distancias promedio del cúmulo al átomo de carbono, del ángulo del carbono con respecto al cúmulo y de los momentos dipolo se pueden observar en las siguientes gráficas. Para todas las gráficas en esta tesis se incluyen los resultados  $1 \leq n \leq 7^{40}$  para los cuales se uso el mismo método y los mismos funcionales que para los resultados actuales. También se incluyen los resultados que obtuvimos de los sistemas  $\text{Fe}_{12}\text{C}$  y  $\text{Fe}_{13}\text{C}$ . Debido al tiempo de cálculo que requieren estos últimos sistemas, hay gráficas en donde no es posible incluir sus resultados.



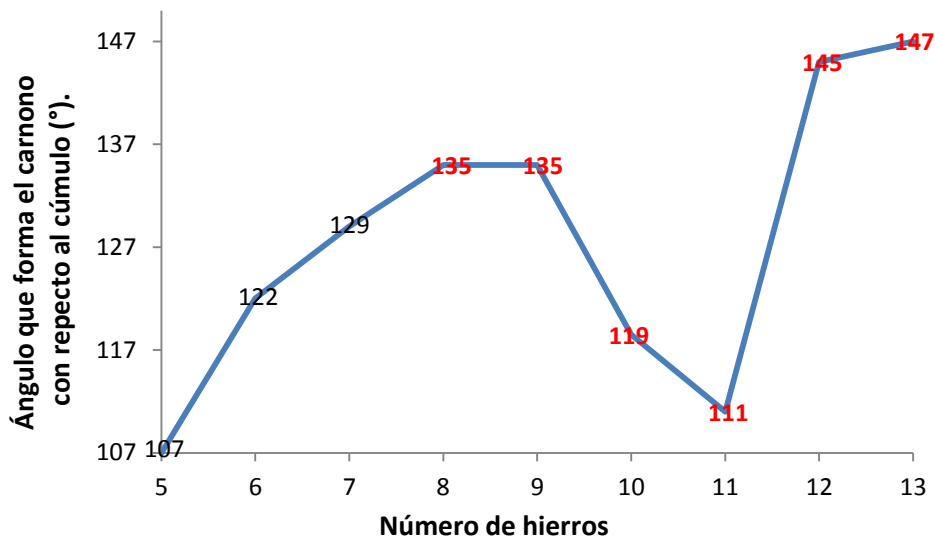
**Gráfica 5. 1. 1. Tendencia de las energías de unión de los cúmulos de hierro con el átomo de carbono al aumentar el número de hierros.**

En la gráfica 5. 1. 1 se puede observar que se alcanza un máximo local para la energía de unión entre el carbono y el cúmulo de ocho hierros, para el cúmulo de diez hierros se encuentra un mínimo local, ya que el mínimo absoluto, en cuanto a los sistemas que estudiamos, es entre el cúmulo de trece hierros y el carbono, por lo que se espera que la unión entre el carbono y el cúmulo de trece hierros sea la más favorable, aun tomando en cuenta los sistemas con menor cantidad de hierros, en donde se encuentra un mínimo para la unión entre el cúmulo de cuatro hierros y el carbono.



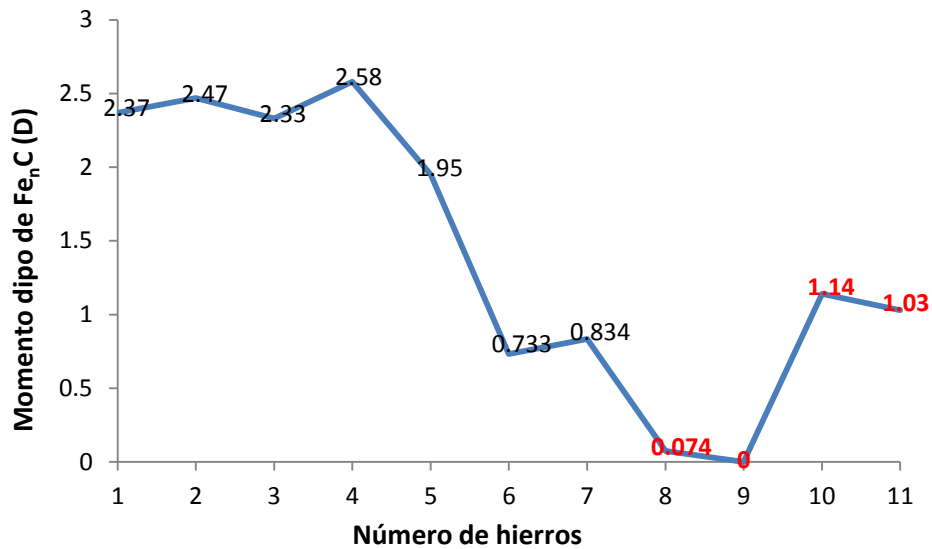
**Gráfica 5. 1. 2. Tendencia de las distancias promedio entre los cúmulos de hierro y el átomo de carbono al aumentar el número de hierros.**

Vemos, en la gráfica 5. 1. 2, que para  $Fe_nC$  cuando  $n > 5$  la distancia comienza a disminuir. Para el cúmulo de ocho hierros, de hecho es un mínimo local, ya que para el cúmulo de nueve hierros comienza a aumentar y sigue aumentando hasta el cúmulo de once hierros, que es en el que se observa la mayor distancia, sólo un poco mayor que para el cúmulo de cinco hierros.



**Gráfica 5. 1. 3. Tendencia de los ángulos promedio entre los cúmulos de hierro y el átomo de carbono al aumentar el número de hierros.**

La hipótesis en un principio era que al aumentar el número de hierros en el cúmulo, el ángulo que forma el carbono al interactuar con el cúmulo se fuese acercando, cada vez más, a  $180^\circ$ . En la gráfica de tendencia 5. 1. 3, donde tomamos sólo los sistemas en donde el carbono forma enlace con cuatro de los hierros del cúmulo, observamos que, en efecto, del sistema de cinco hierros al sistema con nueve hierros, el ángulo va en crecimiento; sin embargo hay un descenso drástico para el cúmulo de diez y de once hierros, debido a que en estos sistemas el carbono está más cerca, sólo de tres hierros de las estructuras respectivas, pero para los cúmulo de doce y de trece hierros el ángulo aumenta de una manera considerable, alcanzando el ángulo más grande de nuestros sistemas en el cúmulo de trece hierros, en donde se retoma, además, el carácter tetravalente del carbono.



**Gráfica 5. 1. 4. Tendencia del momento dipolo de los sistemas al aumentar el número de hierros en los sistemas eléctricamente neutros.**

Los sistemas de  $n = 6$  a  $n = 9$  son los que tienen menor momento dipolar (gráfica 5. 1. 4), tanto el cúmulo de ocho hierros como el cúmulo de nueve hierros tiene el momento dipolo más bajo, alcanzando el cero para el cúmulo de nueve hierros; los cúmulos de diez y de once hierros tienen un momento dipolo mayor.

## 5.2. Estados excitados

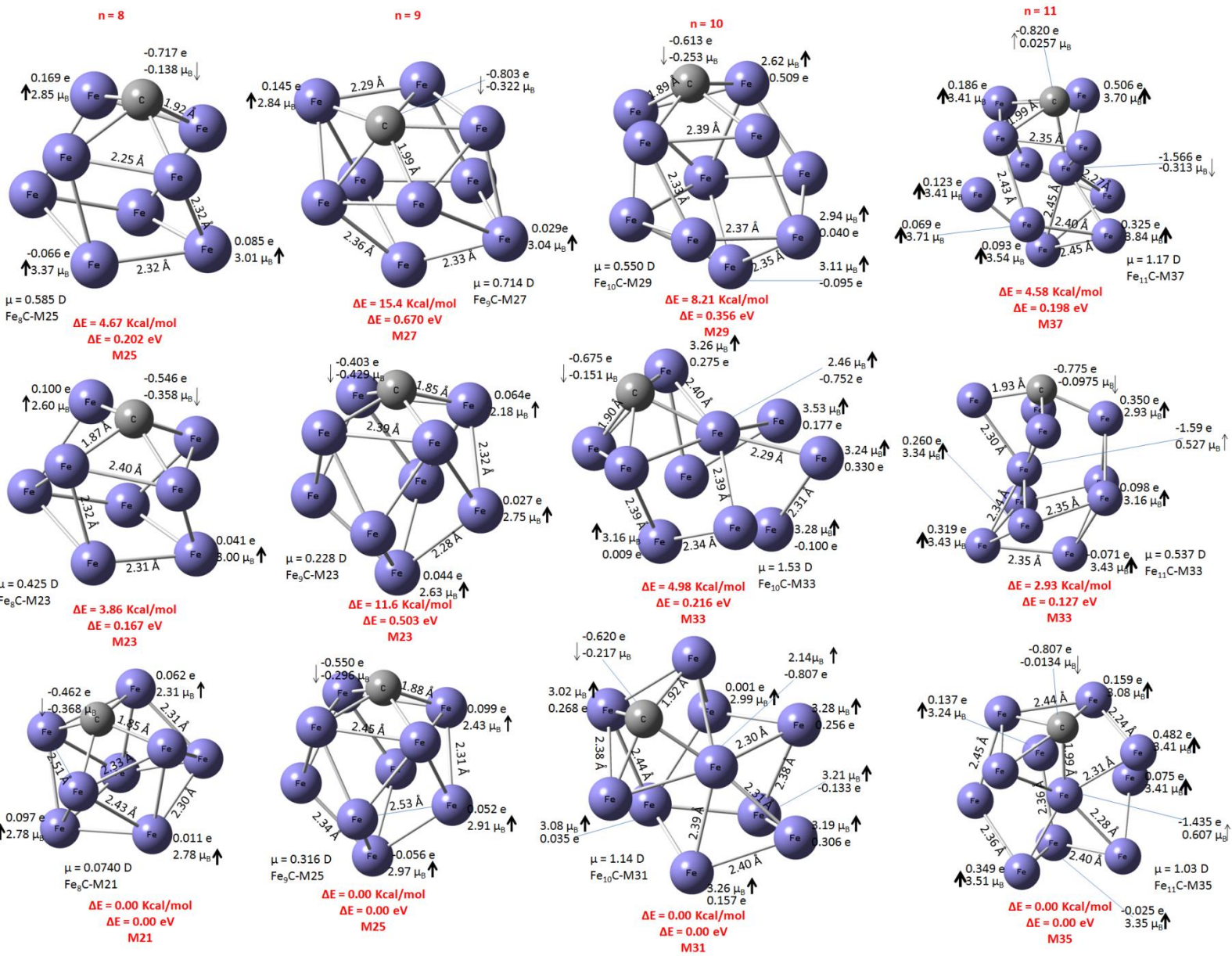


Figura 5.2.1 Estados excitados para cada uno de los distintos cúmulos de hierro, de  $n = 8$  a  $n = 11$ .



Existen varios estados excitados para la misma interacción pero con diferentes multiplicidades, o bien, diferente cantidad de electrones desapareados. Sólo se describirá la multiplicidad basal y a dos de las multiplicidades más cercanas a ésta. En la figura 5. 2. 1 se ilustran y se muestran los resultados para cada caso:

Al proporcionar energía a la estructura basal, uno o más de sus electrones se desaparean o se aparean y, el sistema, adquiere otra multiplicidad. Esto tiene consecuencias en la forma en que interactúan el cúmulo de hierro y el carbono. Se afectan: la geometría, los momentos magnéticos, la distribución de carga y, en consecuencia, el momento dipolo.

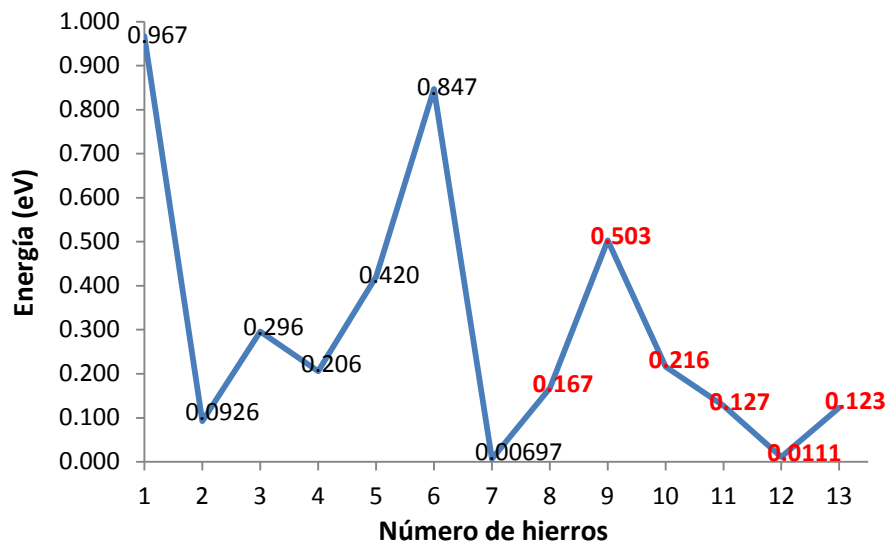
En general, los sistemas excitados alteran sus propiedades magnéticas y electrónicas, el momento dipolo aumenta y el carbono se aleja del cúmulo. Aunque esto no sucede de la misma manera con todos los sistemas, esto lo vemos mejor en la tabla 5. 2. 1.

En esta tabla se tiene como varían las propiedades electrónicas y estructurales de acuerdo a los dos primeros estados excitados al proporcionar energía al estado basal de los distintos sistemas.

Multiplicidad, M = S + 1	Energía en eV	Distancia promedio del carbono al cúmulo en Å	Ángulo promedio de los enlaces del carbono con el cúmulo.	Momento dipolo en D.
<b>Fe<sub>8</sub>C-M21</b>	0.00	1.85	135°	0.0740
<b>Fe<sub>8</sub>C-M23</b>	0.167	1.87	133°	0.425
<b>Fe<sub>8</sub>C-M25</b>	0.202	1.92	125°	0.585
<b>Fe<sub>9</sub>C-M25</b>	0.00	1.88	135°	0.316
<b>Fe<sub>9</sub>C-M23</b>	0.503	1.85	140°	0.228
<b>Fe<sub>9</sub>C-M27</b>	0.670	1.99	129°	0.714
<b>Fe<sub>10</sub>C-M31</b>	0.00	1.92	119°	1.14
<b>Fe<sub>10</sub>C-M33</b>	0.216	1.94	118°	1.53
<b>Fe<sub>10</sub>C-M29</b>	0.356	1.89	131°	0.550
<b>Fe<sub>11</sub>C-M35</b>	0.00	1.99	111°	1.03
<b>Fe<sub>11</sub>C-M33</b>	0.127	1.93	139°	0.537
<b>Fe<sub>11</sub>C-M37</b>	0.198	1.99	81°	1.17
<b>Fe<sub>12</sub>C-M37</b>	0.00	1.93	145°	
<b>Fe<sub>12</sub>C-M39</b>	0.0111	1.86	157°	
<b>Fe<sub>12</sub>C-M35</b>	0.190	1.90	144°	
<b>Fe<sub>13</sub>C-M41</b>	0.00	1.95	147°	
<b>Fe<sub>13</sub>C-M43</b>	0.123	1.92	148°	
<b>Fe<sub>13</sub>C-M39</b>	0.211	1.93	148°	

**Tabla 5. 2. 1. Energía relativa de los estados excitados con el estado basal, distancias del carbono a los cúmulos de hierro con diferentes multiplicidades, ángulos del carbono con respecto a cada cúmulo y momento dipolo según las diferentes multiplicidades.**

Hay una disminución notable en el ángulo promedio del carbono con respecto al cúmulo en el sistema  $\text{Fe}_{11}\text{C-M37}$ , esto es debido a que para esta multiplicidad el carbono sólo está unido con tres hierros de los hierros del cúmulo. Para más detalle de la tendencia de la energía necesaria para pasar a los primeros estados excitados de cada uno de los sistemas al aumentar el número de hierros, observemos la gráfica 5. 2. 1.



**Gráfica 5. 2. 1. Gráfica de la tendencia de la energía necesaria para pasar a los primeros estados excitados al aumentar el número de hierros.**

No hay una tendencia notable, en cuanto a la energía para pasar a los primeros estados excitados, al aumentar el número de hierros. Sin embargo se puede ver, en la gráfica 5. 2. 1, que en los cúmulos de mayor número de átomos de hierro, la energía, necesaria para pasar a los primeros estados excitados, es menor que para los cúmulos con poca cantidad de átomos de hierro. Se observa un mínimo para el cúmulo de siete hierros, siendo éste el que tiene más cercano en energía a su primer estado excitado. El cúmulo de doce hierros es el mínimo en el caso de los sistemas en estudio.

### 5. 3. Aniones y cationes

Al hacer el cálculo de la energía de ionización y de la afinidad electrónica se esperan obtener resultados que sean de utilidad en trabajos experimentales, o bien, para la explicación de algunos de estos, ya que algunas veces, experimentalmente se utilizan principalmente los iones de los cúmulos de hierro, como es el caso de la catálisis en fase gas y a baja presión para el crecimiento de precursores de benceno,<sup>44</sup> por ejemplo.

Los resultados de este trabajo se pueden observar en las siguientes figuras:

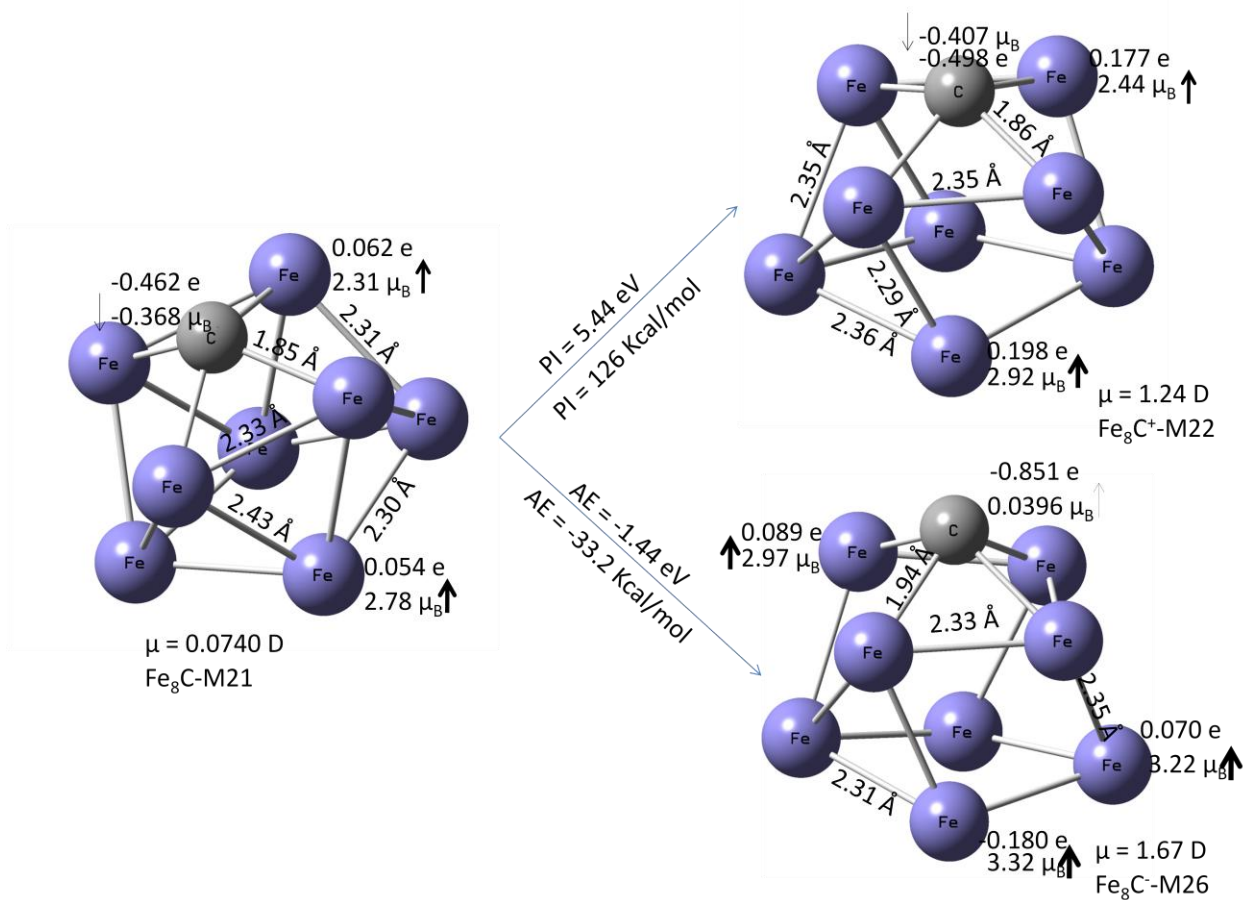


Figura 5. 3. 1. Potencial de ionización y afinidad electrónica del sistema Fe<sub>8</sub>C.

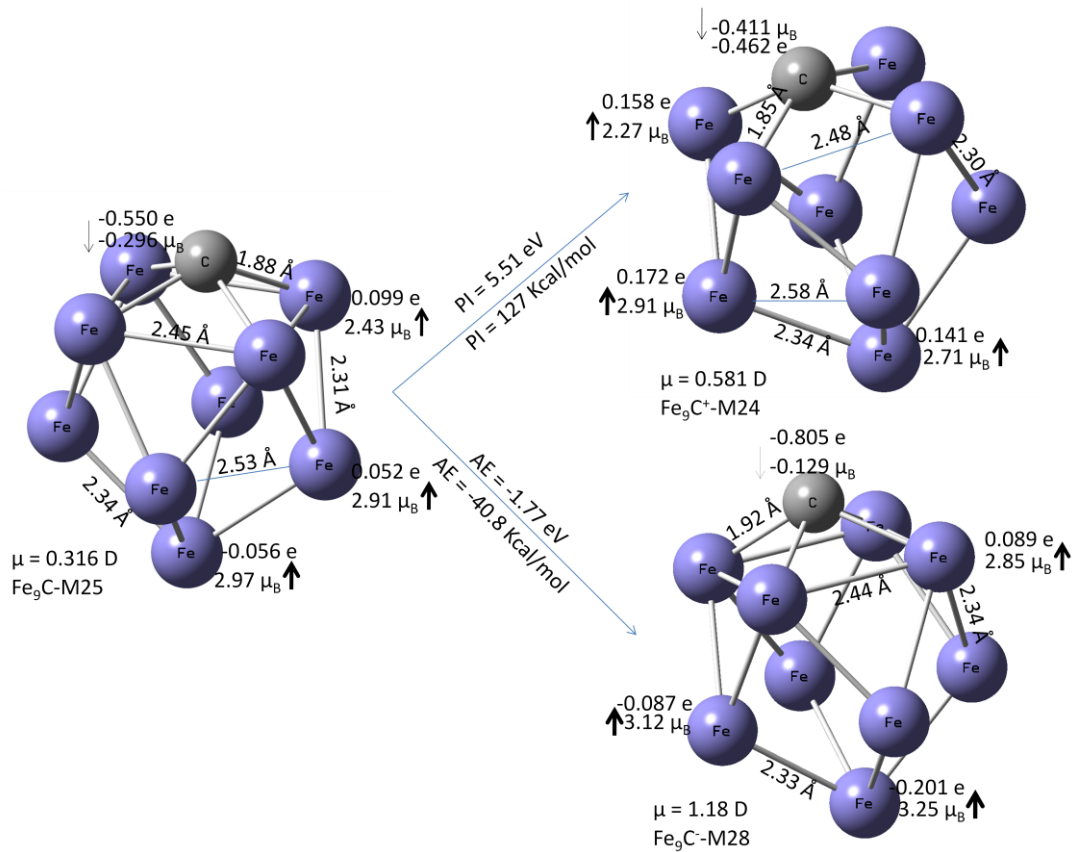


Figura 5. 3. 2. Potencial de ionización y afinidad electrónica del sistema  $\text{Fe}_9\text{C}$ .

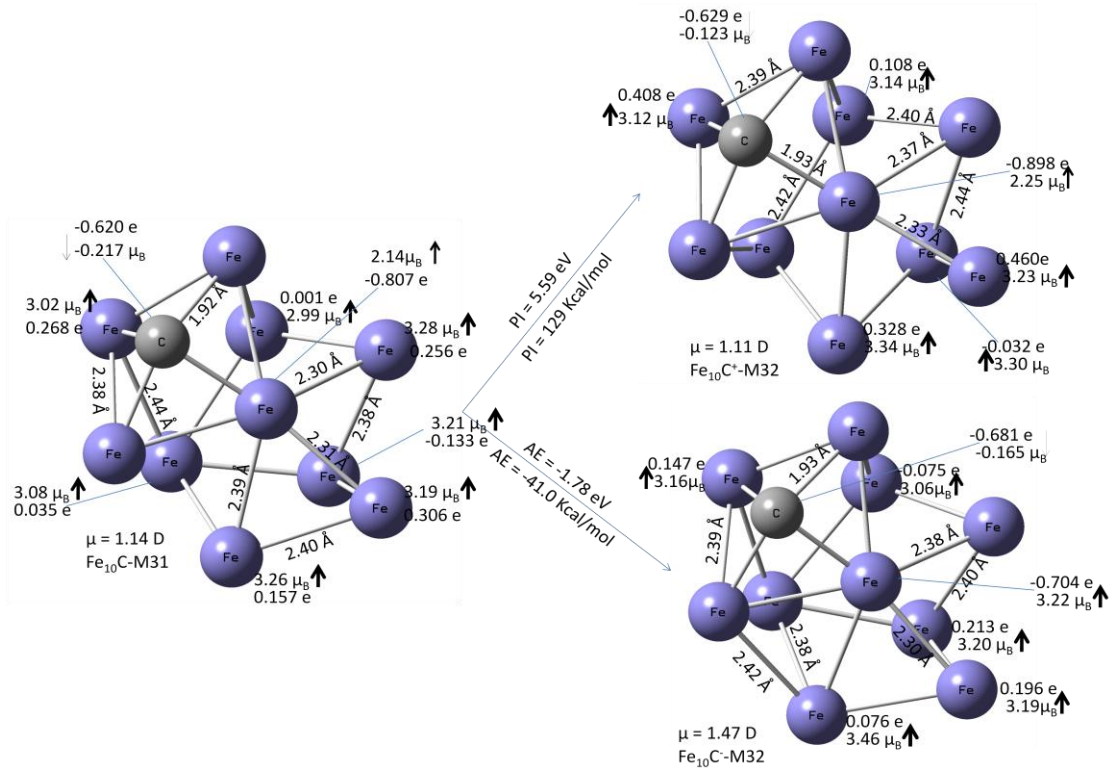


Figura 5. 3. 3. Potencial de ionización y afinidad electrónica del sistema  $\text{Fe}_{10}\text{C}$ .

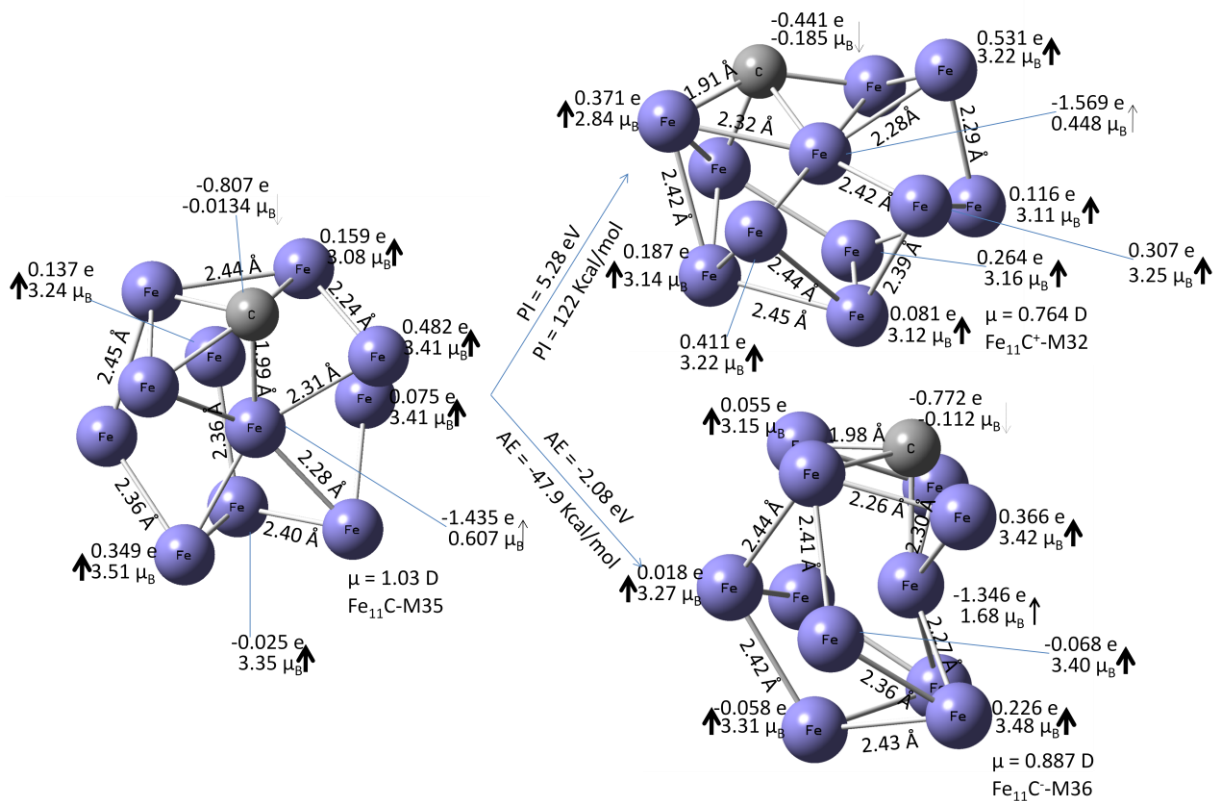
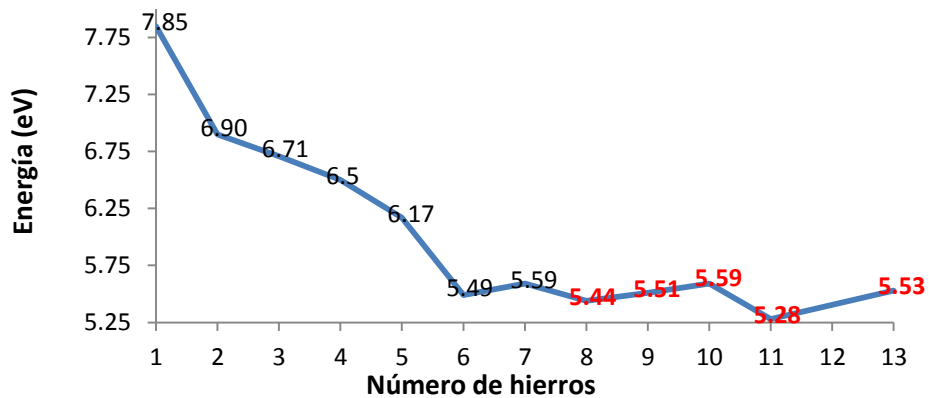


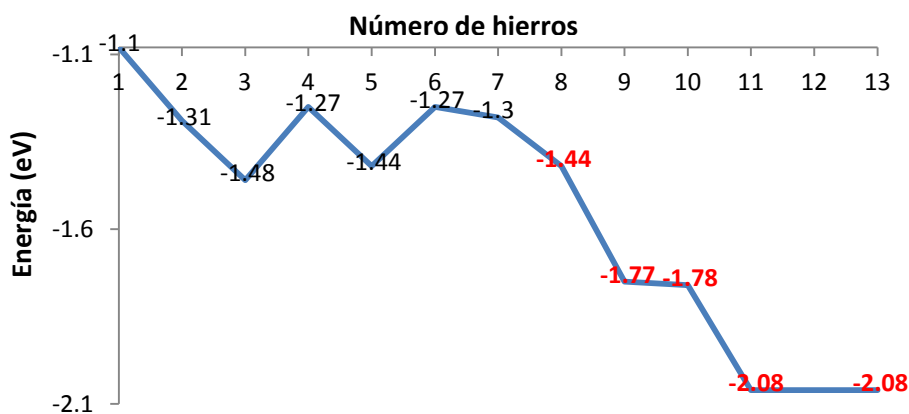
Figura 5. 3. 4. Potencial de ionización y afinidad electrónica del sistema  $Fe_{11}C$ .

Para cualquier nivel de teoría la afinidad electrónica es un reto, ya que al ser menor que la energía de ionización, el error en la estimación se convierte en un error relativo importante.<sup>35</sup> Sin embargo, sí hay una tendencia en cuanto al potencial de ionización, al igual que en la afinidad electrónica, estas tendencias se muestran en las siguientes gráficas.



Gráfica 5. 3. 1. Tendencia del potencial de ionización al variar el número de hierros.

Al aumentar el número de hierros, el potencial de ionización disminuye considerablemente, encontramos un mínimo en nuestros resultados en el cúmulo de once hierros, por lo que este es el sistema que más fácilmente donará un electrón. En la gráfica 2. 3. 2 se muestra la tendencia de la afinidad electrónica.



Gráfica 5. 3. 2. Tendencia de la afinidad electrónica al variar el número de hierros.

La afinidad electrónica oscila en los cúmulos de menos de siete hierros, a partir de ahí hay un descenso. Al llegar al cúmulo de once hierros y pasar de ahí al cúmulo de trece hierros se mantiene relativamente constante la energía que se libera del sistema al ganar un electrón. Siendo estas últimas estructuras las que tienen la afinidad electrónica más profunda, por lo que se espera, para este nivel de teoría, que al aumentar el número de hierros, los sistemas tiendan a aceptar electrones más fácilmente.

También se presenta la energía de unión de cada uno de los iones de los diferentes sistemas, para la cual, en la figura 5. 3. 5, se ilustran la energía de unión de cada uno de los diferentes cationes, desde el cúmulo con ocho hierros hasta el cúmulo de once hierros.

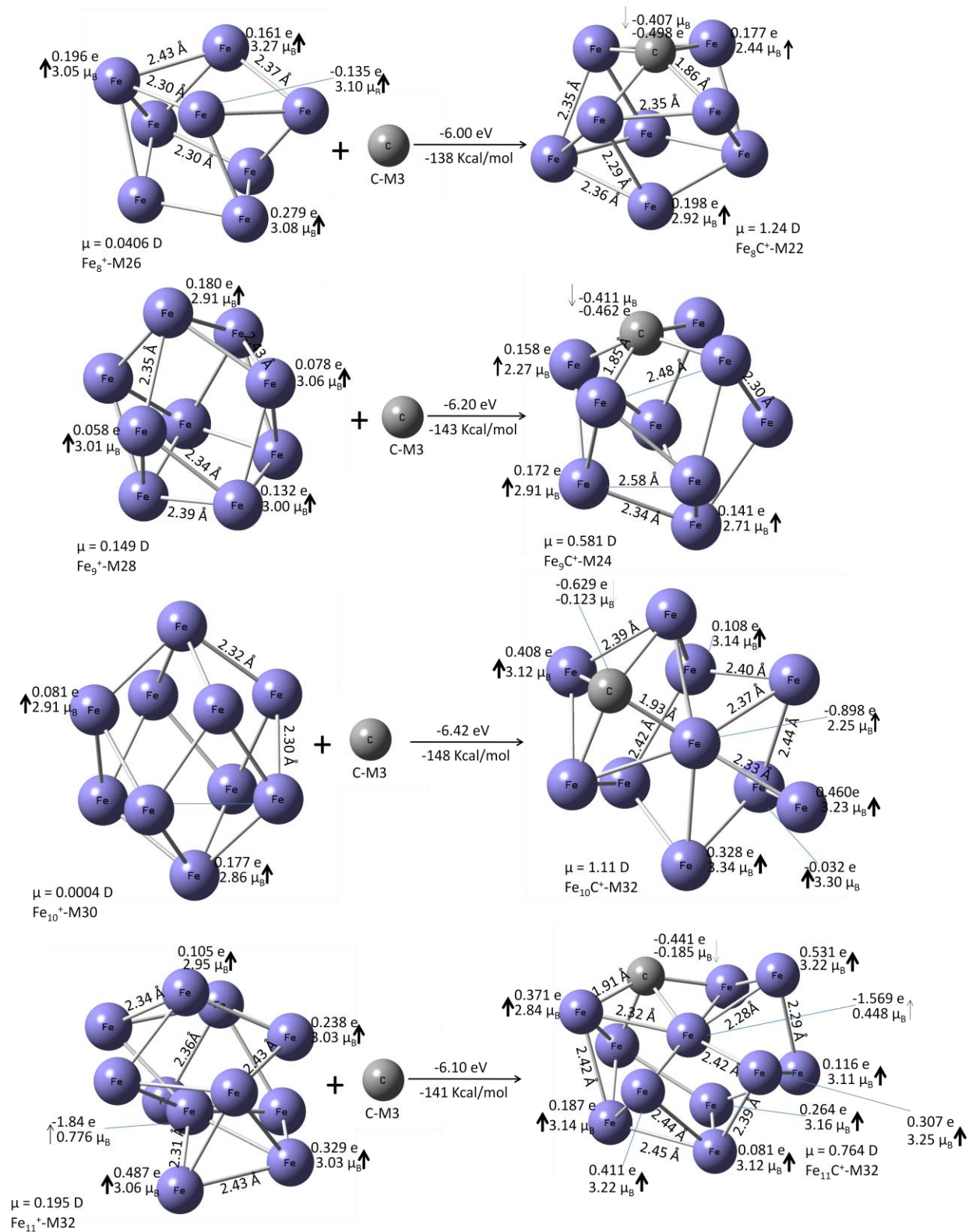
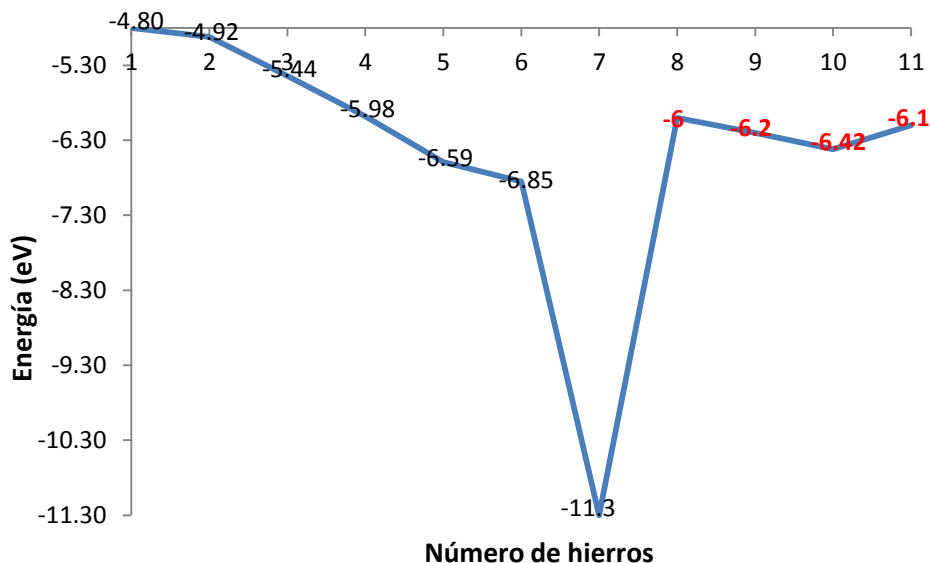


Figura 5. 3. 5. Energía de unión y descripción de las interacciones de  $\text{Fe}_n^+$  con C.



En la siguiente gráfica, 5. 3. 3, se muestra la tendencia de la energía de unión de los cationes de los diferentes sistemas en estudio, incluyendo los cúmulos con siete hierros o menos.



**Gráfica 5. 3. 3. Tendencia de la energía de unión entre los sistemas  $Fe_n$  y  $C^+$ , al variar el número de hierros.**

La gráfica 5. 3. 3 tiene un comportamiento interesante, vemos que al aumentar el número de hierros se observa un descenso relativamente continuo, hasta llegar al cúmulo de siete hierros, donde la energía de unión disminuye drásticamente. Después de ahí, a partir del catión con ocho hierros, la gráfica vuelve a los valores que se podrían considerar continuos donde, de hecho, parece estabilizarse. La información que este hecho proporciona es que el carbono va a preferir, considerablemente, unirse con el catión de siete hierros. Para pasar a los primeros estados excitados también se observa un mínimo en el cúmulo de siete hierros y esto es debido a que el orbital en donde se encuentra el electrón más externo que forma la multiplicidad  $M = 19$  de dicho cúmulo es un orbital de antienlace, al excitarse, el sistema, o al perder un electrón, los electrones más externos quedan ocupando, en mayor medida, orbitales de enlace para  $Fe_7-C$ ; obteniendo así sistemas energéticamente estables, además de haber menor repulsión electrónica.

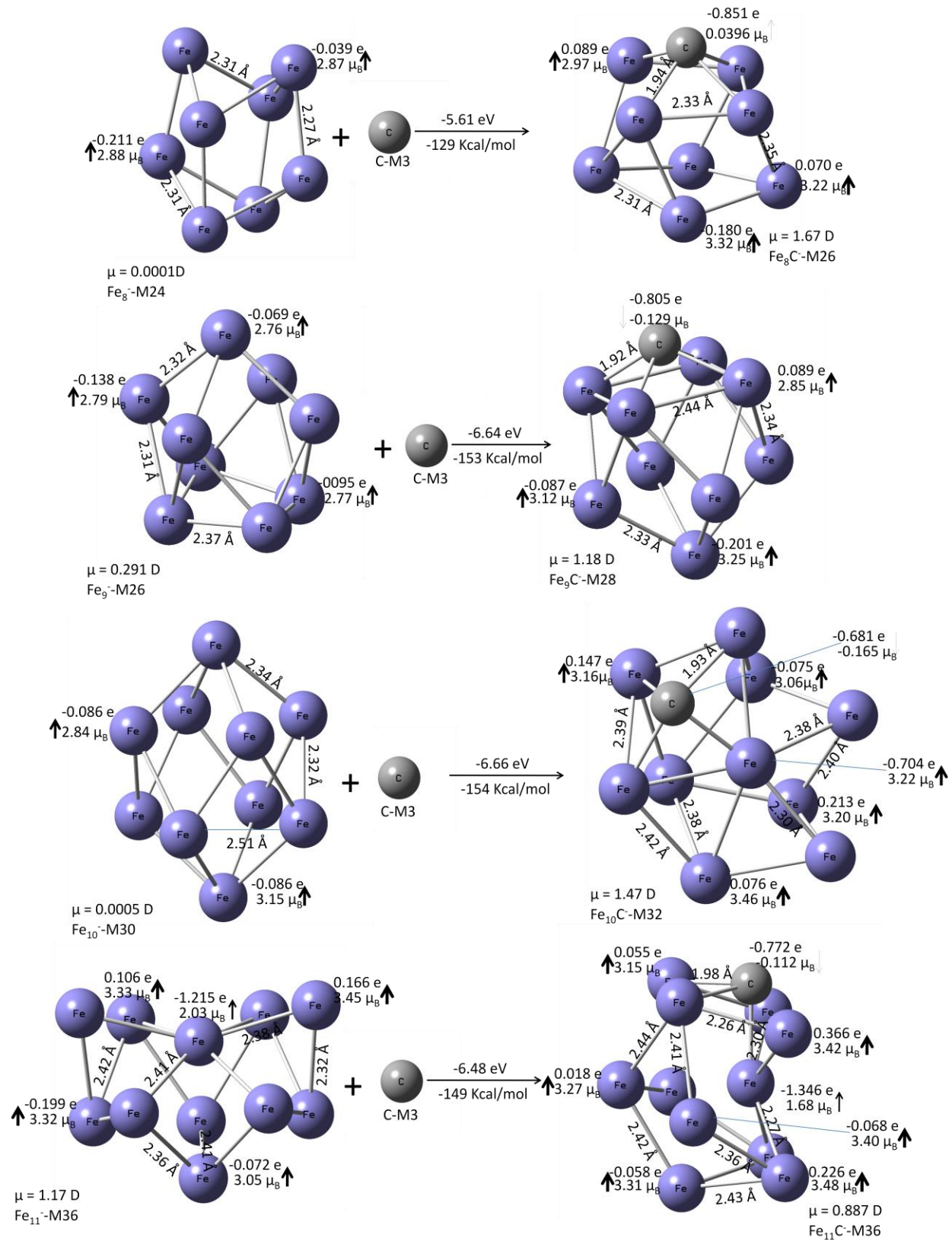
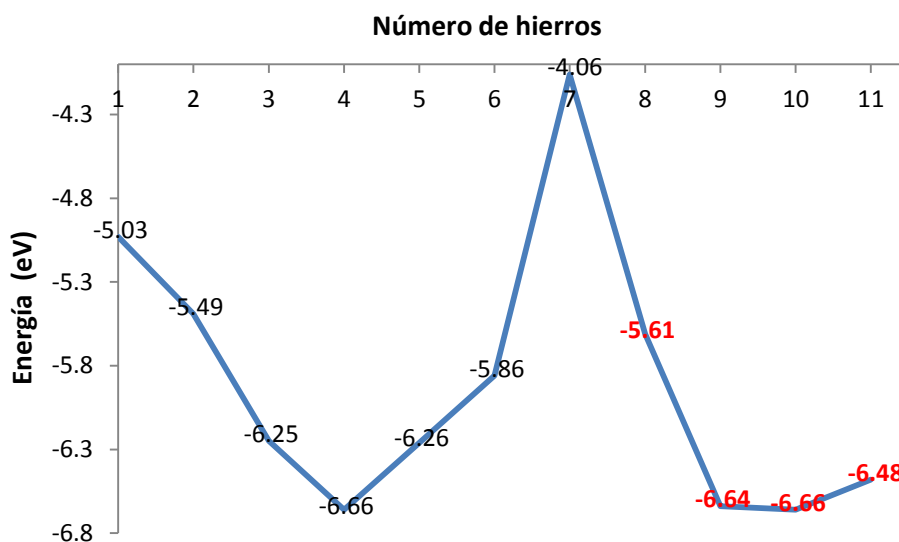


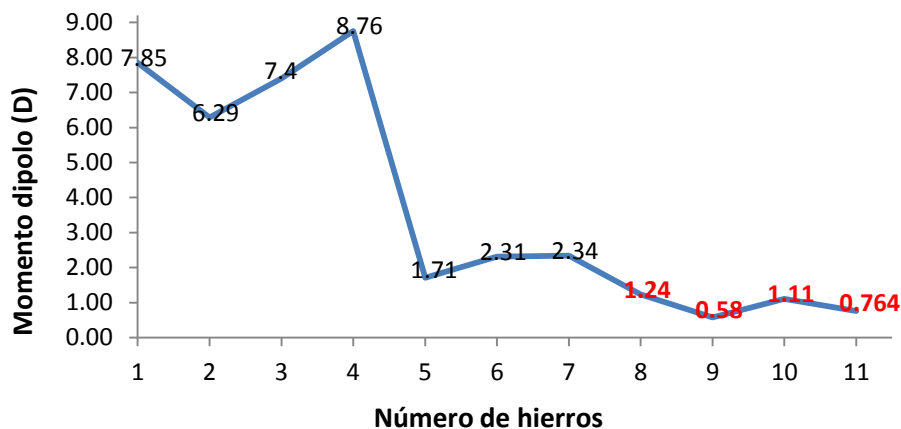
Figura 5. 3. 5. Energía de unión y descripción de las interacciones de Fe<sub>n</sub><sup>-</sup> con C.

En la figura 5. 3. 5 se muestran las energías de unión de los aniones desde ocho hasta once hierros con el átomo de carbono y en la gráfica 5. 3. 4 se muestra la tendencia de la energía de unión de los aniones de los diferentes sistemas en estudio, incluyendo los cúmulos con siete hierros o menos.



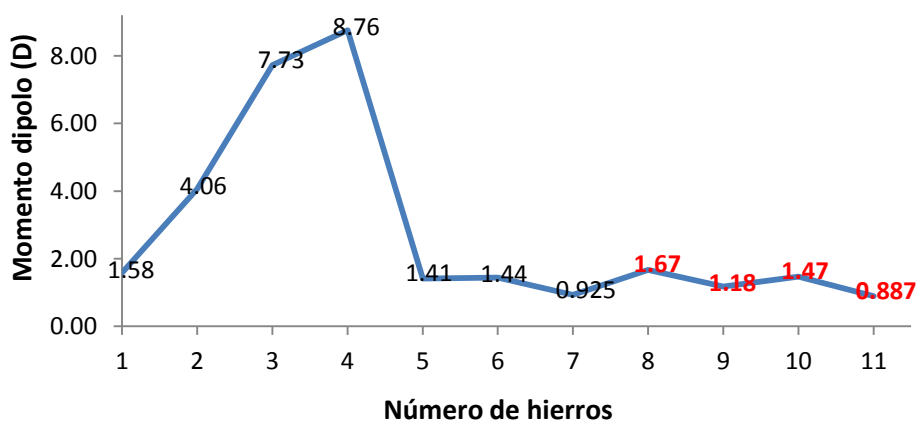
Gráfica 5. 3. 4. Tendencia de la energía de unión entre los sistemas  $Fe_n$  y  $C^-$ , al variar el número de hierros.

Los aniones que tenderán a formarse preferiblemente son los cúmulos de cuatro, nueve, diez y once hierros, siendo éste último el que tiene la menor energía de unión entre los demás sistemas. De forma contraria que en el caso de los cationes, ahora, el cúmulo de siete hierros es uno de los menos favorecidos en su formación junto al anión con un solo átomo de hierro, esto es debido a que el sistema se desestabiliza al ganar un electrón, por repulsión electrónica, además de que el electrón entra en orbitales de antienlace para  $Fe-C$  y para  $Fe_7-C$  en la formación del anión. En la siguiente gráfica, 5. 3. 5, se muestra la tendencia del momento dipolo de los cationes:



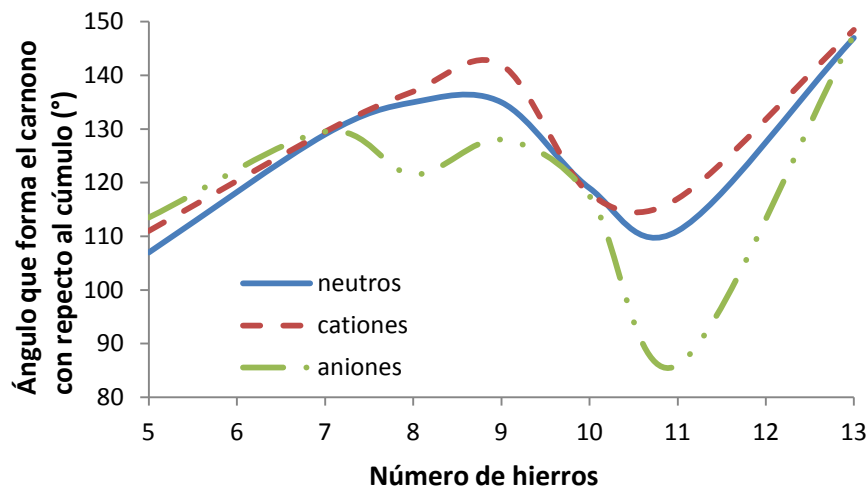
**Gráfica 5. 3. 5. Tendencia del momento dipolo de los cationes al aumentar el número de hierros.**

El momento dipolo depende, en gran medida, de la simetría del sistema: a mayor simetría el momento dipolo es menor. A partir del cúmulo de cinco hierros el momento dipolo disminuye de manera significativa, a partir de ahí, aumenta un poco y luego continúa decreciendo, siendo el cúmulo de nueve hierros el que tiene el menor momento dipolar. En la siguiente gráfica, 5. 3. 6, se muestra la tendencia del momento dipolo de los aniones:



**Gráfica 5. 3. 6. Tendencia del momento dipolo de los aniones al aumentar el número de hierros.**

En este caso también hay un fuerte descenso en el momento dipolo del cúmulo de cinco hierros, el que tiene el menor momento dipolo es el cúmulo de once hierros. En la siguiente gráfica, 5. 3. 7, se compara el ángulo promedio entre el cúmulo y el átomo de carbono de los sistemas neutro, los cationes y los aniones.



**Gráfica 5. 3. 7. Tendencia de los ángulos promedio entre los cúmulos de hierro y el átomo de carbono al aumentar el número de hierros, para las especies neutras (azul, continua), cationes (rojo, discontinua) y aniones (verde, discontinua con puntos).**

En la gráfica se observa la tendencia de los ángulos y se ve que el ángulo de mayor tamaño es para los cúmulos de trece hierros, por lo que la cercanía del átomo de carbono con respecto al cúmulo, depende, principalmente, de la cantidad de átomos de hierro. En la siguiente tabla se muestra a más detalle los ángulos del carbono con respecto al los cúmulos para las diferentes especies. El ángulo más cerrado es el del anión de once hierros debido a que en este cúmulo el carbono se enlaza sólo con tres de los hierros.

n	neutras	cationes	aniones
5	107°	111°	114°
7	129°	130°	130°
8	135°	137°	122°
9	135°	142°	128°
10	119°	118°	118°
11	111°	117°	86°
13	147°	149°	148°

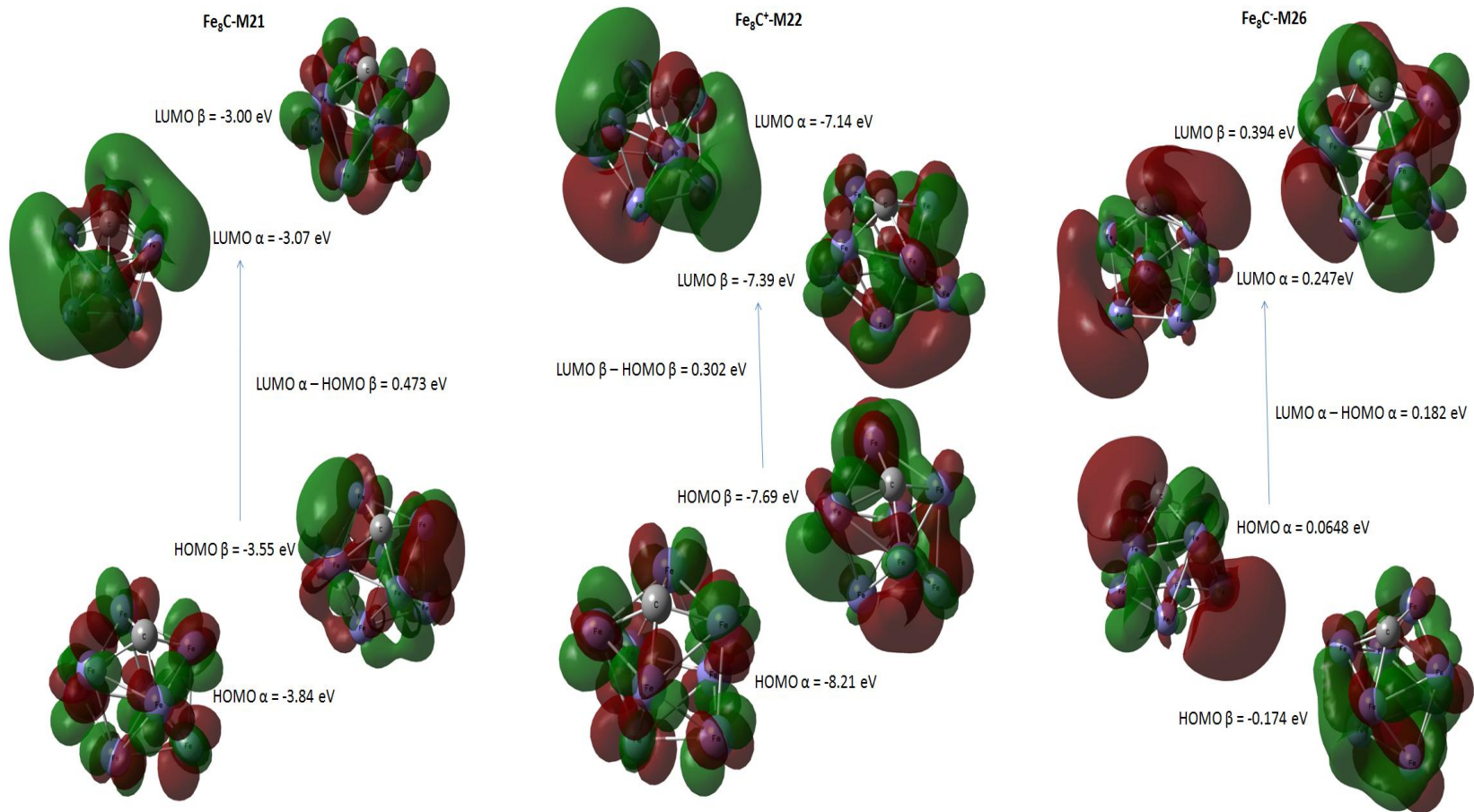
**Tabla 5. 3. 1. Ángulo del carbono con respecto a las diferentes especies de cúmulos de hierro en función del número de átomos de hierro.**

En general, las especies con los ángulos más abiertos son los cationes y es el catión de trece hierros el que tiene el mayor ángulo, se esperaría que al aumentar el número de átomos de hierros el ángulo se acerque a los 180°.

#### 5. 4 Orbitales moleculares

En el sistema  $\text{Fe}_8\text{C}$ , figura 5. 4. 1, se observa que hay interacción enlazante entre los orbitales del carbono y los orbitales del cúmulo en el orbital HOMO  $\beta$  con una energía de - 3.55 eV, ésta es una interacción entre un orbital  $p$  del carbono y los orbitales  $d_{z^2}$  de los hierros con los que se encuentra enlazado; se ve que en el caso de perder un electrón, éste sale del HOMO  $\beta$  que es un orbital de enlace entre el carbono y el cúmulo, de esta manera el sistema pasa de tener multiplicidad 21 a tener multiplicidad 22; al ganar un electrón, éste entra con un estado de espín  $\alpha$ , además, los electrones que se encuentran en los orbitales HOMO  $\beta$  y HOMO  $\beta - 1$  cambian su estado de espín y la multiplicidad cambia de 21 a 26. En cualquier caso la interacción  $\text{Fe}_8\text{-C}$  se desfavorece, en primera instancia, esto explica por qué la distancia promedio entre carbono y cúmulo de ocho hierros aumenta tanto para el anión como para el catión. Siendo ésta: 1.85 Å para el sistema neutro, 1.96 Å para el anión y 1.86 Å para el catión.

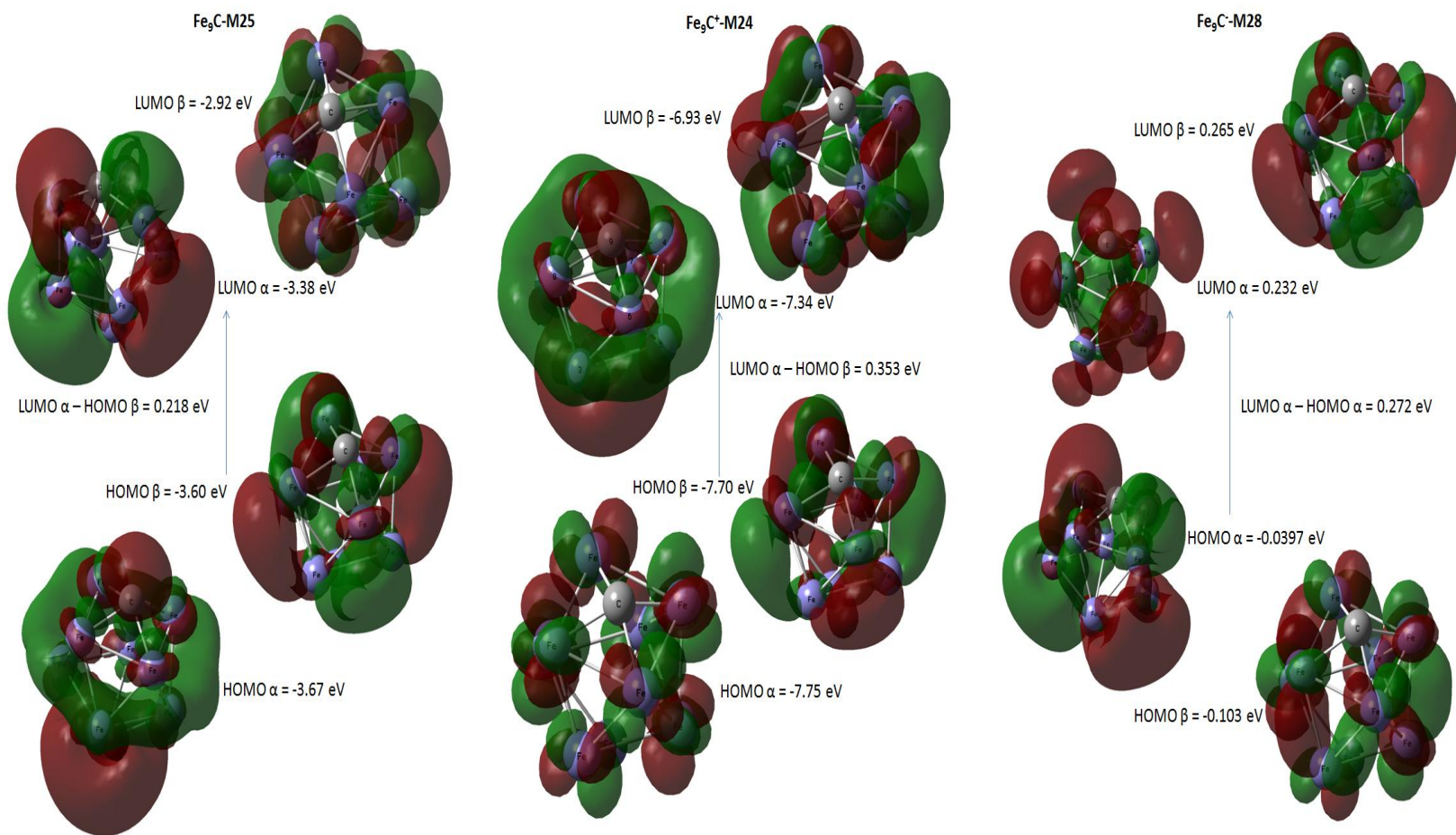
Figura 5. 4. 1. Orbitales frontera de las especies  $\text{Fe}_8\text{C}$ ,  $\text{Fe}_8\text{C}^+$  y  $\text{Fe}_8\text{C}^-$ .



En el orbital LUMO, con estado de espín  $\alpha$  y energía de - 3.38 eV, de  $\text{Fe}_9\text{C}$ , figura 5. 4. 2, un orbital  $p$  del carbono forma una interacción enlazante con el cúmulo de nueve hierros, en el caso de los hierros los orbitales que participan en esta interacción son los orbitales  $d_{z^2}$ . Los orbitales HOMO, en este caso, no representan interacciones enlazantes, el orbital HOMO  $\beta$ , con una energía de - 3.60 eV, representa una interacción de no enlace y el orbital HOMO  $\alpha$ , con una energía de -3.67 eV, representa una interacción de antienlace. Este sistema, al ganar un electrón, éste se aparea con uno de los electrones desapareados de la estructura neutra, de esta forma la multiplicidad cambia de 25 a 24; los orbitales cambian de energía y de forma. Al ganar un electrón, éste entra en el orbital LUMO  $\alpha$ , el electrón que ocupa el orbital HOMO  $\beta$ , cambia su estado de espín y de esta manera obtenemos un cambio en la multiplicidad de la estructura, de 25 a 28.

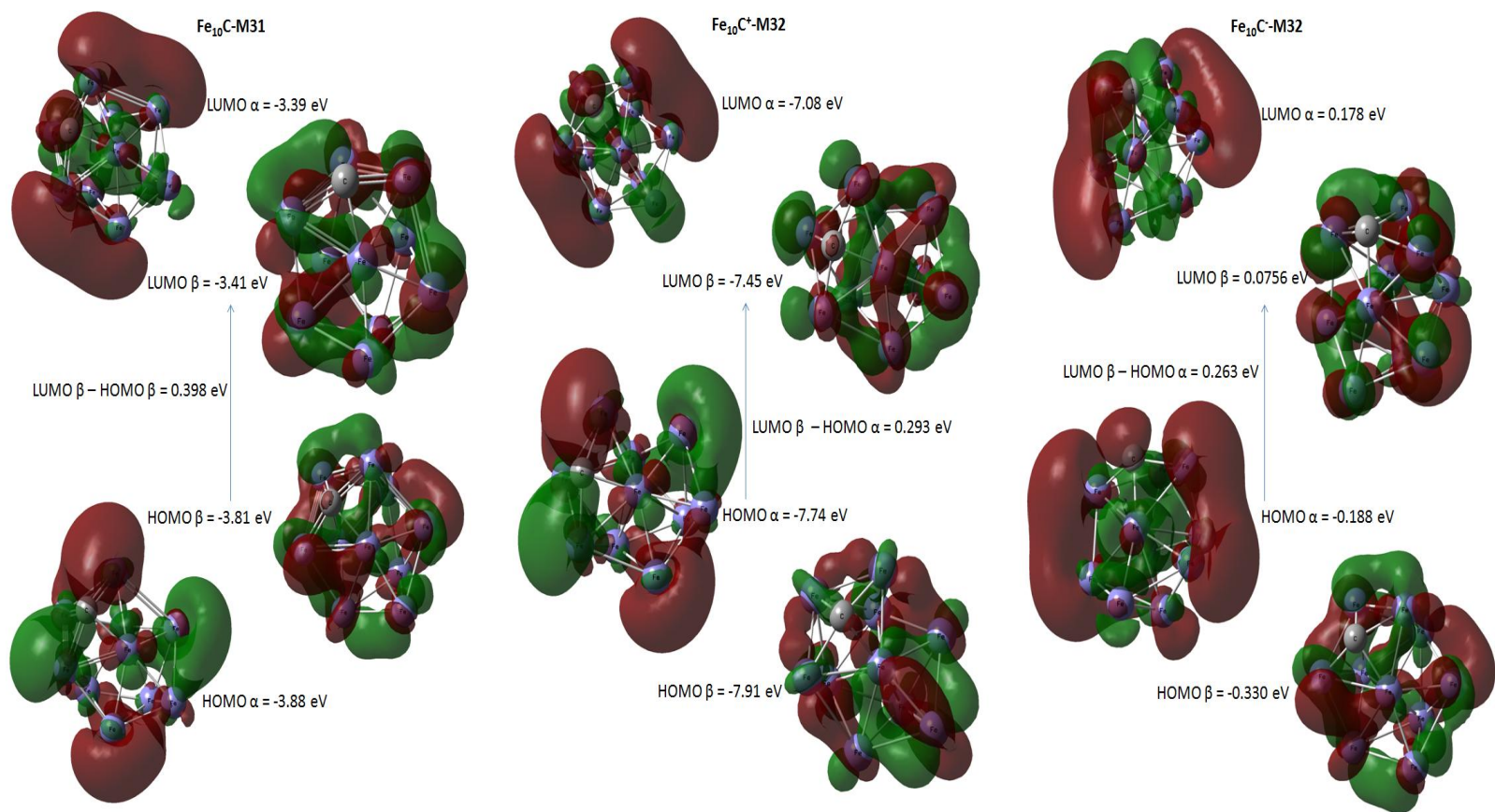


Figura 5. 4. 2. Orbitales frontera de las especies  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}^+$  y  $\text{Fe}_3\text{C}^-$ .



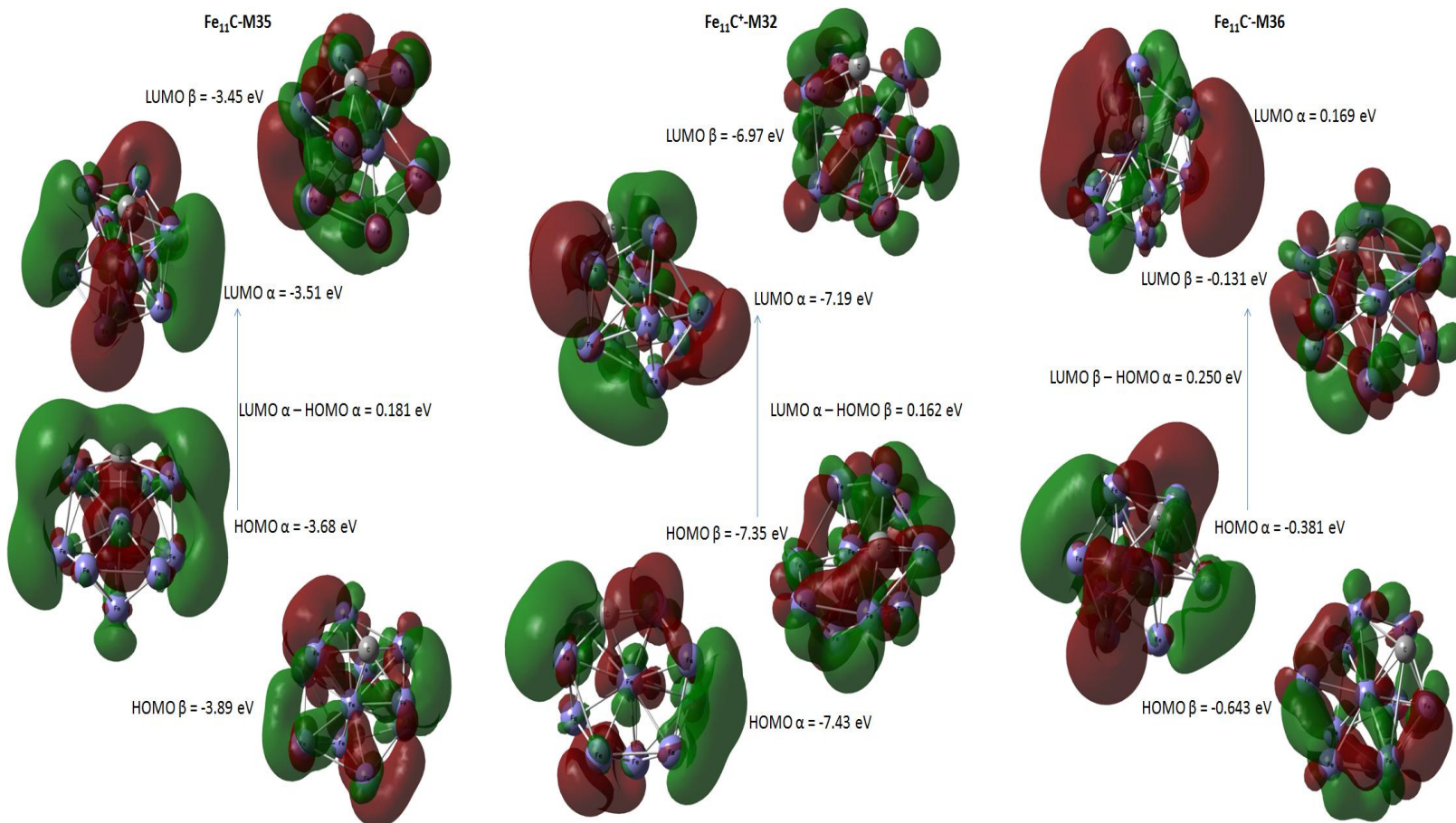
En el caso del sistema  $\text{Fe}_{10}\text{C}$ , figura 5. 4. 3, se observa la representación de una interacción enlazante en el orbital HOMO con estado de espín  $\alpha$ . Al perder un electrón, éste sale del orbital HOMO  $\beta$ , quedando desocupado y convirtiéndose en el orbital LUMO  $\beta$ , la multiplicidad pasa, por lo tanto, de 31 a 32. En el caso de ganar un electrón, éste entra en el orbital LUMO  $\alpha$  y se convierte en el orbital HOMO  $\alpha$ , en este caso también la multiplicidad cambia de 31 a 32.

Figura 5. 4. 3. Orbitales frontera de las especies  $\text{Fe}_{10}\text{C}$ ,  $\text{Fe}_{10}\text{C}^+$  y  $\text{Fe}_{10}\text{C}^-$ .

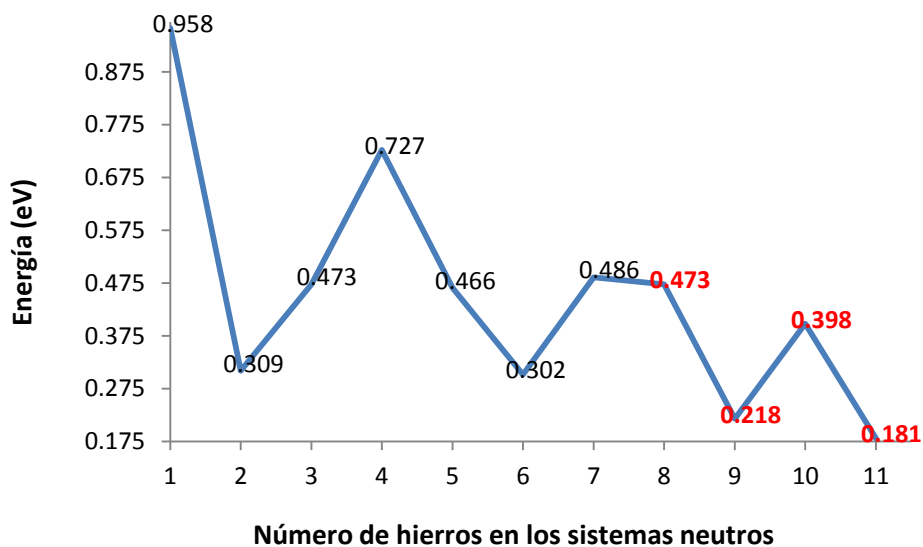


En los orbitales frontera del sistema  $\text{Fe}_{11}\text{C}$ , figura 5. 4. 4, se puede observar la representación de una interacción enlazante entre un orbital  $p$  del carbono y los orbitales  $d_{z^2}$  de dos de los hierros del cúmulo, en el orbital LUMO  $\beta$ . El orbital HOMO  $\alpha$  también es una representación de interacción enlazante entre un orbital  $p$  del carbono y los orbitales  $d_{z^2}$  de los cuatro hierros con los que se encuentra enlazado. Al perder un electrón, éste sale del HOMO  $\alpha$  y el electrón que queda en su lugar cambia su estado de espín y se aparea con otro electrón  $\alpha$ , por lo que la multiplicidad cambia de 35 a 32. En el caso de que el sistema gane un electrón, éste entra en el orbital LUMO  $\alpha$ , quedando desapareado, finalmente la multiplicidad cambia de 35 a 36.

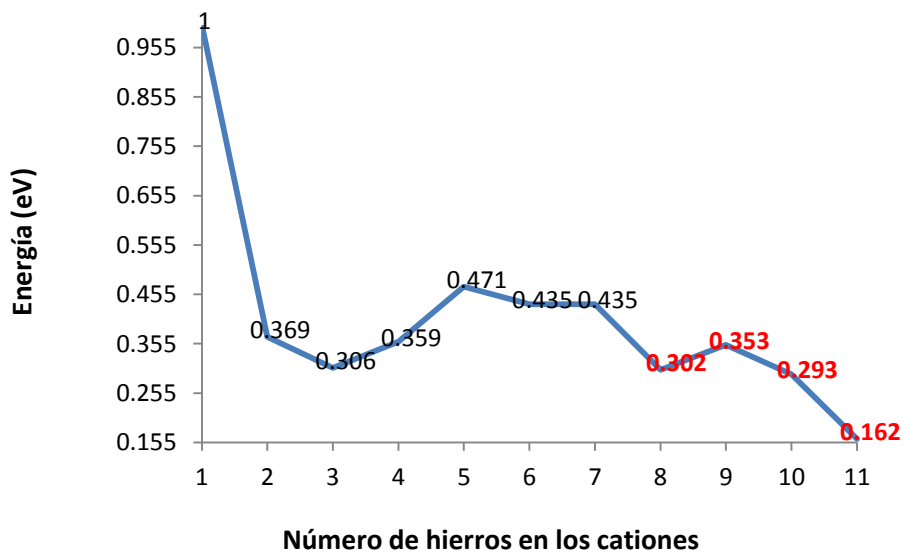
Figura 5. 4. 4. Orbitales frontera de las especies  $\text{Fe}_{11}\text{C}$ ,  $\text{Fe}_{11}\text{C}^+$  y  $\text{Fe}_{11}\text{C}^-$ .



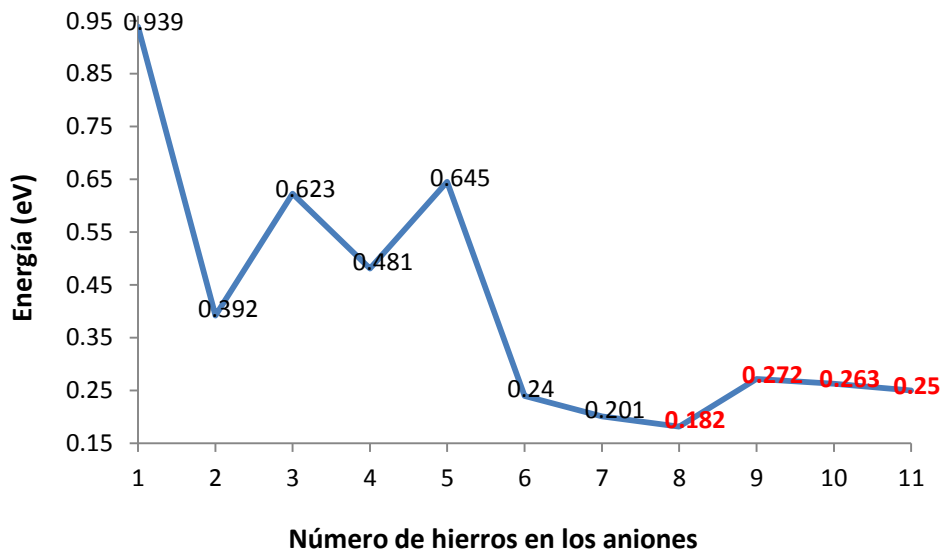
En las siguientes gráficas se muestran las tendencias de la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO de cada sistema.



Gráfica 5. 4. 1. Tendencia de la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO de los sistemas neutros.



Gráfica 5. 4. 2. Tendencia de la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO de los cationes.

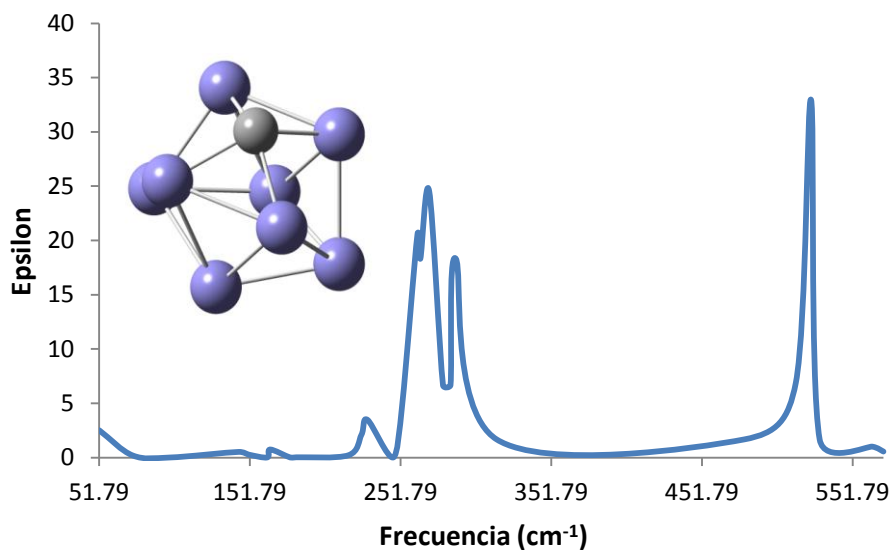


**Gráfica 5. 4. 3. Tendencia de la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO de los aniones.**

La información que proporciona diferencia entre los orbitales frontera de los distintos sistemas es qué tan buenos conductores son. En general, se ve que al aumentar el número de átomos de hierro, la diferencia disminuye por lo que el sistema se vuelve un mejor conductor, lo que es de esperarse ya que el carácter metálico de los sistemas aumenta. Los aniones son los que tienen la diferencia más pequeña por lo que se espera que estos sean los mejores conductores de la electricidad, lo que también cobra sentido por tener más electrones en la estructura.

## 5. 5. Análisis vibracional

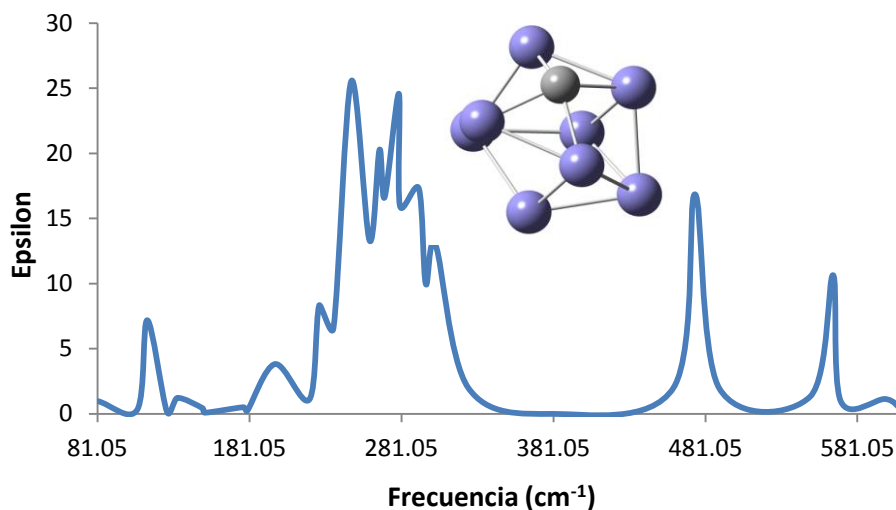
### 5. 5. 1. $\text{Fe}_8\text{C}$ , $\text{Fe}_8\text{C}^+$ y $\text{Fe}_8\text{C}^-$



Gráfica 5. 5. 1. 1. Espectro IR teórico de  $\text{Fe}_8\text{C}$ .

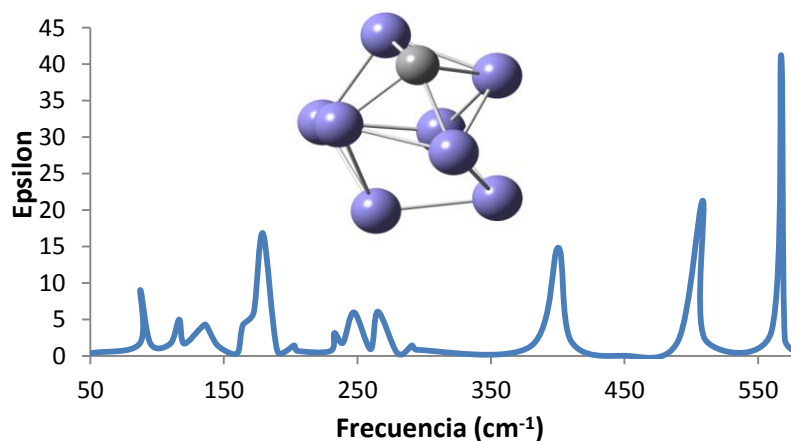
La banda más significativa para el sistema  $\text{Fe}_8\text{C}$ , gráfica 5. 5. 1. 1, se encuentra en el número de onda  $524 \text{ cm}^{-1}$  y es debido al estiramiento del carbono con respecto al cúmulo de hierros; además de ésta se observan otras tres bandas de intensidad relevante, la siguiente en intensidad se debe al estiramiento de los hierros que se encuentran enlazados al carbono y que a su vez, también producen un estiramiento en los enlaces de estos con el carbono, esta banda está a  $271 \text{ cm}^{-1}$ . La que sigue en intensidad está a  $263 \text{ cm}^{-1}$ , la cual se debe al estiramiento asimétrico del cúmulo. La siguiente y última banda se debe al estiramiento asimétrico de los hierros más alejados del carbono y está a  $293 \text{ cm}^{-1}$ .





Gráfica 5. 5. 1. 2. Espectro IR teórico de Fe<sub>8</sub>C<sup>+</sup>.

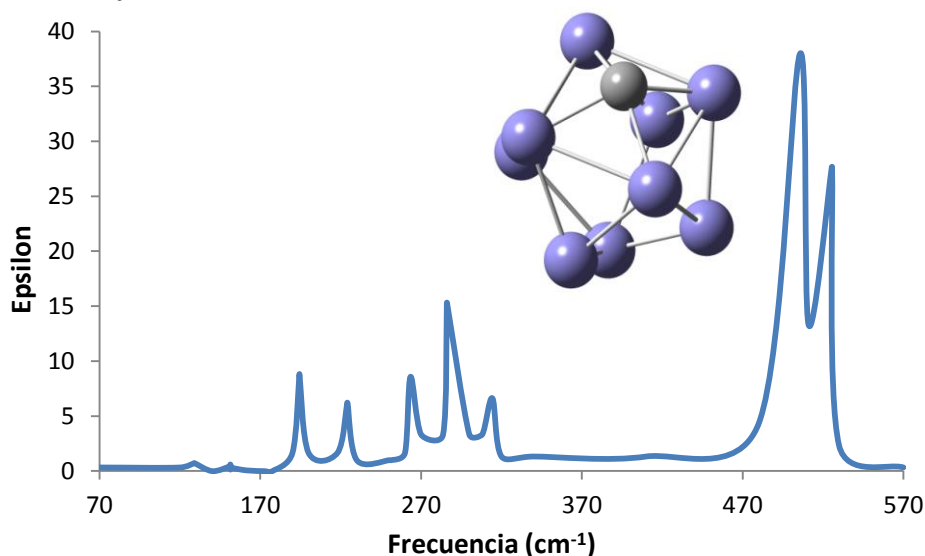
Para este sistema, Fe<sub>8</sub>C<sup>+</sup>, gráfica 5. 2. 1. 2, la banda de mayor intensidad se debe al estiramiento del carbono y de los hierros que se encuentran más alejados a éste, está a 248 cm<sup>-1</sup>, después de esta, se observan otras cuatro bandas de intensidad relevante: a los 279 cm<sup>-1</sup>, y se debe al estiramiento asimétrico de los hierros más alejados del carbono. A 267 cm<sup>-1</sup> se encuentra el estiramiento simétrico de los hierros enlazados al carbono, que a su vez produce un estiramiento en el carbono mismo. En el número de onda 292 cm<sup>-1</sup> se observa el estiramiento de uno de los hierros que están a 3.04 Å del carbono. Finalmente a 474 cm<sup>-1</sup> se observa el estiramiento del carbono con respecto al hierro que está a 3.22 Å de éste.



Gráfica 5. 5. 1. 3. Espectro IR teórico de Fe<sub>8</sub>C<sup>-</sup>.

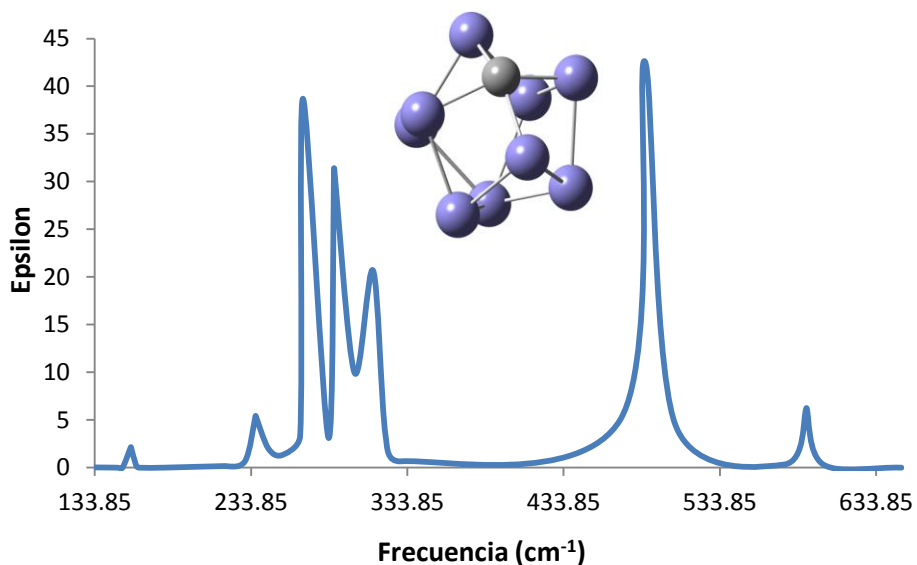
En este sistema,  $\text{Fe}_8\text{C}^-$ , gráfica 5. 5. 1. 3, sólo hay tres bandas de intensidad relevante, la banda más importante, a  $567\text{ cm}^{-1}$ , se debe al estiramiento del carbono con respecto al hierro que se encuentra a  $3.28\text{ \AA}$ . La siguiente banda significativamente intensa está a los  $509\text{ cm}^{-1}$ , y se debe al estiramiento del carbono con respecto al cúmulo completo.

### 5. 5. 2. $\text{Fe}_9\text{C}$ , $\text{Fe}_9\text{C}^+$ y $\text{Fe}_9\text{C}^-$



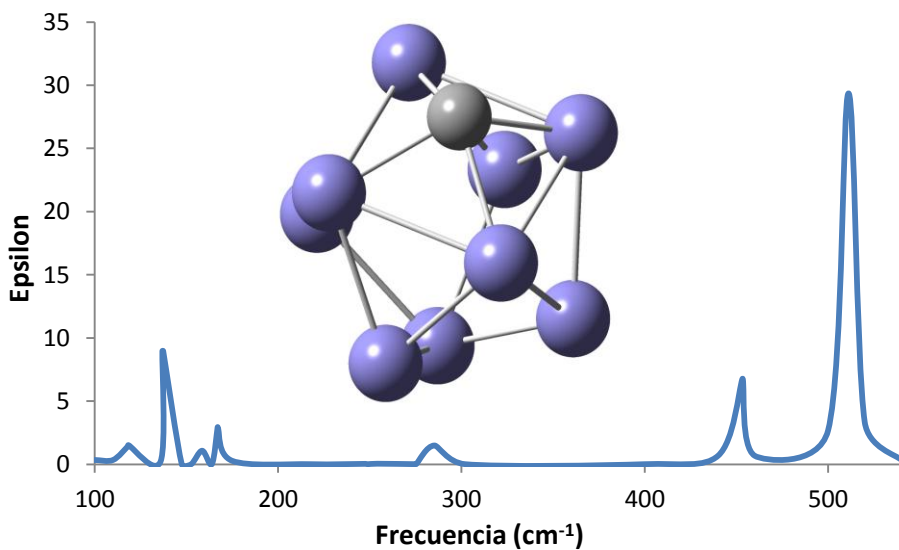
Gráfica 5. 5. 2. 1. Espectro IR teórico de  $\text{Fe}_9\text{C}$ .

En la gráfica 5. 5. 2. 1 se observa la banda de mayor intensidad a  $506\text{ cm}^{-1}$  y se debe al estiramiento del carbono respecto al cúmulo; las bandas que siguen en intensidad están a  $525\text{ cm}^{-1}$  y a  $526\text{ cm}^{-1}$ , ambas se deben a la oscilación del carbono en dirección de los hierros que se encuentran en las esquinas del cuadrado que lo rodea; la siguiente banda, ya no tan significativamente intensa, a  $287\text{ cm}^{-1}$ , se debe al estiramiento asimétrico de los hierros que se encuentran a  $3.16\text{ \AA}$  y la última banda con intensidad apreciable, a  $286\text{ cm}^{-1}$ , se debe al estiramiento del hierro más alejado del carbono.



Gráfica 5. 5. 2. 2. Espectro IR teórico de  $\text{Fe}_9\text{C}^+$ .

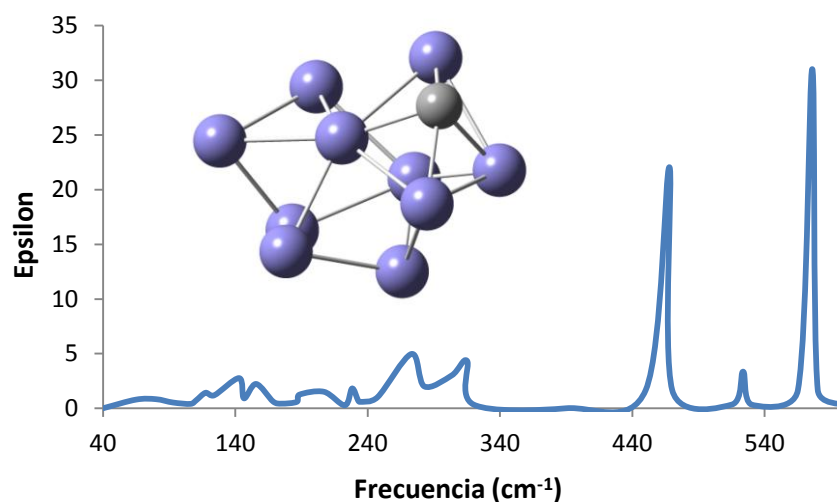
La banda de mayor intensidad, para  $\text{Fe}_9\text{C}^+$ , gráfica 5. 5. 2. 2, se debe al estiramiento del carbono y se encuentra a  $486 \text{ cm}^{-1}$ , además de ésta, tiene otras cuatro bandas de intensidad significativa: a  $267 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda que se debe al estiramiento simétrico entre el carbono y los hierros que se encuentran a  $3.05 \text{ cm}^{-1}$ , a  $287 \text{ cm}^{-1}$  y a  $288 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda que se debe al estiramiento de los mismos hierros mencionados anteriormente, a  $312 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda debida al estiramiento simétrico entre el carbono y el hierro más alejado de éste.



Gráfica 5. 5. 2. 3. Espectro IR teórico de  $\text{Fe}_9\text{C}^-$ .

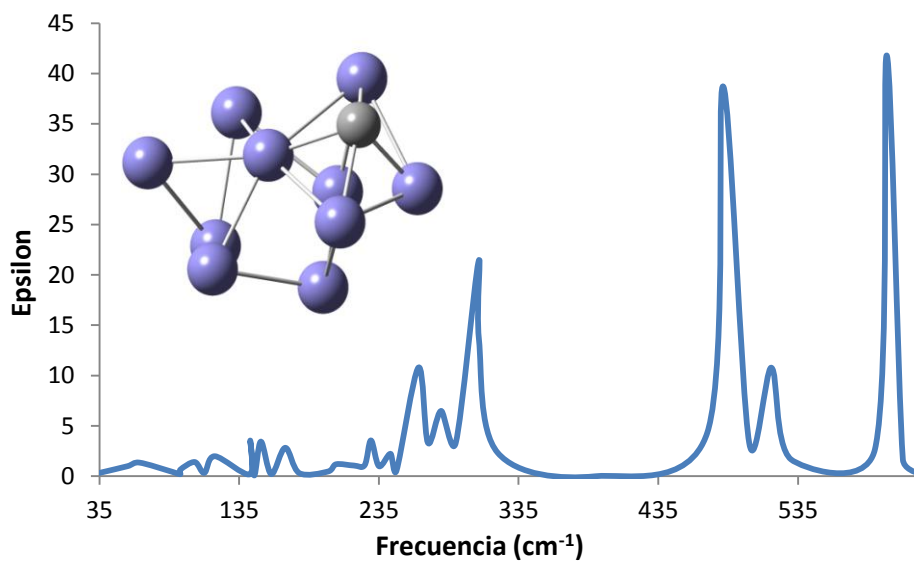
En el espectro de este sistema,  $\text{Fe}_9\text{C}^-$ , gráfica 5. 5. 2. 3, se puede observar la banda de mayor intensidad a  $515\text{ cm}^{-1}$ , se debe al estiramiento del carbono con respecto al cúmulo, además de esta banda se observan otras cuatro de intensidad significativa: a  $137\text{ cm}^{-1}$  y a  $138\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento asimétrico de los hierros que se encuentran a una distancia de  $2.30\text{ \AA}$ , a  $453\text{ cm}^{-1}$  y a  $454\text{ cm}^{-1}$  debido a la oscilación del carbono en dirección de los hierros que se encuentran enlazados a éste.

### 5. 5. 3. $\text{Fe}_{10}\text{C}$ , $\text{Fe}_{10}\text{C}^+$ y $\text{Fe}_{10}\text{C}^-$



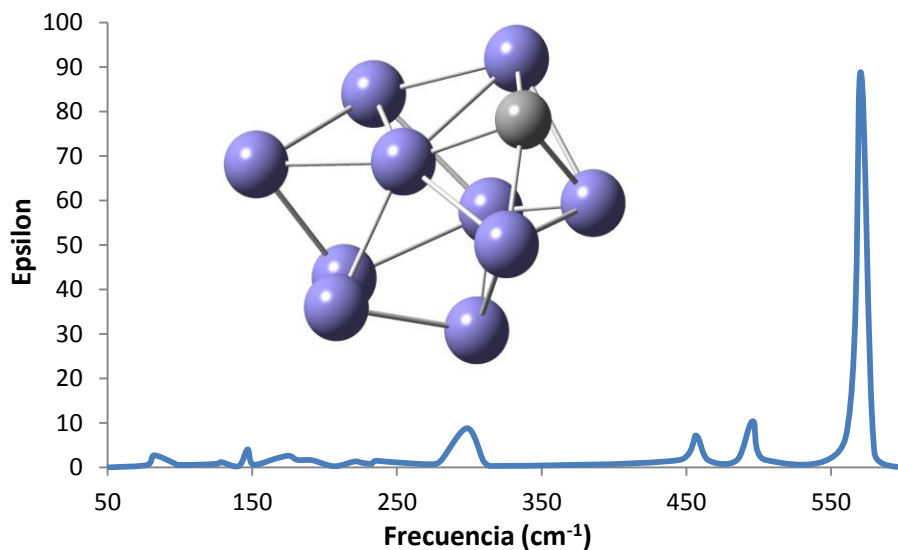
**Gráfica 5. 5. 3. 1. Espectro IR teórico de  $\text{Fe}_{10}\text{C}$ .**

En la gráfica 5. 5. 3. 1 sólo se observan dos bandas de intensidad relevante: a  $578\text{ cm}^{-1}$ , debido al estiramiento del carbono con respecto al cúmulo y a  $468\text{ cm}^{-1}$ , debido a la oscilación del mismo con respecto a los hierros enlazados y más cercanos a éste.



**Gráfica 5. 5. 3. 2. Espectro IR teórico de  $\text{Fe}_{10}\text{C}^+$ .**

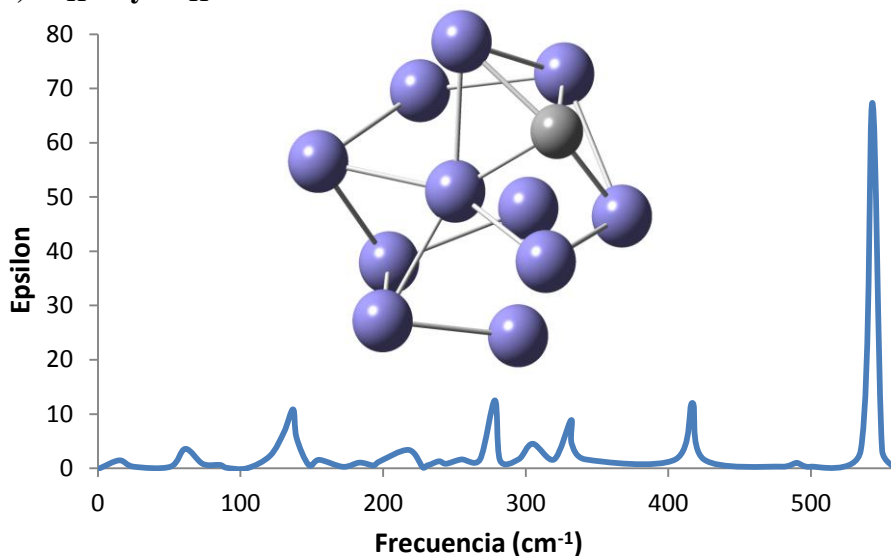
En este espectro, gráfica 5. 5. 3. 2, se observan tres bandas de intensidad relevante: la más importante está a  $598 \text{ cm}^{-1}$  y como es de esperarse, se debe al estiramiento del carbono con respecto al cúmulo de hierros, la siguiente se encuentra a los  $481 \text{ cm}^{-1}$  y se debe a la oscilación del carbono en dirección de dos de los hierros enlazados a éste y finalmente a  $306 \text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento del hierro más alejado del carbono.



**Gráfica 5. 5. 3. 3. Espectro IR teórico de  $\text{Fe}_{10}\text{C}^-$ .**

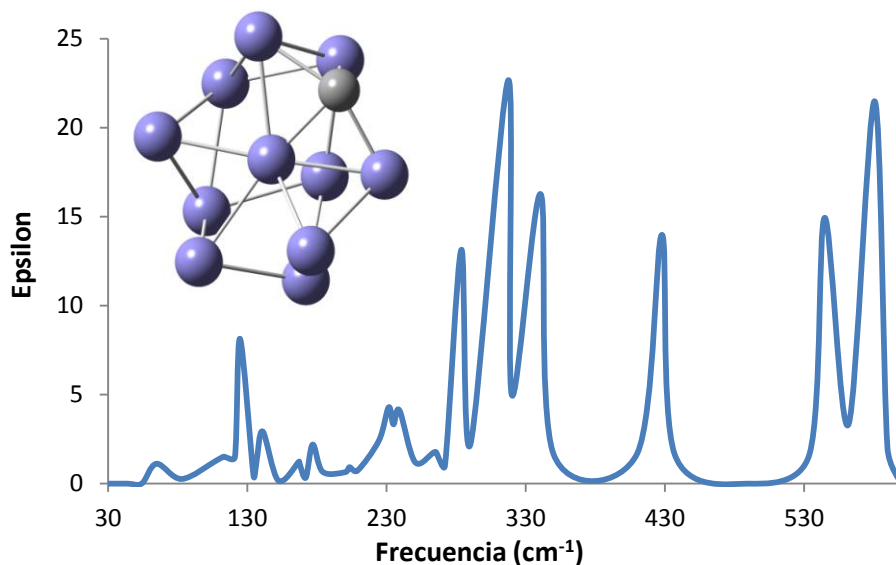
En este espectro sólo se observa una banda de intensidad significativa y se encuentra a los 570  $\text{cm}^{-1}$  y, como es de esperarse, se debe al estiramiento del carbono con respecto al cúmulo de hierros.

#### 5. 5. 4. $\text{Fe}_{11}\text{C}$ , $\text{Fe}_{11}\text{C}^+$ y $\text{Fe}_{11}\text{C}^-$



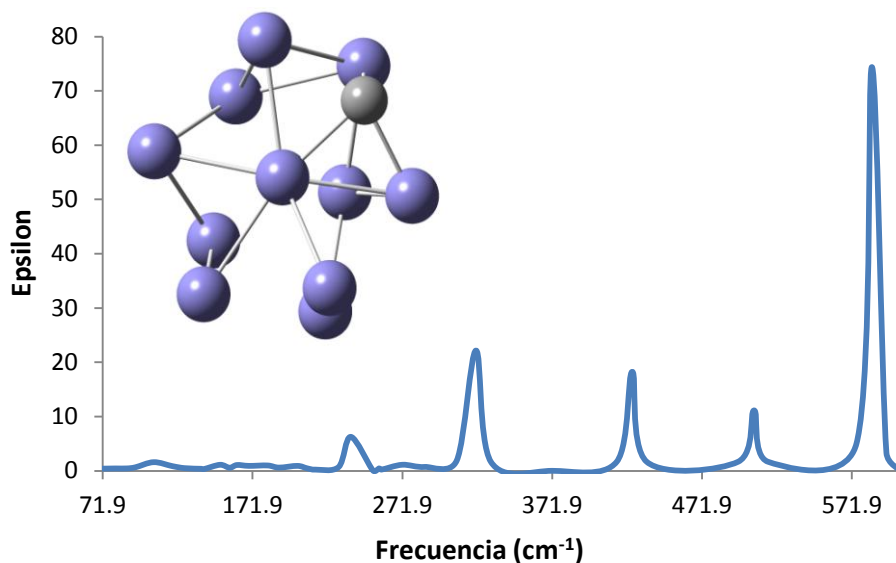
Gráfica 5. 5. 4. 1. Espectro IR teórico de  $\text{Fe}_{11}\text{C}$ .

Para esta especie,  $\text{Fe}_{11}\text{C}$ , gráfica 5. 5. 4. 1, se observa la banda con la mayor intensidad a 543  $\text{cm}^{-1}$  y se debe al estiramiento del carbono con respecto al cúmulo. Además, se observan otras bandas de menor intensidad: a 417  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda que se debe a la oscilación del carbono; a 332  $\text{cm}^{-1}$  se observa la banda que se debe a la oscilación del átomo de hierro central; a 278  $\text{cm}^{-1}$ , 137  $\text{cm}^{-1}$  y a 131  $\text{cm}^{-1}$ , se observan bandas que se deben a estiramientos del cúmulo de hierro.



**Gráfica 5. 5. 4. 2. Espectro IR teórico de  $\text{Fe}_{11}\text{C}^+$ .**

En la gráfica 5. 5. 4. 2 la banda más importante se encuentra a  $318\text{ cm}^{-1}$  y, como es de esperarse, se debe al estiramiento del carbono, pero en este caso es un estiramiento simétrico con respecto al hierro que se encuentra más alejado del mismo carbono en la estructura. Se observan otras cuatro bandas de intensidad significativa, que en orden decreciente de intensidad son: a  $581\text{ cm}^{-1}$ , que se debe, ahora sí, al estiramiento, sólo, del carbono; a  $341\text{ cm}^{-1}$  que se debe a la oscilación del átomo central de hierro; a  $545\text{ cm}^{-1}$  que se debe a la oscilación del carbono, y finalmente a  $428\text{ cm}^{-1}$  que se debe a la oscilación, en dirección perpendicular a la anterior, del mismo carbono.

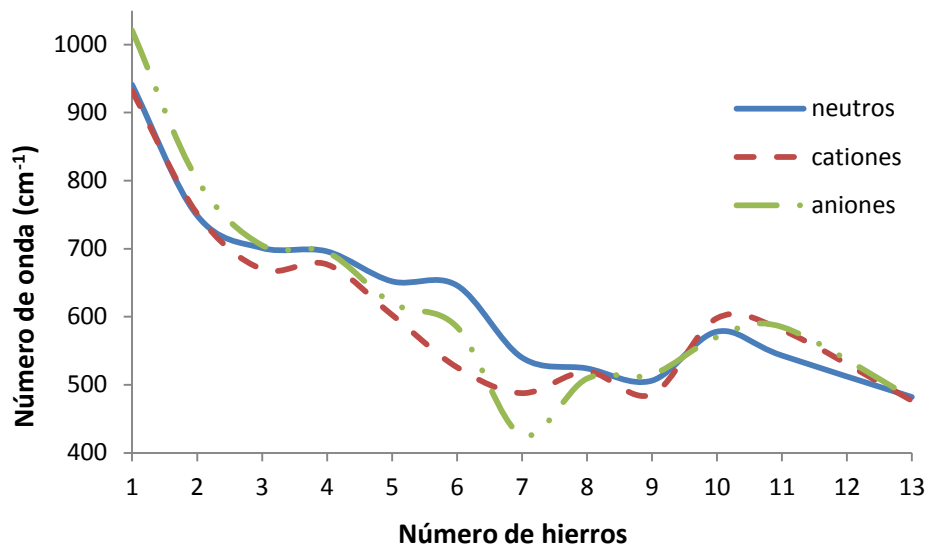


**Gráfica 5. 5. 4. 3. Espectro IR teórico de  $\text{Fe}_{11}\text{C}$ .**

En la gráfica 5. 5. 4. 3 se observa sólo una banda significativamente más intensa que el resto y se encuentra a  $585\text{ cm}^{-1}$  que se debe al estiramiento, únicamente, del carbono. Después de esta última banda se pueden apreciar otras tres: a  $321\text{ cm}^{-1}$  que se debe a la oscilación del hierro central; a  $425\text{ cm}^{-1}$  que se debe a la oscilación del carbono, y finalmente a  $507\text{ cm}^{-1}$  que se debe, también, a la oscilación, en dirección perpendicular a la anterior, del mismo carbono.

En general, la banda más significativa en todos los sistemas es la que se debe al estiramiento del carbono, pero las tendencias nos indicarán qué tan fuerte se une al carbono a los distintos cúmulos según la cantidad de átomos de hierro.





Gráfica 5. 5. 4. 4. Tendencia de los números de onda a los que se encuentran las bandas que se deben al estiramiento del carbono de  $\text{Fe}_n\text{C}$  (azul, continua),  $\text{Fe}_n\text{C}^+$  (rojo, discontinua) y  $\text{Fe}_n\text{C}^-$  (verde, discontinua con puntos), donde  $n \leq 13$ .

En la tabla mostramos los valores de la gráfica.

Número de hierros (n)	Números de onda en $\text{cm}^{-1}$		
	Neutras	cationes	aniones
1	941	932	1021
2	749	752	802
3	701	670	705
4	696	677	695
5	652	603	620
6	646	526	585
7	540	488	426
8	524	520	509
9	506	486	515
10	578	598	570
11	543	581	585
13	482	477	481

Tabla 5. 5. 4. 1. Tendencia de los números de onda a los que se encuentran las bandas que se deben al estiramiento del carbono de  $\text{Fe}_n\text{C}$ , donde  $n \leq 13$ .

En general, tanto para las estructuras neutras, para los cationes y para los aniones, al aumentar el tamaño de  $\text{Fe}_n\text{C}$ , la banda que se debe al estiramiento del carbono en los cúmulos, se recorre hacia el rojo en el espectro. Lo que habla de que al haber menos átomos de hierro en la estructura, el carbono tiene la oportunidad de enlazarse más fuerte a los cúmulos y de formar

dobles y triples enlaces con estos, cosa que se va perdiendo al aumentar los enlaces con distintos hierros.

A pesar de que las geometrías de los sistemas neutros, de los aniones y de los cationes, de una misma estructura, tienen cierta similitud; relativa, ya que las distancias entre los átomos varían dependiendo de la carga del sistema, se observa que los espectros de infrarrojo muestran marcadas diferencias. Esto se debe a las interacciones enlazantes que forman cada una de estas especies.

1) En los aniones, se presenta una disminución en cuanto a la intensidad de las bandas debido a que las interacciones enlazantes se debilitan debido a las repulsiones electrostáticas.

2) Las interacciones electrostáticas de tipo atractivo en el catión metálico refuerzan las interacciones enlazantes y esto provoca un aumento en cuanto a la intensidad de las bandas.

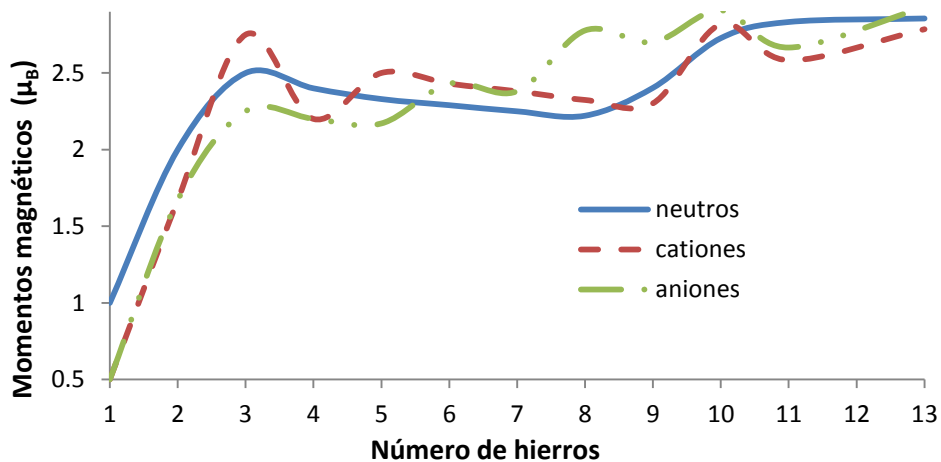
Todo esto respecto a cada uno de los sistemas neutros.

## 5. 6. Propiedades magnéticas de los sistemas $\text{Fe}_n\text{C}$ , $\text{Fe}_n\text{C}^-$ y $\text{Fe}_n\text{C}^+$ ; donde $n \leq 13$

El sólido de hierro, material ferromagnético por excelencia, tiene un momento magnético de  $2.2 \mu_B$ . Materiales con momentos magnéticos más grandes se consideran materiales superparamagnéticos que, además, exhiben características tanto del ferromagnetismo como del paramagnetismo.

Las partículas superparamagnéticas son partículas mesoscópicas con interacciones ferromagnéticas lo suficientemente intensas en su interior como para lograr un ordenamiento magnético, pero con interacciones muy débiles entre ellas, con lo que el ordenamiento magnético no puede extenderse a todo el sistema. Así, se comportan como paramagnetos de momento magnético muy grande. A semejanza de los ferromagnetos, pueden exhibir ciclos de histéresis magnéticos, pero sólo por encima de cierta frecuencia crítica, a partir de la cual el momento magnético inducido no es capaz de seguir la dirección del campo aplicado.

El momento magnético de las estructuras se incrementa de  $\text{FeC}$  a  $\text{Fe}_3\text{C}$  y las estructuras de  $\text{Fe}_3\text{C}$  a  $\text{Fe}_{13}\text{C}$  ya se pueden considerar superparamagnéticas, pero de todas la que tiene el momento magnético más alto es  $\text{Fe}_{13}\text{C}$  y parece que continúa en incremento. En la gráfica 5. 6. 1 se observan las tendencias del momento magnético de estos cúmulos.



Gráfica 5. 6. 1. Momentos magnéticos de los sistemas neutros (azul, continua), cationes (rojo, discontinua) y aniones (verde, discontinua con puntos).

En la siguiente tabla se muestran los valores de la gráfica.

Número de hierros (n)	Momento magnético de las estructuras neutras en $\mu_B$	Momento magnético de los cationes en $\mu_B$	Momento magnético de los aniones en $\mu_B$
1	1	0.5	0.5
2	2	1.67	1.67
3	2.5	2.75	2.25
4	2.4	2.2	2.2
5	2.33	2.5	2.17
6	2.29	2.43	2.43
7	2.25	2.38	2.38
8	2.22	2.32	2.78
9	2.40	2.30	2.70
10	2.73	2.82	2.91
11	2.83	2.58	2.67
12	2.77		
13	2.86	2.79	2.93

**Tabla 5. 6. 1. Momentos magnéticos de los sistemas neutros, cationes y aniones.**

Para las interacciones neutras y para los cationes el momento magnético más alto está en  $n = 13$  y en el caso de las estructuras eléctricamente neutras después hay una tendencia clara a disminuir, sin embargo, a partir de  $n = 9$  los momentos magnéticos comienzan a aumentar.

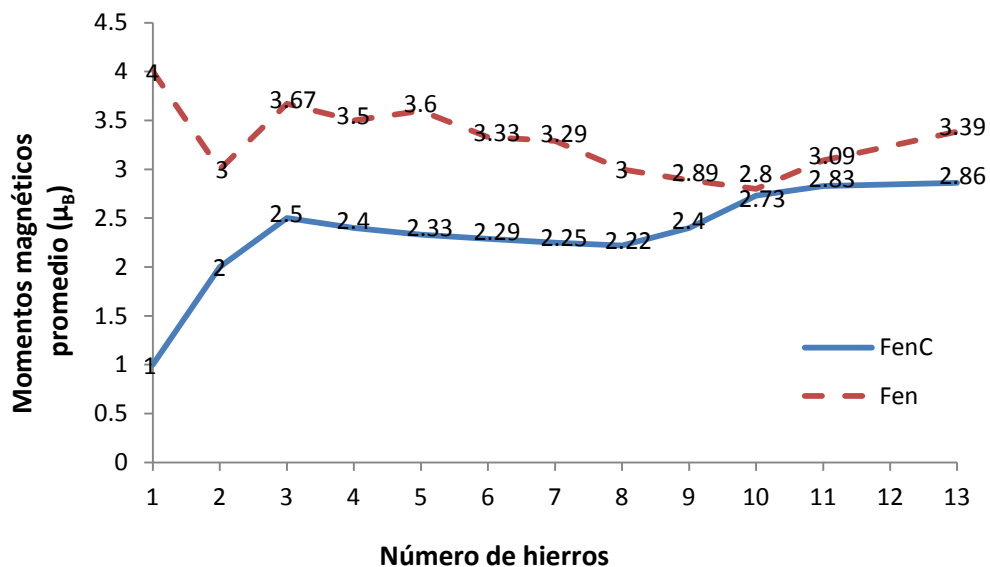
En el caso de los cationes hay un mínimo en  $n = 4$  después, en  $n = 5$  vuelve a subir el momento magnético y después de nuevo comienza a disminuir, en  $n = 10$  vuelve a aumentar, disminuye en  $n = 11$  pero de ahí continúa en incremento. En el caso de los aniones el momento magnético más alto se alcanza en  $n = 13$  aunque ya había comenzado a disminuir para  $n = 4$  y para  $n = 5$ , sin embargo en  $n = 7$  que es mayor que en  $n = 4$  y  $n = 5$  vuelve a disminuir después de un máximo local en  $n = 6$ .

En la tabla 5. 6. 2 se hace la comparación de los momentos magnéticos de los cúmulos sin carbono y de los cúmulos con carbono.

n	Momentos magnéticos de $Fe_nC$	Momentos magnéticos de $Fe_n$
1	1	4
2	2	3
3	2.5	3.67
4	2.4	3.5
5	2.33	3.6
6	2.29	3.33
7	2.25	3.29
8	2.22	3
9	2.40	2.89
10	2.73	2.8
11	2.83	3.09
12	2.77	3.39
13	2.86	3

Tabla 5. 6. 2. Momentos magnéticos de  $Fe_nC$  y  $Fe_n$ .

Se ve que al agregar carbono a los cúmulos, el momento magnético claramente disminuye, en la gráfica 5. 6. 2 se observan ambas tendencias.



Gráfica 5. 6. 2. Tendencias de los momentos magnéticos de los cúmulos de hierro con carbono y sin carbono. La línea roja y discontinua representa a los cúmulos sin carbono, y la azul y continua a los cúmulos con carbono.

Se ve que el carbono afecta principalmente el momento magnético de los cúmulos pequeños, al ir creciendo el cúmulo la diferencia comienza a disminuir, a la vez que disminuye el momento magnético de ambos tipos de cúmulos, la mínima diferencia se alcanza en los cúmulos con diez hierros, después de esto tienden a separarse.

## 6. Conclusiones

En los sistemas neutros, la energía de unión, gráfica 5. 1. 1, entre el átomo de carbono y los cúmulos de átomos de hierro, disminuye al aumentar el número de átomo de hierro en el cúmulo, aunque no de manera lineal, sino que oscila de manera descendiente, alcanzando un mínimo en el cúmulo de trece hierros, para los sistemas en estudio, donde se esperaría la unión más favorable entre estas dos especies.

Las distancias promedio, gráfica 5. 1. 2, de los sistemas neutros, van aumentando al aumentar el número de hierros en los cúmulos, esto es debido a que cuando el carbono se enlaza con más átomos de hierro, y estos a su vez están enlazados con otros átomos de hierro en el cúmulo, el enlace entre el carbono y el cúmulo disminuye. Lo que también se puede apreciar en los espectros IR calculados, gráfica 5. 5. 4. 4: en las tendencias de los números de onda para la banda que se debe al estiramiento del carbono, que a su vez suele ser la más intensa de los espectros, hay un corrimiento hacia el rojo, y esto sucede tanto en los sistemas neutros como en lo cationes y en los aniones.

Los espectros de cada uno de las estructuras neutras, cationes y aniones muestran marcadas diferencias entre sí, debido a que al ganar o al perder un electrón las repulsiones electrostáticas afectan las distancias de enlace y la estabilidad de la misma estructura: en el caso de los cationes, al perder un electrón las interacciones electrostáticas refuerzan las interacciones enlazantes y la intensidad de las bandas aumenta; en el caso de los aniones las interacciones se debilitan debido a las repulsiones electrostáticas y la intensidad de las bandas disminuye.

El momento dipolo de los sistemas neutros, gráfica 5. 1. 4; de los aniones, gráfica 5. 3. 6, y de los cationes, gráfica 5. 3. 5, tiende a disminuir al aumentar el número de átomos de hierro en los sistemas. Al aumentar el número de átomos de la misma especie en una estructura molecular o

en un cúmulo, la carga se distribuye más uniformemente, que es lo que sucede al aumentar los átomos de hierro y mantener sólo un átomo de carbono.

Tanto el potencial de ionización, gráfica 5. 3. 1, como la afinidad electrónica, gráfica 5. 3. 2, decaen, también al aumentar la cantidad de hierros en estos sistemas, los sistemas más grandes necesitan menos energía para donar un electrón y liberan más energía al aceptar un electrón. Lo cual, también se puede apreciar en la tendencia de la diferencia en energía de los orbitales HOMO y LUMO, gráficas 5. 4. 1, 5. 4. 2 y 5. 4. 3, en donde se ve que al aumentar el número de hierros, los orbitales frontera tienden a acercarse, lo que a su vez es señal de que se vuelven buenos conductores de electricidad, que es de esperarse al aumentar el número de átomos metálicos.

Al calcular la energía de unión de los cationes, gráfica 5. 3. 3, y de los aniones, gráfica 5. 3. 4, con el átomo de carbono, se observa que esta energía descende al aumentar los hierros para formar los cationes y se forma una parábola para formar los aniones. Sin embargo, en el sistema de siete hierros se observa que la energía de unión del catión es mucho menor que el resto de los cationes y la energía de unión de su anión es mucho mayor que la del resto de los aniones, por lo que se esperaría que el carbono se una preferiblemente con el catión del cúmulo metálico. Un factor que contribuye a este comportamiento es que al perder un electrón el sistema se estabiliza estructuralmente, la carga eléctrica del catión se localiza, en mayor medida, en el carbono. Al ganar un electrón, en cambio, todos los átomos de la estructura se alejan por repulsión electrónica. Y en el cúmulo de siete hierros, como en el de un hierro, al ganar un electrón, éste entra en orbitales de antienlace, Fe-C y Fe<sub>7</sub>-C, que es lo contrario a lo que sucede cuando el cúmulo de siete hierros pierde un electrón, este sale de un orbital de antienlace para la unión Fe<sub>7</sub>-C.<sup>40</sup>



Para pasar a los primeros estados excitados, gráfica 5. 2. 1, el cúmulo que requiere de menor energía es el cúmulo de siete hierros, lo que también da una explicación a la tendencia favorable, de este cúmulo, a donar electrones. En los sistemas estudiados en esta ocasión, el cúmulo que más fácilmente se excita, es el cúmulo de doce hierros, por lo que también se esperaría una baja energía de unión para su catión y una alta energía de unión para su anión.

En cuanto a las propiedades magnéticas, en general el momento magnético, gráfica 5. 6. 2, de los cúmulos tiende a aumentar al aumentar el número de átomos de hierro. De los sistemas neutros se esperaría que los cúmulos sin hierros alcancen el valor de  $2.2 \mu_B$  y los cúmulos con un átomo de hierro se acerquen a ese mismo valor, debido a que es el momento magnético del hierro sólido.

Debido a efectos de enlace químico, transferencia de carga, los átomos de hierro unidos directamente con el átomo de carbono experimentan cambios drásticos en sus momentos magnéticos para cada uno de los sistemas  $Fe_nC$ .

Como se mencionó anteriormente, durante el desarrollo de este proyecto se obtuvo una característica que comienza a ser notable desde el trabajo realizado por Gutsev y Bauschlicher Jr.<sup>1</sup> Cuando se realizaron los cálculos de la interacción de cinco hierros y un carbono, el carbono se vuelve tetravalente, sin embargo, dado el ángulo que forma el carbono respecto al cúmulo de hierros, no parece presentar una hibridación de tipo  $sp^3$ . Finalmente, se obtuvo carbono tetravalente para los cúmulos neutros con cinco, seis, siete, ocho, nueve, diez, doce y trece hierros; en donde se obtuvo los ángulos más abiertos para los cúmulo de doce y trece hierros,  $145^\circ$  y  $147^\circ$  respectivamente, después de estos les siguen los cúmulo con ocho y nueve hierros con  $135^\circ$  cada uno. Los ángulos que forma el carbono con respecto a los distintos cúmulos: neutros, cationes y aniones, gráfica 5. 3. 7, van en incremento al aumentar el número de hierros.

En los cúmulos de diez y de once hierros hay un descenso del ángulo debido a que en estos cúmulos el carbono pierde su carácter tetravalente para estar unido y más cerca sólo de tres átomos de estos cúmulos , en el cúmulo de trece hierros se alcanza el ángulo más abierto, de  $149^\circ$  para el catión.

## Anexo

### Teoría de los funcionales de la densidad

DFT es un procedimiento que relaciona la distribución de la densidad electrónica con la energía total del sistema para obtener el estado fundamental.<sup>26</sup> Un funcional es una regla que, a modo de función, su dominio es otra función y su contra dominio es un valor numérico; los funcionales de la densidad son la relación entre la energía del sistema (valor numérico) y la función de densidad electrónica.<sup>30</sup>

Las aproximaciones para calcular la energía cinética para bosones de *Thomas-Fermi* y para calcular la energía de intercambio para fermiones de *Slater-Dirac*:

$$E_k = \int A \rho^{\frac{5}{3}} d\vec{r} \dots (1)$$

y

$$E_x = E_x[\rho(\vec{r})] = c \int \rho^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \dots (2),$$

respectivamente, comienzan a dar una idea sobre los funcionales de la densidad.

En 1963 Hohenberg y Kohn<sup>26</sup> demostraron que la energía del estado basal  $E_0$  es un funcional de la densidad electrónica  $E_0[\rho_0]$ .

Sea:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(\vec{r}_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \dots (3),$$

donde:

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_i} \dots (4)$$

es la energía potencial entre el electrón  $i$  y los núcleos, y se conoce como el potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$ , ya que tiene un origen externo al sistema de electrones.

El hamiltoniano puramente electrónico es la suma de la energía cinética, el potencial debido a la atracción entre el núcleo y los electrones, y el potencial debido a la repulsión entre electrones:

$$E = T + V_{ne} + V_{ee} \dots (5),$$

cuando se introduce el teorema de Hohenberg y Kohn, obtenemos:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \dots (6)$$

donde  $E_v$  es la energía que depende del potencial externo y  $V_{ne}$  se define como:

$$V_{ne} = \int \rho_0(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \dots (7)$$

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

$$T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho v(\vec{r})d\vec{r} \geq E_v[\rho_0] \dots (8)$$

Se puede calcular la energía sin que se requiera el cálculo de la función de onda; sin embargo el teorema de Hohenberg y Kohn no indica cómo calcular  $E_0$  a partir solamente de  $\rho_0$ , cuando se conoce el funcional  $E[\rho]$ .

Cada potencial externo produce una densidad única por eso se puede conocer el potencial externo si se conoce la densidad. Kohn y Sham en 1965 propusieron un método para encontrar  $\rho_0$  y a partir de ella  $E_0$ .

Consideran un sistema de referencia ficticio y denominado sistema no interactuante de  $n$  electrones, los cuales experimentan el mismo potencial externo, de tal manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta de la molécula en estudio.

$$\rho_s = \rho_0 \dots (9).$$

Y tienen un hamiltoniano de la forma siguiente:

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \dots (10)$$

donde  $h_i^{KS}$  es el hamiltoniano de *Kohn-Sham* de un electrón. Con esto es posible escribir la función de valores propios:

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \dots (11)$$

donde  $\theta_i^{KS}$  son los orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes y son funciones propias del hamiltoniano de *Kohn-Sham* y  $\varepsilon_i^{KS}$  es la energía de estos mismos orbitales.

Se pueden definir las diferencias entre este sistema y el sistema real como:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] + T_s[\rho] \dots (12)$$

donde  $\Delta T$  es la diferencia entre la energía cinética electrónica de la molécula real y la del sistema de referencia.

De la misma manera se establece la diferencia siguiente:

$$V_{ee} = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{\vec{r}_{1,2}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots (13)$$

donde el segundo término del lado derecho de la igualdad es la expresión clásica para la energía potencial de repulsión entre los electrones si se les considera sumergidos en una distribución de carga continua con densidad electrónica  $\rho$ .

Con las ecuaciones 12 y 13 se puede reescribir la ecuación 6:

$$E_v[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{\vec{r}_{1,2}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \dots (14)$$

donde los términos  $\Delta T$  y  $\Delta V_{ee}$  no se conocen y se incluyen en el funcional de energía de correlación e intercambio:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \dots (15)$$

Por lo tanto es posible determinar  $E_0$  a partir de la densidad, siempre y cuando se puedan encontrar los orbitales de Kohn y Sham y se conozca el funcional de intercambio y correlación

$E_{xc}[\rho]$ , que contiene los términos para la energía de correlación cinética, la energía de intercambio (que se origina en el requerimiento de antisimetría) y la energía de correlación coulombica.

Aún con estas aproximaciones no se conoce el funcional de intercambio y correlación  $E_{xc}$ . Por eso se desarrollaron diferentes métodos dentro de la teoría como *LDA (Local Density Approximation)* y *GGA (General Gradient Approximation)*. La primera supone que en cada punto la energía de correlación e intercambio dependen sólo de ese punto y la segunda es un poco más sofisticada, ya que considera en cada punto el valor de la densidad y de sus gradientes.

## Referencias

1. Gutsev, Gennady L.; Bauschlicher Jr., Charles W. *Chemical Physics*. **2003**, 291, 27–40.
2. M. Castro. *International journal of quantum chemistry*. **1997**, vol. 64, no. 2, 223-230.
3. Nikolaev, P.; Bronikowski, M. J.; Bradley, R. K.; Rohmund, F.; Colbert, D. T.; Smith, K.A.; Smalley R. E. *Chemical Physics Letters*. **1999**, 313, 91–97.
4. Bansmann, J. *Surf. Sci. Rep.* **2005**, 56, 189.
5. Crabtree, R. *Química organometálica de los metales de transición. John Wiley & Sons*, **1988**.
6. Dietz, T. G.; Duncan. M. A.; Powers, D. E.; Smalley, R. *Chem. Phys.* **1981**, 74, 6511.
7. Kurikawa, T. H.; H. Takeda; M. Hirano, Judai K.; Arita T; Nagao S; Nakajima A; Kaya K. *Organometallics*. **1999**, 18, 1430-1438.
8. O. Dieguez, M. M. G. Alemany, C. Rey, P. Ordejon & L. J. Gallego, *Phys. Rev. B*. **2001**, 205407.
9. M.Castro. C. Jamorski & D. R. Salahub. *Chemical Physics Letters*. **1997**, 133-142.
10. M. Castro. *Int. Jour. Quantum Chem.* **1996**, 64, 2.
11. Henry Eyring. *Quantum Chemistry*. **1996**, 99-101.
12. Ryzhkov, Mikhail II.; Ivanovskii, Alexander L.; Delley, Bernard T. *Chemical Physics Letters*. **2005**, 404, 400–408.
13. Sun, Mei Sun; Yang, Chuan-Lu; Wang, Mei-Shan; Gong, Yu-Bing; Zhu, Ying-Tao; Liu, Wei. *J. Phys. Chem . A*. **2008**, 112, 4556-4561.
14. J.S. Pilgrim, M.A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6958.

15. Hugh H. Harris, Ian G. Dance. *Polyhedron*. **2007**, 26,250–265.
16. Chrétien, S; Salahub, D. R. *Physical Review B*. **2002**, 66, 155425.
17. Billas, I. M. L.; Chatelain, A.; de Herr, W. A.; *Science*. **1994**, 265, 1682.
18. Cox, D. M.; Trevor, D. J.; Whetten, R. L.; Rohlfing, E. A.; Kaldor, A. Magnetic behavior of free-iron and iron oxide cluster. *Phys. Rev. B*. **1985**, 32, 7290.
19. W. J. Balfour, J. Cao. C. V. V. Prasad, C. X. W. Qian, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 4046.
20. T. C. Steimle, W. L. Virgo, D. A. Hostutler, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 1511.
21. D. J. Brugh, M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 9772.
22. K. Aiuchi, K. Tsuji, K. Shibuya, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 309, 229.
23. A. V. Arbuznikov, M. Hendrickx, L. G. Vanquickenborne, *Chem Phys. Lett.* **1999**, 310, 515.
24. L. S. Wang, *Surf. Rev. Lett.* **1996**, 3, 423.
25. R. Sosa, P. Gardiol, G. Beltrame, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 65, 919.
26. Gabriel Cuevas y Fernando Cortés. *Introducción a la química computacional. Fondo de cultura económica*. **2003**, 23.
27. G.L. Gutsev, C.A. Weatherford, P. Jena, E. Johnson, and B. R. Ramachandran. *The Journal of Physical Chemistry*. **2012**, 116, 10218-10228.
28. Lai-Sheng Wang, Han-Song Cheng, Jiawen Fan, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 9480-9494.
29. Lai-Sheng Wang, Xi Li, Hai-Feng Zhang. *Chemical Physics*. **2000**, 262, 53-63.
30. Rowland, Todd, "Functional" from MathWorld.
31. M. Castro. *Chemical Physics Letters*. **2007**, 435, 322-326.



32. Israel Valencia, Alfredo Guevara-García, and Miguel Castro. *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 6222–6238.
33. Aeleen Frisch, Michael J. Frisch Y Gary W. Trucks. *Gaussian 09 User's reference*. **2009**, 23-28.
34. Emilio San Fabián Maroto. *Cálculos Computacionales de Estructuras Moleculares (Alicante)* **2011/2012**, 14-17.
35. Engelking, P. C; Lineberger, C. W. *Physical Review A*. **1979**, *19*, 149-155.
36. Parks, W. K.; Klots, T. D.; Riley, S. J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 3813.
37. I.N. Levine, *Quantum Chemistry* (Prentice-Hall, 4th edn). **1991**, 303-304.
38. Patrick Schnabel, Manfred P. Irion, and Konrad G. Weil. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9688-9694.
39. E. F. Worden, B. Comaskey, J. Densberger, J. Christensen, J. M. McAfee, and J. A. Paisner, J. G. Conway. *Optical Society of America. B*. **1984**, vol. 1, no. 2, 314-316.
40. Rosales Limón Patricio Rodrigo. UNAM. Facultad de Química. **2012**. Tesis titulada: Estudio químico cuántico de los sistemas  $Fe_nC$ , donde  $n \leq 7$ .
41. Atila Szabo y Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry (Introduction to Advanced Electronic Structure Theory)*. Dover Publication, Inc. Mineola, New York. **1996**. 231-233.