



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

## PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Estudio mediante Teoría de Funcionales de la Densidad de las propiedades Electrónicas, Estructurales y Energéticas de Complejos Organometálicos de cúmulos de Hierro con benceno en fase gaseosa:  $Fe_n(C_6H_6)_m$ ,  $n \leq 7$ ,  $m \leq 4$ ”

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. Israel Valencia Quiroz



TUTOR: Dr. Miguel Castro Martínez

AÑO:2012



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



Agradecimientos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química.

A mi asesor, el Dr. Miguel Castro Martínez.

Al Conacyt por la Beca de doctorado, # de becario 223455.

A los miembros del Comité Tutelar: Dr. Fernando Cortés Guzmán y al Dr. Ilya Kaplan Savitsky por sus valiosas contribuciones a la evaluación y seguimiento del trabajo de doctorado.

A los sinodales del examen:

1.- Dra. Virineya Sonia Bertin Mardel.

2.- Dr. Fernando Colmenares Landín.

3.- Dr. Fernando Cortés Guzmán.

4.- Dr. Gabriel Eduardo Cuevas González Bravo.

5.- Dr. Tomás Rocha Rinza.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación, por las facilidades del uso de la súper computadora Kam Balam.

Al proyecto PAPIIT IN-216811.

A la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas, en especial a la QFB. Josefina Tenopala.

A América, Genaro y Georgina, a mis profesores y compañeros de trabajo, a Yenny.

I. El trabajo de esta tesis fue realizado en el Departamento de Física y Química Teórica, en el Edificio de "Estudios de Posgrado", Edificio "B" de la Facultad de Química, UNAM, bajo la supervisión y dirección del Dr. Miguel Castro Martínez.

**Este trabajo dio lugar a las siguientes publicaciones en revistas arbitradas, internacionales:**

1. Israel Valencia, Gustavo Tavizón, Norah Barba-Behrens and Miguel Castro. Rice-ball structures of iron-benzene clusters,  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 3$ . A density Functional Study. *J. Phys. Chem. A* 2011, 390, 51.
2. Israel Valencia and Miguel Castro. Theoretical Study of the Low Lying States of  $\text{Fe}_2-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . *J. Phys. Chem. A*. 2010, 114, 13303.
3. Israel Valencia and Miguel Castro. Theoretical Study of the Structural and Electronic Properties of the  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m = 3, 4$ , complexes. *J. Phys. Chem. A*. 2010, 114, 21.
4. Israel Valencia and Miguel Castro. Theoretical Study of the structural and electronic properties of the  $\text{Fe}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $n \leq 2$ ;  $m \leq 2$  complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 7545.
5. Israel Valencia, Alfredo Guevara-García and Miguel Castro. Bonding and Magnetism of  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m = 1, 2$ . *J. Phys. Chem. A*. 2009, 113, 6222.
6. Israel Valencia, Victor Chávez and Miguel Castro. Bonding of Benzene with Excited States of  $\text{Fe}_7$ . *J. Phys. Chem. A*. 2008, 112, 5028.
7. Marcia Bustamante, Israel Valencia, Miguel Castro. Theoretical Study of  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}(\text{H}_2\text{O})_m$  ( $n \leq 6$ ,  $m \leq 18$ ). *J. of Phys. Chem. A*, 2011, 115, 4115.

**Y se presentaron los resultados en los siguientes congresos:**

1. Israel Valencia and Miguel Castro. Theoretical Study of  $\text{Fe}_4-(\text{Benzene})_m$ ,  $m \leq 4$ . XVIII International Materials Research Congress. Cancun. Mexico. 16 August 2009.
2. Israel Valencia. QUIMIUNAM Congreso, Universidad Nacional Autónoma de México. 18 Nov. 2009.
3. Israel Valencia and Miguel Castro. Conference on the Theory of Atomic and Molecular Clusters. TAMC VI. Mexico City. 2010

4. Israel Valencia Quiroz. Congreso de Posgrado. Coordinación de estudios de Posgrado, UNAM. 2011.

5. Israel Valencia Quiroz. Congreso de Posgrado. Coordinación de estudios de Posgrado, UNAM. 2012.

## II. Prólogo

Fue desde mis estudios de bachillerato que me surgió la pregunta acerca de la naturaleza de las interacciones moleculares presentes en las moléculas de agua o en los disolventes orgánicos tales como el benceno. ¿Cuál es la diferencia entre las interacciones de este tipo para estas moléculas diferentes y cómo afecta la naturaleza del disolvente a las interacciones que mantienen en estado líquido a estos compuestos químicos?, ¿Cuáles son las interacciones de un compuesto orgánico, por ejemplo el benceno sobre una superficie de hierro? son preguntas fundamentales que se están abordando por métodos experimentales y teóricos recientes. Otra pregunta o proyecto importante concierne con las interacciones que presentan estas moléculas con diferentes metales y que dan lugar a la formación de compuestos de coordinación.

En un intento para responder a estas cuestiones se desarrolla este trabajo estudiando interacciones de átomos y cúmulos de hierro con moléculas de benceno. En este trabajo se investigaron las formas estables de tipo sandwich múltiple en el cual las moléculas de benceno están alternadas con átomos de hierro y las estructuras de tipo bola de arroz en la que un cúmulo o agrupación de átomos de hierro están rodeados por moléculas de benceno. Se espera que las interacciones de cúmulos de hierro con benceno ocurran a través de las propiedades de momento dipolar instantáneo e inducido, las cuales son diferentes a las de cúmulos de hierro con agua ya que la molécula de agua tiene un momento dipolar muy grande, 1.84 Debyes.

Específicamente en este trabajo se abarca el estudio de las interacciones hierro–benceno mediante el uso de métodos de la química cuántica computacional, basados en la teoría de funcionales de la densidad, se presentan los resultados obtenidos sobre el estudio de los complejos  $\text{Fe}_n-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $n \leq 7$ ,  $m \leq 4$ , así como los aniones y cationes monocargados correspondientes. El uso de algoritmos computacionales basados en la química cuántica permite determinar una gran cantidad de propiedades fisicoquímicas de los compuestos a estudiar. La comparación de los resultados teóricos con los valores experimentales reportados permite asegurar que la metodología teórica utilizada describe de manera adecuada las propiedades de los complejos estudiados.

## ÍNDICE

I. Trabajos publicados y Congresos.	5
II. Prólogo.	6
III. Abreviaturas.	8
IV. Summary	10
V. Resumen.	11
1.1 Introducción	12
2.0 Hipótesis	21
3.0 Objetivos	22
4.0 Metodología	23
5.0 Resultados	29
6.0 Fe-(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>1,2</sub>	32
7.0 Fe <sub>4</sub> -(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>4</sub>	58
8.0 Fe <sub>6</sub> -(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>1, 2, 3, 4.</sub>	80
9.0 Fe <sub>7</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	119
10.0 Tendencias	128
11.0 Conclusiones	132
Apéndice	135
Artículos publicados	144



**III. Tabla de abreviaturas**

$\mu_B$	Magnetón de Bohr
A	Centro nuclear
AE	Afinidad electrónica
AE	Axial-ecuatorial
AIM	Teoría de átomos en moléculas
ArF	Argón y Flúor
B3LYP	Becke, Lee, Yang & Parr.
BCP	Puntos críticos de enlace
BDE	Energía de disociación de enlace incluyendo punto cero
BPW91	Becke Perdew Wang 91
Bz	Benceno
CCP	Punto crítico de caja
Cp	Ciclopentadienilo
D	Debye
$D_0$	Energía de disociación con punto cero
DFT	Teoría de funcionales de la densidad
E	Energía
$E[\rho]$	Funcional de la energía dependiente de la densidad
EB	Estado basal
EB	Energía de unión
EDE	Energía de disociación de enlace secuencial
EI	Energía de ionización
EU	Energía de unión promedio
eV	Electrón volt
$E_{xc}$	Energía de intercambio y correlación
GGA	Aproximación generalizada de gradientes de la densidad
HF	Hartree Fock
HOMO <sup>↑,↓</sup>	Orbital más alto ocupado de espín alfa, beta
ipch	Doblamiento en el plano CH

ipcrd	Distorsión del anillo de carbono en el plano
IR	Infrarojo
IRPD	Fotodisociación de infrarojo
LDA	Aproximación local de la densidad
LSDA	Aproximación local de espín de la densidad
LUMO <sup>↑,↓</sup>	Orbital más bajo desocupado de espín alfa, beta
M	Metal
M	Multiplicidad
m	Masa del cúmulo
M(B)	Magnetización del cúmulo
M <sup>+</sup>	Catión metálico
MDS	Sándwich múltiple decker
m <sub>max</sub>	Número máximo de moléculas de benceno
MT	Metales de transición
MT	Metal de transición
N	Electrones
NC	Número de coordinación
OMs	Orbitales moleculares
oop	Vibración fuera del plano
PAH	Hidrocarburo aromático policíclico
RB	Bola de arroz
RCP	Punto crítico de anillo
R <sub>eq</sub>	Longitud del enlace de equilibrio promedio
S	Espín total
SOMO	Orbital molecular ocupado por un electrón
$U_{xx}(\mathbf{r}')$	Potencial de intercambio y correlación
YAG	Itrio, aluminio, galio
Z <sub>A</sub>	Carga nuclear
ZPE	Energía de punto cero
$\rho(\mathbf{r}')$	Densidad electrónica total

#### IV. Summary

In this work the geometries of the ground states, GS, of the  $\text{Fe}_n\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$  clusters were determined using calculations of the Density Functional Theory (DFT). These kind of computations were all-electron kind, the functional BPW91 and the basis set 6-311++G(2d,2p) were employed. Calculations were performed with the computational quantum chemistry programs Gaussian 03 and Gaussian 09. This method of work was used because it has produced reliable results about physical chemistry properties of small iron clusters. DFT describes in a correct way the ground state however it has some drawbacks with excited states results. The stability of the  $\text{Fe-(C}_6\text{H}_6)_{1,2}$  cluster is explained by the FeC bond formation, with an hapticity, number of ligand atoms bonded with the iron atom, equal to six, resulting in two main structures, “rice-ball”, where the metal cluster is surrounded by benzene molecules and “multiple decker sandwich”, in which the benzene molecules are alternated with iron atoms. These compounds show a lower magnetic moment than those of the bare iron clusters because the  $\pi$  cloud repulsion with iron clusters electrons producing an antiferromagnetic pairing. In our results we also observed lower than six hapticity values as the size of the cluster grows because of benzene molecules repulsion. In the case of  $\text{Fe}_2\text{-(C}_6\text{H}_6)_{1,2}$  the  $\text{Fe}_2$  bond is very strong and it presents a rice-ball structure where the  $\text{Fe}_2$  bond is preserved. In the case of the  $\text{Fe}_2\text{-(C}_6\text{H}_6)_3$  cluster the  $\text{Fe}_2$  bond is broken and the more stable structure corresponds to multiple decker sandwich, this structure is unexpected as experimental results suggest a rice ball structure for late transition metals, e.g. iron, cobalt and nickel. In the case of early transition metals like scandium and titanium, these elements tend to form multiple decker sandwich structures with benzene molecule. According to our results the  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 4$ ,  $\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 4$  and  $\text{Fe}_7\text{-C}_6\text{H}_6$  present a “rice-ball” structure, while the  $\text{Fe-(C}_6\text{H}_6)_2$  and  $\text{Fe}_2\text{-(C}_6\text{H}_6)_3$  clusters present a multiple decker sandwich structure. Our calculated electron affinities are in good agreement with experimental results, thus giving support to our proposed structures for these clusters. In the case of the calculated adiabatic ionization energies, our values are lower than those of the

isolated Fe<sub>n</sub> clusters and of the benzene molecule, this behavior indicates that electron removal process occurs mainly in the Fe cluster structure. For comparison the ionization values corresponding to Fe-benzene clusters are lower than those of alkali elements.

The vibrational properties of the Fe-benzene clusters were also calculated in this work. The IR spectrum mainly shows peaks which correspond to benzene molecule, while the signals of the iron clusters show very low intensities and also at low wavenumber values.

## V. Resumen

Las geometrías de los estados basales, EB, de cúmulos de Fe<sub>n</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub> se determinaron mediante cálculos realizados con la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés); considerando todos los electrones con el funcional BPW91 y las funciones de base 6-311++G(2d,2p) empleando el paquete computacional de química cuántica Gaussian 03 y Gaussian 09. Es importante mencionar que este método se utilizó debido a que otros estudios han reportado que describe de manera adecuada las propiedades fisicoquímicas de los cúmulos de hierro. También hay que indicar que la DFT describe correctamente sólo el estado fundamental mientras que no describe bien los estados excitados. La estabilidad de Fe-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1,2</sub> se debe a la formación de enlaces FeC de hapticidad, que es el número de átomos del ligante unido al átomo de hierro, igual a 6, formando dos tipos principales de estructuras, bolas de arroz, en la que el cúmulo metálico es rodeado por moléculas de benceno y la estructura de sándwich múltiple decker (decker viene de “pisos”, múltiple decker es de varios “pisos”), en la que el benceno se alterna con átomos de hierro. Las estructuras de estos compuestos tienen menor momento magnético que la de los cúmulos libres debido a la repulsión de los electrones de la nube π del benceno que obliga a aparear antiferromagnéticamente los electrones de los átomos de hierro. En nuestros resultados también se observa que a medida que crece el tamaño del cúmulo las hapticidades Fe-C pueden ser menores a seis debido principalmente a repulsiones de las moléculas de benceno adsorbidas. En el caso específico de Fe<sub>2</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1,2</sub> el enlace Fe<sub>2</sub> es muy fuerte por lo que la estructura basal corresponde a una estructura bola de arroz en la cual se preserva el

enlace del  $\text{Fe}_2$ . En el caso del compuesto  $\text{Fe}_2-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  se observa una disociación del enlace de  $\text{Fe}_2$  por lo cual la estructura más estable es la de sándwich múltiple decker, este resultado es inesperado debido a que resultados experimentales sugieren que los complejos de benceno con metales de transición forman estructuras de bola de arroz para metales de transición tardíos, hierro, cobalto y níquel. Los de los grupos 3 y 4 de la tabla periódica, escandio y titanio, forman estructuras de sándwich múltiple decker con  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Los complejos  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 4$ ,  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 4$ , y  $\text{Fe}_7-\text{C}_6\text{H}_6$  presentan estructuras de bolas de arroz, mientras que los complejos  $\text{Fe}-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  y  $\text{Fe}_2-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  presentan estructuras de sándwich múltiple decker. En general, las afinidades electrónicas adiabáticas calculadas están en acorde con los resultados experimentales, con lo cual se da certeza a las asignaciones estructurales propuestas para estos cúmulos. Las energías de ionización adiabáticas de los cúmulos  $\text{Fe}_n-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  son más pequeñas que las de los cúmulos aislados de  $\text{Fe}_n$  y  $\text{C}_6\text{H}_6$ , pero más cercanas a los primeros, lo cual significa que los electrones removidos provienen principalmente del cúmulo de  $\text{Fe}_n$ . A modo de comparación se observa que las energías de ionización son más pequeñas que los valores correspondientes a los átomos de metales alcalinos. También se calcularon los espectros vibracionales de los complejos  $\text{Fe}_n-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ , en los cuales se observan principalmente las señales correspondientes a la molécula de benceno, mientras que las correspondientes al cúmulo son de menor intensidad y están localizadas a menores números de onda que las del benceno.

## 1.0 Introducción.

Los cúmulos son agregados de átomos o moléculas, generalmente intermedios en tamaño entre átomos individuales y el cristal o sólido correspondiente. Este tipo de partículas exhiben propiedades electrónicas y estructurales muy diferentes a las de los átomos o las del sólido. Específicamente, se ha encontrado que las propiedades fisicoquímicas dependen mucho del tamaño del cúmulo y pueden mostrar un cambio drástico con la adición de un solo átomo.<sup>1</sup> Actualmente, los nanomateriales tienen un papel muy importante en el desarrollo de aplicaciones tecnológicas. Debido al desarrollo

de nuevas técnicas de vaporización láser, ha sido posible la síntesis y caracterización de una gran variedad de cúmulos o nanopartículas, que son muy importantes en el desarrollo o diseño actual de nanomateriales con aplicaciones tecnológicas. Las aplicaciones van desde la catálisis hasta el diseño de nuevos materiales. Por ejemplo los cúmulos de hierro sirven para catalizar la síntesis de nanotubos de carbono los cuales presentan propiedades mecánicas y de conductividad muy superiores que la de los conductores comunes. También es posible que a largo plazo se desarrollen varias aplicaciones de la catálisis en fase gaseosa, por ejemplo reacciones de deshidrogenación. Este estudio es una contribución al entendimiento de estos fenómenos de catálisis.

### **Importancia de los sistemas hierro-benceno.**

Con tamaños de dos a decenas o centenas de átomos estos cúmulos presentan propiedades electrónicas, magnéticas y de reactividad diferentes de las del sólido correspondiente. Es posible sintetizar cúmulos en fase gaseosa por medio de técnicas de vaporización láser. Este tipo de partículas se pueden obtener a partir de elementos conductores, semiconductores y aislantes, o sea para prácticamente toda la tabla periódica. Se ha encontrado que los cúmulos adoptan estructuras esféricas, que tienden a ocupar la mayor área superficial. Los resultados experimentales son consistentes con este tipo de estructuras en la mayoría de los casos. Ver Fig. 1.0.

En años anteriores los cúmulos fueron usados principalmente como modelos o aproximación para estudiar las propiedades electrónicas, por ejemplo, catálisis de las superficies del sólido. Sin embargo, en años recientes, ha habido un interés muy importante en las propiedades de los cúmulos en sí mismas, debido a la posibilidad de estudiarlos experimentalmente y a su creciente importancia en aplicaciones tecnológicas.<sup>2</sup> Los cúmulos de metales de transición (MT) son muy atractivos debido a sus propiedades magnéticas y de reactividad químicas en conexión con procesos catalíticos. La mayoría de los elementos de los metales de transición contienen orbitales “*nd*” parcialmente llenos. Aproximadamente la mitad de los elementos de la tabla periódica son elementos de transición. Los cúmulos de metales de transición poseen estructuras electrónicas complicadas y una alta densidad de

estados debido a sus capas abiertas “ $nd$ ”. Los electrones localizados sobre los orbitales  $3d$  contribuyen de manera significativa a los momentos magnéticos de cúmulos pequeños de la primera serie de transición. Estos cúmulos se distinguen por presentar un gran número de estados electrónicos de baja energía en intervalos de energía muy pequeños. La naturaleza estructural y

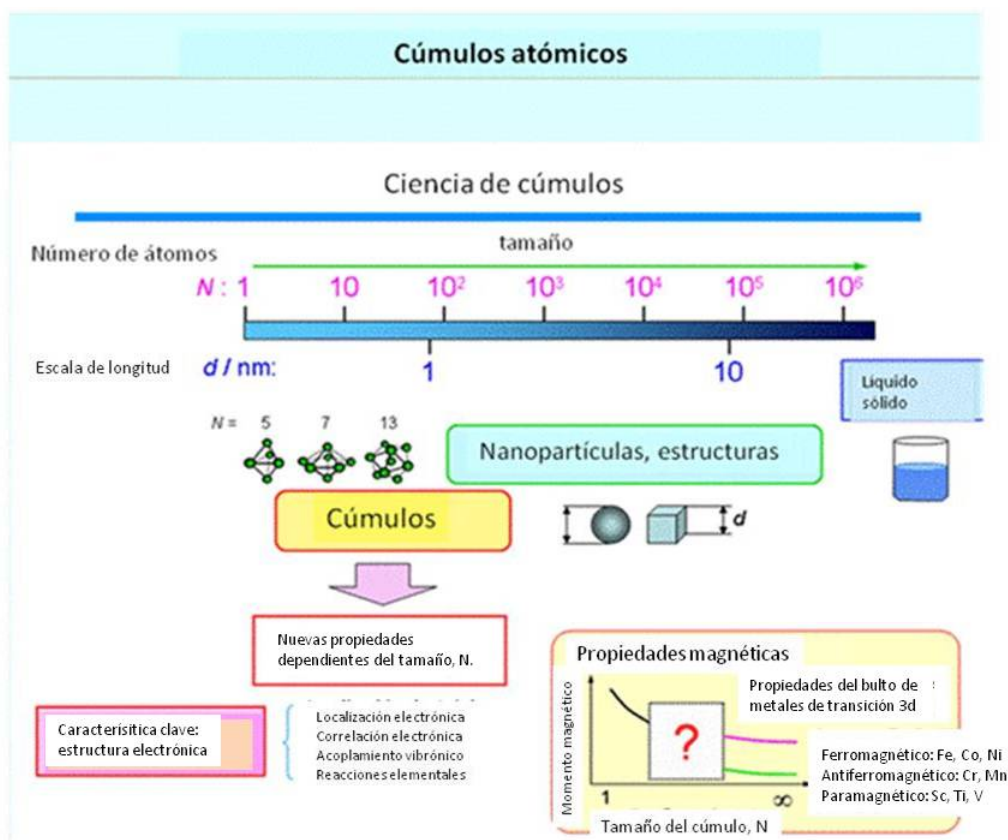


Figura 1.0 Descripción general de los cúmulos. Tomada de [http://www.clusterlab.jp/index\\_e.php](http://www.clusterlab.jp/index_e.php)

electrónica de estas pequeñas partículas está profundamente ligada con su reactividad química. También se ha encontrado que los momentos magnéticos de los cúmulos de metales de transición dependen en gran medida de sus estructuras geométricas y electrónicas, a diferencia de los compuestos orgánicos que en general son diamagnéticos y no presentan cambios abruptos en sus propiedades magnéticas con pequeñas variaciones estructurales. En este trabajo estudiamos cúmulos pequeños de átomos de hierro, los cuales tienen momentos magnéticos mayores a los del sólido, dando lugar al fenómeno de súper paramagnetismo. También veremos que estas partículas

magnéticas tienen una gran capacidad para adsorber moléculas de benceno a través de diferentes tipos de coordinación metal-ligante. Principalmente estudiaremos dos tipos de estructuras características, la estructura de tipo bola de arroz y sándwich múltiple decker (RB y MDS, por sus siglas en inglés respectivamente). En la primera estructura los cúmulos están rodeados por moléculas de benceno, mientras que en la segunda están alternados, un átomo de hierro y una molécula de benceno. La adsorción de benceno cambia drásticamente las propiedades de los cúmulos de hierro,  $Fe_n$ , por ejemplo en el momento magnético el cual se ve reducido de manera importante.

### 1.1 Métodos de Síntesis

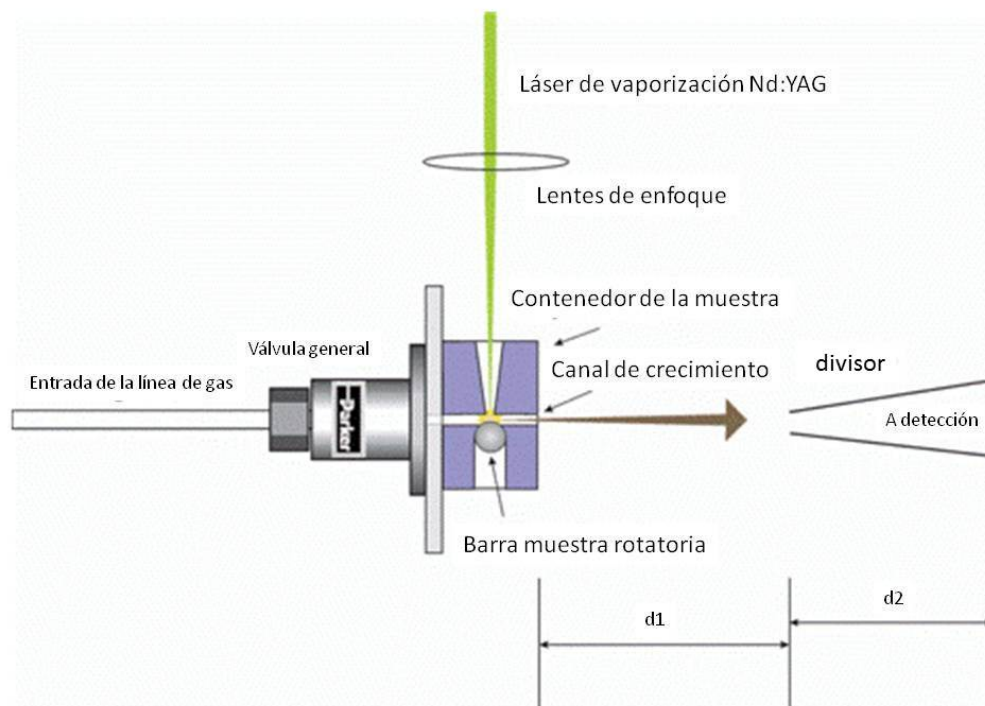
El desarrollo de las técnicas de vaporización láser, Figura 1.1, ha permitido la síntesis de cúmulos de hierro así como de compuestos organometálicos con benceno. Esta técnica es capaz de sintetizar cúmulos para todos los metales de transición. En algunos casos, se observan máximos en el espectro de masas de algunos tamaños de cúmulos, lo que sugiere que las partículas con un determinado número de átomos, *números mágicos*<sup>3, 4</sup> poseen cierta estabilidad especial.

#### 1) Vaporización láser del metal (metales de transición, semimetales, semiconductores)<sup>5</sup>

Los trabajos principales que son de interés para este trabajo de investigación son aquellos que conciernen en la parte experimental a la síntesis en fase vapor de cúmulos de hierro y cúmulos de hierro con benceno.

Por el lado de la investigación teórica tengo que mencionar los trabajos de Charles Bauschlicher y Gennady Gutsev, que estudiaron los cúmulos de hierro aislados y con varios ligantes, de la misma manera tengo que mencionar a Puru Jena, Shiv Kahna, Dennis Salahub y Miguel Castro, quienes han realizado estudios sobre cúmulos de hierro. Al respecto vale la pena mencionar tres grupos de





*Fig. 1.1 Diagrama del dispositivo utilizado en la síntesis de cúmulos mediante vaporización láser.  $d_1$  y  $d_2$  son distancia 1 y distancia 2.*

investigación experimental: el de Lai-Sheng Wang de la Universidad de Brown, el de Kit Bowen la Universidad Johns Hopkins y el de Atsushi Nakajima de la Universidad de Keio en Japón. Los experimentos realizados por el grupo de Nakajima<sup>5</sup> muestran los espectros característicos de masas para la primera serie de metales de transición que se muestran en la Figura 1.2. Para algunos metales se observa la formación de varias especies M–benceno, en donde M = metal, mientras que para otros solamente se observa la formación de un número muy reducido de complejos. Esto puede estar relacionado con el número de electrones de valencia, y por lo tanto con la capacidad enlazante indicando que existen menos electrones de valencia para los elementos denominados como iniciales o tempranos de la primera serie de transición, Sc-V.

En la Figura 1.3 se observa el espectro de masas correspondiente a los compuestos aniónicos de hierro con benceno.<sup>6</sup> Los cúmulos de los metales de transición son producidos mediante una

combinación del método de vaporización láser y un reactor de tubo de flujo. Un diagrama esquemático se muestra en la Figura 1.4.

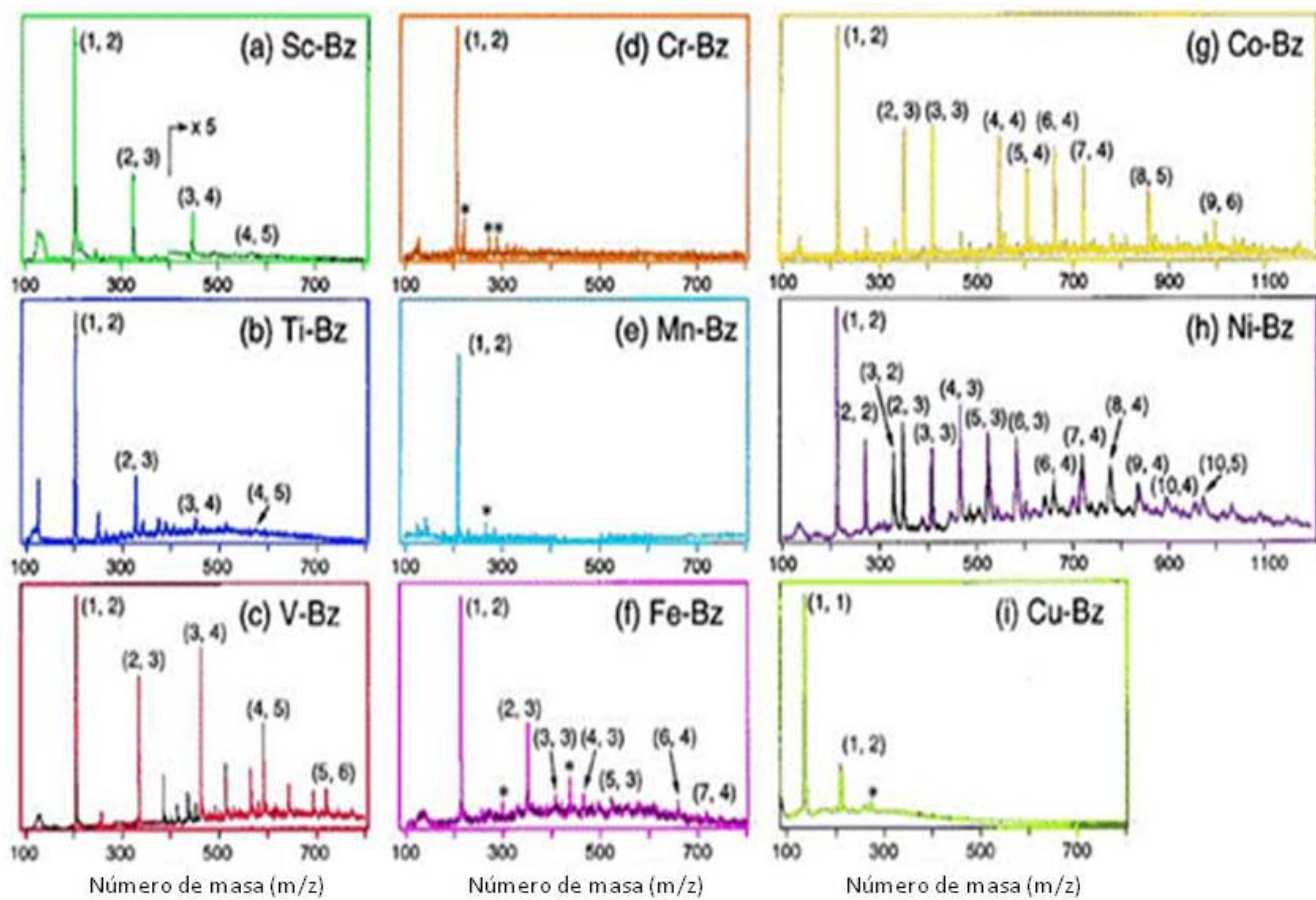


Fig. 1.2. Ejemplos típicos de espectros de masas de los complejos  $Fe_n-(Benceno)_m$ ,  $M_n(benceno)_m$  expresadas como  $(n,m)$  en las figuras. Los asteriscos (\*) denotan el pico de contaminación del óxido.

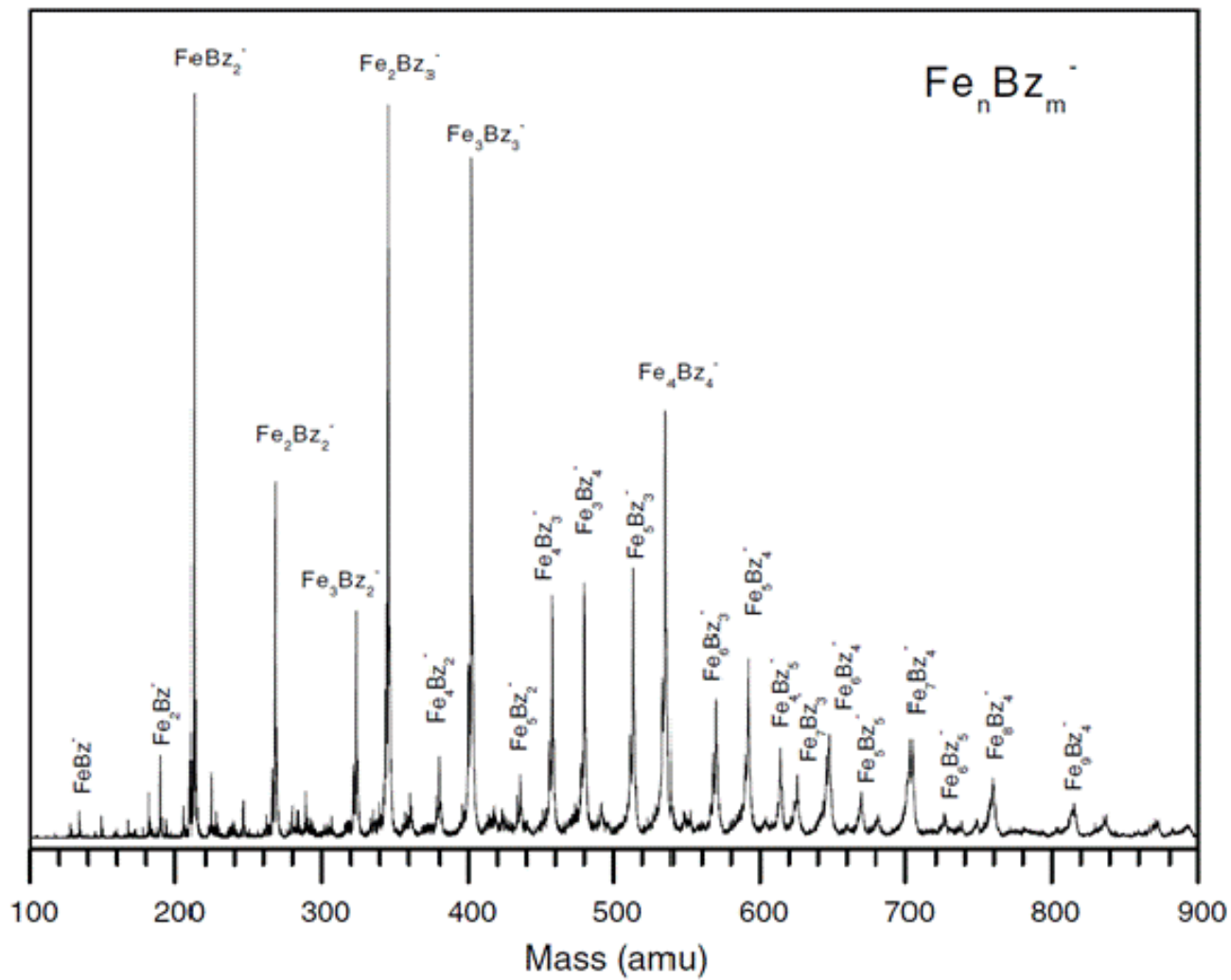


Fig. 1.3 Espectro de masas de los cúmulos de hierro con benceno correspondientes a las especies aniónicas.

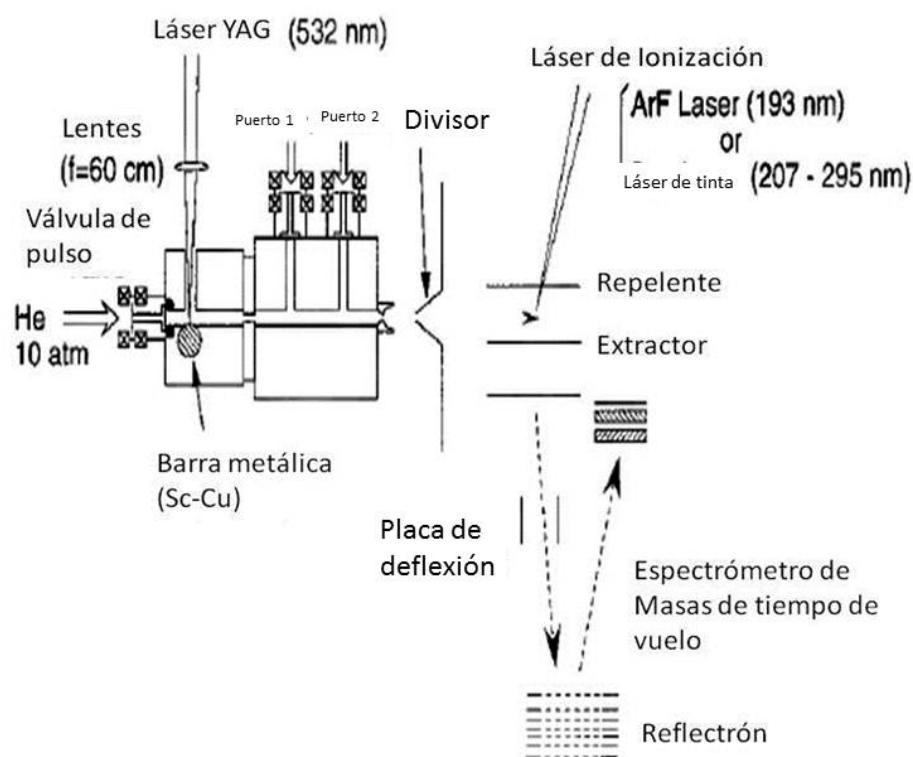


Fig 1.4 Diagrama experimental. Puerto 1: benceno diluido con helio. Puerto 2: gas de reacción ( $\text{CO}$  o  $\text{NH}_3$ ) diluido con  $\text{He}$ .

En el proceso mostrado en la Figura 1.4, los átomos son vaporizados usando un láser de  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG (Itrio, Aluminio y Galio), (532 nm,  $\approx 10$  mJ/pulso) y son enfriados a temperatura ambiente con una expansión de gas acarreador de  $\text{He}$  (10 atm). La luz láser es enfocada con una lente de  $f = 60$  cm sobre una barra metálica con movimientos de traslación y rotación. Después del crecimiento de los cúmulos en un canal (2 mm de diámetro y 4 de longitud), se inyecta vapor de benceno ( $\approx 70$  torr) diluido con gas acarreador helio (1–2 atm) inyectado sobre el reactor de flujo. Los cúmulos binarios metal–molécula generados fueron enviados a una cámara de ionización a través de un tubo (3 mm de diámetro). Y ionizados por un láser de excímero de ArF (193 nm; 6.42 eV) en un campo eléctrico estático. Los fotoiones son analizados en un espectrómetro de masas. Para

obtener información sobre las estructuras de los cúmulos, se emplean métodos de pruebas químicas y de fotoionización. Los cúmulos reaccionan posteriormente con CO o NH<sub>3</sub> gaseosos en un segundo reactor de flujo que es montado después del puerto de adición de benceno y los aductos son analizados por espectrometría de masas. En la medición de la energía de ionización (EI) de los complejos la energía del fotón cambia a intervalos de 0.01–0.05 eV dentro del rango de 5.99–4.20 eV, mientras la abundancia y composición de los cúmulos es monitoreada por la ionización usando el láser de ArF.

En el espectro de masas se puede observar que las composiciones principales son las de los compuestos de Fe–benceno, Fe<sub>n</sub>–(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>, con (n, m)=(1, 2) y (m, n)=(2, 3) con picos más débiles de (3, 3), (4, 3), (5, 3), (6, 4) y (7, 4). En estas estructuras de bolas de arroz,  $m_{max}$  debe ser establecido por factores electrónicos o geométricos. Como se conoce bien en compuestos organometálicos, una regla de conteo de electrones puede predecir la composición óptima de complejos metal–molécula. Por ejemplo, el ferroceno, [Fe<sub>1</sub>–(ciclopentadieno)<sub>2</sub>] y el bis(benceno) cromo [Cr(benceno)<sub>2</sub>] satisfacen la regla de los 18 electrones. En el caso del complejo Cp<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(μ–C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) donde cada átomo de Fe satisface la regla de los 18 electrones a través de un enlace doble Fe=Fe de 2.428 Å.<sup>7</sup> Sin embargo los complejos que nosotros estudiamos no obedecen esta regla, pero muestran un patrón parecido al de los complejos con Niquel, en el que el número de moléculas de benceno es menor o igual que el número de átomos del metal, excepto para la composición (2,3), lo cual indica que las estructuras geométricas están gobernadas por factores electrónicos como ya se había mencionado anteriormente.

En base a estos espectros de masas se han propuesto 2 hipótesis estructurales por el grupo de investigación de Nakajima, ver figura 1.5.

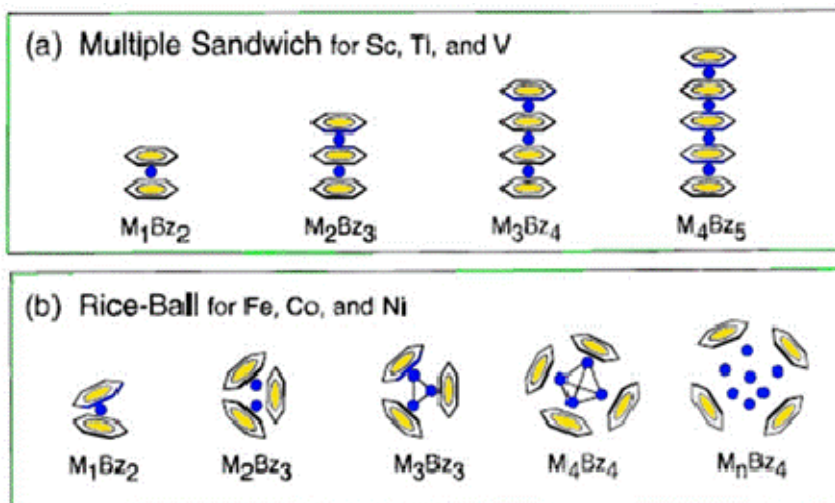


Fig. 1.5. Posibles estructuras geométricas de los cúmulos.

En este trabajo de tesis se pretende proponer estructuras para los cúmulos de hierro con benceno tomando en cuenta estos antecedentes experimentales y mediante la aplicación de la teoría de los funcionales de la densidad.

## 2.0 Hipótesis

Los complejos de hierro con benceno pueden formar estructuras de bola de arroz en las que los cúmulos de hierro son rodeados por moléculas de benceno. También es posible que la estructura sea de tipo “sándwich” en las que se alternan los átomos de hierro con las moléculas de benceno. La estabilidad estructural y las propiedades electrónicas, energéticas y vibracionales de los cúmulos  $Fe_n-Bz_m$ , plantean las siguientes hipótesis:

- Las interacciones metal–ligante pueden producir estructuras estables del tipo bolas de arroz, las cuales pueden competir con las estructuras sándwich múltiple.
- La estabilidad y las propiedades estructurales, electrónicas magnéticas y vibracionales de los complejos de  $Fe_n-(C_6H_6)$  dependen en última instancia de la naturaleza de la unión química metal–ligante; específicamente de la naturaleza de los enlaces hierro–carbono.

c) El alto número de electrones  $3d$  y  $4s$  del átomo de hierro es capaz de formar enlaces metal-metal y metal-ligante con los orbitales tipo  $\pi$ , dando como resultado una mayor estabilidad para la estructura tipo  $RB$ .

d) La metodología de funcionales de la densidad describe de manera correcta las propiedades electrónicas y estructurales de estos complejos. El método usado, BPW91/6-311++G(2d,2p) describe con una precisión aceptable las interacciones metal-ligante y metal-metal en este tipo de sistemas, que por su complejidad presentan un reto formidable para los métodos de química cuántica computacional actuales. Esta última hipótesis es crucial en este estudio.

## 3.0 Objetivos.

### 3.1 Objetivo General

Estudiar la geometría del estado basal de los complejos  $Fe_n-(C_6H_6)_m$ ,  $n \leq 7$ ,  $m \leq 4$  y el modo de coordinación de las moléculas de benceno en cada uno de los cúmulos. A partir de estas estructuras de menor energía se determinarán las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos. Los resultados obtenidos contribuirán al entendimiento o explicación de los fenómenos observados experimentalmente.

### 3.2 Objetivos particulares

Para los complejos  $Fe_n-(C_6H_6)_m$ , se busca determinar:

1. La geometría del estado basal del complejo neutro, anión y catión por medio de cálculos *ab-initio* que consideren explícitamente a todos los electrones. (*all-electron* por sus siglas en inglés) del tipo *todos-los-electrones*, realizados con el método BPW91/6-311++G(2d,2p) y haciendo uso de facilidades de súper cómputo lo cual es crucial para poder efectuar estos cálculos.
2. La naturaleza de la unión química de los electrones  $3d$  del cúmulo con la (rotación unitaria de orbitales moleculares  $\pi$ ) del benceno, lo que se abordará en una primera instancia mediante el análisis de los orbitales moleculares para los estados de mínima energía en los complejos.

3. de manera adiabática las propiedades fisicoquímicas tales como: energía de unión, energía de ionización, afinidad electrónica, y analizar las tendencias que exhiben estas propiedades a medida que aumenta el número de moléculas de benceno en el cúmulo.

4. el comportamiento del momento magnético durante el proceso de adsorción del benceno al coordinarse con el metal.

5. Espectros de infrarrojo, esto proveerá de información valiosa acerca del cambio que experimentan las frecuencias prototípicas del benceno al coordinarse con los cúmulos magnéticos. En particular, los desplazamientos batocrómicos para algunas de estas frecuencias darán un indicio del debilitamiento que sufren los enlaces C–C del anillo del benceno producidos por el enlace con el metal.

## 4.0 Metodología.

Los estados basales del átomo de Fe y los cúmulos  $\text{Fe}_2\text{--Fe}_7$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  y  $\text{Fe}_n\text{--}(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ , con  $n \leq 7$ , y  $m \leq 4$  se determinaron mediante cálculos del tipo todos-los-electrones DFT, utilizando el funcional de Becke<sup>8</sup> para el intercambio y el de Perdew y Wang<sup>9</sup> para la correlación. Esta aproximación se refiere como BPW91, que se usa con el conjunto de bases orbitales 6-311++G(2d,2p) (15s11p6d2f)/[10s7p4d2f] para Fe, (12s6p2d)/[5s4p2d] para el C y (6s2p)/[4s2p] para H. Se empleó el software de química cuántica Gaussian-03.<sup>10</sup> El método BPW91/6-311++G(2d,2p) es apropiado para el estudio de cúmulos pequeños de hierro,  $\text{Fe}_2\text{--Fe}_6$ , como han reportado Gutsev y Bauschlicher comparando propiedades de afinidades electrónicas, energías de ionización y energías de unión.<sup>30</sup> Se utilizó un criterio de convergencia estricto para la energía total, minimizada hasta  $10^{-8}$  u.a. Se minimizaron distintas estructuras sin imponer restricciones de simetría y calculando diferentes estados de espín, definidos como el número total de espines desapareados, o el espín total,  $S = \sum s_i$ , de esta manera se optimizaron completamente varias estructuras posibles con un umbral de  $10^{-5}$  u.a. para el cuadrado promedio de las fuerzas. Se utilizó una malla ultrafina para estos pasos y para el análisis vibracional, que se realizó mediante la aproximación armónica para todas las geometrías optimizadas. Todos los estados estudiados son mínimos locales sobre la superficie de energía



potencial, debido a que tienen frecuencias reales, sobre la superficie de energía potencial. Las poblaciones de Mulliken<sup>11</sup> se obtuvieron para determinar los efectos de transferencia de carga para la interacción  $\text{Fe}_n\text{-C}_6\text{H}_6$ . Estos parámetros son muy útiles para el análisis del comportamiento magnético de  $\text{Fe}_n$  durante la adsorción del benceno. Hay que notar que aunque las poblaciones de Mulliken de los orbitales atómicos dan las cargas atómicas cuya suma representa bien la carga de las diferentes especies químicas, pero que a menudo tienen valores negativos sin un sentido físico. Este comportamiento patológico sin sentido físico de las poblaciones de orbitales atómicos de Mulliken se vuelve peor a medida que las funciones de base se mejoran.<sup>12</sup> Como se mostrará, los efectos magnéticos son importantes para el enlace del benceno con los cúmulos de hierro.

#### Funcionales de la densidad

En la aproximación canónica no variacional de los funcionales de la densidad se resuelve un conjunto de ecuaciones de niveles orbitales

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e \nabla^2} - \sum_A Z_A g^2 |r - R_A| + \int \frac{\rho(r') g^2}{|r - r'|} dr' + U_{xc}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (4.1)$$

en las cuales los electrones localizados en los orbitales  $\{\varphi_i\}$  son sometidos al potencial debido a los centros nucleares (etiquetado como A y teniendo cargas  $Z_A$ , y la densidad electrónica total  $\rho(r')$ , y al potencial de intercambio y correlación que será denotado como  $U_{xc}(r')$ . El estado electrónico particular para el cual el cálculo se realiza se especifica formando una densidad correspondiente  $\rho(r')$ .

Este potencial  $U_{xc}(r')$  debe remover el problema de autointeracción que es incluido incorrectamente en el término

$$\frac{\int \rho(r') g^2}{|r - r'|} dr' \varphi_i(r) \quad (4.2)$$

La auto interacción es incluida en esta integral debido a que  $\rho(r')$  representa la densidad electrónica total en  $r'$ , incluyendo la que se debe al electrón en  $\varphi_i$ . Para compensar esta evaluación

incorrecta de las interacciones electrónicas,  $U_{\text{ex}}$  debe incluir términos que remuevan la auto interacción.<sup>13</sup>

El problema al tratar un sistema de varios electrones se debe a la interacción electrón-electrón. De hecho, para sistemas electrónicos interactuantes y no interactuantes la forma del funcional  $E[\rho]$  es desconocido, pero la energía para el estado basal de electrones no interactuantes se puede resolver de manera trivial y se puede usar para problema de electrones interactuantes. En el caso de no interacción  $E[\rho]$  tiene una contribución cinética y una contribución de un potencial externo  $V_{\text{ext}}$ :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int d^3r \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$$

La variación de  $E$  con respecto a la densidad conduce a las siguiente ecuación:

$$\frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \lambda \rho(\mathbf{r})$$

en donde  $\lambda$  es el parámetro de Lagrange asociado con la restricción de la densidad para producir el número correcto total de electrones,  $N$ . La forma de  $T[\rho]$  es desconocida, pero sabemos que el estado basal del sistema puede ser escrito como un determinante de Slater con espín-orbitales que satisfacen la ecuación de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \right] \psi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \psi_k(\mathbf{r})$$

La densidad de estados está dada entonces por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N |\psi_k(\mathbf{r})|^2$$

en donde los espín-orbitales  $\psi_k$  son normalizados para que la densidad satisfaga la normalización correcta del número de partículas  $N$ . Usando el análisis anterior y usando  $T[\rho]$  para el funcional  $F[\rho]$ , se observa inmediatamente que el funcional de la energía cinética  $T$  es independiente del potencial  $V_{\text{ext}}$ . En resumen:

- a) El funcional de la energía de un gas de electrones no interactuantes puede dividirse en un funcional cinético  $T[\rho]$ , y un funcional que representa la interacción con el potencial externo,

$$\int d^3r V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}).$$

El funcional cinético no depende del potencial externo.

- b) La solución exacta del gas electrónico no interactuante está representado en términos de las soluciones de eigenfunciones del Hamiltoniano de partículas independientes.

El funcional de la energía para un sistema de varios electrones con interacciones electrónicas incluidas puede ser escrito en la forma

$$E[\rho] = T[\rho] + \int d^3r \rho(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' n(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n(\mathbf{r}) + E_{\text{xc}}[n],$$

en donde el último término, la energía de correlación e intercambio, contiene por definición, todas las contribuciones que no se toman en cuenta en los primeros tres términos que representan al funcional de energía cinética del gas de electrones no *interactuantes*, la energía externa y de Hartree respectivamente.<sup>13</sup>

La diferencia entre Hartree-Fock (HF) y la aproximación de funcionales de la densidad está en el reemplazo del término de intercambio HF por la energía de correlación e intercambio  $E_{\text{xc}}$  que es un funcional de la densidad. Para un sistema no homogéneo, el valor del potencial de intercambio y correlación en el punto  $\mathbf{r}$  depende no solamente del valor de la densidad en  $\mathbf{r}$  sino también de su variación cercana a  $\mathbf{r}$ , y puede por lo tanto ser escrita como una expansión de Taylor a un orden arbitrario de la densidad:  $V_{\text{xc}}[\rho](\mathbf{r}) = V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \nabla(\nabla\rho(\mathbf{r})), \dots]$ . (4.3)

El método HF considera el intercambio electrónico por la elección del determinante de Slater, como la aproximación a la función de onda antisimétrica de un sistema de  $n$ -electrones. Este cálculo corresponde al intercambio electrónico para un sistema inhomogéneo de muchos electrones, que a su vez se puede aproximar al cálculo de intercambio para un gas uniforme de electrones de espín polarizado en un volumen (Jellium), con la aproximación local de la densidad electrónica (LDA).<sup>14</sup>

<sup>15</sup> En relación a la contaminación de espín (es decir el cuadrado de los valores esperados del

momento angular de espín alejados del valor  $\langle S^2 \rangle = 0$  que se esperaría para un estado de espín singlete) los valores de contaminación de espín se encuentran típicamente alrededor de  $\langle S^2 \rangle \approx 1$ , lo cual refleja un carácter fuertemente multiconfiguracional. Debido a que se estudiarán sistemas de estructura electrónica de capa abierta, se utilizará la aproximación de espín polarizado que permite distribuir las densidades de espín hacia arriba y espín hacia abajo de manera que se puedan obtener cada una de las diferentes multiplicidades que representen mejor el comportamiento magnético de los cúmulos de hierro.

Para sistemas de capa abierta las densidades de espín hacia arriba y densidades de espín hacia abajo  $\rho_+$  y  $\rho_-$  se toman en cuenta como dos densidades independientes de la energía de intercambio y correlación de acuerdo a una extensión general del formalismo de DFT. En la aproximación de la densidad local, el intercambio está dado como

$$E_X[\rho_+, \rho_-] = -\text{Const.} \int d^3r [\rho_+^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) + \rho_-^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})] \quad (4.4)$$

Con  $\text{Const.} = (3/2)(3/4\pi)^{1/3}$ .

Esta aproximación se generaliza si se consideran las correcciones de gradientes de la densidad electrónica, GGA y se aplica a sistemas donde la variación de la densidad electrónica con la posición es importante.

De esta manera se describe de manera adecuada el intercambio en sistemas atómicos y/o moleculares en donde la estructura electrónica es muy complicada, como es el caso justamente de sistemas que contienen átomos o elementos de la serie de transición, tal como los complejos Fe-benceno a estudiar en esta tesis.

La energía de intercambio de Becke ExB88 se puede expresar explícitamente como:

Energía de intercambio

$$E_X^{LSDA} = -C_X \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (4.5)$$

$C_X = 3/2(3/4\pi)^{1/3}$

El funcional de energía de intercambio ampliamente usado en la aproximación generalizada de gradientes, el de Becke<sup>16</sup>, está dado por

$$E_N^{GGA} = E_N^{LDA} - \beta \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \int dr \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1}(x_{\sigma})}, \quad (4.6)$$

en donde  $x_{\sigma}$  es la relación adimensional

$$x_{\sigma} = \rho_{\sigma}^{-\frac{4}{3}} |\nabla \rho_{\sigma}|$$

$$\sinh^{-1} x = \ln [x + (x^2 + (x^2 + 1)^{1/2})], \quad b = 0.0042$$

Y la forma explícita para el funcional de la energía de correlación BPW91<sup>8,9</sup> es:

Correlación de Perdew–Wang

$$R_s = [3/4\pi(\rho_+ + \rho_-)]^{1/3} \quad (4.8)$$

$$\zeta = (\rho_+ - \rho_-)/(\rho_+ + \rho_-) \quad (4.9)$$

$$\varepsilon_c(r, \zeta) = \varepsilon_c(r_s, 0) + 1/2\alpha_c(r_s)\zeta^2 + \dots \quad (4.10)$$

Donde  $\rho_+$  y  $\rho_-$  son las densidades de espín hacia arriba y hacia abajo y la energía de correlación por electrón  $\varepsilon_c$  se puede desarrollar de manera logarítmica o mediante derivadas para el parámetro  $r$  y la polarización de espín relativa  $\zeta$ , para expresiones de alta o baja densidad, respectivamente. Este funcional de densidades de espín corregido por gradiente proporciona una descripción adecuada para el estudio de efectos magnéticos delicados, como podrían ser por ejemplo los que se manifiestan en cúmulos pequeños de átomos de hierro, en donde los resultados experimentales revelan la presencia de súper paramagnetismo. Los funcionales de correlación y de intercambio local incluyen sólo valores de las densidades de espín del electrón y de sus gradientes. E

En general, los funcionales de energía de correlación e intercambio GGA pueden ser expresados como

$$E_{\sigma\sigma}^{GGA}[\rho_+, \rho_-] = \int dr f(\rho_+, \rho_-, \nabla \rho_+, \nabla \rho_-)$$

Una técnica interesante que va más allá de la aproximación GGA es el uso de funcionales híbridos que son formulados como una mezcla de intercambio Hartree-Fock y DFT acoplado a correlación

DFT. Sin embargo este método debe evitarse debido a que estas técnicas no producen resultados confiables.

La base orbital utilizada para los átomos es de calidad 6-311++G(2d,2p), considerada como una base suficientemente grande, adecuada para la descripción correcta de la correlación electrónica. Se caracteriza porque representa la función contraída tipo gaussiana de cada capa interna por seis funciones primitivas gaussianas y por tres funciones por cada orbital en la capa de valencia, además, agrega dos funciones gaussianas difusas (++) en todos los átomos y dos funciones tipo *d* sobre los átomos pesados y dos funciones tipo *p*, sobre los átomos de hidrógeno, los exponentes de las funciones difusas son muy pequeños (0.01-0.1). Las funciones contraídas y primitivas para el hierro son (15s11p6d2f)/[10s7p4d2f], mientras que para el carbono se tiene (12s6p2d)/[5s4p2d], y para el hidrógeno son (6s2p)/[4s2p].

La optimización de la estructura puede realizarse mediante algoritmos computacionales que incluyen la minimización de la energía electrónica en función de las coordenadas nucleares y llegar a un equilibrio en el cual las fuerzas sean cero.<sup>17</sup> En la superficie de energía potencial existen máximos y mínimos locales de energía. En nuestro caso buscamos encontrar la mayor cantidad de mínimos locales para asegurar la determinación del estado basal o sea la estructura de menor energía.

## 5.0 Resultados

### Dímero de hierro y molécula de benceno

Dímero de hierro, Fe<sub>2</sub>.

La distancia de equilibrio del Fe<sub>2</sub> es 1.87 Å en matriz de argón y 2.02 Å en matriz de neón, mientras que la distancia del vecino más cercano en el sólido de Fe es de 2.48 Å.

Resultados de la espectroscopía Mössbauer indican un pequeño número de electrones 4s<sup>2-x</sup> y un gran número de electrones 3d<sup>6+x</sup> en Fe<sub>2</sub>. La configuración electrónica del estado basal del Fe es

$3d^6 4s^2$ . Por otro lado, en el metal en los cúmulos de Fe se considera una configuración  $3d^7 4s^1$ . En la Fig. 5.1 se observan los orbitales moleculares de enlace formados por los orbitales  $3d$  para un dímero metálico.<sup>18</sup>

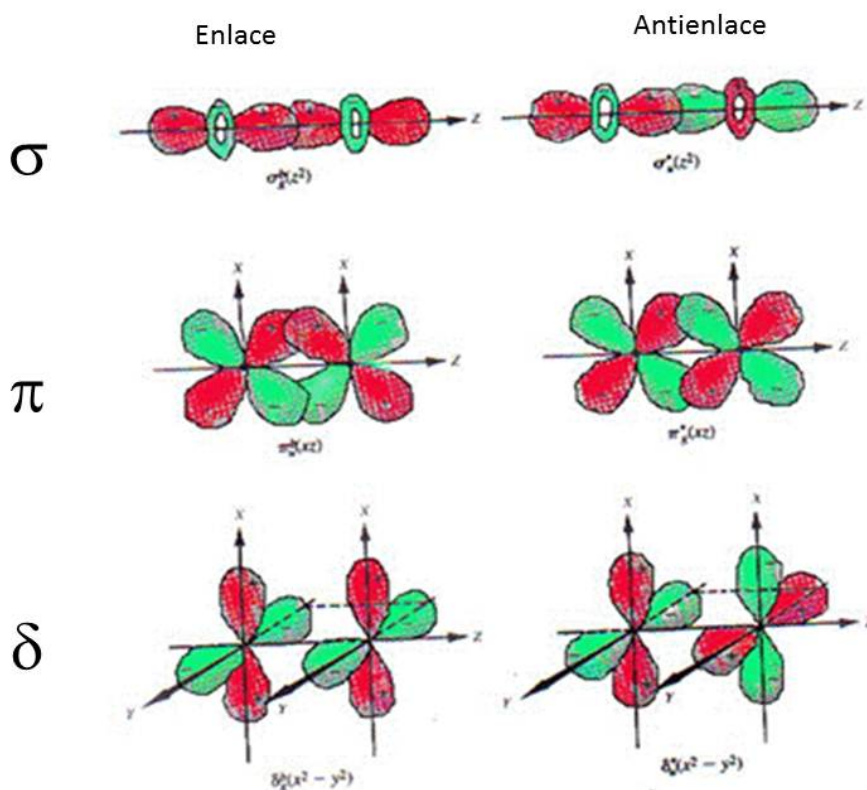


Fig. 5.1. Esquema de los orbitales moleculares de enlace y antienlace en un dímero de metal de transición.

Estructura electrónica del benceno.

El benceno tiene enlaces carbono-carbono con una longitud intermedia entre un enlace doble y un enlace sencillo.

Orbitales moleculares  $\pi$ .

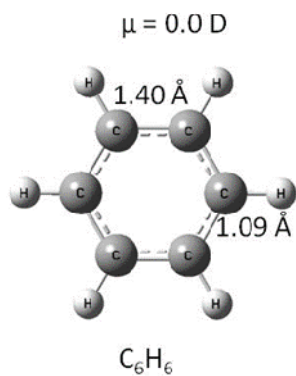
El benceno tiene tres pares de electrones deslocalizados en un sistema  $\pi$  extendido a lo largo del anillo hexagonal. Como se muestra en la Figura 5.2.

Los seis orbitales 2p perpendiculares al anillo sobre los seis átomos de carbono se combinan para formar tres orbitales moleculares ( $\pi_1, \pi_2, \pi_3$ ) de enlace y tres ( $\pi_4^*, \pi_5^*, \pi_6^*$ ) de antienlace. Como se muestra en la Figura 5.3.

Longitudes de enlace.

C=C 1.34 Å

C-C 1.54 Å



*Fig.5.2. Propiedades estructurales del benceno.*



# Orbitales moleculares $\pi$ del benceno

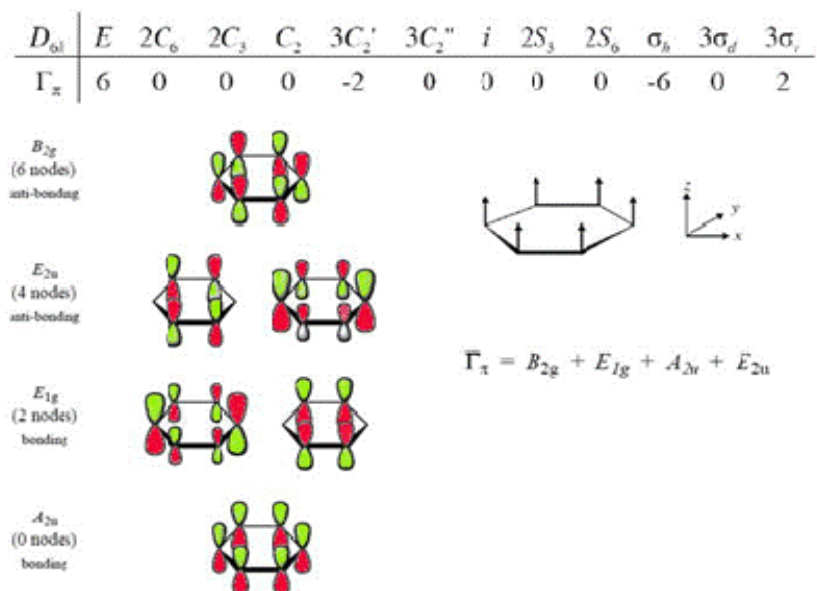


Fig. 5.3. Orbitales moleculares  $\pi$  del benceno.

## 6.0 Fe-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1,2</sub>

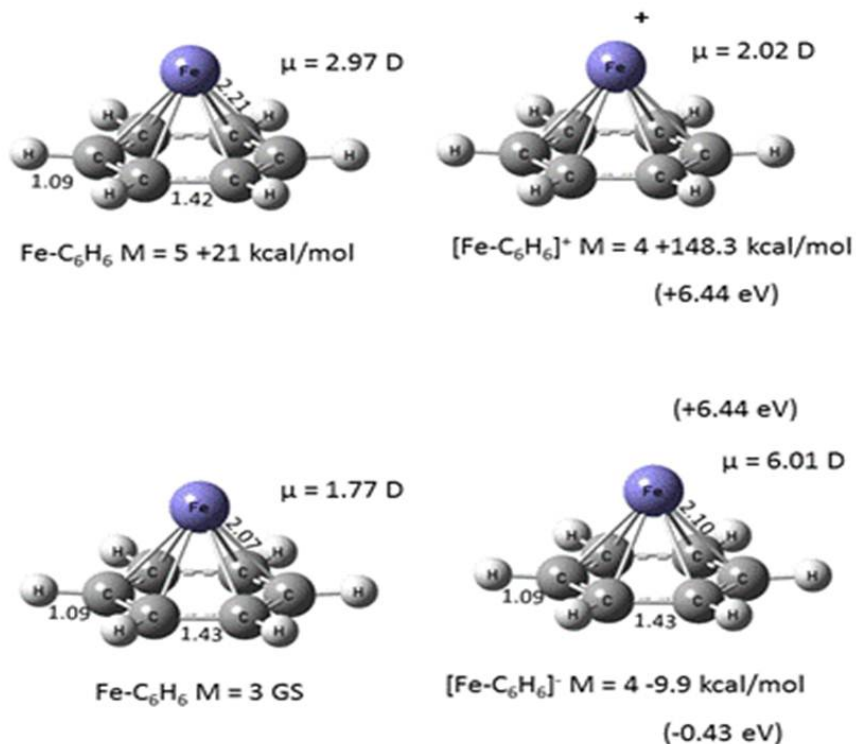


Figura 6.1. Estados de energía más baja de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$ ,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  y  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$ . En esta y las siguientes figuras, las longitudes de enlace están en Å y los momentos dipolares en Debyes. M es la multiplicidad y enseguida se escribe la energía relativa al estado basal GS.

### Estados de más baja energía de $\text{Fe-C}_6\text{H}_6$ , $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]$ y $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$

Los resultados obtenidos aplicando el método BPW91/6-311++G(2d,2p) evidencian que en el estado basal de  $\text{Fe-C}_6\text{H}_6$ , el benceno está unido de manera simétrica al átomo de Fe y la multiplicidad,  $M = 2S + 1 = 3$  ( $S$  es el espín total) es más baja que la del átomo aislado de Fe  $M = 5$ . Las distancias de unión Fe-C son de 2.07 Å, lo que sugiere la formación de enlaces debido a que la suma de los radios de van der Waals del C (1.7 Å) y átomos de Fe (1.9 Å) es igual a 3.6 Å. La coordinación es  $\eta^6$ , el anillo de benceno queda plano y los enlaces C-C son ligeramente más grandes por 0.03 Å, que los enlaces del benceno. Ver Figura 6.1

El complejo tiene un momento dipolar de 1.77 Debyes (D) lo cual implica una interacción importante en la distribución de la estructura electrónica. Estos resultados son similares a los obtenidos por Pandey *et al*<sup>19</sup>, usando BPW91/DNP. En nuestros resultados, encontramos que el

estado con  $M = 5$  se localiza a 21.0 kcal/mol arriba del estado basal; (Tabla 6.1). En el espectro de masas se observan que los picos más estables corresponden a los complejos  $\text{Fe-C}_6\text{H}_6$  y  $\text{Fe-(C}_6\text{H}_6)_2$ . Esto puede deberse a que en una reacción bimolecular los complejos formados por dos entidades son más probables de ocurrir que los de tres o más componentes. Es importante mencionar también la participación de contribuciones covalentes y iónicas en la formación del enlace  $\text{Fe-C}_6\text{H}_6$ . En particular la contribución iónica es más importante en el caso de los compuestos iónicos tanto aniones como cationes en la cual participa de maneras diferentes, en el caso de los aniones el efecto más probable que se puede observar es el de la repulsión electrónica con la nube  $\pi$  del benceno, mientras que en el caso de los cúmulos catiónicos, es más favorable una interacción de tipo atractivo ión positivo con el cuadrupolo sobre la nube  $\pi$  de la molécula de benceno.

En la figura 6.2 se muestran los orbitales moleculares para el complejo  $\text{Fe-C}_6\text{H}_6$ , el  $\text{HOMO}\downarrow$ , localizado a -3.35 eV es de mayor energía que el  $\text{HOMO}\uparrow$  localizado a una energía de -4.03 eV, razón por la cual es el orbital más favorable para la eliminación del electrón; presenta un enlace débil entre la nube  $\pi$  y el orbital  $3d_z^2$ . El  $\text{LUMO}\uparrow$  de espín hacia arriba, de menor energía, -2.31 eV, que el  $\text{LUMO}\downarrow$  localizado a -1.61 eV es más adecuado para la ganancia de un electrón. La adición de un electrón en  $\text{LUMO}\uparrow$  estabilizaría el sistema debido a que contiene características  $\pi$  sobre el anillo y la contribución  $4sp$  sobre el átomo de Fe, este último factor mueve los electrones lejos del benceno, reduciendo la repulsión entre el

Fe y el  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Más aún, la eliminación del  $\text{HOMO}\downarrow$  y la ocupación del  $\text{LUMO}\uparrow$  produce el EB para  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^{\pm 1}$ .

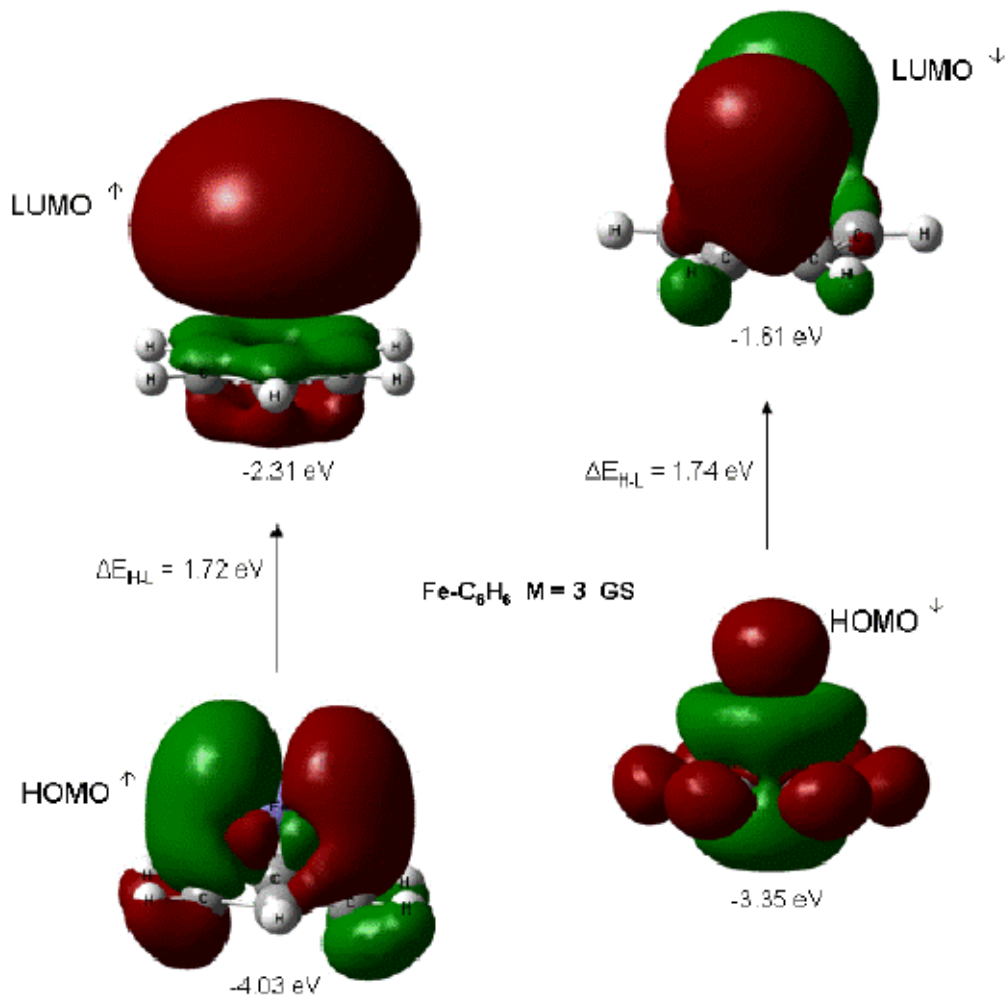


Fig. 6.2. Orbitales moleculares de Fe-benceno.

El EB de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  es un cuarteto, mostrado en la Fig. 6.1, con distancias más grandes Fe-C, de 2.13 Å, que las de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$ , debido parcialmente a la eliminación del electrón del orbital de enlace HOMO↓. Se obtiene un momento dipolo mayor, 2.02 D, que contribuye al aumento de la fuerza en el enlace, esto se debe a las contribuciones iónicas. El funcional MCP, B3LYP/6311++G(d,p),<sup>20</sup> y métodos BPW91/DNPa<sup>19</sup> también producen un estado basal cuarteto para  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ . Incluyendo la energía de punto cero (EPC), nuestra EI adiabática para  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$ , 6.44 eV, es consistente con el valor experimental, > 6.42 eV.<sup>5</sup> Pandey et al. han encontrado una EI de 6.17 eV, y una vertical de

6.25 eV.<sup>19</sup> Nosotros hemos obtenido una  $M = 6$  para  $\text{Fe}^+$ ; y EI de 7.84 y 9.08 eV para el átomo de Fe y benceno respectivamente, que concuerda bien con los valores medidos, 7.87 y 9.24 eV.<sup>21,22,23</sup> De esta manera, la teoría y el experimento concuerdan en que la EI de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$  es más pequeña que la del benceno y hierro, pero es más cercana al último; lo que quiere decir que el electrón se elimina principalmente del átomo de Fe.

La adición de un electrón al estado basal neutro de  $\text{Fe}-\text{C}_6\text{H}_6$  produce un cuarteto para el estado basal de  $[\text{Fe}-\text{C}_6\text{H}_6]^-$ . Las distancias Fe-C, de 2.10 Å, son intermedias entre las del neutro, 2.07 Å y las del catión, 2.13 Å. Las longitudes de enlace C-C y C-H de 1.43 y 1.09 Å, respectivamente, ver Fig. 6.1. Pandey et al. han encontrado una energía de unión (EB) similar.<sup>19</sup> Nuestra afinidad electrónica (AE) adiabática, 0.43 eV, para  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$  concuerda con el valor experimental,  $0.46 \pm 0.1$  eV.<sup>6</sup> Ver tabla 6.1.

**Tabla 6.1 Estados de energía más baja de complejos neutros y cargados  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)^a$**

	Multiplicidad (M)	$\Delta E/\text{kcal/mol}^{-1}$	EI/eV	AE/eV
$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$	3	0.0	6.44(M = 4) <sup>b</sup>	0.43 (M = 4) <sup>c</sup>
	5	+21.0	6.25 (M = 4) <sup>d</sup>	0.01 (M = 4) <sup>g</sup>
$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$	4	-9.9	6.17 (M = 4) <sup>e</sup>	$0.47 \pm 0.10^h$
	2	-3.8	$>6.42^f$	
$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$	4	+148.6		
	2	+158.6		
	6	+174.0		

<sup>a</sup> Energías relativa, energías de ionización adiabática (IE), y afinidades electrónicas (EA) son indicadas. <sup>b</sup> Este trabajo; la multiplicidad del EB de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  está en paréntesis. <sup>c</sup> Este trabajo; la multiplicidad del estado basal de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$  está en paréntesis. <sup>d</sup> EI vertical estimada de Ref. 19. <sup>e</sup> EI adiabática estimada de ref. 19. <sup>f</sup> EI experimental ref. 5. <sup>g</sup> AE adiabática estimada de Ref. <sup>19</sup>. <sup>h</sup> AE experimental de ref. 6.

### Estados de más baja energía de $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ y $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$

En el estado basal triplete de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , mostrado en la Figura 6.3a, las moléculas de benceno están unidas simétricamente al átomo de Fe definiendo una geometría tipo sándwich con coordinaciones  $\eta^6$ . Con respecto a  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$ , las distancias Fe–C aumentan de 2.07 a 2.25 Å, debido a la repulsión de las unidades de benceno y que el átomo de Fe está ahora unido con dos ligantes. Un estado triplete  $\eta^3\text{-}\eta^1$  se encuentra cuasidegenerado con el estado basal; este se localiza sólo a 1.7 kcal/mol<sup>-1</sup> por arriba de acuerdo con la metodología utilizada, el uso de otros funcionales podría invertir este valor tan pequeño. Ver Tabla 6.2. Este es un resultado nuevo que no se había encontrado antes en estudios de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . En el estado  $\eta^3\text{-}\eta^1$ , el benceno  $\eta^1$  muestra un enlace corto Fe–C, de 2.03 Å, y hapticidades mayores, 2.29–3.39 Å, reduciendo la repulsión con el benceno  $\eta^3$ , que muestra distancias de enlace Fe–C de 2.11–2.13 Å. En la figura 6.4 el orbital más alto ocupado (HOMO<sup>↑</sup>) de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  localizado a -2.86 eV es un orbital de tipo no enlazante, los orbitales de antienlace se caracterizan por ser orbitales desocupados, y es de mayor energía que el orbital HOMO<sup>↓</sup> localizado a -2.97 eV, por lo cual este es más apropiado para la eliminación del electrón. El orbital más bajo desocupado de espín alfa (LUMO<sup>↑</sup>) de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  localizado a -1.06 eV es de antienlace y es de mayor energía que el orbital de espín beta LUMO<sup>↓</sup> localizado a -1.09. El LUMO<sup>↑</sup> y LUMO<sup>↓</sup> son de antienlace con características sobre los ligantes; de energía ligeramente menor, el LUMO<sup>↓</sup> es más favorable para la adición de un electrón. El HOMO<sup>↑</sup> es degenerado con características de orbital  $3d$  en los dos niveles que contienen los dos electrones desapareados, los otros tres niveles, para cada espín aparecen a energías más bajas. De esta manera, la capa de orbitales  $3d$  es desdoblada en una manera  $e_g\text{-}t_{2g}$ , lo cual se debe al estado basal triplete de este complejo. Con un electrón menos, produciendo un orbital molecular ocupado (SOMO), single occupied molecular orbital, la estructura electrónica de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  es comparable a la de  $\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ , una especie de 19 electrones bien conocida.<sup>24, 25</sup> También es comparable a la de  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O}_6)]^{2+}$ ,<sup>26</sup> también con  $M = 3$  y de mayor estabilidad. Más aún, las contribuciones al HOMO<sup>↑</sup>, no son

enteramente debidas al átomo de Fe; de manera similar, las contribuciones del metal al SOMO de  $\text{CpFe}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$  son de 45%.<sup>24</sup>

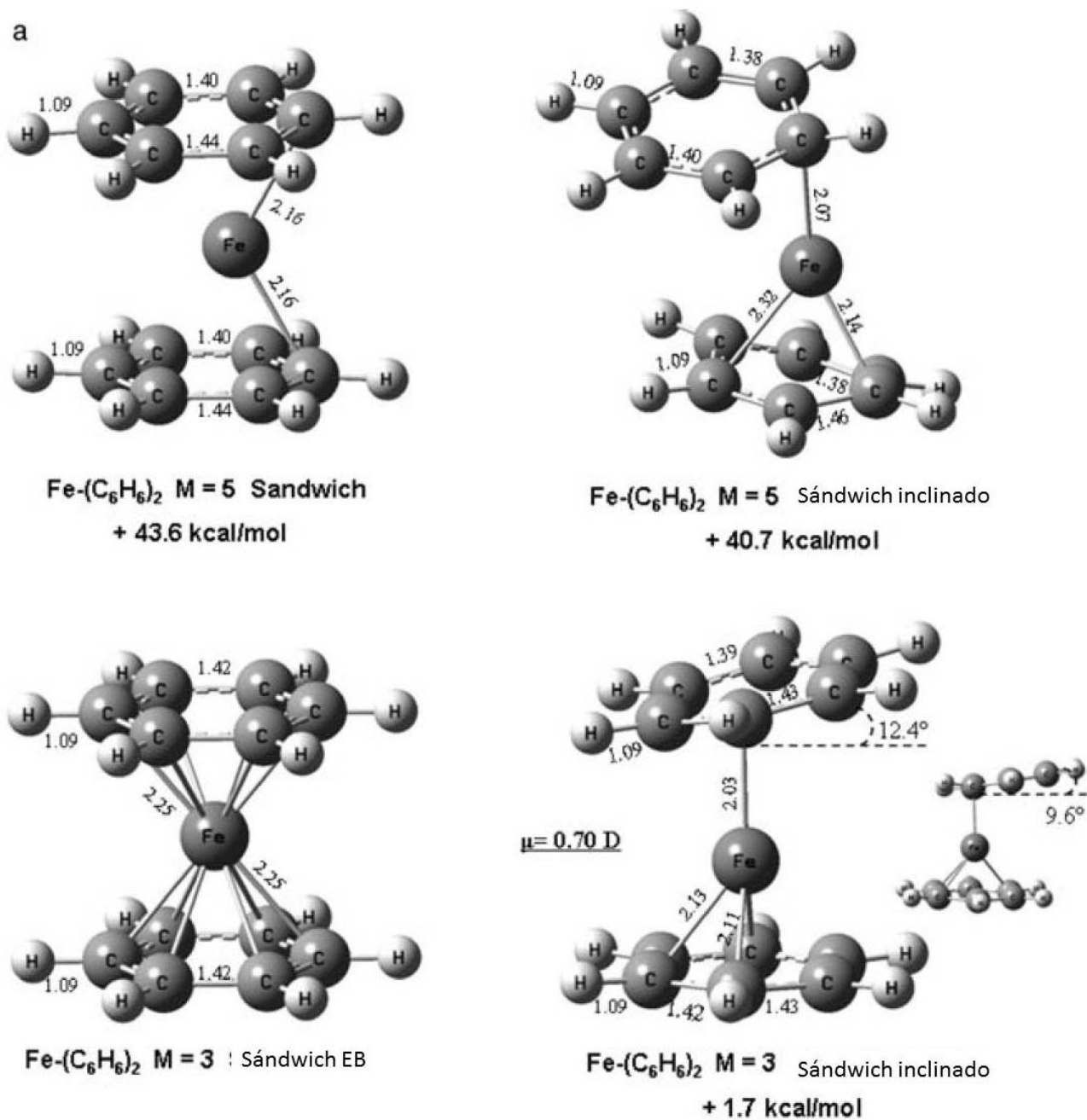
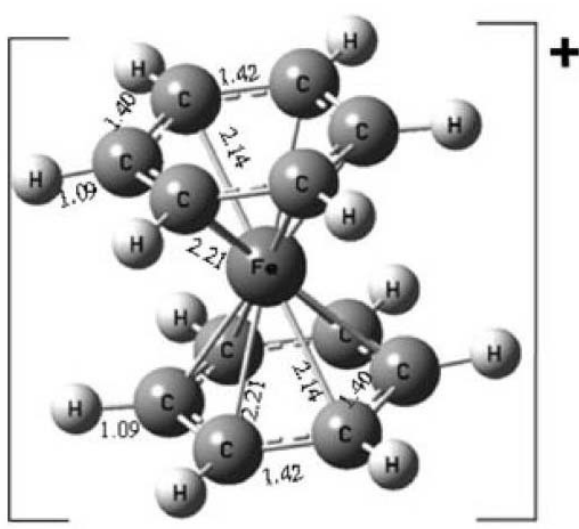
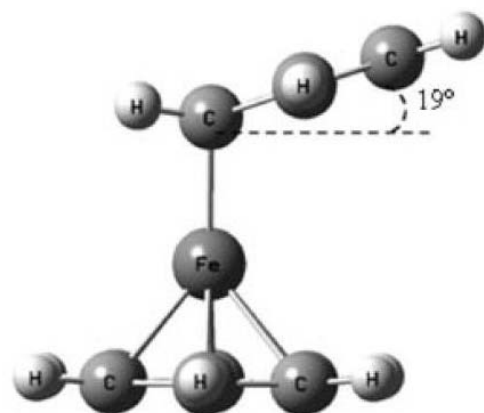
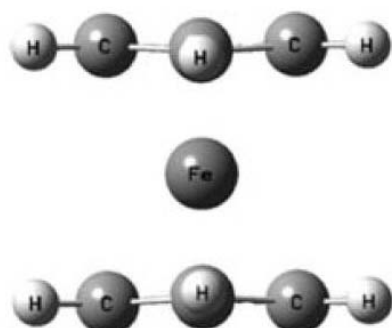


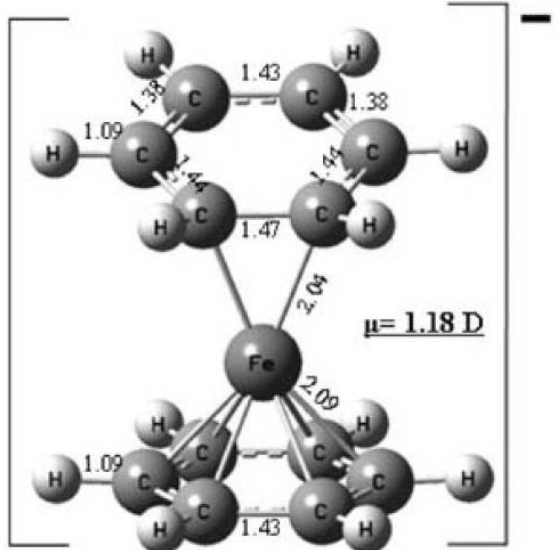
Figura 6.3. (a) Estados de energía más baja del complejo  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  y (b) estados de energía más baja de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  y  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$

b



$[\text{Fe}-(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  M = 2

+ 119.5 kcal/mol (5.19 eV)



$[\text{Fe}-(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$  M = 2

- 15.9 kcal/mol (-0.69 eV)

Figura 6.3. continuación.



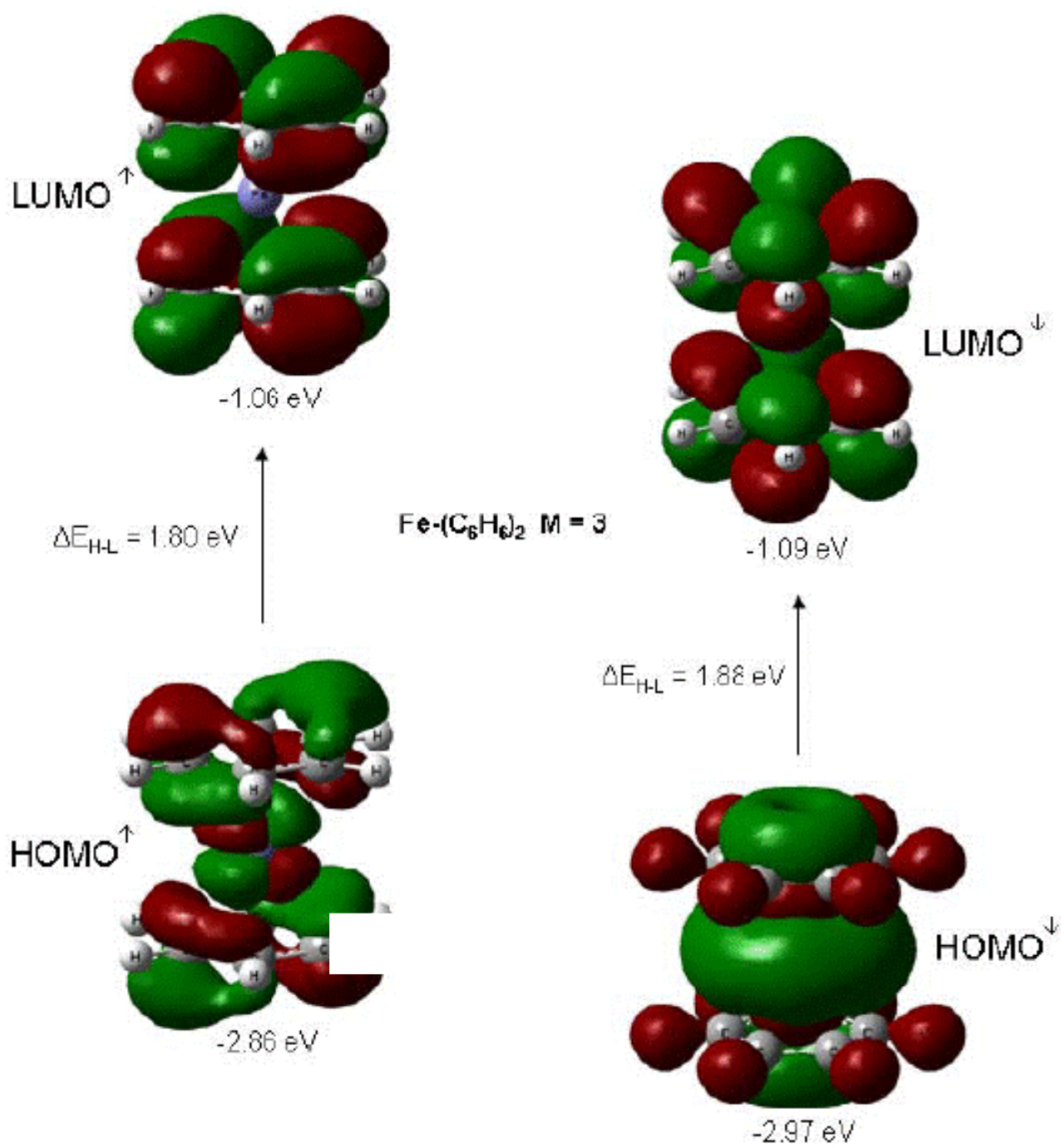


Fig. 6.4 Orbitales Moleculares de  $\text{Fe}-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ,  $\text{Fe}_2-(\text{C}_6\text{H}_6)$  y  $\text{Fe}_2-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ .

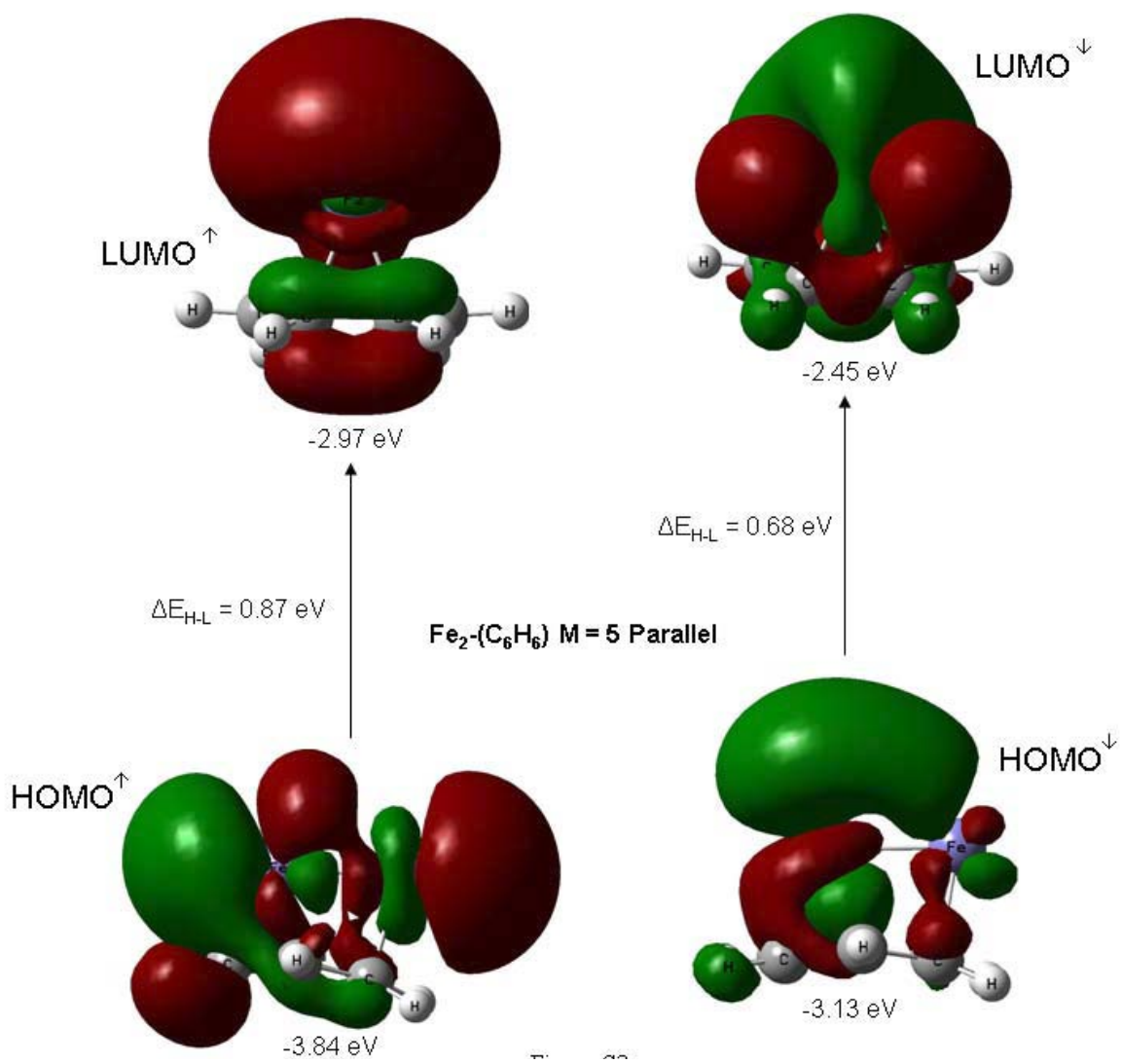


Fig. 6.4 Cont..

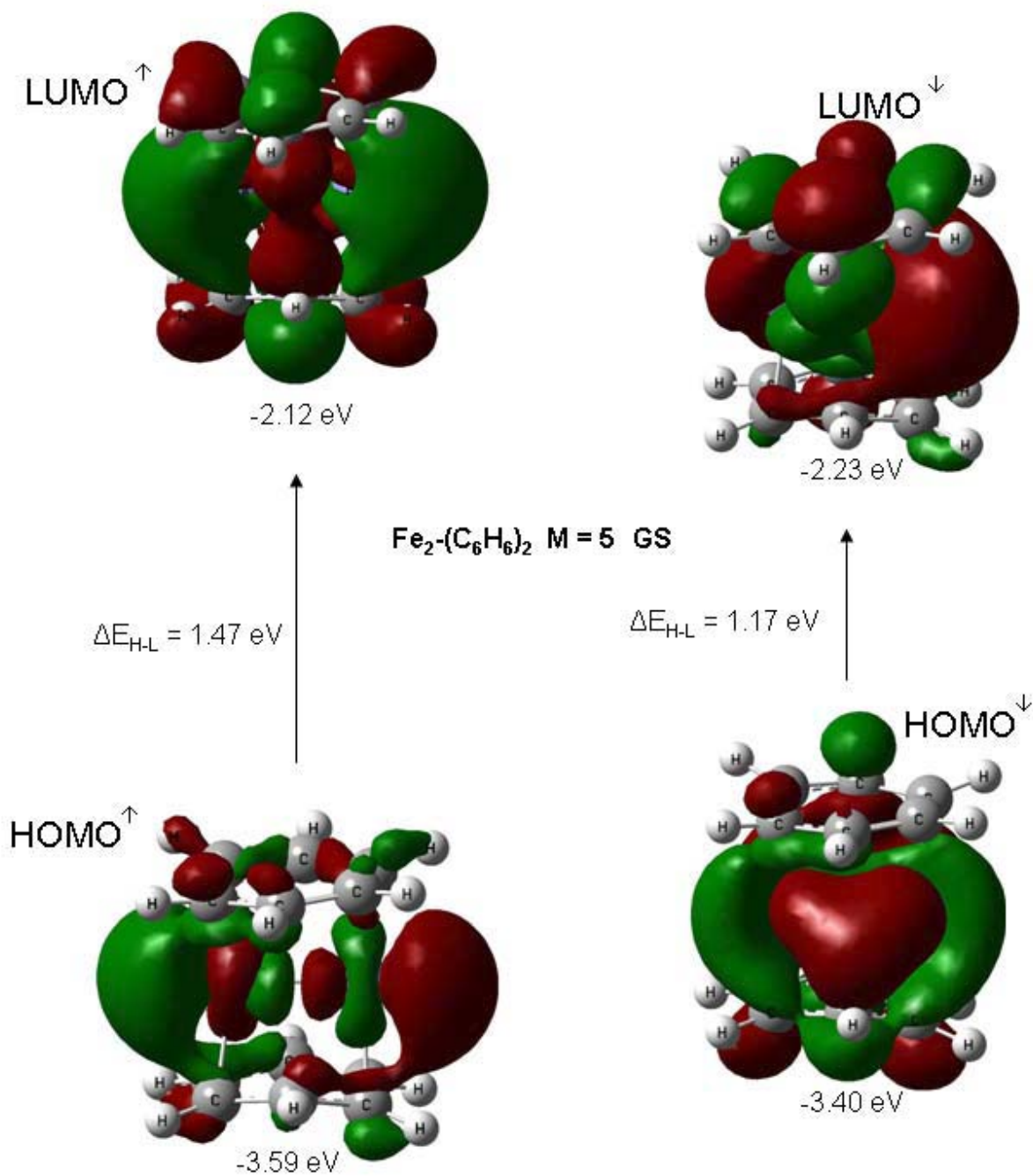


Fig. 6.4 Cont.

El estado doblete de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  es de la forma de sándwich con enlaces Fe–C diferentes, cuatro de 2.14 y dos de 2.21 Å, más cortos que los del neutro, principalmente debido al aumento de las interacciones electrostáticas atractivas. Como se muestra en la Fig. 6.3b, los anillos de benceno se encuentran ligeramente distorsionados con enlaces C–C de 1.40–1.42 Å. La EI adiabática estimada,

de 5.19 eV, concuerda con el valor experimental,  $5.18 \pm 0.05$  eV,<sup>5</sup> validando la determinación del EB para  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ . La EI de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  es más pequeña que la EI de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$ , 6.44 eV, y que la del átomo de Fe (7.48 eV) y benceno (9.24 eV), lo que sugiere interacciones de tipo  $3d-\pi$ , debido a la mayor disponibilidad electrónica en el enlace metal-ligante.<sup>5</sup> Jaeger et al.<sup>27</sup> y Pandey et al., también han encontrado un doblete para el EB de  $\text{Fe}^+(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , con características similares que las mencionadas en este trabajo; una EI de 5.06 eV se reportó para  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ .<sup>28</sup>

La adición de un electrón produce una geometría tipo sándwich con  $M = 2$  para el EB de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$ , mostrando los enlaces más cortos Fe–C, entre 2.04 y 2.09 Å, que de las especies  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  con la peculiaridad de que el benceno muestra una coordinación  $\eta^6$  con enlaces Fe–C de 2.09 Å; los otros bencenos muestran una coordinación  $\eta^2$  con longitudes de enlace más cortas de enlace Fe–C de 2.04 Å; las otras cuatro distancias Fe–C son mucho más grandes, 2.97–3.46 Å, evitando la formación de enlaces Fe–C. Se observa también una descoordinación parcial de los anillos de benceno cuando el número de electrones incrementa.<sup>29</sup> La AE de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , de 0.69 eV, tiene un buen acuerdo con el resultado experimental, de  $0.78 \pm 0.10$  eV, medido por Zheng et al.,<sup>6</sup> que han propuesto una geometría de tipo sándwich para  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$ ; como se encontró en este trabajo. Nótese que la geometría de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$ , Fig. 6.3b, se parece más a la forma del sándwich inclinado que a la del EB del neutro, Fig. 6.3a. Suponiendo una transición del anión en el estado inclinado provoca una AE de 0.76 eV, que es más cercana al valor experimental. Pandey et al. también han encontrado un doblete  $M = 2$ , para el EB de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$  con una AE adiabática de 0.6 eV. Adicionalmente, nuestros resultados teóricos y experimentales indican que la AE de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  es mayor que la de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$ ; que se debe principalmente a la estabilidad de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$ .

### **Estados de más baja energía de $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ y $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$**

El estudio de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  es interesante debido a que puede formar geometrías de tipo RB y MDS. Un estado basal  $M = 3$  se encontró para  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , donde el benceno se une con un átomo de Fe con

enlaces  $\eta^6$  Fe–C de 2.10 a 2.12 Å. El eje molecular de Fe<sub>2</sub> se desvía 12.3° de la dirección perpendicular del anillo (Figura 6.5), reduciendo la simetría del complejo, como se refleja por el momento dipolo formado, de 0.77 D, esto se debe a que una estructura con menor simetría por lo general presenta un mayor momento dipolar. El estado  $M = 5$  con el eje de Fe<sub>2</sub> localizado paralelo al anillo se ubica a 8.8 kcal/mol arriba del EB; aquí cada átomo de hierro está unido con dos sitios de C, los enlaces Fe–C son más cortos, (2.02–2.05 Å), y el anillo se desvía de la planaridad. Como se reporta en la tabla 6.3, la geometría MDS está localizada a 25.8 kcal/mol arriba del EB. Por lo tanto el dímero de EB se preserva en el EB de Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), aunque con una distancia más grande, 2.19 Å, que la del Fe<sub>2</sub> libre, para el cual el presente estudio indica una longitud de 2.01 Å. El estado perpendicular  $M = 5$  está muy cercano en energía (2.8 kcal/mol) al EB. Así, los estados triplete y quintuplete del tipo RB de Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) son los estados de baja energía de Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): estos estados pueden contribuir a las propiedades medidas de AE y EI.

**Tabla 6.2. Estados de energía más bajos de complejos neutros y cargados Fe(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Energías relativas, energías de ionización adiabática (IE), y afinidades electrónicas (AE) están indicadas**

	Multiplicidad (M)	$\Delta E$ /kcal/mol	EI(eV)	AE(eV)
Fe(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	3 (Sándwich)	0.0	5.19 (M = 2) <sup>b</sup>	0.69 (M = 2) <sup>c</sup>
	3 (Sándwich inclinado)	+1.7	5.06 (M = 2) <sup>d</sup>	0.60 (M = 2) <sup>f</sup>
	5 (Sándwich inclinado)	+40.7	5.18 ± 0.05 <sup>e</sup>	0.78 ± 0.10 <sup>g</sup>
[Fe(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	5 (Sándwich)	+43.6		
	2	-15.9		
[Fe(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	4	-12.2		
	2	+119.5		
	4	+130.9		

<sup>b</sup> Este trabajo; multiplicidad del EB de [Fe(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> dado en paréntesis. <sup>c</sup> Este trabajo; multiplicidad del EB de [Fe(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> dado en paréntesis. <sup>d</sup> EI adiabática estimada de ref.<sup>28</sup>. <sup>e</sup> EI experimental de ref.<sup>5</sup>. <sup>f</sup> AE adiabática estimada de ref.<sup>28</sup>. <sup>g</sup> AE experimental de ref.<sup>6</sup>.

El EB sexteto de  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  es el de mayor multiplicidad de los estados de baja energía del neutro, y el eje molecular de  $\text{Fe}_2$ , con una longitud de enlace de 2.19 Å es paralelo al anillo. Cada átomo de Fe forma dos enlaces cortos Fe–C, de 2.02 Å, y el anillo se vuelve no plano con longitudes de enlace de 1.43 Å (Figura 6.6a). El cuarteto con una configuración paralela se encontró a 17.3 kcal/mol a mayor energía, mientras que los dobletes y cuartetos con configuraciones perpendiculares también están bien separados del estado basal. La estructura sándwich, de mayor energía en  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , ahora es más cercana, 7 kcal/mol, al estado basal. La EI adiabática para  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , 5.82 eV, es más pequeña que nuestra EI calculadas para:  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$  (6.44 eV),  $\text{Fe}_2$  (6.68 eV), y  $\text{C}_6\text{H}_6$  (9.08 eV); implicando que el electrón es separado principalmente del  $\text{Fe}_2$ , debido a que la EI de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$  está más cercana de  $\text{Fe}_2$  solo. Más aún, el HOMO↓ del estado paralelo  $M = 5$ , en donde el electrón se removió, muestra polarización sobre  $\text{Fe}_2$ . También la distancia de  $\text{Fe}_2^+$ , 2.17 Å, es cercana a la de  $\text{Fe}_2$ , 2.19 Å, en  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ . Estos resultados sugieren que la EI de  $\text{Fe}_n(\text{C}_6\text{H}_6)$  disminuye cuando  $n$  aumenta.

El EB de  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$  es un cuarteto con  $\text{Fe}_2$  que se localiza perpendicular al anillo de benceno, con geometría de medio sándwich  $\eta^6$  (Figura 6.6 b). Los enlaces  $\text{Fe}_2$ , de 2.12 Å, y Fe–C de 2.08 a 2.10 Å, son más cortos que los del neutro. Así, el anión es más compacto y simétrico, debido a la naturaleza del enlace del LUMO↑ ocupado, Figura 6.4. El estado doblete con una configuración perpendicular está localizado a 2.3 kcal/mol arriba del EB, mostrando enlaces similares Fe–C, y una mayor distancia  $\text{Fe}_2$  de 2.22 Å; lo cual se debe a la ocupación del LUMO↓. El sextuplete con una configuración paralela se localiza a 2.02 kcal/mol arriba del estado basal. La AE adiabática estimada para  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , 0.85 eV, es cercana al valor experimental,  $1.15 \pm 0.10$  eV<sup>6</sup>. Además, la diferencia de energía total entre el estado neutro paralelo  $M = 5$  (localizado 8.8 kcal/mol arriba del EB) y el estado paralelo anión  $M = 6$  (localizado a solo 2.0 kcal/mol) arriba del EB), produce una AE de 1.15 eV, que concuerda con el valor experimental. Comúnmente, las AE y EI de  $\text{Fe}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  son más pequeños que los valores de los cúmulos de  $\text{Fe}_n$  libres. Más aún, la AE para  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , 0.85 eV, es

más pequeña que la AE calculada para  $\text{Fe}_2$ , 0.96 eV que concuerda con el valor experimental de  $0.902 \pm 0.008$  eV; y con la AE obtenida, 0.94 eV, usando también BPW91.<sup>30</sup> Inclusive, la AE para el estado paralelo  $M = 6$ , 1.15 eV, es mayor, por 0.19 eV, que para el  $\text{Fe}_2$ .

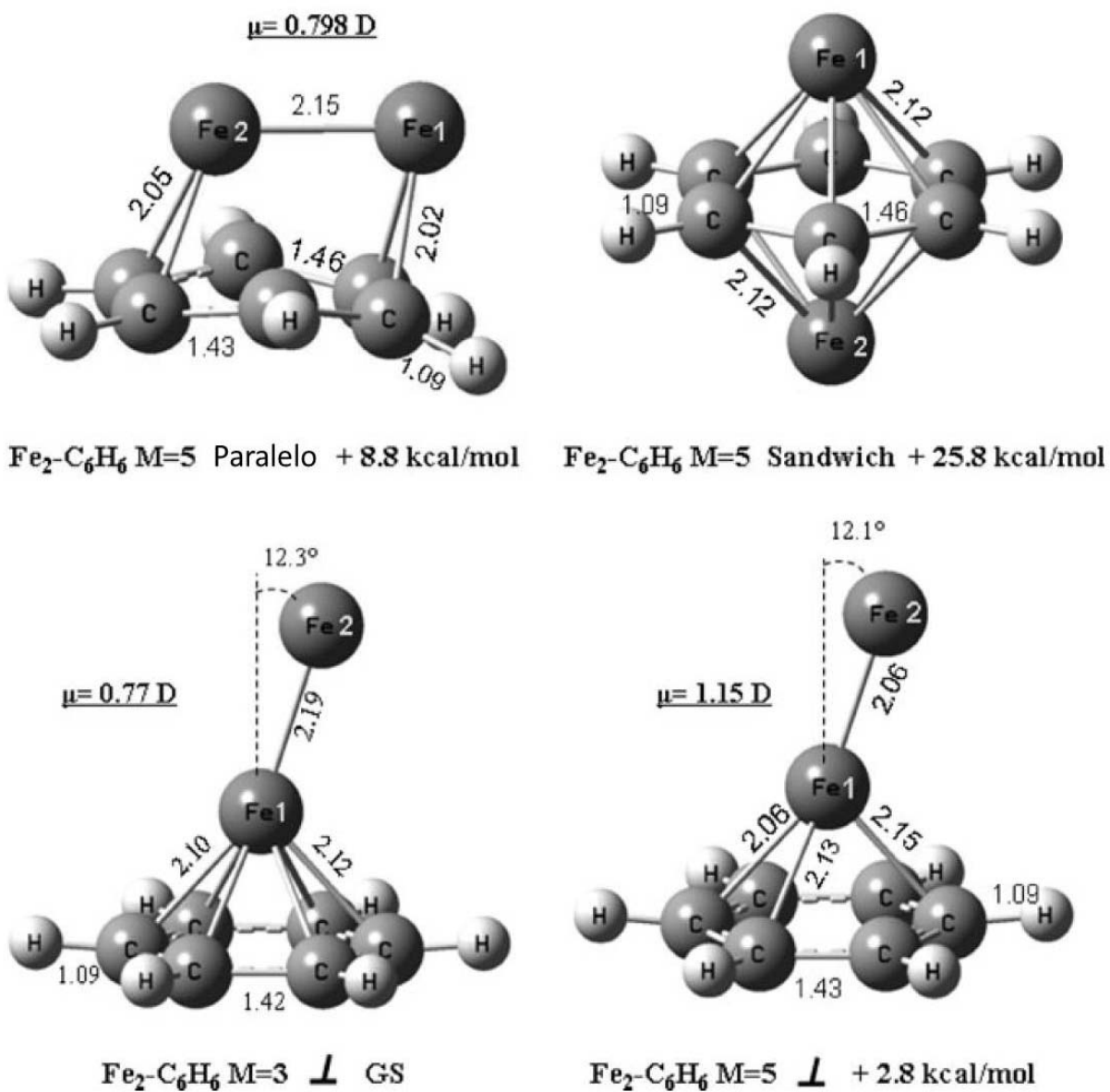


Figura 6.5. Estados de energía más baja de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ .

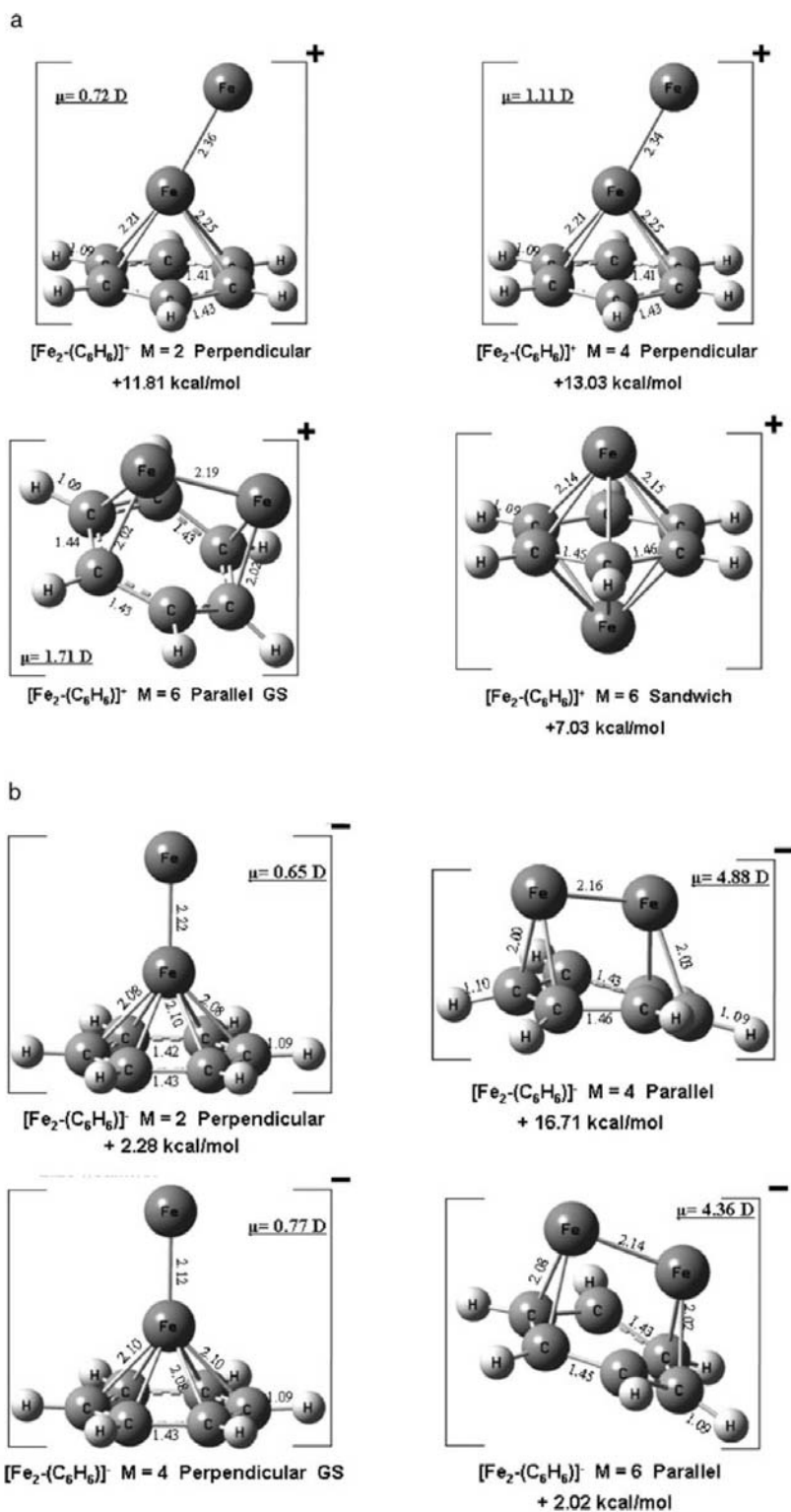


Figura 6.6 (a) Estados de energía más bajos de  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  y  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ . M es la multiplicidad y enseguida se escribe la energía relativa al estado basal GS.



El EB de multiplicidad 5 para  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  es de geometría tipo sándwich. El eje molecular de  $\text{Fe}_2$ , con un enlace de 2.17 Å, muestra una orientación paralela a los planos de los anillos de benceno, como se muestra en la Figura 6.7, y cada átomo de Fe está unido con dos sitios de C de benceno localizados debajo, con enlaces Fe–C de 2.03–2.07 y de 2.04–2.05 Å, y con un átomo de C del otro benceno, mostrando enlaces Fe–C más cortos, de 2.03 y 1.98 Å. Este tipo de coordinación puente produce una geometría muy compacta para  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . La tabla 6.4 reporta otros estados de RB y MDS que se localizan entre 3.7 y 24.2 kcal/mol arriba del estado basal.

El desprendimiento de un electrón del estado neutro produce el estado basal  $M = 4$  del ion  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  mostrado en la Figura 6.6, el cual presenta una geometría sándwich similar a la del neutro, pero con longitudes más cortas  $\text{Fe}_2$  de 2.05 Å y Fe–C de 2.02 Å. En este catión cada Fe está unido con 2 átomos de C de cada benceno y las longitudes de enlace C–C son de 1.41 a 1.43 Å. La EI adiabática es de 5.75 eV, que es más pequeña por 0.07 eV, que la EI de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , 5.82 eV; y es más pequeña que la EI de  $\text{Fe}_2$  libre, 6.68 eV, pero es más cercana que el valor del benceno de 9.08 eV, lo que implica que el electrón se remueve principalmente del  $\text{Fe}_2$ . En este caso, el  $\text{Fe}_2$  muestra una reducción de 0.93 eV en la EI, lo que se debe a la deslocalización electrónica en el HOMO $\uparrow$  a través de los enlaces Fe–C ver Figura 6.4. De hecho el HOMO $\uparrow$ , muestra características enlazantes  $3d-2p$  entre cada benceno y el  $\text{Fe}_2$ . De este modo la EI de  $\text{Fe}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  disminuye cuando el número de bencenos aumenta. Esta tendencia se sigue en las EI en eV de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$  ( $> 6.42$  eV) y  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  ( $5.18 \pm 0.05$  eV)<sup>5</sup>; y por las EI de  $\text{Fe}_6-\text{C}_6\text{H}_6$  (5.31 eV) y  $\text{Fe}_6(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . (4.90 eV).<sup>31</sup>

**Tabla 6.3. Estados de energía más baja de complejos neutros y cargados [Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)] Energías relativas, energías de ionización adiabática (EI) y afinidades electrónicas (AE) son indicadas.<sup>a</sup>**

	Multiplicidad (M)	ΔE/Kcal/mol-1	EI/eV	AE/eV
Fe <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	3 (perpendicular)	0.0	5.82 ( M = 6 ) <sup>b</sup>	0.85 ( M = 4 ) <sup>c</sup>
	5 (perpendicular)	+2.8		1.15 ± 0.10 <sup>d</sup>
	5 (paralelo)	+8.8		
	5 (sándwich)	+25.8		
[Fe <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )] <sup>-</sup>	4 (perpendicular)	-19.7		
	6 (paralelo)	-17.7		
	2 (perpendicular)	-17.4		
	4 (paralelo)	-3.0		
[Fe <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	6 (paralelo)	+134.2		
	6 (sándwich)	+141.2		
	2 (perpendicular)	+146.0		
	4 (perpendicular)	+147.2		

<sup>b</sup> Este trabajo; multiplicidad del EB de [Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>+</sup> en paréntesis. <sup>c</sup> Este trabajo; multiplicidad del EB de [Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>-</sup> en paréntesis. <sup>d</sup> AE experimental de ref. <sup>6</sup>.

Para realizar el cálculo de las afinidades electrónicas, se calculó el EB M = 4 del anión [Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>-</sup> el cual también tiene una geometría tipo sándwich, la distancia de Fe<sub>2</sub> es de 2.14 Å y los átomos de Fe están unidos con cuatro átomos de carbono de una molécula de y con tres de la otra molécula como se observa en la Figura 6.8 la AE adiabática estimada, 0.60 eV, es más pequeña que la AE de Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 0.85 eV. Estos resultados son consistentes con la observación de que en general las AEs de Fe<sub>n</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub> para un dado *n* disminuyen cuando *m* aumenta. Está tendencia también es obedecida por las AEs observadas experimentalmente de Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) (1.15 ± 0.10 eV) y Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (1.08 ± 0.10 eV);<sup>6</sup> y por la de Fe<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (1.44 eV) y Fe<sub>6</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (0.86 eV).<sup>31</sup>

Senapati et al., con el funcional BPW91,<sup>9</sup> han estudiado los átomos de hierro adsorbidos sobre coroneno (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>).<sup>32</sup> Estos tipos de sistemas han despertado interés últimamente en estudios de astrofísica. Para el Fe(C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>) y Fe<sub>2</sub>(C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>), las EI son iguales a 5.51 y 5.54 eV, respectivamente.<sup>32</sup> El primero es más pequeño que nuestro valor calculado de EI (6.44 eV) para Fe(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), pero el último, aunque más pequeño, está cercano al de Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 5.82 eV. También son más pequeños que

los de Fe (7.64 eV), Fe<sub>2</sub> (6.55 eV) y C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> (7.19 eV), con el hecho de que la EI de Fe(C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>) es más cercana que la del coroneno, pero para Fe<sub>2</sub>(C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>) es más cercano a Fe<sub>2</sub>, lo que indica que en el primer caso el electrón se elimina de C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>; mientras que en Fe<sub>2</sub>(C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>) el desprendimiento es de Fe<sub>2</sub>,<sup>32</sup> que es similar a nuestros resultados para Fe<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), en donde la eliminación ocurre en el Fe<sub>2</sub>.

### **Energías de disociación**

Al restar las energías electrónicas totales del átomo de Fe y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> del Fe(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), se encuentra una energía de disociación, D<sub>0</sub>, con corrección de punto cero de 34.6 kcal/mol; esto muestra que los enlaces Fe–C son débiles, cada uno posee una fuerza de enlace de 5.8 kcal/mol. Pandey et al.<sup>19</sup> han reportado una D<sub>0</sub> de 39.4 kcal/mol, y sugieren con bases experimentales, que la D<sub>0</sub> de Fe(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) es mayor que 16.1 kcal/mol.<sup>19, 33</sup>, aunque los valores son altos, estos dos valores D<sub>0</sub> teóricos son consistentes con este resultado. La D<sub>0</sub> de nuestros resultados para Fe(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, 29.5 kcal/mol por benceno, es más pequeña que la de Fe(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) indicando un enlace más débil, 4.9 kcal/mol,

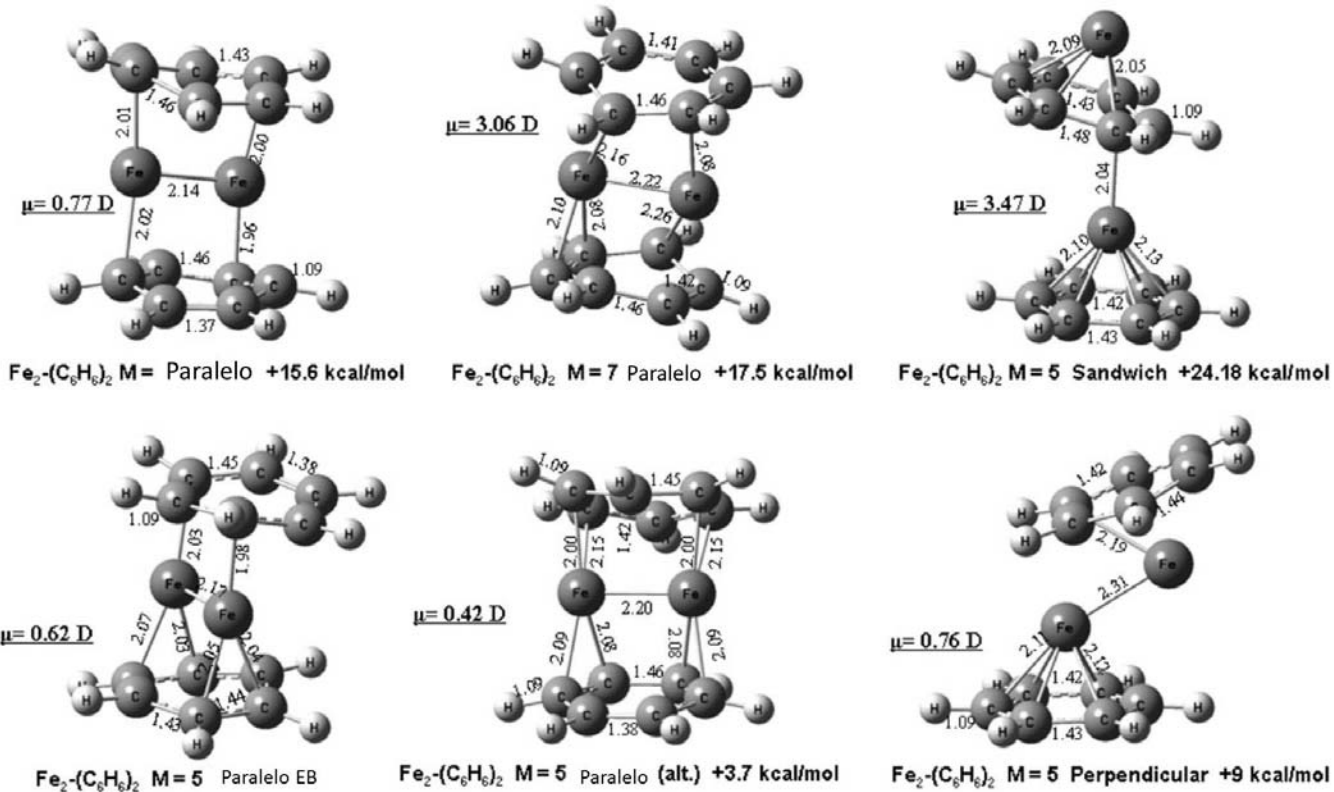


Figura 6.7. Estados de energía más baja del complejo  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ .

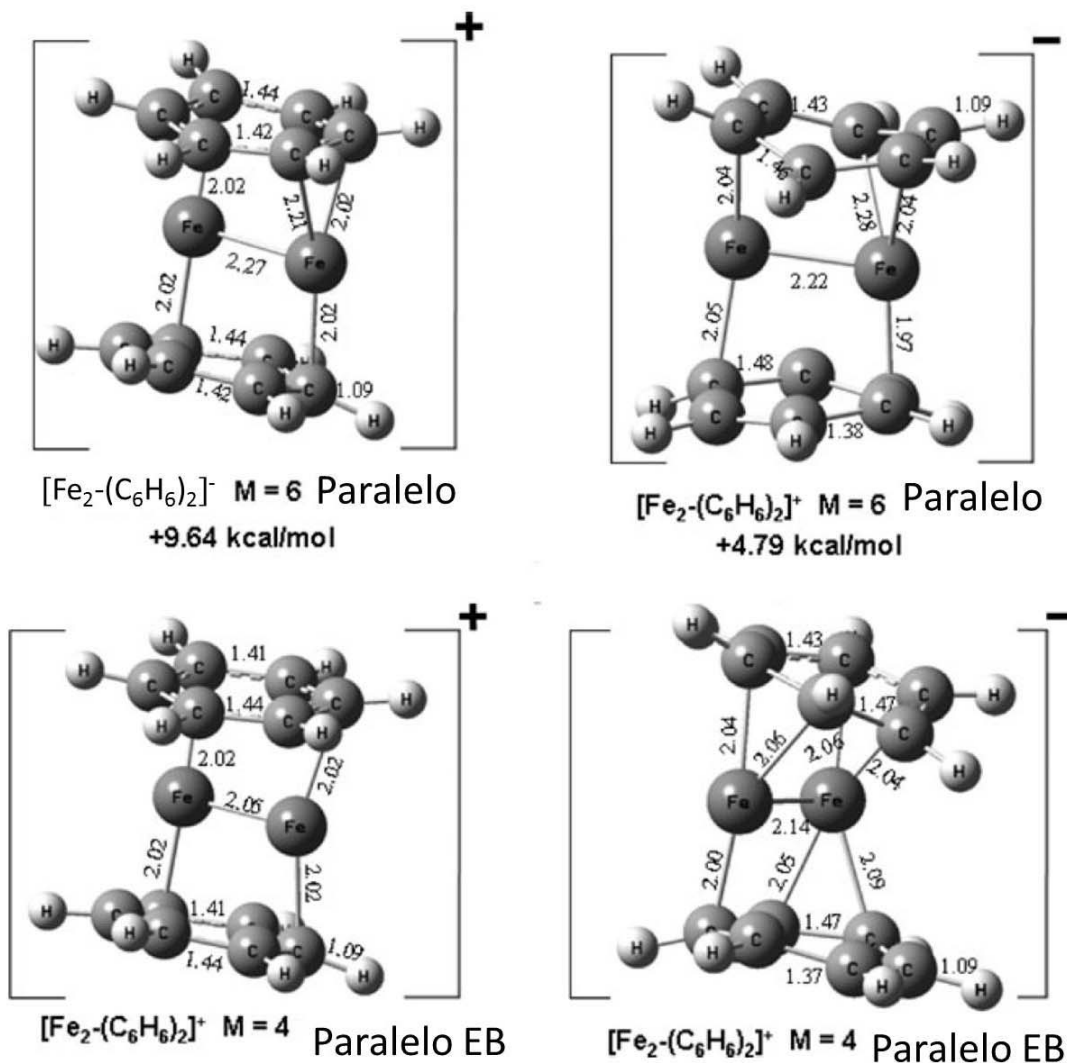


Figura 6.8. Estados de energía más baja para  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  y  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$

principalmente debido a la repulsión de las moléculas de benceno. Este debilitamiento es consistente con el alargamiento de los enlaces Fe–C, 0.18 Å, que ocurren en  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$  y  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . (Fig. 6.1 y 6.3a).

La  $D_0$  de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , para su disociación en  $\text{Fe}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ , es de 22.8 kcal/mol<sup>-1</sup>, lo que muestra un enlace más débil Fe–C de 3.8 kcal/mol, para este complejo. De esta manera en  $\text{Fe}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  n = 1, 2, el aumento de los átomos de Fe disminuye más fuertemente la  $D_0$  que el aumento de las moléculas de benceno. La  $D_0$  de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , 63.6 kcal/mol (mayor que la  $D_0$  de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , que contiene

también dos ligantes) o 31.8 kcal/mol por benceno (mayor que la de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , que contiene también dos átomos de Fe, muestra un aumento en la estabilidad de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , con fuerzas de enlace Fe–C de 5.3 kcal/mol.

El valor de 66.6 kcal/mol de  $D_0$  de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ , es menor que el valor obtenido, 75.6 kcal/mol, usando el funcional BPW91/DNP.<sup>19</sup> Con el método MCP,<sup>20</sup> se obtiene una energía de unión de gran exactitud, 51.1 kcal/mol; que es cercana a los valores, 51.5 y 49.0 kcal/mol, obtenido por medio del B3LYP.,<sup>34, 35, 27</sup> Otros cálculos realizados también con el funcional B3LYP pero sin energía de punto cero y usando diferentes conjuntos de base dan un valor de energía de unión BE, de 54.4–61.3 kcal/mol.<sup>36</sup> Con el método MPW1PW91/6-31+G(d,p), el  $D_0$  es de 50.1 kcal/mol.<sup>37</sup> La exactitud de B3LYP también se muestra por los resultados reportados en las referencias 38 y 39 ; ver Tabla 6.5. Los resultados de MCP y B3LYP son cercanos a las determinaciones experimentales de Armentrout,<sup>33</sup> y Freiser<sup>40</sup>  $49.6 \pm 2.3$  y  $55 \pm 5$  kcal/mol, respectivamente. Nuestro  $D_0$  está sobreestimado por 10–16 kcal/mol. Se ha encontrado un valor experimental de 62.2 kcal/mol para este sistema.<sup>41,42,43</sup>

El  $D_0$  calculado en este trabajo es de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ , que produce  $\text{Fe}^+ + 2\text{C}_6\text{H}_6$ , 59.9 kcal/mol por benceno es más grande que el valor experimental,  $44.7 \pm 3.9$  kcal/mol;<sup>33</sup> sin embargo para la ruptura secuencial:  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+ \rightarrow [\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+ + \text{C}_6\text{H}_6$ , la  $D_0$ , 53.4 kcal/mol, muestra una diferencia menor. Los valores experimentales de  $D_0$  disminuyen por 2.2–10.3 kcal/mol de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  a  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ , la disminución cae dentro de este rango. Un  $D_0$  de 40.6 kcal/mol se obtuvo usando B3LYP,<sup>27</sup> cercano al experimento. Un valor de  $D_e$  de 30.2 kcal/mol se encontró usando B3LYP/TZVP.<sup>36</sup>

El sistema  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  tiene una  $D_0$  menor asociada a la formación de  $\text{Fe}_2^+$  y  $\text{C}_6\text{H}_6$  que el  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ . Así, el enlace con  $\text{Fe}_2^+$  disminuye la capacidad de enlace del átomo de Fe con benceno. La  $D_0$  por benceno de  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ , 42.7 kcal/mol, en lugar de disminuir, tiene la misma  $D_0$  que  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ , que apunta a una estabilidad aumentada de este ion  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ .

Tabla 6.4. Estados de energía más bajos de complejos neutros y cargados  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^a$ .

	Multiplicidad (M)	$\Delta E(\text{kcal/mol})$	EI/eV	AE/eV
$[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$	5 (paralelo)	0.0	5.75 (M = 4) <sup>b</sup>	0.60 (M = 4) <sup>c</sup>
	5 (paralelo) <sup>d</sup>	+3.7		1.08 ± 0.10 <sup>e</sup>
	5 (sándwich)	+9.0		
	3 (paralelo)	+15.6		
	7 (paralelo)	+17.5		
$[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$	5 (multiple decker)	+24.2		
	4 (paralelo)	-13.8		
	6 (paralelo)	-9.0		
$[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$	4 (paralelo) <sup>d</sup>	-5.2		
	4 (paralelo)	+132.6		
	4 (paralelo) <sup>d</sup>	+136.0		
	6 (paralelo)	+142.2		

<sup>a</sup> Energías relativas, energías de ionización adiabática (EI), y afinidades electrónicas (AE) son indicadas. <sup>b</sup> Este trabajo; multiplicidad del EB de  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  en paréntesis. <sup>c</sup> Este trabajo; multiplicidad del EB de  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$  en paréntesis. <sup>d</sup> Geometría calculada con ligantes alternados. <sup>e</sup> AE experimental de ref. <sup>6</sup>.

Tabla 6.5 Energías de unión,  $D_0$  por benceno para los complejos neutros y cargados

$\text{Fe}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $n \leq 2$ ,  $m \leq 2$ .

	$D_0/\text{kcal/mol}$					
	$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$	$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$	$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$	$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$	$[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$
BPW91/6-311++G(2d, 2p)	34.6	29.5	66.6	59.9	31.4	30.4
BPW91/DNP <sup>a,b</sup>	39.4 <sup>a</sup>	25.1b	75.6 <sup>a</sup>	52.1b	42.0a	
MCPF <sup>c</sup>			51.1c			
B3LYP/6311++G(d, p) <sup>d</sup>			49	40.6		
B3LYP/6311++G(d, p) <sup>e</sup>			51.5			
mPW1PW91/6-31+G(d,p) <sup>f</sup>			50.1	44.0		
mPW91PW91/TZVP <sup>g</sup>			57.2			
B3LYP/TZVP <sup>g</sup>			56.4			
B3LYP/BS III <sup>h</sup>			55.2	38.5		
B3LYP/BS I <sup>h</sup>			55.5			
Exptl.	>16.1		49.6 ± 2.3	44.7 ± 3.9i		
Exptl.			55 ± 5j			
Exptl.			62.2k			
	$\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$	$\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	$[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$	$[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$	$[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$	$[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$
BPW91/6-311++G(2d, 2p)	22.8	31.8	42.6	42.6	20.5	27.8

<sup>a</sup> ref. <sup>19</sup>, <sup>28</sup>. <sup>b</sup> ref. <sup>28</sup>. <sup>c</sup> ref. <sup>20</sup>. <sup>d</sup> ref. <sup>27</sup>. <sup>e</sup> ref. <sup>34</sup>. <sup>f</sup> ref. <sup>37</sup>. <sup>g</sup> ref. <sup>38</sup>. <sup>h</sup> ref. <sup>39</sup>. <sup>i</sup> ref. <sup>33</sup>. <sup>j</sup> ref. <sup>40</sup>. <sup>k</sup> ref. <sup>41</sup>.

En general, los valores  $D_0$  para  $[\text{Fe}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m]^+$   $n \leq 2$ ,  $m \leq 2$  son mayores que la de los neutros, con  $n = m = 2$  mostrando el mayor valor  $D_0$  de estas especies estudiadas. (Fig. 6.7).

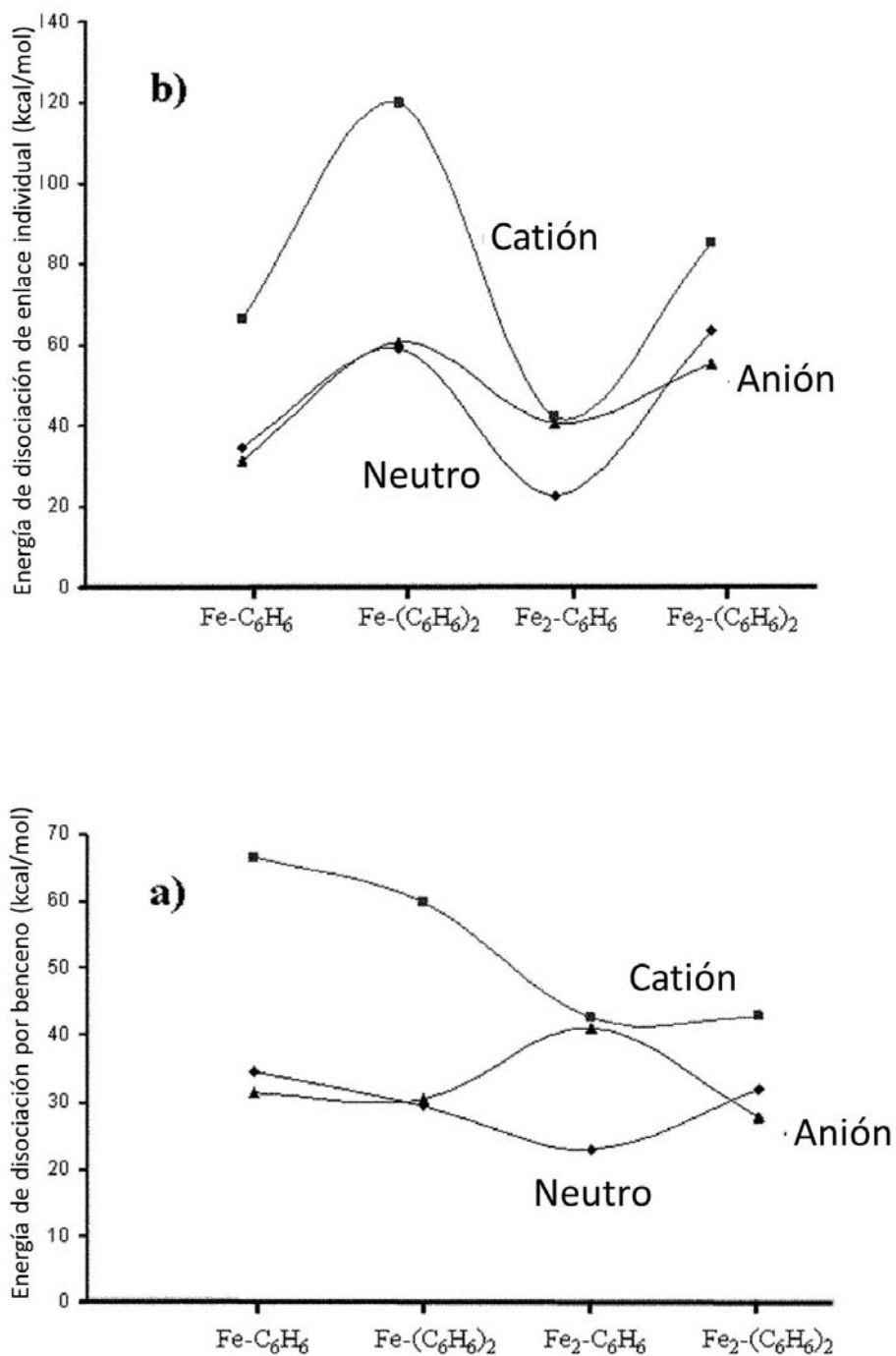


Figura 6.9. (a) Energías de disociación en kcal/mol y (b)  $D_0$  por unidad de benceno para los complejos neutros y cargados  $\text{Fe}_{1,2}(\text{C}_6\text{H}_6)_{1,2}$ . Los rombos corresponden al neutro, los triángulos al anión, y los cuadrados al catión.



El valor de la  $D_0$  de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$ , que produce  $\text{Fe}^-$  y  $\text{C}_6\text{H}_6$ , 31.4 kcal/mol, es un poco más pequeña que la de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$ . Sin embargo, la  $D_0$  de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$ , 60.8 kcal/mol, es ligeramente más grande que la de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . Para  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$ , produciendo  $\text{Fe}_2^- + \text{C}_6\text{H}_6$ , la  $D_0$ , 41 kcal/mol, es más grande que la de las especies neutras y aniónicas, y está cercana a la  $D_0$  de  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ . Esto muestra que el  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$  es particularmente estable. El  $D_0$  de  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$  es 55.6 kcal/mol, como se muestra en la Figura 6.9. La adición de un electrón aumenta los valores  $D_0$  de las especies (1,2) y (2,1), y los valores de  $D_0$  de los aniones (1,1) y (2,2) son ligeramente más pequeños que los de los neutros. Este comportamiento revela la capacidad de estas especies para estabilizar el electrón añadido.

Los cálculos de la  $D_0$  se realizaron para la geometría del EB, usando el conjunto base DZVP del átomo de hierro, optimizado explícitamente para BPW91 por Russo et al.,<sup>44,45,46,47</sup> en sus estudios de átomos de TM y  $\text{Fe}_2^+$  y en la activación del metano por  $\text{Fe}_2^+$ <sup>44</sup>. Las energías de unión usando el método BPW91/DZVP son para  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$ ,  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  y  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$  son 31.3, 68.7 y 28.1 kcal/mol respectivamente. Los valores para los neutros y los aniones son mejores, pues son más pequeños, que los valores obtenidos con el método 6-311++G(2d,2p) con  $D_0$  de 34.6 y 30.1 kcal/mol, pero los valores para el catión aumentan un poco, mostrando una sobrestimación con respecto al experimento. Ver tabla 6.5.

Usando DFT, se encontró que el  $D_0$  para  $\text{Fe}(\text{naftaleno})$ ,  $\text{Fe}(\text{pireno})$  y  $\text{Fe}(\text{coroneno})$ ,<sup>48</sup> de 14.8, 15.7 y 14.3 kcal/mol respectivamente, cambia poco con el hidrocarburo aromático policíclico (PAH); y son más pequeños que el  $D_0$  para  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$ , 34.6 kcal/mol. De esta manera, la nube  $\pi$  del benceno se une más fuertemente al átomo de Fe que la nube  $\pi$  de los PAHs. Un valor de  $D_0$  de 24.7 kcal/mol se encontró para  $\text{Fe}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{12})$ , produciendo  $\text{Fe}_2$  y  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ ,<sup>32</sup> que es cercano al  $D_0$  de  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ , 22.8 kcal/mol. También los valores de  $D_0$ , en kcal/mol, para  $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$  (63.9),  $[\text{Fe}(\text{C}_{16}\text{H}_{19})]^+$  (60.0) y  $[\text{Fe}(\text{C}_{24}\text{H}_{12})]^+$  (59.7),<sup>48</sup> están cercanas al de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ , 66.6 kcal/mol. Las diferencias surgen de los sistemas PAH más extendidos, y a que el electrón se quita de la unidad PAH. El valor de  $D_0$  de

$\text{Fe}^{2+}$ (coroneno), disociándose a  $\text{Fe}^{2+} + \text{coroneno}$ , 48.0 kcal/mol, es cercano al  $D_0$  de  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ , 42.6 kcal/mol, en donde el electrón también se quita de  $\text{Fe}_2$ .

### **Análisis Vibracional**

Para el espectro de infrarojo (IR) para los cúmulos neutros y cargados las bandas características IR del benceno fueron encontradas a 661, 1034 y 1472  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a doblamiento fuera del plano, doblamiento en el plano CH y modos vibracionales de distorsión del anillo de carbono en el plano respectivamente. Estos resultados son ligeramente más pequeños que los valores experimentales: 673, 1038 y 1486  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>49</sup> El estiramiento activo IR CH asimétrico se ubica a 3121  $\text{cm}^{-1}$ . El estiramiento CH simétrico tiene la frecuencia más alta, 3132  $\text{cm}^{-1}$  del benceno.

Tres características principales surgen del espectro IR de las especies  $\text{Fe}_{1,2}(\text{C}_6\text{H}_6)_{1,2}$ : (1) presentan bandas vibracionales cerca de la de benceno aislado, (2) algunas resonancias prohibidas IR del benceno se vuelven IR activas en la simetría reducida de los complejos, y (3) algunos modos vibracionales IR en el benceno se vuelven prohibidas en los complejos debido a cambios en el momento dipolar del complejo formado. Los modos de doblamiento CH fuera del plano de estos complejos corresponden a las bandas más intensas además de que están desplazadas hacia el azul, con los cationes (aniones) presentando los mayores (menores) desplazamientos. Este tipo de desplazamiento es un efecto mecánico debido a que los átomos de Fe poseen un impedimento para el doblamiento del H, desplazándose a mayores frecuencias. Sin embargo, el  $\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  y  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  muestran desplazamientos más pequeños que los otros complejos. En este caso este modo de vibración está desplazado hacia el rojo, por  $-11 \text{ cm}^{-1}$ , en el anión  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$ .

El doblamiento en el plano CH está desplazado hacia el rojo, mostrando bandas medias, débiles y despreciables para  $[\text{Fe}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m]$ ,  $[\text{Fe}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m]^+$  y  $[\text{Fe}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m]^-$ ,  $n$  y  $m \leq 2$ , respectivamente. Un comportamiento similar se muestra para la distorsión en el plano del anillo de carbono. Por ejemplo, este modo es solo activo en el catión de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$  e inactivo en el neutro y en el anión. Este

comportamiento no fue anticipado para estas especies. En los otros cationes también es IR activo y muestra bandas muy débiles en los otros compuestos neutros y aniónicos. Los modos vibracionales del benceno son muy sensibles al tipo de carga de los complejos. En  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ , este modo está desplazado por  $-55 \text{ cm}^{-1}$ ; desplazamientos similares se encontraron por Jaeger et al.<sup>27</sup> El espectro IR estimado para estos complejos en la fase gaseosa revelan que, en relación al benceno, el doblamiento fuera del plano C–H están desplazados hacia el azul; mientras que el doblamiento C–H en el plano y la distorsión del anillo de carbono en el plano están desplazados hacia el rojo. La disminución en la frecuencia de estas dos bandas indica un debilitamiento del enlace en la molécula de benceno.

El estiramiento simétrico del anillo de carbono, IR prohibido en el benceno, se vuelve IR activo en las especies neutras y aniónicas estudiadas, con desplazamientos hacia el rojo. Para el  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)$  se ubica a  $947 \text{ cm}^{-1}$  con una banda débil y desplazada  $-43 \text{ cm}^{-1}$  mientras  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$  muestra una banda más grande y un desplazamiento de  $-41 \text{ cm}^{-1}$ . En  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  el estiramiento de los anillos, a  $964 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra de manera desfasada; y en  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$  solamente el benceno  $\eta^6$  muestra la activación de este modo, a  $952 \text{ cm}^{-1}$ . La determinación experimental del espectro IR de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$  permitirá la asignación correspondiente al estado basal verdadero.

En los complejos neutros y aniónicos los modos de estiramiento CH simétrico y asimétrico están desplazados hacia el rojo presentando las bandas más intensas. El complejo  $[\text{Fe}_2(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$  muestra una gran abundancia de modos de estiramiento CH asimétricos. Con resonancias muy débiles, estos modos están desplazados hacia el azul en  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ , y son IR inactivos en los otros cationes.

La banda fuerte de  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  localizada a  $339 \text{ cm}^{-1}$  se relaciona con los desdoblamientos CH fuera del plano, con el átomo de Fe oscilando a lo largo del eje  $C_6$  definido por los centros de los anillos. La banda fuerte de  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  a  $241 \text{ cm}^{-1}$  muestra una vibración similar para el átomo de Fe.

Para el  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  los desplazamientos para el doblamiento CH fuera del plano, doblamiento CH en el plano, y la distorsión del anillo de carbono en el plano, han sido determinados

experimentalmente; como se mostró en la Fig. 13 de la ref. 50 los valores medidos de +95, -67 y -46  $\text{cm}^{-1}$ , siguen una tendencia similar a la de nuestros resultados: +112, -41 y -21  $\text{cm}^{-1}$ . Jaeger et al. han obtenido desplazamientos de +90, -28 a -54 y -38 a -57  $\text{cm}^{-1}$  para estos modos, que concuerdan bien con los valores experimentales y no son muy diferentes de los valores presentados. Similarmente, el estiramiento  $\nu_1$  del anillo de carbono se encontró a 996  $\text{cm}^{-1}$  por Duncan et al., desplazado por 4  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>51, 27</sup> Jaeger et al. Han encontrado este modo a 955  $\text{cm}^{-1}$ , desplazados por -24 a -26  $\text{cm}^{-1}$ , cercanos a nuestro valor: 973  $\text{cm}^{-1}$  con un desplazamiento de -17  $\text{cm}^{-1}$  relativos a los números de onda calculados para la molécula de benceno neutra.

## 7.0 $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

### Estados de energía más baja de $\text{Fe}_4$ , $\text{Fe}_4^+$ y $\text{Fe}_4^-$

El estado basal de  $\text{Fe}_4$  es un tetraedro distorsionado, de alta multiplicidad  $M = 2S + 1 = 15$  (en donde S es el espín total) y cuatro enlaces cortos, 2.26 Å, debido a los electrones  $3d$ . Los otros dos enlaces son más largos, 2.54 Å, que la distancia del vecino más cercano del hierro sólido bcc, 2.48 Å, lo que sugiere un enlace metálico débil debido a los electrones  $4s$  de largo alcance, aunque los electrones  $3d$  también participan. De hecho, los niveles de energía HOMO<sup>†</sup> muestran un carácter de enlace tipo  $4s$ , mientras que el (HOMO-5)<sup>†</sup> refleja características de enlace tipo  $3d$ . De esta manera, en el estado basal del  $\text{Fe}_4$  existen 3.5 electrones desapareados sobre cada sitio atómico, principalmente del tipo  $3d$ , disponible para el enlace con electrones tipo  $2\pi$  del benceno. El estado de  $M = 13$  es cercano en energía al estado basal y también puede contribuir, dependiendo de la temperatura a la adsorción del benceno sobre las propiedades medidas del cúmulo de  $\text{Fe}_4$  así como su momento magnético. Usando el método BPW91/6-311+G(d) Gutsev y Bauschlicher<sup>30</sup> y Berski et al.<sup>52</sup> encontraron también un tetraedro distorsionado para el estado basal de  $\text{Fe}_4$ , con 3.5 magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ) por átomo y longitudes parecidas a nuestros resultados; también existe concordancia

con el orden de los estados excitados. Experimentalmente, las medidas de Stern–Gerlach son indicativas de súper paramagnetismo en cúmulos pequeños de hierro, mayores que 2 y menores que 300 átomos, debido a que tienen momentos de aproximadamente  $3.0 \mu_B$  por átomo,<sup>53, 54</sup> mayores que el valor del bulto,  $2.2 \mu_B$ . Los resultados de DFT son parecidos a los valores experimentales. La separación de un electrón del estado basal de  $Fe_4$ ,  $M=15$ , produce después de una relajación adiabática un estado basal  $M = 12$  para el  $Fe_4^+$ , con una energía de ionización adiabática de 5.73 eV, cercano al valor experimental,  $6.4 \pm 0.01$  eV.<sup>102</sup> La geometría del estado basal de  $Fe_4^+$ , Figura 7.1, es un tetraedro perfecto, con todas las distancias metal–metal de 2.29 Å. Esta estructura surge por la separación de un electrón del nivel HOMO<sup>↑↑</sup> doblemente degenerado, mostrado en la Figura 7.1, que es de tipo enlazante entre los dos sitios de hierro, el electrón HOMO<sup>↑</sup> que queda finalmente es estabilizado en el orbital LUMO<sup>↓</sup> del cúmulo, produciendo después de una relajación, un estado basal para el ión  $Fe_4^+$  con una multiplicidad más baja que el valor esperado de acuerdo a la regla  $\Delta M = 1$ . Además, el  $Fe_4^+$  es capaz de catalizar, en la fase gaseosa, la síntesis de benceno a partir de etileno como unidades reactivas;<sup>55</sup> La primera síntesis de nanotubos de carbono (3,3) se realizó usando esta partícula.<sup>56</sup> Se encontró una  $M = 16$  para el EB de  $Fe_4^-$ . La afinidad electrónica calculada es de 1.77 eV y concuerda con el valor experimental de  $1.78 \pm 0.01$  eV<sup>57</sup> y revela la capacidad del cúmulo de adsorber y estabilizar electrones extra añadidos. Hemos encontrado que la EI y la AE para estados de mayor energía, asumiendo la regla  $M \pm 1$ , difieren mucho del experimento, las diferencias surgen cuando la energía del estado se incrementa. La importancia de los efectos de espín en estudios exactos de cúmulos de hierro se muestra con estos resultados. Para el EB del benceno, Figura 7.1; su EI estimada, de 9.08 eV, mayor que la del  $Fe_4$ , es cercana al valor medido, 9.24 eV.<sup>21</sup>

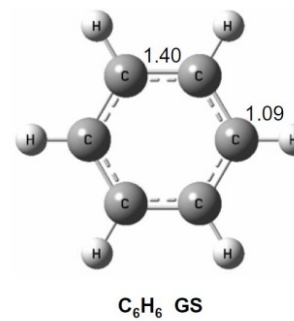
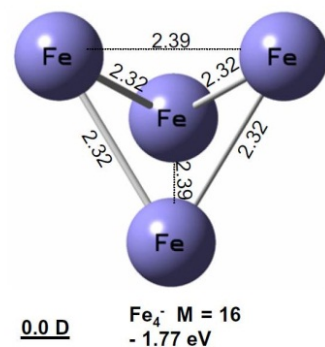
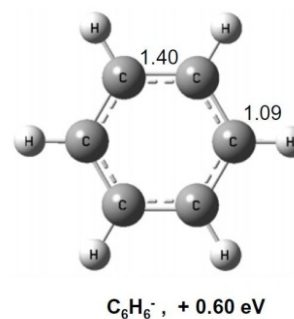
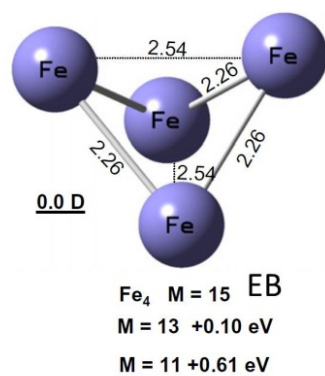
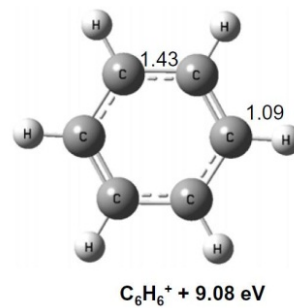
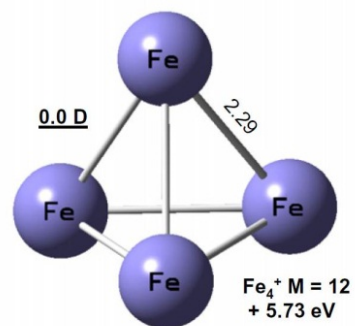


Figura 7.1. Estados de energía más bajos de  $\text{Fe}_4$ ,  $\text{Fe}_4^+$ ,  $\text{Fe}_4^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6^-$  y  $\text{C}_6\text{H}_6^+$ . Orbitales del Cúmulo de  $\text{Fe}_4$ .

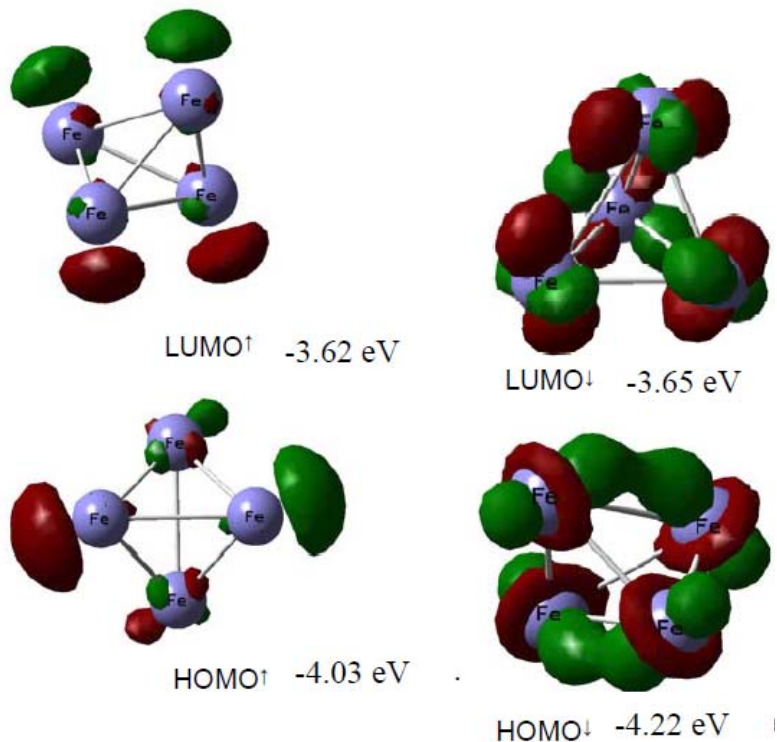


Figura 7.1 Cont.

### Estados Basales de $\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6$ , $[\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6]^-$ y $[\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6]^+$

Se encontró una  $M = 11$  para el estado basal de  $\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6$  en donde la molécula de benceno se enlaza a un átomo de Fe de  $\text{Fe}_4$  como se muestra en la Figura 7.4, que preserva la estructura del cúmulo en este complejo. En efecto, las distancias Fe-Fe, 2.28–2.35 Å, son en promedio más cortas, 2.31 Å, que las de  $\text{Fe}_4$  libre, 2.35 Å; esto se debe al hecho de que la adsorción de un benceno disminuye la multiplicidad de  $\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6$ , acompañada por el movimiento de dos electrones de espín mayoritario ( $\uparrow$ ) hacia los orbitales moleculares (OMs) de espín minoritario ( $\downarrow$ ); se observa que los OMs<sup>↓</sup> en  $\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6$  tienen un comportamiento claramente de enlace. La interacción con una molécula de benceno produce cambios fuertes en la estructura electrónica de  $\text{Fe}_4$ , que tiene un momento magnético más pequeño, 2.5  $\mu\text{B}$  que en el cúmulo libre, 3.5  $\mu\text{B}$ . Esta disminución del espín se vuelve más fuerte cuando se adsorben más moléculas de benceno sobre el  $\text{Fe}_4$ . Algunos de los orbitales  $\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6$ , ver Figura 7.2, reflejan características entre los electrones tipo  $3d$  de  $\text{Fe}_4$  y

los electrones  $2p\pi$  del benceno, mostrando que en este cúmulo un átomo de hierro está enlazado a los átomos de carbono del anillo de benceno. De hecho, los enlaces Fe–C, 2.10 Å, indican una hapticidad igual a seis,  $\eta^6$ , debido a que son más cortos que la suma de los radios de van der Waals del hierro (1.9 Å) y los átomos de carbono (1.7 Å). En lo que se refiere a la molécula de benceno, las longitudes de enlace C–C aumentan ligeramente, 0.02 Å, lo que indica una disminución en la energía de enlace en el anillo, lo cual se debe a la transferencia de electrones (e), de 0.26 e, del  $C_6H_6$  al  $Fe_4$  en  $Fe_4-C_6H_6$ , debido a que los orbitales de frontera de la molécula de benceno aislada, el HOMO a -6.3 eV, a partir del cual los electrones son removidos, muestra un enlace parcial entre los átomos de carbono. Además, el debilitamiento del anillo en el anillo del benceno conduce a vibraciones de menor frecuencia para los doblamientos C–H en el plano y distorsiones del anillo de carbono en el plano, lo que explica los desplazamientos hacia el rojo. La planaridad del anillo se mantiene, debido a que su ángulo diedro es despreciable 0.8°. Los estados de  $M = 13$  y 9 se localizan a energías mayores. Entonces la adsorción del benceno disminuye el momento magnético por 4  $\mu B$ . Además de los enlaces  $3d-2p\pi$ , el momento dipolo inducido, 0.38 debyes (D), confirma contribuciones electrostáticas importantes en el enlace en  $Fe_4-C_6H_6$ .

**Tabla 7.1. Afinidades electrónicas adiabáticas (AE) y energías de ionización (EI) para los complejos de  $Fe_4-(C_6H_6)_m$ ,  $m \leq 3$ . También se muestran los valores para el cúmulo de  $Fe_4$ .**

Complejo	AE (eV) <sup>a</sup>	Exp.	EI (eV) <sup>a</sup>	Exp.
$Fe_4$	1.77	$1.78 \pm 0.01$ <sup>b</sup>	5.73	$6.4 \pm 0.01$
$Fe_4-C_6H_6$	1.03		5.33	
$Fe_4-(C_6H_6)_2$	1.11	$1.3 \pm 0.1$ <sup>c</sup>	5.06	
$Fe_4-(C_6H_6)_3$	1.31	$1.1 \pm 0.1$ <sup>c</sup>	5.17	

<sup>a</sup> Este trabajo; <sup>b</sup> de Ref. 57; <sup>c</sup> de Ref. 6; <sup>d</sup> de Ref. 102.



La adición de un electrón extra produce el anión  $\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6^-$  el cual tiene una multiplicidad menor  $M = 10$ , que muestra una geometría similar a la del complejo neutro, pero con distancias Fe–Fe considerablemente más grandes, de 2.39–2.51 Å, lo cual se debe a efectos de repulsión debido al electrón añadido, con 0.98 e, que se localiza sobre la partícula de  $\text{Fe}_4$ . A pesar de esto, las distancias Fe–C son similares a los del complejo neutro lo que implica una hapticidad máxima,  $\eta^6$ .

Al quitar un electrón se produce un estado basal de mayor multiplicidad,  $M = 12$ , para el ion  $\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6^+$  con longitudes de enlace más cortas que los valores del complejo neutro. Aquí, el electrón se quita del cúmulo de  $\text{Fe}_4$  produciendo cargas negativas (–0.94 e para el sitio de Fe enlazado con la molécula de benceno) y cargas positivas para los otros tres sitios de Fe. Esta distribución de carga contribuye al acortamiento de las longitudes de enlace Fe–Fe, 2.28 Å, debido a efectos de repulsión de  $\text{Fe}\delta^-$  y  $\text{C}\delta^+$ , ocurre un alargamiento de los enlaces Fe–C. De esta manera, el anión (catión) tiene un menor (mayor) momento magnético que el  $\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6$  neutro.

**Tabla 7.2. Suma de energías de disociación de enlace ( $D_0$ ),  $D_0$  por unidad de benceno, y EDEs secuenciales para las especies neutras y cargadas de  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 3$ .**

Complejo	Productos	$D_0$ (eV)	$D_0$ (eV) por unidad de benceno	EDE (eV) secuencial
$\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)$	$\text{Fe}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$	1.71	1.71	1.71
$\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_2$	$\text{Fe}_4 + 2\text{C}_6\text{H}_6$	2.65	1.33	0.94
$\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_3$	$\text{Fe}_4 + 3\text{C}_6\text{H}_6$	3.41	1.14	0.76
$\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6^+$	$\text{Fe}_4^+ + \text{C}_6\text{H}_6$	2.11	2.11	2.11
$\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_2^+$	$\text{Fe}_4^+ + 2\text{C}_6\text{H}_6$	3.32	1.66	1.21
$\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_3^+$	$\text{Fe}_4^+ + 3\text{C}_6\text{H}_6$	3.97	1.32	0.65
$\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6^-$	$\text{Fe}_4^- + \text{C}_6\text{H}_6$	0.96	0.96	0.96
$\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_2^-$	$\text{Fe}_4^- + 2\text{C}_6\text{H}_6$	1.98	0.99	1.02
$\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_3^-$	$\text{Fe}_4^- + 3\text{C}_6\text{H}_6$	2.94	0.98	0.96

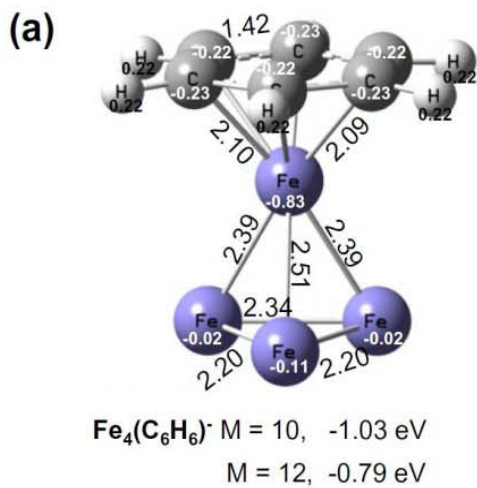
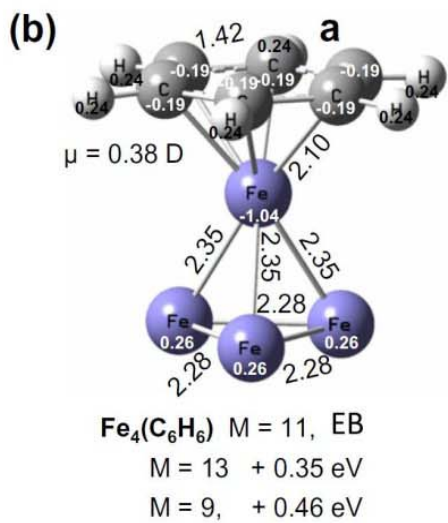
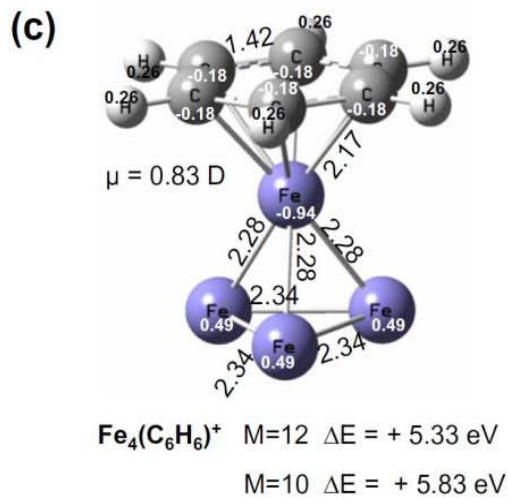


Figura 7.2. Estructuras de energía más baja para los complejos (a)  $\text{Fe}_4^-(\text{C}_6\text{H}_6)$ , (b)  $[\text{Fe}_4^-(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$  y (c)  $[\text{Fe}_4^-(\text{C}_6\text{H}_6)]^-$  y orbitales moleculares  $\text{Fe}_4-\text{C}_6\text{H}_6$ .

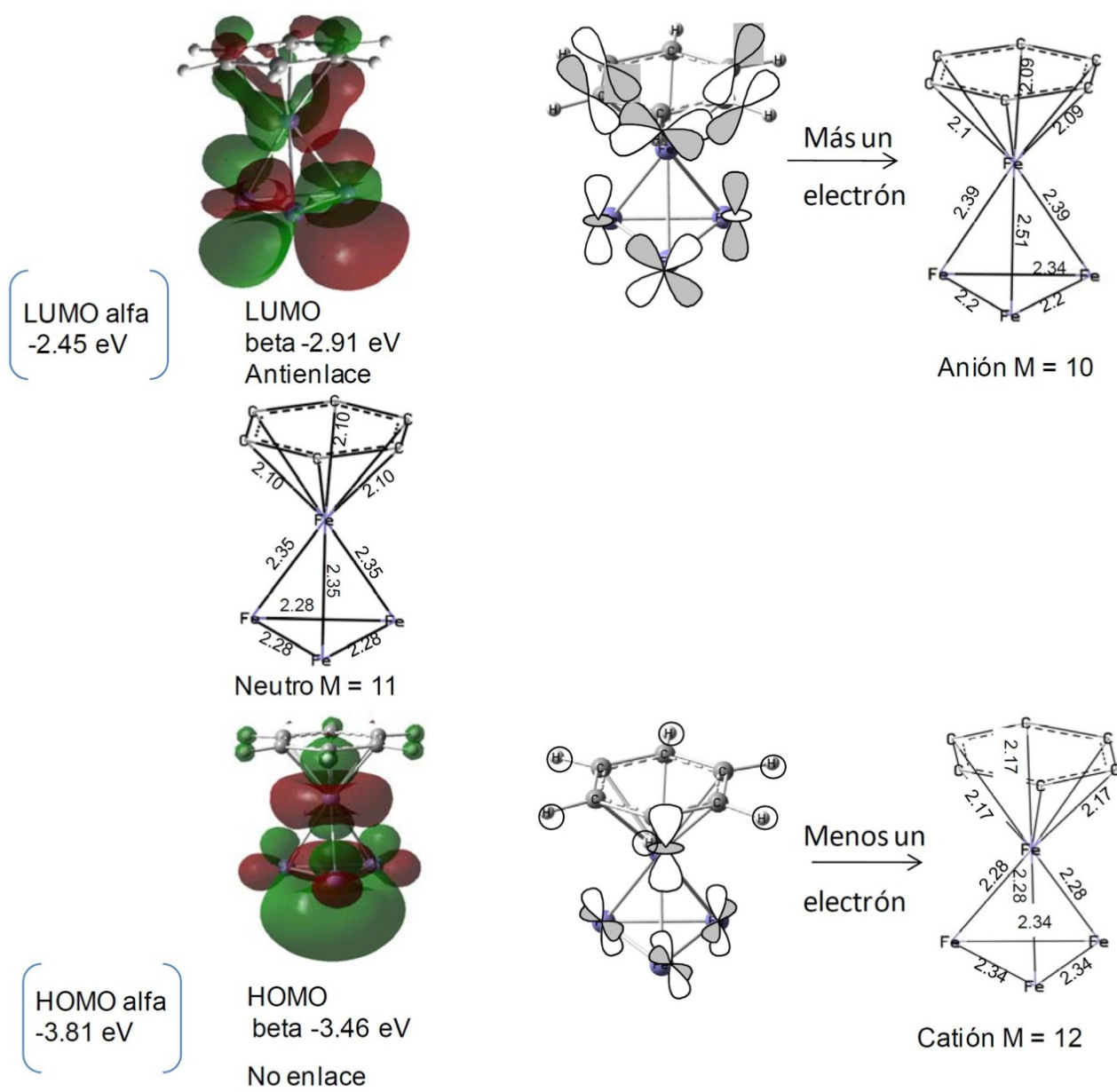


Figura 7.2. Cont.



Nuestra asignación del estado basal de  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  presenta una multiplicidad más pequeña,  $M = 7$ , que el complejo con una sola molécula de benceno, y los átomos de carbono de la molécula de benceno se encuentran enlazadas simétricamente con dos átomos de hierro del cúmulo. De hecho,  $\text{Fe}_4$  muestra una forma de mariposa, con las unidades de benceno unidas a los sitios de hierro en los vértices de los tetraedros de  $\text{Fe}_4$ . La repulsión mutua de las dos moléculas de benceno agregadas contribuye a un aumento de 2.53 Å en la distancia entre los dos átomos de hierro sobre los cuales los ligantes se encuentran enlazados. Aunque los orbitales moleculares indican también un enlace  $3d-2p\pi$ , la mayoría de los enlaces Fe-C de  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  no son más largos que aquellos de  $\text{Fe}_4-\text{C}_6\text{H}_6$ , lo que se puede deber a la pequeña transferencia de la carga electrónica por molécula de benceno, 0.19 e, que aparece en este complejo. Otros estados, nonete y quinteto, se encontraron a mayores energías. Zheng ha apuntado la posibilidad de estructuras de bolas de arroz par las especies bis-benceno de los cúmulos de  $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Fe}_3$  y  $\text{Fe}_4$ . Los resultados muestran como el  $\text{Fe}_4$  adsorbe dos moléculas de benceno produciendo dicho tipo de estructuras y una disminución más intensa del momento magnético, 8  $\mu\text{B}$ , que la de  $\text{Fe}_4-\text{C}_6\text{H}_6$ . Para bajas temperaturas, cercanas a 0K, se espera un valor de 1.5  $\mu\text{B}$  por átomo para  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . Estos resultados concuerdan con el descubrimiento experimental de que los momentos magnéticos de cúmulos pequeños de cobalto son reducidos considerablemente por la adsorción de moléculas de benceno.<sup>58</sup>

La adición de un electrón produce un estado basal sexteto par el anión  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_2^-$ ; con algunos contactos un poco más cortos Fe-C que aquellos del complejo neutro, lo cual muestra la capacidad de estas especies para estabilizar electrones extra a través de la red de enlaces  $3d-2p\pi$ . Más aún, el electrón se añadió al LUMO<sup>↓</sup>, debido a que es más profundo que el LUMO<sup>↑</sup>, que muestra este tipo de enlace. Sin embargo, el electrón extra, 0.88 e, reside sobre la unidad de  $\text{Fe}_4$ , produciendo, debido a efectos de repulsión, una distancia promedio más grande Fe-Fe, 2.35 Å, que la del neutro, 2.32 Å.

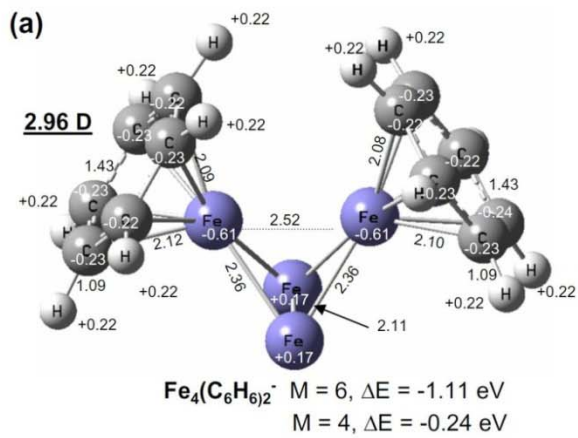
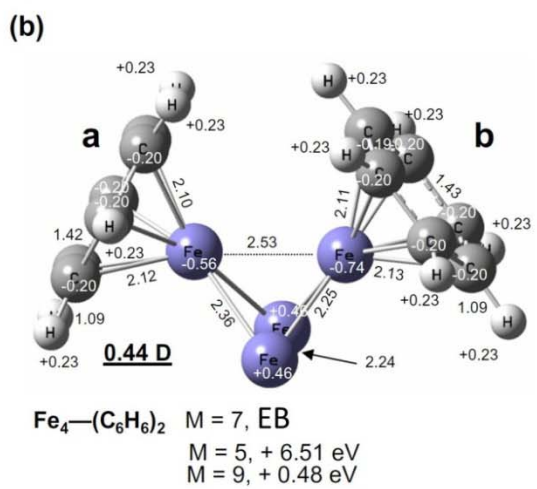
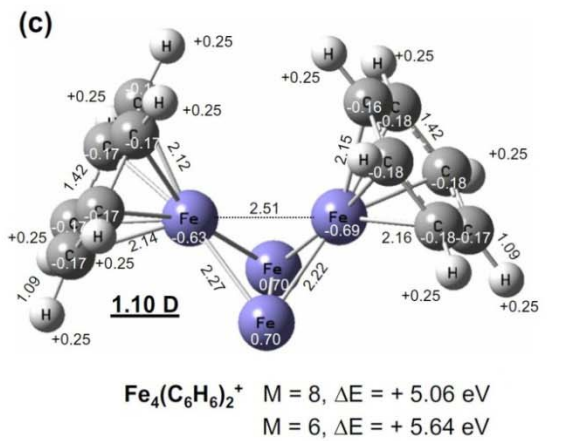


Figura 7.3. Estados de energía más baja de (a)  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , (b)  $[\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  y (c)  $[\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$ .

Al quitar un electrón del HOMO<sup>↓</sup> es más favorable debido a que es de mayor energía que el HOMO<sup>↑</sup>, produciendo un estado basal octeto para el ion Fe<sub>4</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, que se parece a la geometría del estado basal del complejo neutro, pero con enlaces Fe-C más grandes, de manera más clara para uno de los patrones  $\eta^6$ , que tienen enlaces Fe-C de 2.15–2.16 Å, Fig. 3(c). Como antes, Fe<sub>4</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> tiene un espín más bajo que el complejo neutro y Fe<sub>4</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> que es mayor.

Fe<sub>4</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, [Fe<sub>4</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, y [Fe<sub>4</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. El complejo Fe<sub>4</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, Fig. 7.4b, tiene un estado basal de multiplicidad relativamente pequeña, M = 3, que Fe<sub>4</sub>, M = 15, con las unidades de benceno adsorbidas de manera simétrica sobre el cúmulo de Fe<sub>4</sub> teniendo el complejo un momento dipolo de 0.68 D. Las distancias interatómicas en los sitios de hierro, sobre las cuales están enlazadas las moléculas de benceno, presentan valores considerablemente mayores, 2.14–2.64 Å, que aquellos del cúmulo de Fe<sub>4</sub> aislado. Más aún, los enlaces Fe-C son más largos que aquellos de con una y dos moléculas de benceno, los cuales se cree se deben principalmente a efectos de repulsión entre los anillos de benceno unidos, debido a que, como con 2 bencenos, también se observa una transferencia de carga de 0.19 e por benceno. El estado quinteto con 0.95 D, es cercano en energía al estado triplete del estado basal, mientras que el estado singulete, con 0.22 D, es un estado de mayor energía. El estudio experimental del momento dipolar, como ha sido mencionado por Rabilloud<sup>59</sup> e Imura et al.<sup>60</sup> será de utilidad para conocer más sobre la naturaleza del enlace y sobre el EB asignado a este complejo. Los momentos magnéticos, la adsorción de tres anillos de benceno produce una disminución más fuerte, de 12 μB, que la que se refiere con una y dos moléculas de benceno, (4.0 μB) y 2 (8.0 μB), respectivamente.

El ion Fe<sub>4</sub><sup>-</sup>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub> muestra un estado basal cuarteto, con el electrón extra añadido, 0.85 e, localizado sobre el cúmulo metálico; los enlaces Fe-C son más cortos, debido a un aumento de la interpenetración 3d-2pπ, mientras que las distancias Fe-Fe son más largas, debido a efectos de repulsión, que los valores respectivos del complejo neutro. El otro estado de multiplicidad M = 2 se encuentra a una energía de -0.94 eV.

También el ion  $[\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$  muestra dos estados de bajo espín, doblete y cuarteto muy cercanos en energía; con la característica de que en ambos estados la distribución de carga indica a primera vista, que el electrón es eliminado, principalmente del átomo de hierro y que no participa en el enlace con benceno. Más aún, este sitio de Fe tiene una carga positiva, +0.78 e. Una fuerte polarización de la carga electrónica se observa también, dejando cargados negativamente a los otros átomos de  $\text{Fe}\delta^-$  y los átomos de  $\text{C}\delta^-$ , y de manera positiva a  $\text{H}\delta^+$ , en los sitios atómicos, siendo consistente con los contactos más grandes Fe-C, como se refiere a aquellos del complejo neutro, lo que significa un debilitamiento de los enlaces  $3d-2p\pi$  por el proceso de ionización. Se observa algo similar para el complejo  $[\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$ . Estos resultados muestran la sensibilidad de los parámetros estructurales en la carga electrónica y el estado de espín de las especies  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_{2,3}$ .

Se observa que la adición de un tercer benceno a  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  perturba de manera significativa el patrón estructural de este aducto. En primer lugar, los enlaces Fe-C para las unidades de benceno opuestas a y b aumentan y los enlaces Fe-C para el tercer benceno también son más grandes, ver Figura 7.4. En segundo lugar, se produce una distorsión más fuerte en la forma tetraédrica original de  $\text{Fe}_4$ . A pesar de que existe una geometría altamente distorsionada, los enlaces Fe-C sugieren tres coordinaciones  $\eta^6$  (se forman seis enlaces Fe-C para cada ligante). La mayoría de las características estructurales mencionadas arriba para el complejo neutro también se observan para las especies cargadas.

En general, los enlaces  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 3$  son un poco más largas que en ferroceno, 2.05 Å, prototípica del enlace covalente Fe-C, pero son más cortas que la suma de los radios de van der Waals de C (1.7 Å) y Fe (1.9 Å), lo que implica la formación de enlace Fe-C, que a pesar del carácter electrostático se deben a la formación de enlaces entre los electrones  $3d$  del  $\text{Fe}_4$  y  $2p\pi$  del benceno.

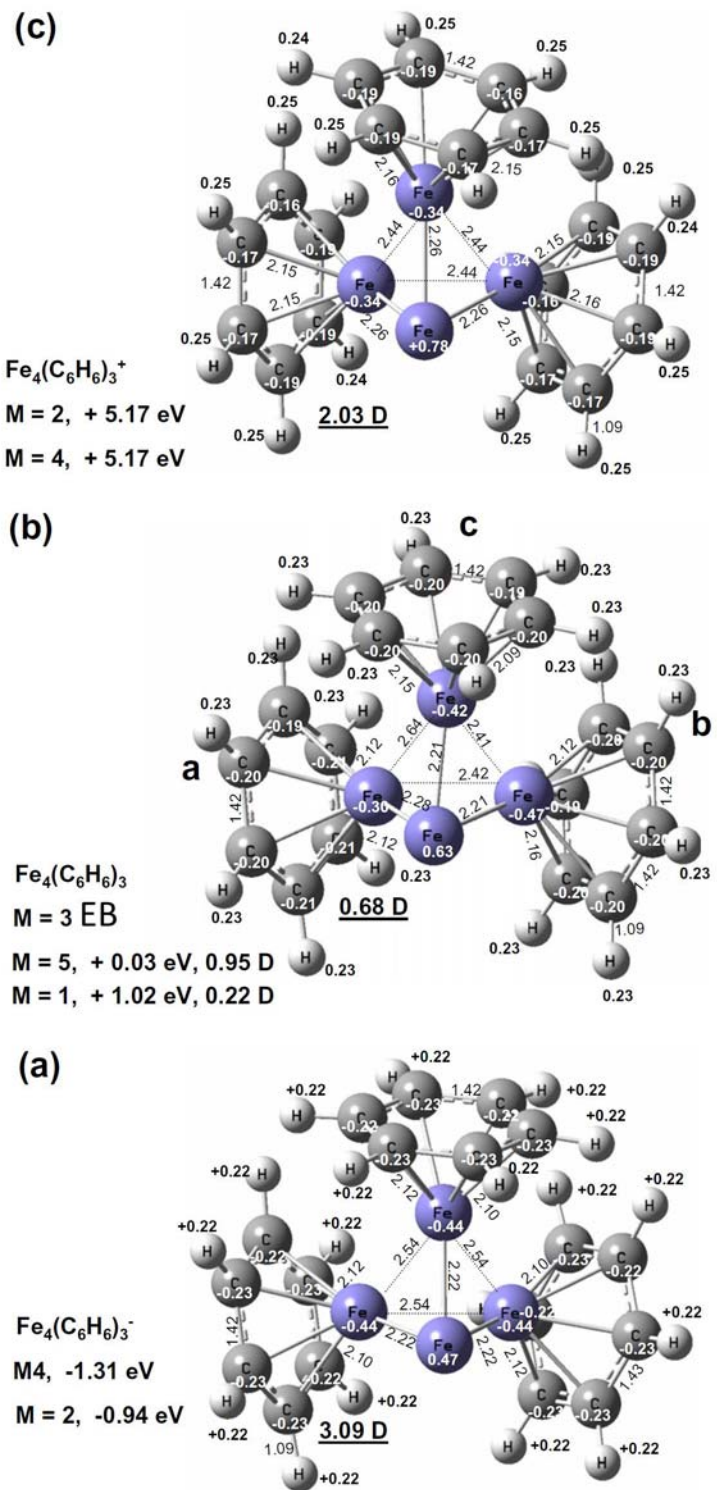


Figura 7.4. Estados de energía más baja de  $\text{Fe}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ ,  $[\text{Fe}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$  y  $[\text{Fe}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^-$ .



### Energías de ionización y afinidades electrónicas.

Las EI adiabáticas de  $\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6$  y  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_2$  son más pequeñas que aquellas de  $\text{Fe}_4$  y benceno, reflejando las características de las interacciones  $3d\text{-}2p\pi$ .<sup>5</sup>

El electrón se quita principalmente del cúmulo de  $\text{Fe}_4$  debido a que la EI de  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_{1,2}$  es más cercana a la de  $\text{Fe}_4$  que a la EI del benceno solo. Este es el caso de las especies mono y bis-benceno, en donde la ionización se realiza para el HOMO<sup>l</sup> que muestra fuertes características sobre la región  $\text{Fe}_4$ . Un comportamiento similar se muestra para la EI de  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_3$ , 5.17 eV. Como se muestra en la Fig. 7.5a, la excepción es del caso  $m = 3$ , la EI disminuye cuando las cantidades de unidades de benceno en el complejo aumentan. Las EI de  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 3$  no han sido medidas aún, pero las EI para  $\text{Fe-(C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m = 1$  y  $2$ , 6.42 y 5.18 eV<sup>5</sup>, respectivamente, son más pequeñas que la EI para el átomo de Fe solo, 7.87 eV, y también disminuyen de  $m = 1$  a  $m = 2$ . Nuestros resultados para  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_{1,2}$  obedecen esta tendencia experimental. Hemos encontrado una EI de 6.44 eV para  $\text{Fe-C}_6\text{H}_6$ , que concuerdan con el valor sugerido mayor que 6.42 eV, por Kurikawa et al.,<sup>5</sup> La diferencia de la EI entre  $\text{Fe}_4$  y  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m = 1, 2$  y  $3$  (0.4, 0.67, 0.56 eV), implica una deslocalización de los electrones de valencia de  $\text{Fe}_4$  a través de la región completa  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$ , debida a la red de los enlaces  $3d\text{-}2p\pi$ . Se sugiere una mayor deslocalización para el aducto  $m = 2$ .

La adición de un electrón a  $\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6$  y  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_2$ , se asocia con una AE adiabática más pequeña, 1.03 y 1.11 eV respectivamente, que la AE estimada para el  $\text{Fe}_4$  aislado, 1.77 eV. Se encontró un valor ligeramente mayor para la AE de  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_3$ , 1.31 eV. Se observa que estos resultados para  $m = 2$  y  $3$  muestran una diferencia relativamente pequeña, de aproximadamente 0.20 eV, de los valores experimentales,<sup>6</sup> ver Figura 7.5b y dan evidencia de que las geometrías de bolas de arroz determinadas para  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_{2,3}$  son en verdad las estructuras de los estados basales, como ha sido sugerido por Zheng et al.<sup>6</sup> La diferencia de 0.20 eV con los datos experimentales se puede deber a la presencia de especies con geometría tipo sándwich  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_{2,3}$  o la aparición de otros

isómeros de bola de arroz de diferente hapticidad. Estos resultados de AE y EI confirman que la mayoría de los electrones externos de los complejos neutros y cargados de  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m \leq 3$ , están unidos de manera más débil que los del cúmulo de  $\text{Fe}_4$  aislado.

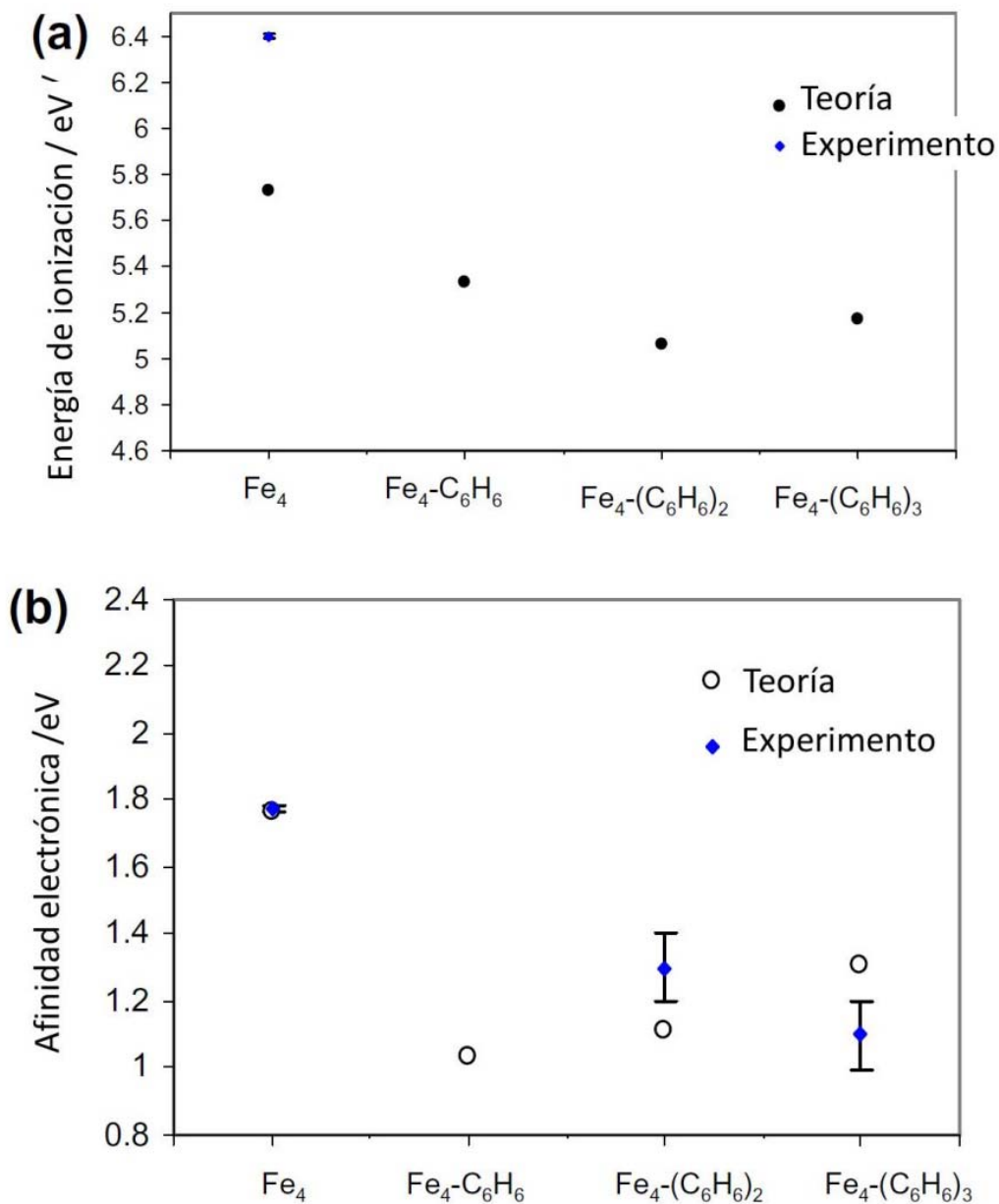


Figura 7.5. Energía de ionización estimada (a) y afinidad electrónica (b) para  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ .

Se debe mencionar que hemos obtenido una AE adiabática de 0.47 eV para  $\text{Fe}-\text{C}_6\text{H}_6$ ,<sup>61</sup> que esta de acuerdo con el valor experimental,  $0.46 \pm 0.1$  eV, determinado recientemente para este complejo en la fase gaseosa, por medio de métodos espectroscópicos.<sup>6</sup> De esta manera, el método seleccionado es apropiado para el estudio de  $[\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m]^-$ , aniones  $m \leq 3$ .

La AE adiabática y EI de  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 3$ , reportados en la Tabla 7.1, muestran una tendencia similar que los valores correspondientes reportados para las especies  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 3$ ,<sup>31,62</sup> específicamente, se observa una disminución de la EI y AE (Fig. 7.5), a medida que aumenta el tamaño del complejo, confirmando la deslocalización de los electrones más externos a través de todos los cúmulos  $\text{Fe}_{4,6}(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ , que se cumple por la red de enlaces  $3d-2p\pi$ ,<sup>63, 64</sup> lo que significa un menor requisito de energía para el proceso de fotoionización.

### **Energías de disociación de enlace**

Se encontró para  $\text{Fe}_4-\text{C}_6\text{H}_6$  una  $D_0$  de 1.71 eV (39.4 kcal/mol) para la fragmentación  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_6 \rightarrow \text{Fe}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$ , que implica una fuerza de enlace de 0.29 eV (6.6 kcal/mol) para cada enlace Fe-C de este complejo, presentando una coordinación  $\eta^6$ . Una  $D_0$  más pequeña 1.33 eV (30.7 kcal/mol por benceno) se encontró para  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . La  $D_0$  para las especies neutras y cargadas se reporta en la Tabla 7.2. Con respecto a  $\text{Fe}_4-\text{C}_6\text{H}_6$ , la EDE secuencial (0.94 eV o 21.7 kcal/mol) para la segunda adición es más pequeña que el valor promedio; debido en parte a que los enlaces Fe-C ya estaban formados con la primer molécula de benceno y a efectos de repulsión entre las moléculas de benceno. El  $D_0$  para  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  es marcadamente más pequeño que los de las especies con  $m = 1$  y 2.

Los valores de  $D_0$  de  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  mostrados en la Tabla 7.2, tienen la suma de energías de unión del cúmulo con las moléculas de benceno. En más detalle, el valor del  $D_0$  por benceno disminuye cuando  $m$  aumenta; los resultados en la tabla 7.2 muestran que efectivamente la primera adición del benceno tiene el mayor valor. Las fuerzas por cada enlace Fe-C son de 0.29, 0.16 y 0.13 eV para  $m$

= 1, 2 y 3. De esta manera el tercer ligante está enlazado por 0.76 eV (17.5 kcal/mol), que es más pequeño que el valor promedio, 1.14 eV/benceno, lo cual se puede deber a la repulsión con los otros dos ligantes.

Dentro de las limitaciones de las estructuras estudiadas, nuestros resultados parecen estar en la dirección correcta, en lo que se refiere a las geometrías del estado basal de  $\text{Fe}_n\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$ , que, como se encontró en los datos experimentales, consiste de un núcleo de  $\text{Fe}_n$  rodeado por una capa de benceno fuertemente adsorbida.<sup>5</sup> Por esta razón solamente este tipo de geometrías de bolas de arroz se estudió en este trabajo. La  $D_0$  de  $\text{Fe-C}_6\text{H}_6$  es estimada mayor que 0.69 eV (16.1 kcal/mol); nuestros resultados son consistentes con este valor experimental para un solo átomo de  $\text{Fe}$ ,<sup>5,28,33,19</sup> y con la energía de unión del benceno, 1.07 eV (24.7 kcal/mol) sobre una superficie infinita  $\text{Fe}(100)$ .<sup>65</sup>

Asumiendo rutas de fragmentación  $[\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_m]^+ \rightarrow \text{Fe}_4^+ + m\text{C}_6\text{H}_6$ , que es razonable debido a que la EI de  $\text{Fe}_4$  es más pequeña que la del benceno, las  $D_0$ s calculadas son mayores que aquellas de los complejos neutros, lo que se debe a un aumento de las contribuciones iónicas. La  $D_0$  por ligante disminuye a medida que la adsorción de benceno aumenta. Una tendencia similar se exhibe por la EDE secuencial, Tabla 7.2, pero con mayores reducciones de  $m=1$  a  $m=3$ , produciendo la EDE más pequeña para el tercer ligante. Experimentalmente, las mediciones de  $D_0$ s para  $\text{Fe}^+\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m=1$  y 2, son iguales a  $2.15 \pm 0.10$  y  $1.94 \pm 0.17$  eV/ligante;<sup>33</sup> nuestros resultados para  $\text{Fe}_4^+$  siguen muy de cerca esta tendencia. La  $D_0$  para el  $\text{Fe}_4^+\text{-benceno}$  es más pequeña que la de  $\text{Fe}^+\text{-benceno}$ , debido a que en el enlace con el benceno, los átomos de Fe están enlazados también con otros átomos de  $\text{Fe}_4$ .

Para las fragmentaciones  $[\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_m]^- \rightarrow \text{Fe}_4^- + m\text{C}_6\text{H}_6$ , que es teóricamente correcta debido a que el benceno no acepta fácilmente un electrón adicional, los valores de  $D_0$ , Tabla 7.2, son más pequeños que la de los neutros y cationes. De esta manera, sobre los complejos  $[\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_m]^-$ ,  $m \leq 3$ , las moléculas de benceno se unen de manera más débil sobre el núcleo de  $\text{Fe}_4$ , lo que se debe a la repulsión de  $\text{Fe}_4^-$  con la nube  $\pi$  de la molécula del benceno. Como se muestra en la Tabla 7.2, la  $D_0$

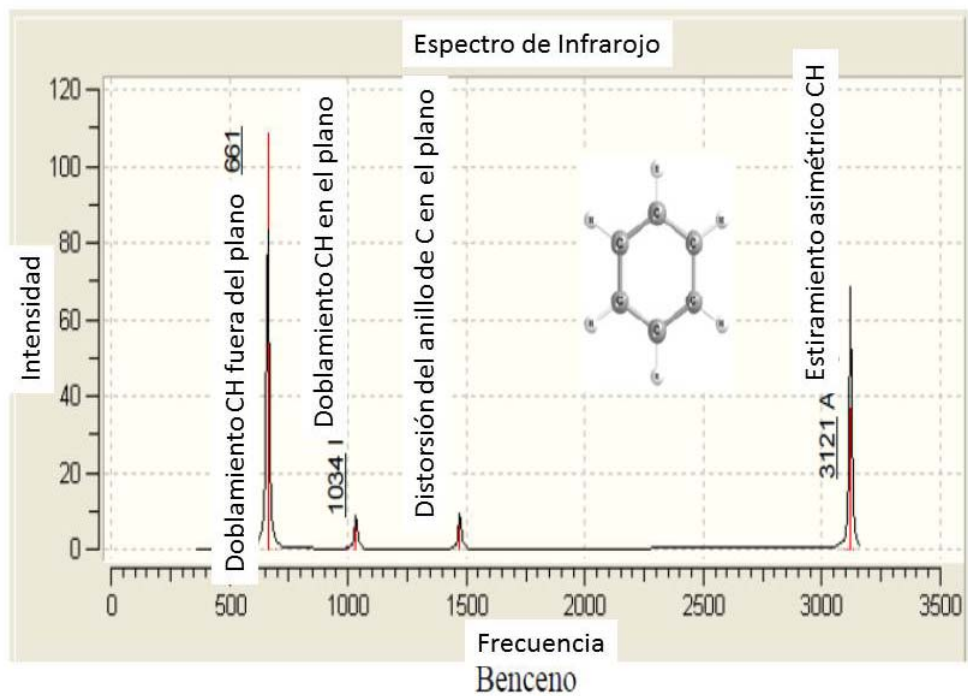
por ligante alcanza un valor máximo para  $m = 2$ . Más aún, la EDE secuencial muestra un máximo también para  $m = 2$ , lo que indica que el  $[\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$  es el anión de mayor estabilidad.

Entonces en  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 3$ , existe una fuerte relajación de la estructura electrónica de  $\text{Fe}_4$ , como se mostró debido a los fuertes cambios de las EI, AE y momentos magnéticos. Más aún, la adsorción del benceno disminuye la magnetización de  $\text{Fe}_4$ ,  $4\mu_B$  para  $m = 1$  y  $8 \mu_B$  para  $m = 2$ . La adsorción de ligantes sobre el cúmulo modifica el proceso de apareamiento de espín, que aparte de la formación de enlaces C–Fe también produce un aumento de la longitud de enlace metal–metal. El pequeño acortamiento de las distancias Fe–Fe encontrado para  $m = 2$  indica que este tipo de enlace aumenta. Momentos magnéticos más pequeños indican que existen cantidades más pequeñas de electrones  $3d$  sobre los sitios de Fe, provocando una reducción de la repulsión con los electrones  $2p\pi$ . Estos resultados concuerdan con que el momento magnético de un átomo de Fe se reduce de 4 a  $2 \mu_B$  cuando se adsorbe sobre benceno.<sup>28, 19</sup>

#### **Análisis vibracional: $\text{Fe}_4$ y $\text{C}_6\text{H}_6$**

El espectro IR calculado para  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Figura 7.6a, presenta bandas IR activas a 661, 1034 y 1472  $\text{cm}^{-1}$  para la vibración  $\nu_{11}$  fuera del plano (oop) doblamiento C–H,  $\nu_{18}$  doblamiento en el plano C–H (ipch), y  $\nu_{19}$  distorsión del anillo de carbono en el plano (ipcrd) respectivamente. Estos resultados concuerdan bien con los resultados experimentales: 673, 1083, y 1846  $\text{cm}^{-1}$ . En lo que se refiere a  $\text{Fe}_4$  sus bandas IR activas, Figura 7.6b, se encontraron a 126, 207  $\text{cm}^{-1}$  con intensidades pequeñas, 1.5 y 2.8  $\text{km/mol}$ . Estas bandas se originan de modos de estiramiento Fe–Fe. Se observa que las frecuencias de  $\text{Fe}_4$ , dentro de la región de 126–207  $\text{cm}^{-1}$ , no se traslapan con las del benceno, a 394–3132  $\text{cm}^{-1}$ .

a)



b)

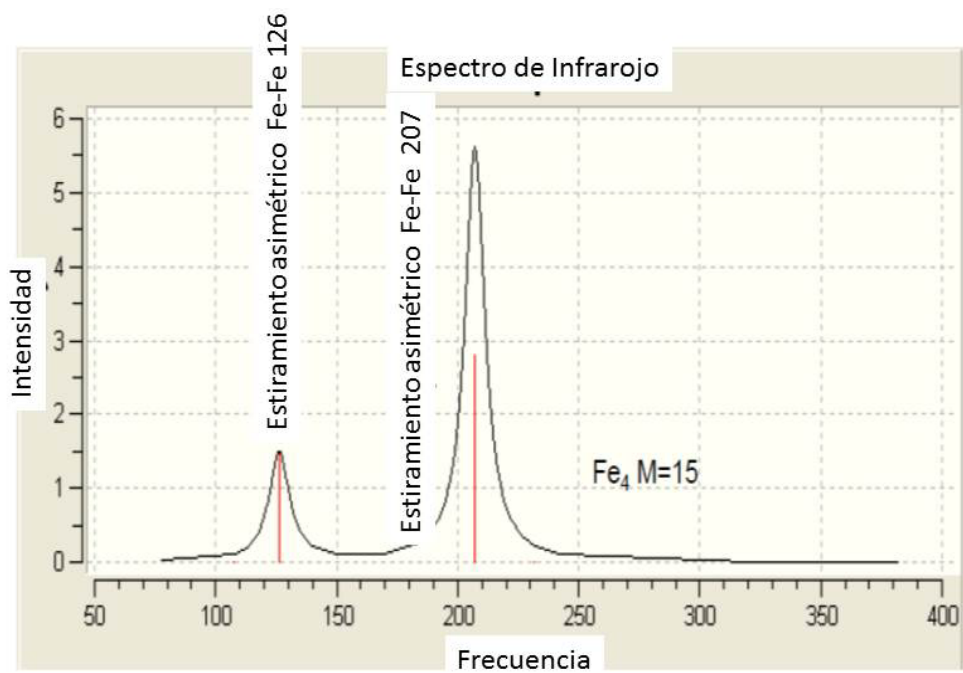


Figura 7.6a, b, Espectros de Infrarojo de benceno y  $Fe_4$ .

**Análisis vibracional:  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $[\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m]^+$  y  $[\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m]^-$ ,  $m \leq 3$ .**

El espectro IR de los complejos neutros y cargados  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)$  se muestran en la Fig. 7.7. Tres características principales surgen del espectro: (1) presentan bandas vibracionales cercanas a las de la molécula de benceno libre; (2) algunas vibraciones IR prohibidas de la molécula de benceno son IR activas en la simetría reducida de los complejos, que presenta momentos dipolares diferentes de cero, y (3) algunos modos IR activos en el benceno se vuelven prohibidos en las especies cargadas  $[\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ ,<sup>-</sup>. Por ejemplo, en  $\text{Fe}_4-\text{C}_6\text{H}_6$ , el doblamiento CH fuera del plano muestra una banda intensa a  $774 \text{ cm}^{-1}$  y se desplaza de esta manera hacia el azul  $113 \text{ cm}^{-1}$ . Esto es básicamente un efecto mecánico<sup>27</sup>: la presencia del metal sobre el anillo de benceno impide el doblamiento oop del hidrógeno desplazando la vibración a mayor frecuencia. En las otras especies los doblamientos C-H fuera del plano están desplazados hacia el azul también, para  $m = 1$ , Fig. 7.7, disminuye del neutro al catión y al anión, reflejando la sensibilidad de la vibración oop debido a la carga del cúmulo. En general, se observa una disminución de estos desplazamientos hacia el azul con el aumento de las moléculas de benceno en los cúmulos. Los cationes muestran los desplazamientos hacia el azul más grandes, lo que se debe a una repulsión electrostática adicional entre el  $\text{Fe}_4^+$  y los átomos  $\text{H}^{\delta+}$ . Más aún en el benceno solo el doblamiento C-H fuera del plano es el pico base en el espectro, Fig. 7.6a, pero en la mayoría de los complejos estudiados no lo es.

El modo doblamiento ipch está desplazado hacia el rojo en las especies  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 3$ . Por ejemplo, mostrando una banda débil esta vibración cae a  $994 \text{ cm}^{-1}$  para  $m = 1$ , produciendo un desplazamiento de  $-40 \text{ cm}^{-1}$ ; los desplazamientos hacia el rojo ipch más grandes ocurren en los aniones. Las vibraciones ipcrd también se encuentran desplazadas hacia el rojo. En  $\text{Fe}_4-\text{C}_6\text{H}_6$  este muestra una banda débil a  $1426 \text{ cm}^{-1}$ , estando desplazado de esta manera hacia el rojo por  $46 \text{ cm}^{-1}$ . Se observa un aumento de ipcrd en los cationes de  $[\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m]^+$ . Estas bandas se encuentran IR prohibidas en los iones  $[\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m]^-$ , ver Fig. 7.7.

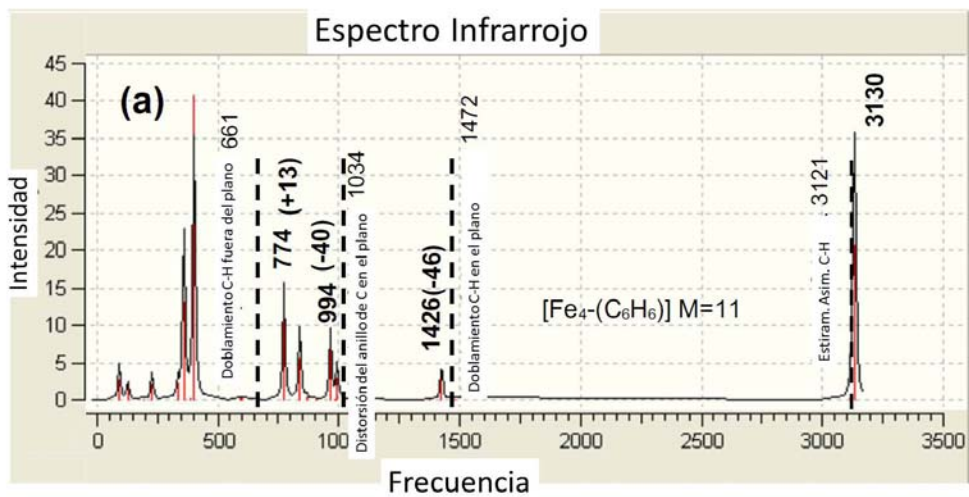
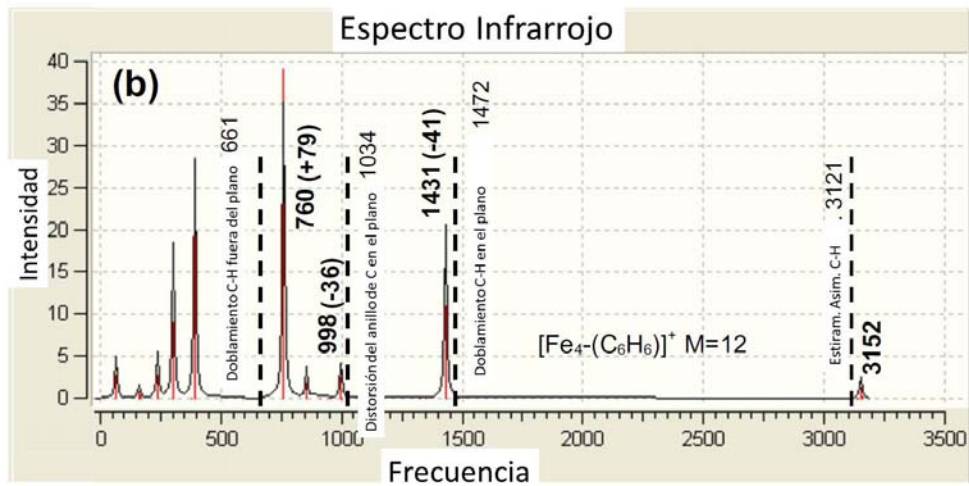
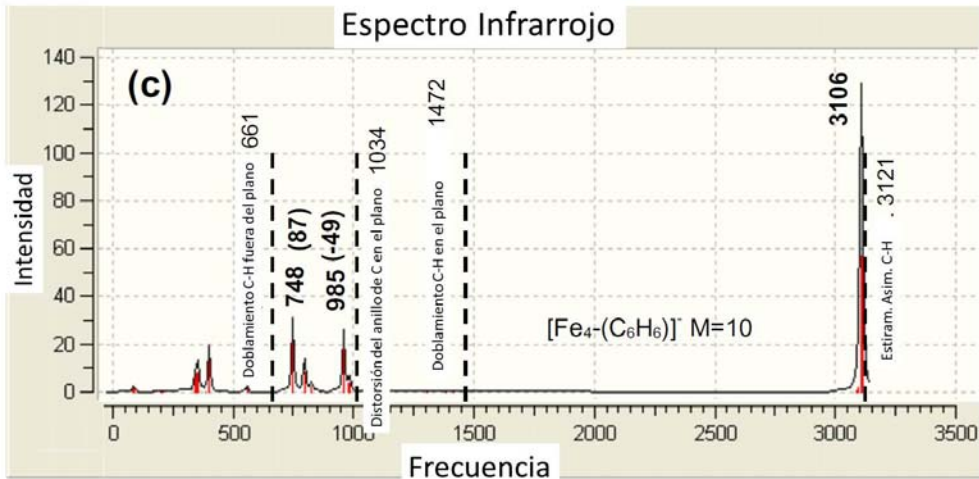


Figura 7.7. Espectro IR calculado para las especies neutra, catiónica y aniónica de  $\text{Fe}_4-\text{C}_6\text{H}_6$ .



Un ejemplo de una frecuencia vibracional prohibida en la molécula de benceno aislada que se vuelve IR activa en los complejos es el modo de estiramiento simétrico C–C. Este modo se localiza a  $990\text{ cm}^{-1}$  en la molécula de benceno. Mostrando una resonancia débil se vuelve IR activa en  $\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6$  a una frecuencia vibracional más pequeña,  $966\text{ cm}^{-1}$ . Este modo de “respiración” se localiza aproximadamente en el mismo valor, a  $960\text{ cm}^{-1}$  en los iones  $[\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6]^{+-}$ , Figura 7.6. Con desplazamientos hacia el rojo más pequeños para algunos ligantes, la vibración también presenta señales débiles, a  $956\text{--}968\text{ cm}^{-1}$ , en  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_3$ . Para el anión  $[\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)]^-$  se observan desplazamientos hacia el rojo más grandes a  $961\text{--}964\text{ cm}^{-1}$ . Mientras que en el catión  $m = 3$  el modo de respiración se localiza en  $968\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ .

Los desplazamientos hacia el rojo de los doblamientos ipch, ipcrd y frecuencias de estiramiento vibracional simétricas C–C indican un debilitamiento del enlace C–C en los anillos de las moléculas de benceno unidas, producidas por el enlace  $3d\text{-}2p\pi$  entre el cúmulo de  $\text{Fe}_4$  y los ligantes de benceno.

Los estiramientos C–H simétricos y asimétricos C–H poseen las resonancias más intensas en  $\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6$  y se encuentran desplazadas ligeramente hacia el azul. De manera similar se observan desplazamientos para el anión  $[\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6]^-$ . Pero poseen bandas despreciables, esto es, son prohibidas en el IR para el catión  $[\text{Fe}_4\text{-C}_6\text{H}_6]^+$ . Estos estiramientos C–H muestran un comportamiento similar en los otros complejos neutros y cargados  $\text{Fe}_4\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$ , ver Fig. 7.6.

Se espera que este estudio motive la determinación experimental de los espectros IR de los complejos  $\text{Fe}_n\text{-(benceno)}_m$  en la fase gaseosa, que se puede realizar mediante técnicas de fotodisociación de infrarrojo, IRPD.<sup>64</sup> Estos resultados y los valores teóricos son importantes para determinar la información de estos complejos.

## 8.0 $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_{1,2,3,4}$

### Estados basales de $\text{Fe}_6$ , $\text{Fe}_6^+$ y $\text{Fe}_6^-$ .

De acuerdo a nuestros cálculos, el EB de  $\text{Fe}_6$  es un octaedro distorsionado de simetría  $D_{2h}$ , con una multiplicidad  $M = 2S + 1 = 21$ ;  $S$  es el espín total que corresponde al estado electrónico  ${}^{21}A_u$ , ver Figura 8.1. Los electrones desapareados forman un momento magnético de 20 magnetones de Bohr ( $\mu_B$ ) o  $3.3 \mu_B$  por átomo. El  $\text{Fe}_6$  es un cúmulo pequeño con un momento magnético alto y geometría de simetría relativamente alta. Experimentalmente, las medidas Stern–Gerlach son indicativas de súper paramagnetismo en cúmulos pequeños de hierro, porque tienen momentos de  $\approx 3.0 \mu_B$  por átomo, más grande que el valor del sólido,  $2.2 \mu_B$ . Los resultados DFT mencionados arriba son consistentes con los descubrimientos experimentales. La tabla 8.1 contiene algunos estados de mayor energía de  $\text{Fe}_6$ . La longitud del enlace de equilibrio promedio  $R_{eq}$  muestra un acortamiento cuando la multiplicidad disminuye. El estado  $M = 19$  ( $3.0 \mu_B/\text{átomo}$ ) se localiza cercano al EB y puede contribuir, dependiendo de la temperatura, al momento medido. Los otros estados contribuyen de manera despreciable debido a que se localizan a mayores energías. La separación del electrón del estado basal de  $\text{Fe}_6$   $M = 21$ , después de una relajación completa, produce una  $M = 22$  para el estado basal del ion  $\text{Fe}_6^+$ , con una energía de ionización adiabática de 6.15 eV, cercana al resultado experimental,  $5.96 \pm 0.05$  eV.<sup>66, 67, 68</sup> La geometría del estado basal de  $\text{Fe}_6^+$  se muestra en la Figura 8.2, así como el orbital molecular más alto ocupado de espín minoritario,  $\text{HOMO}^\downarrow$ , a partir del cual se quitó el electrón. Asumiendo que un electrón se quita de los estados  $\text{HOMO}^\uparrow$  produciendo un estado  $M - 1$ , o de un  $\text{HOMO}^\downarrow$ , produciendo un estado  $M + 1$  ( $M$  es la multiplicidad del neutro), y seleccionando el de energía más baja, uno encuentra que la EI para los estados de mayor energía difiere notablemente del experimento; la separación aumenta cuando la energía del estado aumenta (ver Tabla 8.1 en paréntesis, la multiplicidad del ion  $\text{Fe}_6^+$  también se indica). La adición de un electrón produce una multiplicidad  $M = 20$  del estado basal para  $\text{Fe}_6^-$ . La ocupación se realizó sobre

el orbital molecular más bajo desocupado, LUMO<sup>+</sup>; ver Figura 8.2. La afinidad electrónica adiabática estimada, 1.61 eV, concuerda con el valor medido experimentalmente,  $1.58 \pm 0.06$  eV. Las AEs estimadas para los estados de mayor energía, asumiendo la regla  $M = \pm 1$  mostrada arriba, difieren significativamente del valor experimental. La importancia de los efectos de espín en la estimación exacta de las AEs y EI para cúmulos pequeños de hierro se ejemplifica con estos resultados. La geometría del benceno se muestra en la Figura 8.1; su EI calculada, 9.08 eV, mayor que la del Fe<sub>6</sub>, es cercana al valor observado, 9.24 eV.<sup>21, 22, 23</sup>

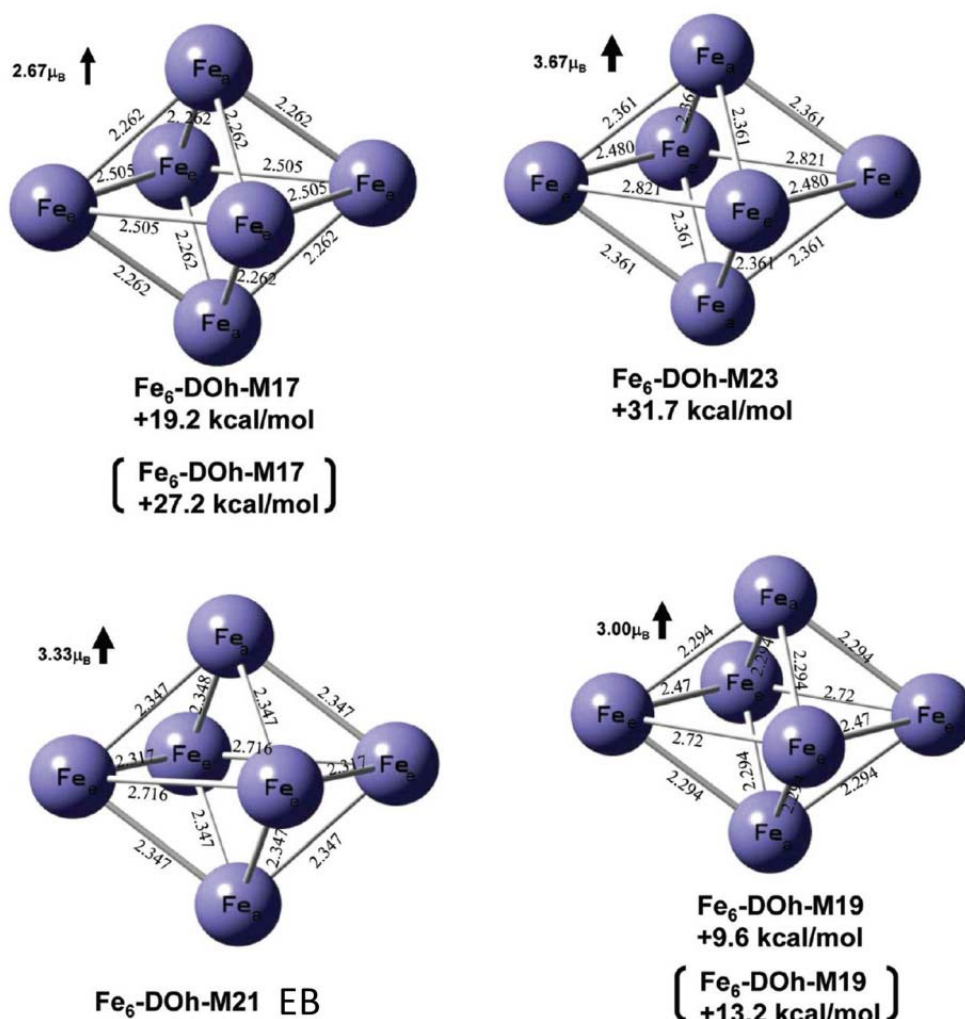


Figura 8.1. Estados de energía más bajos para Fe<sub>6</sub>. Longitudes de enlace, en Å, y momentos magnéticos promedio por átomo, en μ<sub>B</sub>. También se muestra el EB del benceno.

### Estados de energía más baja del $\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)$ y $\text{Fe-(C}_6\text{H}_6)_2$ .

El EB del  $\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$  tiene una simetría  $C_{2v}$  con  $M = 17$ , produciendo un estado electrónico excitado  $^{17}A_2$ , donde la molécula de benceno es adsorbida sobre el átomo de Fe axial,  $\text{Fe}_a$ , como se muestra en la Figura 8.3. El enlace de un átomo de hierro axial con los átomos de carbono del anillo de benceno aumenta considerablemente las separaciones de  $\text{Fe}_a$  con los átomos de hierro en el plano ecuatorial; más aún, la estructura del cúmulo de  $\text{Fe}_6$  completa se preserva en este compuesto de una molécula de benceno. En relación al benceno, las longitudes de enlace de los átomos de carbono aumentan ligeramente, de 1.40 a 1.42 Å, y la planaridad se mantiene, debido a que el ángulo dihedral en el anillo es de  $1.1^\circ$ . Como se mostró en la tabla 8.2, el estado  $M = 15$  es cuasidegenerado con el estado basal; otros estados se localizan a mayores energías. La adsorción del benceno invierte el orden de los estados de energía más bajos del  $\text{Fe}_6$ , es decir entre  $M = 15$  y 19, disminuye el momento por  $4\mu_B$ , y forma un momento dipolo de 2.37 Debyes (D). Esta última característica implica contribuciones electrostáticas importantes en el enlace  $\text{Fe}_6\text{-benceno}$ . El estado basal de  $\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_2$  tiene una simetría  $D_{2h}$  con  $M = 15$ , correspondiente al estado electrónico  $^{15}B_{2g}$ , y los átomos de carbono de las moléculas de benceno están unidas simétricamente, a los átomos de Fe axiales, como se muestra en la Fig. 8.4a. Estas coordinaciones C-Fe  $\eta^6$  producen una estructura altamente compacta, puesto que las longitudes de enlace entre los sitios de  $\text{Fe}_e$  ecuatoriales, aparte de ser iguales uno con otro, 2.287 Å, son más cortos que aquellos de  $\text{Fe}_6$  solo, 2.176 y 2.317 Å. En la Tabla 8.2 se reportan otros estados de mayor energía de los isómeros axiales. La AE y EI adiabáticas determinadas para el EB de los complejos también se indican. La figura 8.4b muestra el segundo isómero de menor energía localizado a 5 kcal/mol sobre el EB, que proviene del enlace de un benceno al átomo de Fe axial, y el otro unido a un átomo de Fe ecuatorial, produciendo debido a la repulsión entre las unidades de benceno, una geometría menos simétrica y más abierta. Otros isómeros axiales-ecuatoriales (AE) se localizan a energías más altas (ver Tabla 8.2 y Figura 8.4b); son distinguidas por cambios estructurales fuertes sobre la geometría original del cúmulo de  $\text{Fe}_6$ .

Entonces, estos resultados muestran que la geometría del estado basal del complejo de  $\text{Fe}_6$ -dibenceno se parece de alguna manera a la geometría sándwich con el cúmulo de  $\text{Fe}_6$  separando los dos anillos de benceno. De manera consistente, se obtuvo un momento dipolar igual a cero para esta estructura simétrica. Cabe mencionar que Zheng et al. han mencionado la posibilidad de estructuras de tipo sándwich para los complejos dibenceno de los cúmulos de  $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Fe}_3$  y  $\text{Fe}_4$ . Este resultado muestra que el cúmulo de  $\text{Fe}_6$  adsorbe dos moléculas de benceno produciendo estructuras de tipo sándwich.<sup>6</sup> De esta manera, la adsorción de dos moléculas de benceno disminuye el momento en  $6 \mu_B$ , más fuertemente que la adsorción de una molécula de benceno. Para temperaturas bajas, cercanas a 0 K, un valor de  $2.3 \mu_B$  por átomo se predice para  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . Estos resultados concuerdan con el descubrimiento experimental de que los momentos magnéticos de cúmulos pequeños de cobalto se reducen de forma considerable debido a la adsorción del benceno.<sup>58</sup>

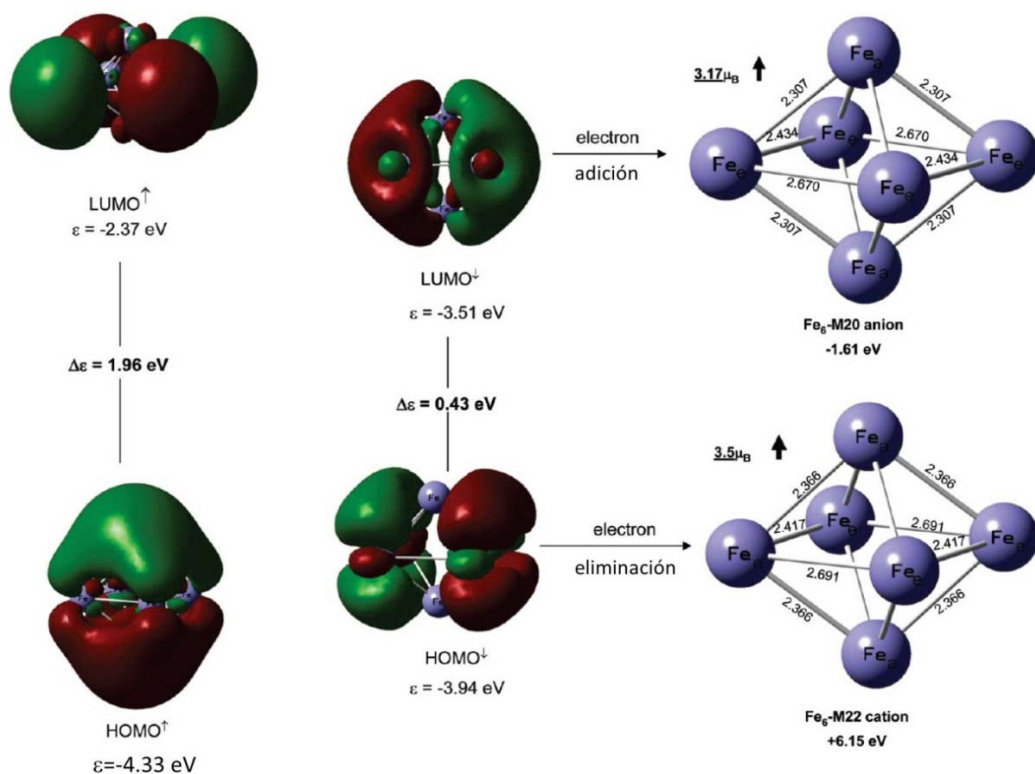
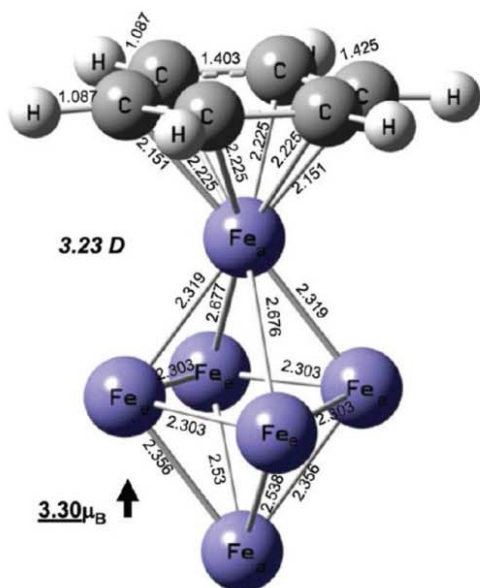
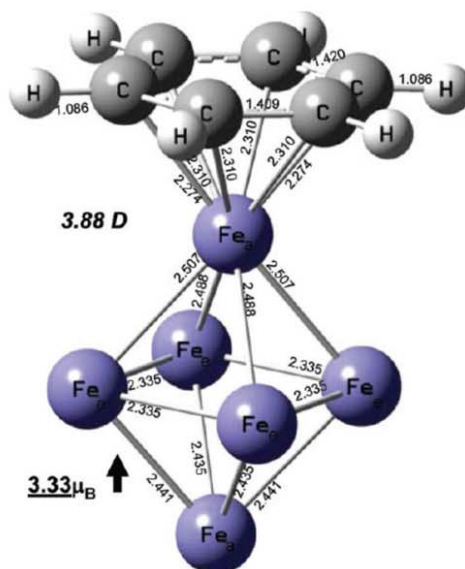


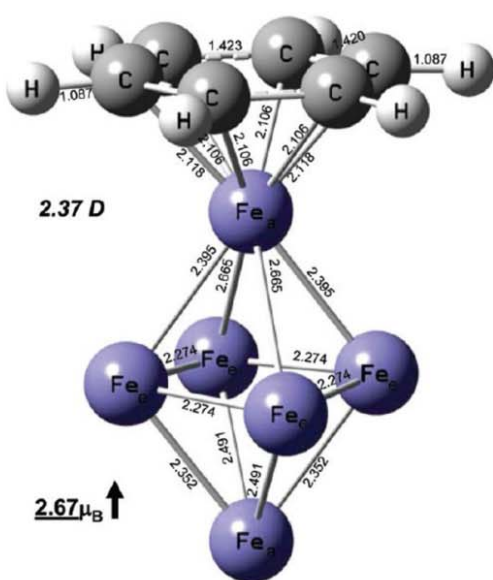
Figura 8.2. Gráficas de contorno de los orbitales HOMO y LUMO de los EB del cúmulo neutro de  $\text{Fe}_6$ . También se muestran las estructuras del EB para los estados de energía más baja del anión y del catión.



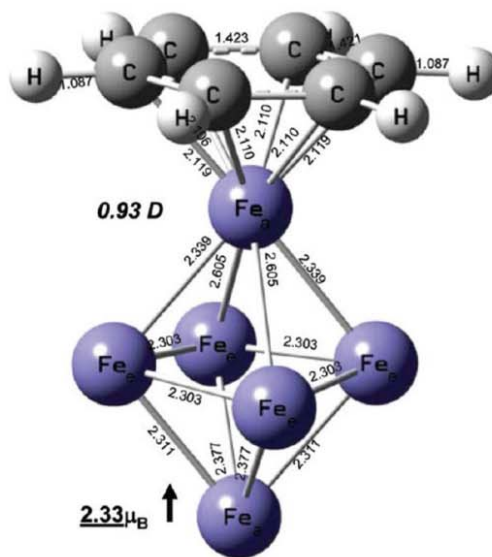
$\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$  M=19  
11 kcal/mol



$\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$  M=21  
14 kcal/mol



$\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$  M=17 EB



$\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$  M=15  
2 kcal/mol

Figura 8.3. Longitudes de enlace en Å, momentos magnéticos promedio por átomo, en  $\mu_B$ , y momentos dipolo, en Debyes, para los estados de energía más baja de  $\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$ .

Tabla 8.1: Estados de energía más baja de  $\text{Fe}_6$ ,  $\text{Fe}_6^-$ , y  $\text{Fe}_6^+$ , calculados con el método BPW91/6-311++G(2d,2p).<sup>a</sup> También la diferencia de la EI y AE estimada se muestran, con respecto a los valores experimentales.

Multiplicidad	$\Delta E(\text{kcal/mol})$	$R_{eq}$ (prom) (Å)	EI (eV)	$\Delta EI$ (eV)	AE (eV)	$\Delta AE$ (eV)
<b><math>\text{Fe}_6</math></b>						
21	0.0	2.404	6.15 (22) <sup>b</sup>	0.19	1.61 (20) <sup>c</sup>	0.03
19	9.6	2.394	5.72 (20) <sup>b</sup>	0.24	2.18 (20) <sup>c</sup>	0.60
17	19.2	2.343	5.45 (18) <sup>b</sup>	0.51	2.40 (18) <sup>c</sup>	0.82
23	31.7	2.458				
15	40.6	2.336	5.35 (16) <sup>b</sup>	0.61	2.25 (16) <sup>c</sup>	0.67
			$5.96 \pm 0.05^d$		$1.58 \pm 0.06^e$	
<b><math>\text{Fe}_6^+</math></b>						
22	0.00	2.429				
20	3.5	3.201				
18	11.3	3.170				
16	22.1	2.345				
14	29.3	2.304				
<b><math>\text{Fe}_6^-</math></b>						
20	0.00	2.839				
18	8.8	2.366				
22	18.7	2.437				
16	24.9	2.311				

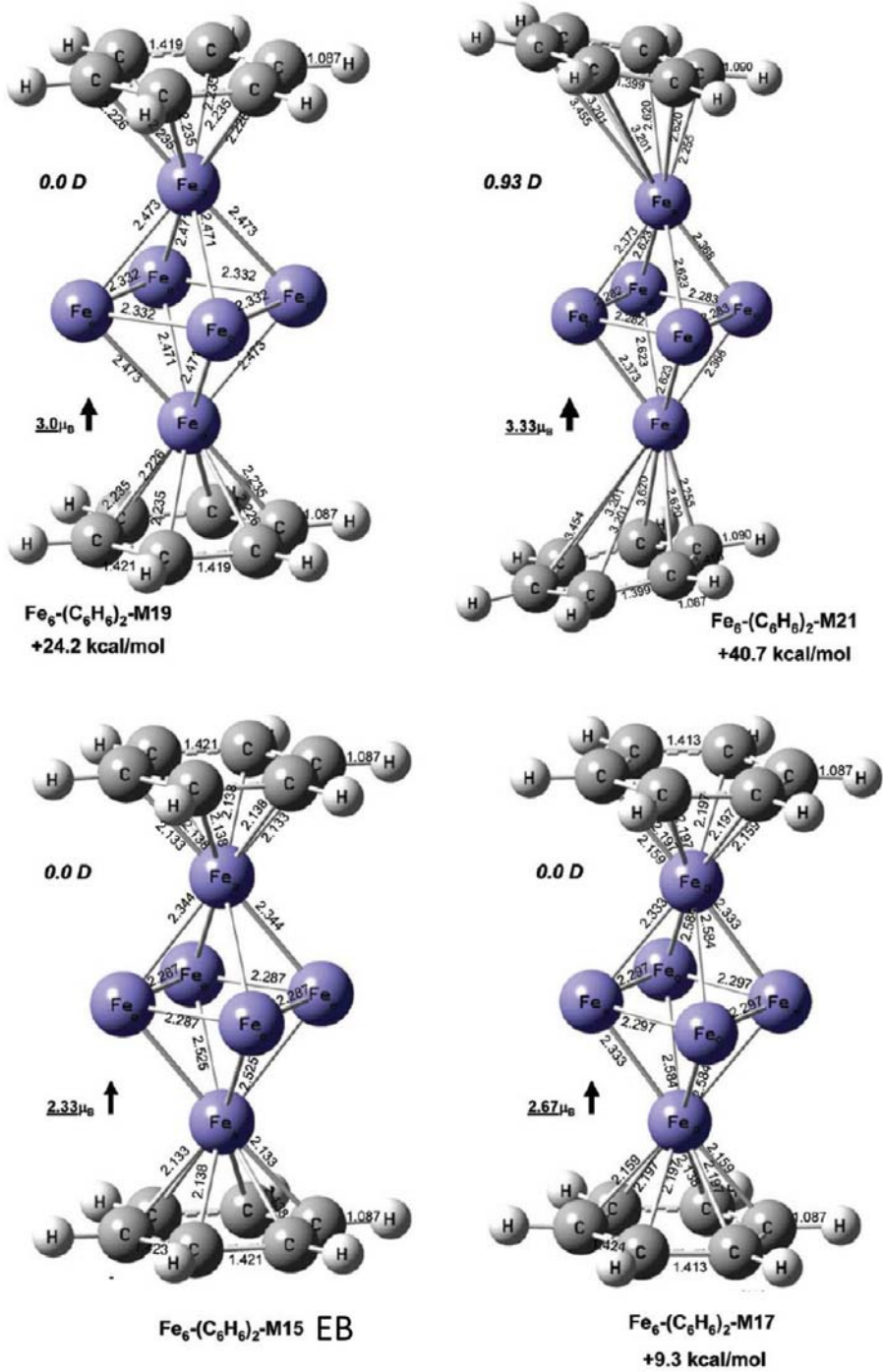
<sup>a</sup> Energías relativas,  $\Delta E$ , longitudes de enlace de equilibrio promedio,  $R_{eq}$ , son indicadas, así como las energías de ionización adiabáticas, EI, y afinidades electrónicas, AE para cada estado. <sup>b</sup> la multiplicidad del cúmulo de  $\text{Fe}_6^+$ . <sup>c</sup> Multiplicidad del cúmulo de  $\text{Fe}_6^-$ . <sup>d</sup> Valor experimental de la ref.<sup>68</sup>. <sup>e</sup> Valor experimental de la ref.<sup>57</sup>.

### 3c. Orbitales moleculares de $\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$ y $\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_2$ .

En  $\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$  y  $\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_2$ , los enlaces Fe-C, 2.106–2.118 y 2.133–2.138 Å, respectivamente, son un poco más largos que los del ferroceno,<sup>69</sup> 2.045 Å, los enlaces covalentes prototípicos C-Fe, pero son más cortos que la suma de los radios de van der Waals de C(1.7 Å) y Fe (1.9 Å), lo que sugiere un enlace C-Fe, que, aparte de las interacciones electrostáticas atractivas mencionadas arriba, se deben a la formación de un enlace covalente que surge de los orbitales, principalmente del tipo  $3d$ , del cúmulo y de la nube  $\pi$  del benceno, como se describe abajo.

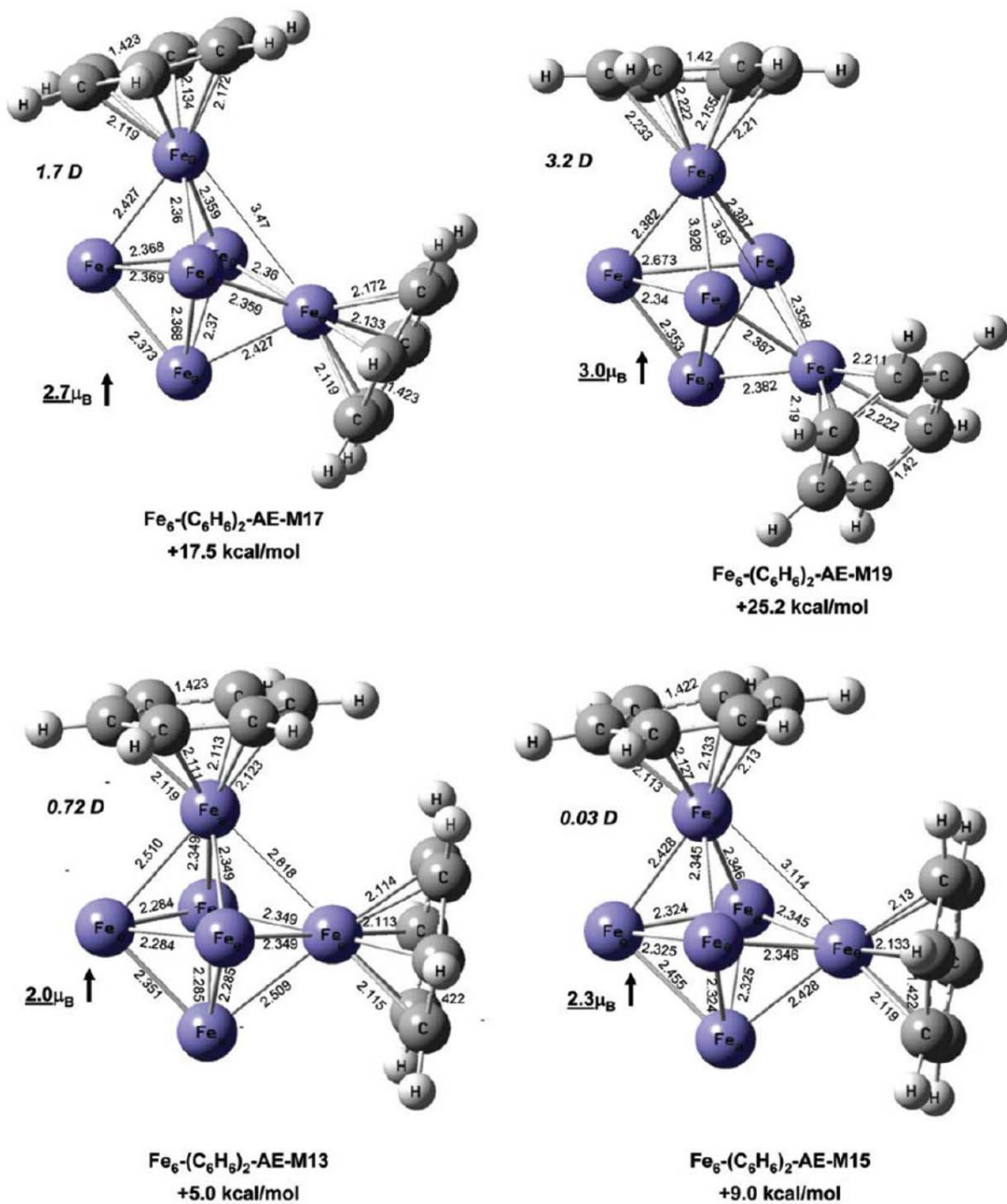
La formación del enlace C-Fe se analizó por las gráficas de los orbitales moleculares (MO), de espín mayoritario, del estado basal de  $\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_2$ . Los OMs con enlaces característicos entre los electrones  $3d$  de los sitios de  $\text{Fe}_a$  y la nube  $\pi$  del benceno se muestran en la Fig. 8.5. Específicamente, el HOMO muestra enlace débil C-Fe, mientras que HOMO-7 y HOMO-12 indican una formación clara del enlace entre los orbitales  $3d$  de los átomos de  $\text{Fe}_a$  y los electrones  $\pi$ . Otros orbitales moleculares se encuentran polarizados de los átomos de  $\text{Fe}_a$  hacia los átomos de  $\text{Fe}_e$ , (Figura 8.6) lo que significa una transferencia de electrones hacia el plano ecuatorial. Se observa una deslocalización electrónica alrededor del plano en los orbitales HOMO-3, HOMO-5, y HOMO-23. Estos OMs muestran un comportamiento enlazante en el cuadrado y producen un acortamiento de las longitudes de enlace  $\text{Fe}_e\text{-Fe}_e$ .





a)

Figura 8.4. (a) Longitudes de enlace, en Å, en momentos magnéticos promedio por átomo, en  $\mu_B$ , y momentos dipolo en Debyes, para los estados de energía más baja de los isómeros axial-axial de  $Fe_6-(C_6H_6)_2$ .



b)

Figura 8.4. (b) Longitudes de enlace en Å, en momentos magnéticos promedio por átomo, en μ<sub>B</sub> y momentos dipolo en Debyes, para los estados de energía baja de los isómeros axial-ecuatorial de Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>.

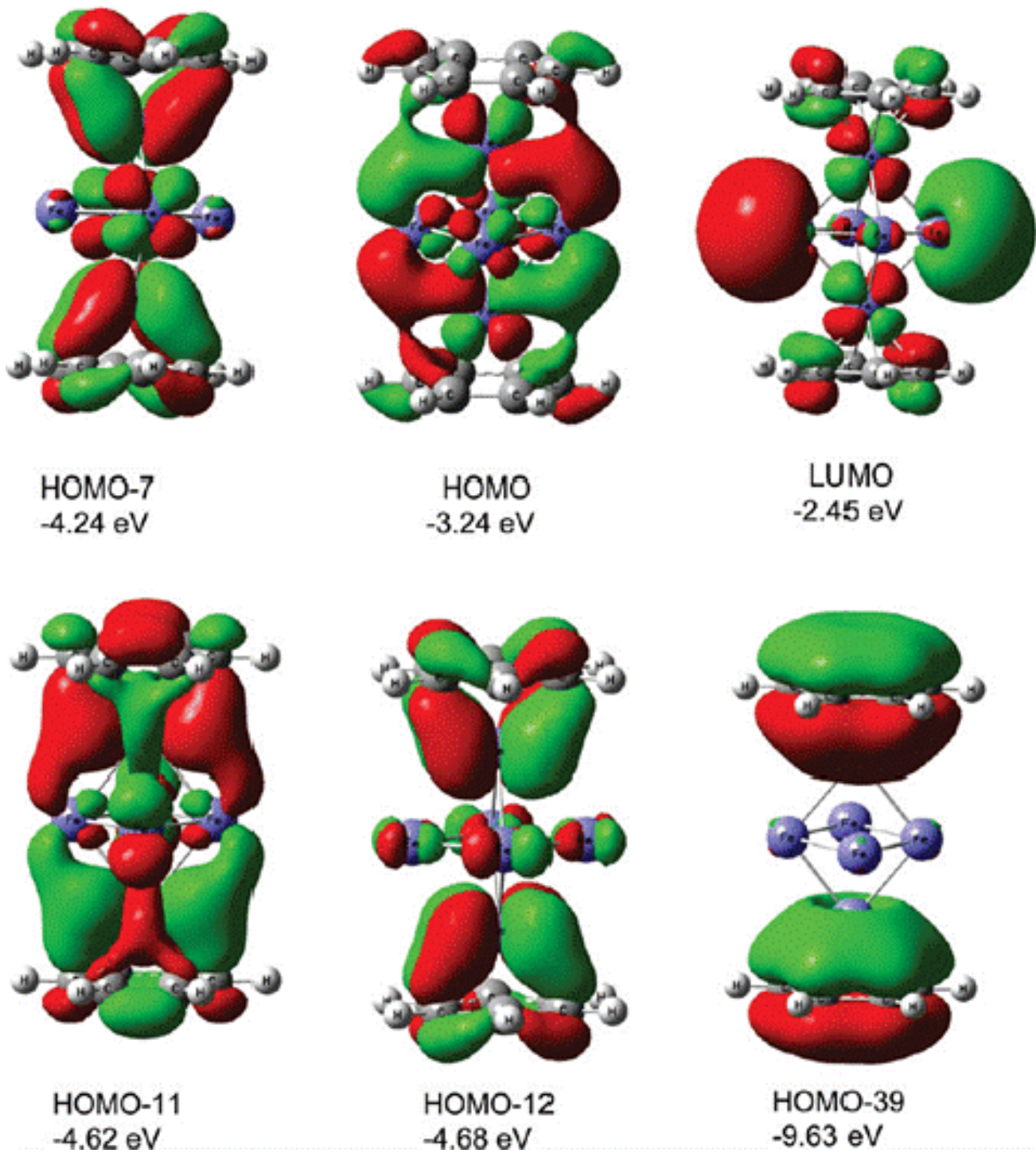


Figura 8.5. Superficies de nivel para algunos orbitales moleculares de enlace del EB de  $Fe_6-(C_6H_6)_2$ .

**Tabla 8.2: Estados de energía más baja de los complejos  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_m]$ ,  $m = 12$**

Multiplicidad	$\Delta E$ (Kcal/mol)	EI (eV)	AE (eV)
<b><math>\text{Fe}_6-\text{C}_6\text{H}_6</math></b>			
17	0.0	5.31 (16)b	1.44 (16)c
5	2.0		
19	11		
21	14		
<b><math>\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2</math></b>			
<b>Isómeros axiales</b>			
15	0.0	4.90 (16)b	0.86 (16)c
17	9.3		
19	24.2		
21	40.7		
<b>Isómeros axiales–ecuatoriales</b>			
13	5.0		
15	9.0		
17	17.5		
19	25.2		

*a) Energías relativas, energías de ionización adiabática, afinidades electrónicas. b) Multiplicidad del estado de energía más baja de  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_m]^+$ ,  $m = 1$  o  $2$ .*

Ambos LUMO y HOMO del  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  tienen características en las unidades de benceno (ver Figura 8.5 y figura 8.6) y su gap de 0.74 eV, es más pequeño que el benceno solo, 5 eV, lo que sugiere un aumento de la suavidad del benceno adsorbido.

Como se mencionó, algunos OMs de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  son enlazantes en el plano ecuatorial de  $\text{Fe}_6$ , lo que produce un acortamiento de las distancias  $\text{Fe}_e-\text{Fe}_e$ . Efectivamente, las longitudes de enlace  $\text{Fe}-\text{Fe}$  en el plano ecuatorial tienen el mismo valor, 2.274 Å para  $\text{Fe}_6-\text{C}_6\text{H}_6$  y 2.287 Å para  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ,

y son más cortas que las distancias en el plano rectangular del estado basal de  $\text{Fe}_6$ ; también son más cortas que la distancia promedio para  $M= 17$  (2.57 Å) y  $M= 15$  (2.94 Å) de los estados de  $\text{Fe}_6$ . Además, la distancia promedio Fe–Fe (2.385 Å) de  $\text{Fe}_6$  en  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  es de alguna manera más corta que la de  $\text{Fe}_6$  libre, 2.404 Å. De esta manera, a diferencia de lo observado en los cúmulos de  $\text{Fe}_4$  con benceno, la disminución de la magnetización va acompañada de un acortamiento en la longitud de los enlaces metal-metal del cúmulo de  $\text{Fe}_6$  con dos moléculas de benceno.

Hasta aquí los resultados muestran que el enlace  $\text{Fe}_6$ –benceno se debe a contribuciones iónicas y a enlaces covalentes entre los orbitales  $3d$  y la nube  $\pi$ . Más adelante se determinará si cada átomo de carbono se enlaza efectivamente a los sitios de  $\text{Fe}_a$ , produciendo coordinaciones  $\eta^6$  o más bajas, y la fuerza de los enlaces Fe–C, se espera que sea débil, puesto que se encontró un pequeño alargamiento,  $\approx 0.02$  Å para las longitudes de enlace C–C en  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_{1,2}$ .

Los estados basales de  $\text{Fe}_6-\text{C}_6\text{H}_6$  y  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  son mínimos locales en la superficie de energía potencial, en donde todas las fuerzas atómicas son cero, debido a que la optimización completa produce frecuencias reales. Para estas estructuras de equilibrio, la teoría de átomos en moléculas (AIM) ha probado ser útil para la descripción de la formación de enlaces a través del análisis topológico de la densidad electrónica,  $\rho$ , y su laplaciano,  $\nabla^2\rho$ .<sup>70</sup> AIM<sup>71</sup> define puntos críticos de enlace (BCP) a partir de la función de onda del estado basal de  $\text{Fe}_6-\text{C}_6\text{H}_6$  y  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , para los contactos C–Fe representando así un criterio topológico<sup>72</sup> de la formación de un enlace entre los centros de C y Fe. La figura 8.7 contiene los resultados AIM para  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ; un resultado similar se encontró para  $\text{Fe}_6-\text{C}_6\text{H}_6$ . En consecuencia, los enlaces C–Fe originan la formación de anillos Fe–C–C, para los cuales AIM produce los puntos críticos de anillo, RCP. Los puntos críticos y trayectorias de enlace C–Fe se muestran en la Figura 8.7. Entonces, las coordinaciones C–Fe  $\eta^6$  ocurren en los complejos monobenceno y dibenceno. Se puede observar que los valores positivos de  $\nabla^2\rho$  muestran una disminución en la densidad electrónica sobre los enlaces C–Fe. Para  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , AIM revela la formación de doce enlaces Fe–Fe en la región compacta de  $\text{Fe}_6$ , en donde aparte de

los BCPs y RCPs, un punto crítico de caja, CCP, también aparece. Estos resultados de AIM son consistentes con el análisis de los OMs discutidos arriba, que indican, con respecto al estado basal del cúmulo de Fe<sub>6</sub> libre, un aumento del enlace en la región de Fe<sub>6</sub> del complejo Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, lo que se toma en cuenta para el acortamiento de la distancia promedio Fe-Fe sobre el cúmulo cubierto. También algunos OMs muestran una deslocalización electrónica en el plano ecuatorial de la región de Fe<sub>6</sub> del complejo. Esto es consistente con los valores de  $\nabla^2\rho$  que indican una menor densidad electrónica concentrada sobre los enlaces Fe<sub>e</sub>-Fe<sub>e</sub> en el plano ecuatorial que para los enlaces de hierro axiales ecuatoriales; ver Figura 8.7.

### **Energías de ionización, afinidades electrónicas, y energías de disociación de enlace.**

Después de una relajación completa, estructural y electrónica, se encontró una  $M = 16$  se encontró para el estado basal de [Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>+</sup>, con una energía de ionización adiabática de 5.31 eV. El ion [Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> presenta también  $M = 16$  pero con una EI menor, de 4.90 eV. Estas energías de ionización, que son más pequeñas que las de Fe<sub>6</sub> solo (6.15 eV) y de benceno (9.08 eV), son características claras de las interacciones  $d-\pi$ .<sup>5</sup> También sugieren que el electrón se quita principalmente del cúmulo de Fe<sub>6</sub>. Esto es exactamente el caso para

Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> en donde el electrón se quita del HOMO<sup>↓</sup>, que muestra contribuciones fuertes en la región de Fe<sub>6</sub>, principalmente en el plano ecuatorial. También se observa que la EI disminuye cuando se agregan las moléculas de benceno. Las EI de Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub> ( $m = 1, 2$ ) no han sido medidas aún, pero las EI determinadas para Fe-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub> ( $m = 1, 2$ ),  $> 6.42$  y  $5.18 \pm 5$  eV,<sup>5</sup> respectivamente, son claramente más pequeñas que la EI para el átomo de Fe solo, 7.87 eV, y también disminuyen de  $m = 1$  a  $m = 2$ . Nuestros resultados para Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1,2</sub> siguen esta tendencia experimental. (Hemos



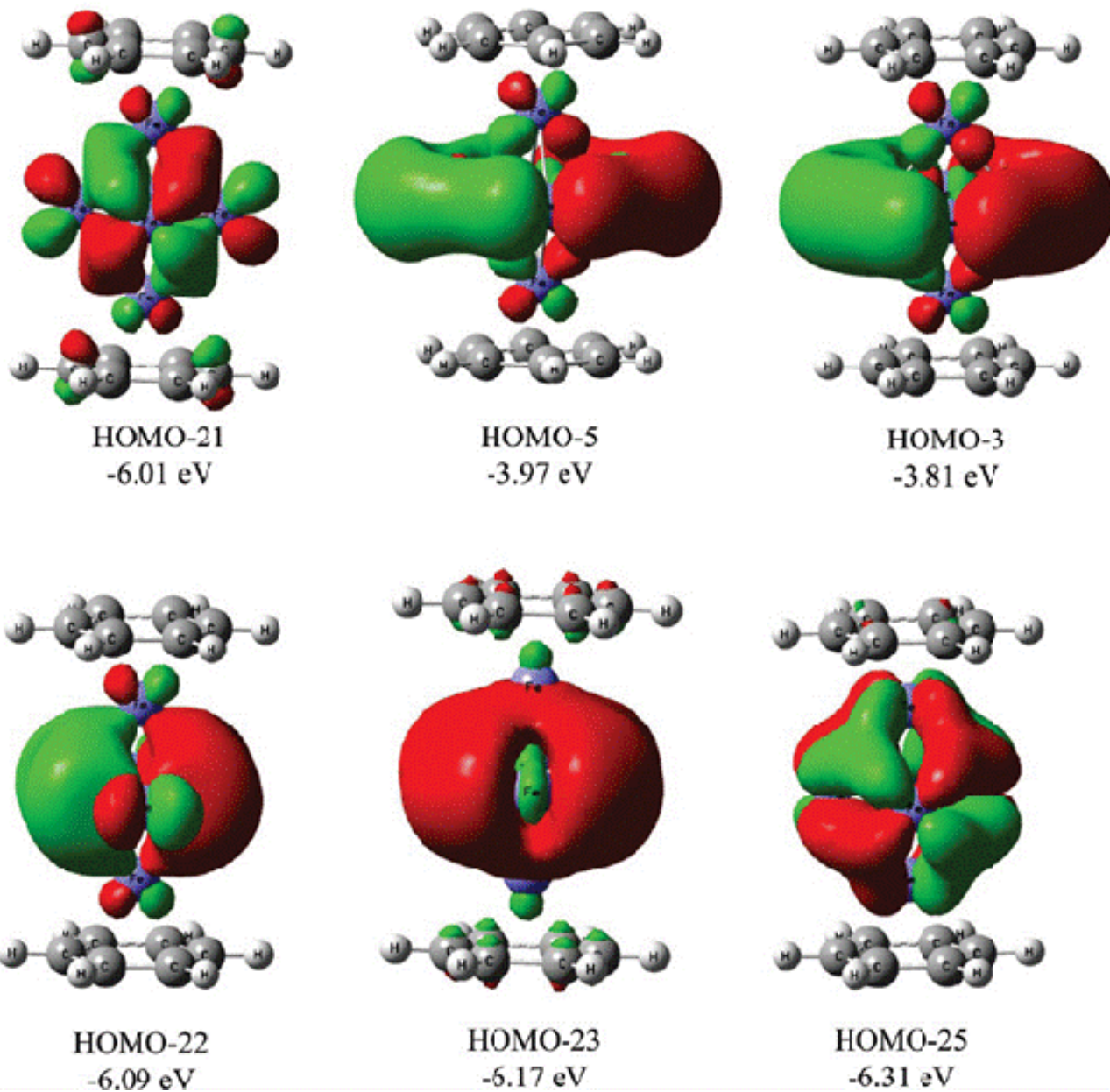


Figura 8.6. Gráficas de contorno para algunos los orbitales moleculares de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . Se observa una polarización hacia los átomos de hierro axiales y ecuatoriales de hierro y deslocalización en el plano ecuatorial.

obtenido una EI de 6.44 eV para  $\text{Fe}-\text{C}_6\text{H}_6$ , que está de acuerdo con las mediciones de Kurikawa et al.,<sup>5</sup> indicando un valor mayor de 6.42 eV). La diferencia de la EI de  $\text{Fe}_6$  y  $\text{Fe}-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , 1.25 eV, sugieren deslocalizaciones significativas de los electrones de  $\text{Fe}_6$  a través del aducto  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , debido a las interacciones  $3d-\pi$ . Es interesante comparar estos descubrimientos con los resultados de

Senapati et al.<sup>32</sup> para átomos de Fe localizados sobre coroneno ( $C_{24}H_{12}$ ). Específicamente, para Fe–coroneno y  $Fe_2$ –coroneno, las EI adiabáticas, 5.51 y 5.54 eV, respectivamente, están cercanas a los valores mencionados anteriormente, 5.31 y 4.90 eV para  $(Fe_6-C_6H_6)_{1,2}$ . También son más pequeños que los de las especies separadas, Fe (7.64 eV),  $Fe_2$  (6.55 eV), y coroneno (7.19 eV), con la peculiaridad de que la EI de Fe–coroneno es más cercana que la del coroneno, mientras que para  $Fe_2$ –coroneno es más cercana a  $Fe_2$ , lo que significa que en el primer caso el electrón es removido desde el coroneno, mientras que en  $Fe_2$ –coroneno, la separación se hace desde el cúmulo de  $Fe_2$ .<sup>32</sup> Este último comportamiento es similar a nuestros resultados para los complejos  $Fe_6-C_6H_6$ , sobre los cuales la eliminación del electrón ocurre en  $Fe_6$ .

La adición de un electrón produce los iones  $[Fe_6-C_6H_6]^-$  y  $[Fe_6-(C_6H_6)_2]^-$ , pero con una  $M = 16$  para el estado basal y con afinidades electrónicas más pequeñas, 1.44 y 0.86 eV, respectivamente, que la de  $Fe_6$ , 1.61 eV; se observa la mayor disminución para el aducto  $Fe_6-(C_6H_6)_2$ . (Se debe mencionar que hemos obtenido una AE de 0.47 eV para  $Fe-C_6H_6$ , que es cercana al valor experimental,  $0.46 \pm 0.1$  eV, determinado recientemente por Zhang et al. para este complejo aislado en la fase gaseosa por medio de técnicas espectroscópicas fotoelectrónicas de iones negativos. La reducción de la EI confirma que los electrones más externos de los complejos neutros y cargados de  $[Fe_6-(C_6H_6)_m]$  ( $m = 1, 2$ ) están menos enlazados que los del cúmulo solo de  $Fe_6$ . Más aún, el HOMO de  $[Fe_6-(C_6H_6)_2]^-$  es muy similar al LUMO<sup>†</sup> del neutro, localizado arriba del aducto completo con grandes contribuciones sobre el plano ecuatorial de  $Fe_6$ . Ver Figura 8.5.

Cuando se restan las energías del estado basal de  $Fe_6$  y  $C_6H_6$  del  $Fe_6-(C_6H_6)_2$ , se obtuvo una  $D_0$ , de 47.9 kcal/mol, o  $\approx 24$  kcal/mol por benceno, produciendo una fuerza de enlace de casi 4 kcal/mol para cada enlace C–Fe. De manera similar, la energía de disociación de enlace para  $Fe_6-C_6H_6$  es



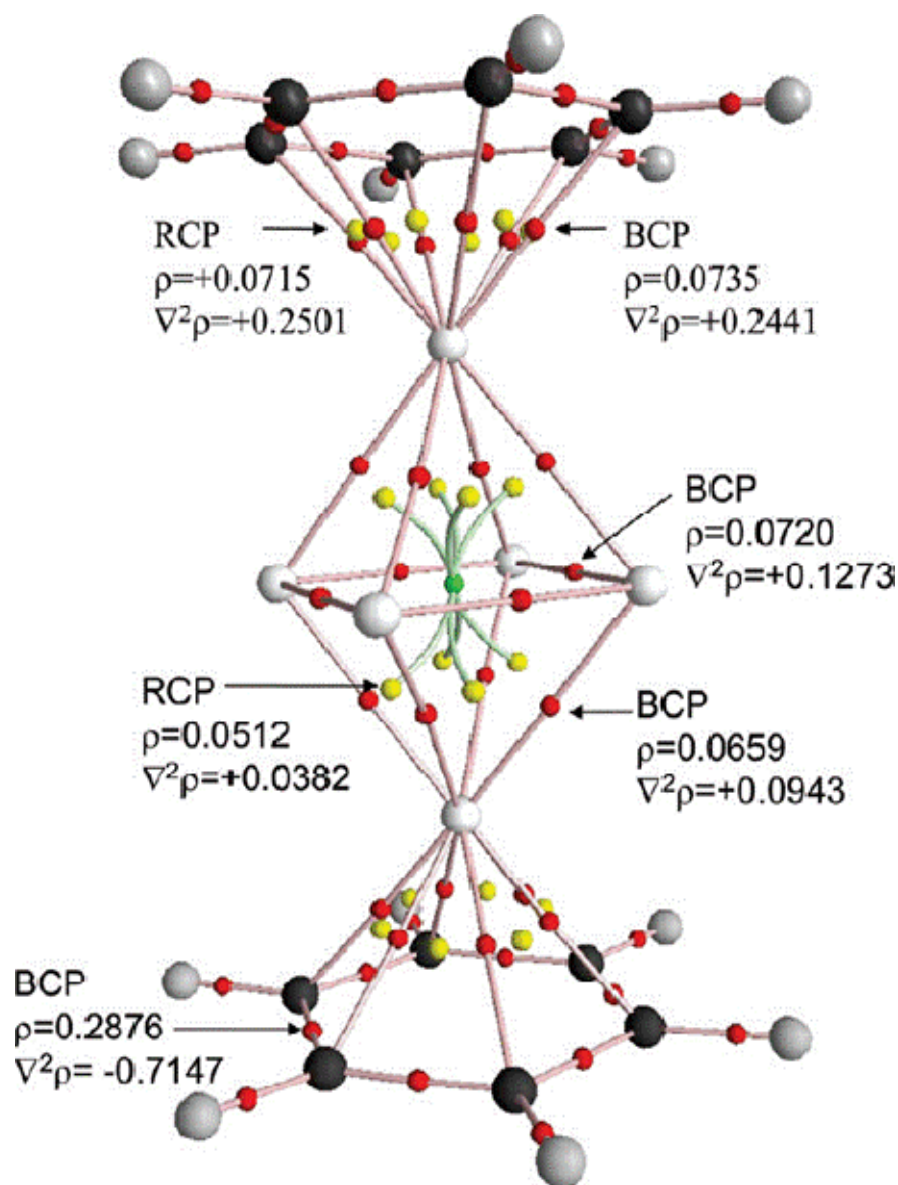


Figura 8.7. AIM para el EB de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . La densidad ( $\rho$ ), en  $\text{e au}^{-3}$  y Laplacianos ( $\nabla^2\rho$ ), en  $\text{e au}^{-5}$ , para los BCPs de los contactos C-Fe y Fe-Fe y los RCPs de Fe-C-C y anillos Fe-Fe-Fe son indicados. Código de colores: Rojo: puntos críticos de enlace; amarillo: puntos críticos de anillo; verde: puntos críticos de caja.

19.9 kcal/mol o 0.86 eV. Las energías de unión para los complejos neutros y cargados  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_{1,2}$  están reportados en la Tabla 8.3. La energía de unión del estado basal para la adición del segundo benceno con respecto a  $\text{Fe}_6-\text{C}_6\text{H}_6$  es 28.1 kcal/mol. Así, en una adición secuencial, la energía de disociación de enlace del segundo paso muestra un aumento, lo que indica una mayor estabilidad para el aducto  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . Estos resultados permiten profundizar en las estructuras de  $\text{Fe}_n(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,

como se infirió de estudios de reactividad química y espectroscopía, que estudian a los cúmulos de hierro rodeados por una capa de moléculas de benceno adsorbidas.<sup>73,5</sup> A partir de resultados experimentales, la  $D_0$  de Fe-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> se estima que es mayor que 16.1 kcal/mol; nuestros valores son consistentes con este resultado para un solo átomo de Fe<sup>5, 33, 19</sup> y con la energía de disociación del benceno, 24.7 kcal/mol, sobre una superficie infinita de Fe(100)<sup>65</sup>. Por otro lado, Simon y Joblin han estudiado, con métodos de DFT, la interacción de un solo átomo de hierro con naftaleno (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), pireno (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>), y coroneno, que son de interés en astrofísica.<sup>48</sup> Encontraron que las BDEs para los compuestos neutros de Fe-naftaleno (0.64 eV), Fe-pireno (0.68 eV), y Fe-coroneno (0.62 eV) cambian poco en el compuesto PAH. Se encontró un valor estándar de 0.6 eV o 13.8 kcal/mol para la energía de unión entre el hierro y el PAH neutro, que es relativamente cercano a la BDE de Fe-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> mencionado anteriormente.

**Tabla 8.3. Energías de disociación de enlace por molécula de benceno, para las especies neutras y cargadas de los complejos [Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>] (m = 1 y 2).**

Complejo	Productos	EDE (Kcal/mol)
Fe <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Fe <sub>6</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	19.9
Fe <sub>6</sub> -(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>6</sub> + 2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	24.0
[Fe <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	Fe <sub>6</sub> <sup>+</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	38.8
[Fe <sub>6</sub> -(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	Fe <sub>6</sub> <sup>+</sup> + 2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	38.3
[Fe <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	Fe <sub>6</sub> <sup>-</sup> + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	16.9
[Fe <sub>6</sub> -(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Fe <sub>6</sub> <sup>-</sup> + 2C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	16.2

Más aún, una BDE de 24.7 kcal/mol ha sido estimada para Fe<sub>2</sub>-coroneno, produciendo Fe<sub>2</sub> y coroneno,<sup>32</sup> cuyo valor es muy cercano al nuestro para los complejos Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1,2</sub>.

Asumiendo un canal de disociación Fe<sub>6</sub><sup>+</sup> + benceno, lo que es razonable debido a que la EI de Fe<sub>6</sub> es más pequeña que la del benceno, se obtuvo una energía de 1.68 eV o 38.8 kcal/mol para [Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>+</sup>. De la misma manera se encontró una energía de enlace de 3.32 eV o 76.6 kcal/mol (1.66 eV o 38.3 kcal/mol para el benceno) para [Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Estas energías de unión son mayores que aquellas de los neutros y se deben a un aumento de las contribuciones iónicas. Esto es, las moléculas de benceno se adsorben más fuerte sobre Fe<sub>6</sub><sup>+</sup> que sobre Fe<sub>6</sub>. Experimentalmente,<sup>33</sup> las BDEs determinadas para [Fe-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>]<sup>+</sup> (m = 1 y 2) son iguales a 2.15 ± 0.10 y 1.94 ± 0.17 eV respectivamente; se encuentran cercanas una con otra, con la última ligeramente más pequeña. Nuestros resultados para Fe<sub>6</sub> son muy parecidos a este valor de energía. La energía de unión de Fe<sub>6</sub><sup>+</sup> y el benceno es menor que la energía de Fe<sup>+</sup>. Esto se debe a que las interacciones Fe-Fe que el átomo axial de Fe presenta en el complejo [Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]<sup>+</sup>. Debido al enlace metal-metal la interacción de los cúmulos de metales de transición con el benceno producen patrones de enlace diferentes a los observados en iones de metales de transición solos. Estos resultados deben ser comparados con los de [Fe-naftaleno]<sup>+</sup> (2.77 eV), [Fe-pireno]<sup>+</sup> (2.60 eV), y [Fe-coroneno]<sup>+</sup> (2.59 eV), que son significativamente mayores que la BDE de [Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1,2</sub>]<sup>+</sup>, 1.68–1.66 eV. Esta diferencia se podría deber parcialmente al hecho de que en Fe-PAH el electrón se elimina principalmente de las moléculas PAHs, debido a que las moléculas PAHs solas tienen menor EI que el átomo de Fe, mientras que en Fe<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> se elimina del cúmulo de Fe<sub>6</sub>. De hecho para el canal de disociación de Fe<sub>2</sub><sup>+</sup> + coroneno, Senapati et al.<sup>32</sup> han determinado una energía de unión de 2.08 eV para [Fe<sub>2</sub>-coroneno]<sup>+</sup>, que es más cercano a nuestros resultados de BDE para [Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1,2</sub>], aunque otras rutas de disociación se encontraron más favorables para [Fe<sub>2</sub>-coroneno]<sup>+</sup>, por ejemplo Fe<sup>+</sup> + Fe-coroneno, Fe + Fe-coroneno<sup>+</sup>.

Para el ion  $[\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6]^-$ , se obtuvo una energía de disociación adiabática de 16.9 kcal/mol suponiendo una disociación  $\text{Fe}_6^- + \text{benceno}$ , debido a que el benceno difícilmente une un electrón. Del mismo modo, una energía de disociación de enlace de 1.41 eV o 32.42 kcal/mol (0.70 eV o 16.21 kcal/mol por benceno) se encontró para  $[\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_2]^-$ , disociándose en  $\text{Fe}_6^- + 2 \text{ bencenos}$ , mientras que la disociación de  $[\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6]^- + \text{benceno}$  produce una energía de disociación de enlace más pequeña, 0.67 eV o 15.5 kcal/mol. Estas energías de unión son más pequeñas que aquellas de los complejos neutros y cationes. De este modo, en los complejos  $[\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_{1,2}]^-$  las moléculas de benceno se adsorben menos fuertemente sobre el cúmulo de  $\text{Fe}_6$ , debido a la repulsión de  $\text{Fe}_6^-$  con la nube  $\pi$ .

En  $\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$  ( $m = 1, 2$ ) existe una relajación considerable en la estructura electrónica de  $\text{Fe}_6$  como se muestra por los fuertes cambios de las EIs, AEs, y momentos magnéticos. Como se mostró anteriormente, la adsorción del benceno disminuye notablemente la magnetización de  $\text{Fe}_6$ ,  $4 \mu_B$  para  $m = 1$  y  $6$  para  $m = 2$ . La adsorción sobre el cúmulo cambia el espín debido a un proceso de apareamiento, que aparte de la formación del enlace C-Fe también produce un aumento del enlace metal-metal. La disminución de las distancias Fe-Fe encontradas para  $m = 2$  indican que el enlace se debilita. La disminución de los momentos magnéticos está conectada de manera muy cercana con la reducción de las interacciones repulsivas entre los electrones  $3d$  del  $\text{Fe}_6$  y la nube  $\pi$  del benceno. Los momentos más pequeños sobre los átomos de Fe significa que existen cantidades más pequeñas de electrones  $3d$  en estos sitios, lo que produce una reducción en la repulsión con los electrones  $\pi$ . Estos resultados concuerdan con que el momento magnético de un átomo de Fe se reduce de  $4$  a  $2 \mu_B$  cuando se adsorben sobre benceno.<sup>19, 28</sup>, De esta manera los efectos magnéticos son cruciales para el enlace de  $\text{C}_6\text{H}_6$  con  $\text{Fe}_6$ .

### **Análisis vibracional: Fe<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, y Fe<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.**

Las frecuencias calculadas para el estado basal de Fe<sub>6</sub> se localizan en la región de baja frecuencia 54–336 cm<sup>-1</sup>, y los del benceno se localizan entre 394 – 3132 cm<sup>-1</sup>. De esta manera, los intervalos de las frecuencias para el Fe<sub>6</sub> y las especies de benceno no traslapan una con otra. El espectro IR estimado para las especies Fe<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, y Fe<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Las principales bandas IR activas del benceno se encontraron a 661, 1034, y 1472 cm<sup>-1</sup>, estas se deben a  $\nu_{11}$  (doblamiento C–H fuera del plano),  $\nu_{18}$  (doblamiento C–H en el plano), y  $\nu_{11}$  (distorsión del anillo de carbono en el plano) respectivamente. Estos resultados de BPW91 son ligeramente más pequeños que los valores experimentales: 673, 1038, y 1486 cm<sup>-1</sup>. Otra banda IR activa para el modo de estiramiento C–H se localizó a 3121 cm<sup>-1</sup>; cercano a este modo se localiza el modo de estiramiento simétrico C–H, que es IR inactivo y alcanza la frecuencia máxima, 3132 cm<sup>-1</sup>, para la molécula de benceno sola. Las estimaciones teóricas muestran errores relativamente cortos, las mayores diferencias de 3.9 %, ocurren para el doblamiento C–H en el plano y distorsiones del anillo de carbono en el plano. Con respecto a Fe<sub>6</sub>, las principales bandas IR activas se encontraron a 245, 254 y 300 cm<sup>-1</sup>, con intensidades muy pequeñas de 1.3, 3.6 y 1.6 km/mol, respectivamente. Otras dos vibraciones, localizadas a 54 y 147 cm<sup>-1</sup>, tienen contribuciones despreciables al espectro IR. Se debe mencionar que el modo de estiramiento completamente asimétrico de Fe<sub>6</sub>, que es IR inactivo se sitúa en el mayor valor, 336.3 cm<sup>-1</sup>, de las frecuencias vibracionales para este cúmulo aislado.

Para el estado basal  $M = 17$  de Fe<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, las frecuencias se localizan en el intervalo 11–3142 cm<sup>-1</sup>. Dos características principales surgen de su espectro IR: (1) presenta bandas vibracionales cercanas a las de la molécula de benceno libre, y (2) algunos modos IR prohibidos del benceno se vuelven IR activos en la simetría reducida del complejo, que tiene un momento dipolar de 2.37 D. Específicamente, la resonancia más fuerte es para el modo doblamiento C–H fuera del plano localizado a un valor mayor, 775 cm<sup>-1</sup>, que en el benceno solo; el desplazamiento hacia el azul es de 114 cm<sup>-1</sup>. Las bandas notorias a 833–838 cm<sup>-1</sup>, inactiva en el IR libre del benceno, presenta también

este tipo de modo doblamiento C–H; estos se vuelven IR activos en el complejo con pequeños desplazamientos en sus frecuencias, de 2.8 y 6.9  $\text{cm}^{-1}$ . También el modo de estiramiento vibracional del anillo localizado a 968  $\text{cm}^{-1}$  es ahora IR activo, con un desplazamiento de  $-22.3 \text{ cm}^{-1}$ . Otra banda de menor intensidad a 775  $\text{cm}^{-1}$  con modos de vibración doblamiento C–H en el plano, centrados a 992 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , presentan reducciones de  $-42$  y  $-34.4 \text{ cm}^{-1}$ . Los modos de distorsión del anillo de carbono en el plano se encontraron a 1426 y 1431  $\text{cm}^{-1}$  en el complejo  $\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$ , mostrando también reducciones considerables,  $-46.2$  y  $-41.9 \text{ cm}^{-1}$ , y una banda débil. De esta manera el espectro IR calculado para este complejo en la fase gaseosa muestra que, con respecto al benceno solo, el doblamiento C–H fuera del plano está desplazado hacia el azul por 114  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que el doblamiento C–H en el plano de la distorsión del anillo de carbono están desplazados hacia el rojo, por  $-42$  a  $-34.4 \text{ cm}^{-1}$  y  $-46.2$  a  $-41.9 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La disminución de la frecuencia de las últimas dos bandas es indicativo de un enlace molecular debilitado en la molécula de benceno. Otras moléculas de benceno que no son IR activas en el plano del anillo de carbono disminuyen aproximadamente  $-100 \text{ cm}^{-1}$ , indicando una mayor disminución del enlace en el anillo de benceno. Por ejemplo, el modo localizado a 1588.2  $\text{cm}^{-1}$  en el benceno libre está desplazado a 1488.2  $\text{cm}^{-1}$  en el complejo  $\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$ . Más aún, el espectro IR de  $\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$  muestra que la mayoría de las frecuencias del benceno están localizadas a valores más bajos. Incluso, los modos de estiramiento asimétrico C–H a 3136  $\text{cm}^{-1}$ , presentan también un desplazamiento pequeño hacia el azul de 14  $\text{cm}^{-1}$ , esto se debe principalmente a un ligero incremento del enlace C–H; las distancias C–H en el benceno libre, 1.089 Å se acortan ligeramente a 1.087 Å, en  $\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$ . El modo de estiramiento simétrico completo C–H se localiza a la frecuencia más alta, 3142  $\text{cm}^{-1}$ , del complejo; este es IR inactivo en el benceno libre pero se vuelve IR activo en  $\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$ , con un pequeño desplazamiento hacia el azul, 11  $\text{cm}^{-1}$ , y una resonancia fuerte. De esta manera los modos de estiramiento C–H sufren pequeños desplazamientos hacia el azul debido a la adsorción. Las bandas entre 67–400  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a  $\text{Fe}_6$  o modos inducidos de  $\text{Fe}_6\text{-benceno}$ . Por ejemplo, la banda intensa (30.7  $\text{km/mol}$ ) a 398  $\text{cm}^{-1}$  se debe a un doblamiento C–H fuera del plano, que presenta además movimientos

oscilatorios, a lo largo de la dirección axial del sitio de Fe más cercano. Detalles similares se encontraron a  $383\text{ cm}^{-1}$  pero con  $7.4\text{ km/mol}$ . La banda  $\text{cm}^{-1}$  se debe a los modos de swinging del benceno alrededor del átomo de  $\text{Fe}_a$  más cercano, que muestra oscilaciones en una dirección paralela a la del anillo de benceno. A  $327.4\text{ cm}^{-1}$ , el estiramiento simétrico  $\text{Fe}_6$  se localiza, mostrando una intensidad despreciable,  $0.6\text{ km/mol}$  y un desplazamiento de  $-9\text{ cm}^{-1}$ . Los picos a  $262\text{--}281\text{ cm}^{-1}$  son de modos de estiramiento asimétrico de  $\text{Fe}_6$  en el plano ecuatorial, están desplazados hacia el azul por  $17$  y  $27\text{ cm}^{-1}$ , con respecto al  $\text{Fe}_6$  solo. Como se mencionó arriba, el modo de estiramiento asimétrico IR del  $\text{Fe}_6$  libre se localiza a  $300\text{ cm}^{-1}$ ; este modo se localiza a  $232\text{ cm}^{-1}$  en el complejo y es IR inactivo. A  $164\text{ cm}^{-1}$ , se mantiene un modo de estiramiento simétrico de  $\text{Fe}_6$  a  $152\text{ cm}^{-1}$  aparece un swinging de benceno, con el átomo de Fe más cercano oscilando en una dirección paralela del anillo de benceno.

#### **Análisis vibracional: $\text{Fe}_6^+$ , $\text{C}_6\text{H}_6^+$ , y $[\text{Fe}_6\text{--C}_6\text{H}_6]^+$ .**

En el espectro calculado IR de  $\text{Fe}_6^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  y  $[\text{Fe}_6\text{--C}_6\text{H}_6]^+$  se observa que  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  posee más bandas IR activas que el benceno neutro. El doblamiento C–H fuera del plano, el doblamiento C–H en el plano, y los modos de distorsión del anillo de carbono en el plano, localizados a  $657$  (82),  $1045$  (10), y  $1416\text{--}1502\text{ cm}^{-1}$  (105.2–46.3), también son IR activos en el benceno neutro; a partir de esta referencia, están desplazados por  $-4$ ,  $11$  y  $-56$  a  $+30\text{ cm}^{-1}$ . Los modos de estiramiento asimétrico C–H, a  $3144$  y  $3152\text{ cm}^{-1}$ , también permanecen IR activos, y están desplazados hacia el azul por  $23\text{--}31\text{ cm}^{-1}$ . Otro estiramiento asimétrico IR activo C–H aparece a  $3125\text{ cm}^{-1}$ , con una menor intensidad, y muestra desplazamiento de  $29.5\text{ cm}^{-1}$ , con respecto al benceno neutro, en donde es IR inactivo. Estas frecuencias CH originan la banda IR del catión  $\text{C}_6\text{H}_6^+$ . La banda a  $1377\text{ cm}^{-1}$  se debe a una distorsión del anillo de carbono en el plano, desplazada hacia el azul por  $47\text{ cm}^{-1}$ , con respecto al modo IR inactivo en  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Un modo de doblamiento C–H en el plano localizado a  $942\text{ cm}^{-1}$  muestra una intensidad modesta; otras bandas más débiles aparecen a  $971\text{ cm}^{-1}$  y  $268\text{ cm}^{-1}$ , debidas a los doblamientos C–H fuera del plano. De manera contraria a  $\text{C}_6\text{H}_6$  y  $\text{C}_6\text{H}_6^+$ , el espectro IR para el ion

$\text{Fe}_6^+$  no es muy diferente de la del cúmulo de  $\text{Fe}_6$  neutro. Más aún, el  $\text{Fe}_6^+$  también presenta tres bandas IR activas, de mayor intensidad y desplazado a bajas frecuencias, debidas a los modos vibracionales descritos arriba para el  $\text{Fe}_6$ .

Debido a que la EI de  $\text{Fe}_6$ , 6.15 eV, es considerablemente más pequeño que el del benceno, 9.08 eV, se espera que el desprendimiento del electrón de  $\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6$  ocurre principalmente para el fragmento de  $\text{Fe}_6$ , produciendo un ion  $[\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6]^+$  que se podría ver como un cúmulo  $\text{Fe}_6^+$  unido al benceno. Más aún, el espectro IR de  $[\text{Fe}_6\text{-C}_6\text{H}_6]^+$  revela la presencia de bandas vibracionales, que están cercanas a aquellas del benceno neutro que  $\text{C}_6\text{H}_6^+$ . Los resultados muestran que algunos modos IR inactivos del benceno libre se vuelven IR activos en la simetría reducida del complejo.

#### **Estados de energía más baja de $\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_3$ , $[\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_3]^-$ , y $[\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_3]^+$ .**

La geometría del estado basal de  $\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_3$  tiene una simetría  $\text{C}_{2v}$ , que define un estado electrónico  $^3\text{B}_1$ , con  $2.0 \mu_{\text{B}}$  por átomo y con moléculas de benceno de manera distorsionada sobre la superficie de un cúmulo de  $\text{Fe}_6$ , y un momento dipolo de 1.08 D se forma, lo que sugiere un carácter electrostático importante en el enlace metal ligante. La determinación experimental del momento dipolar como ha sugerido Rabilloud<sup>59</sup> e Imura et al.<sup>60</sup> Proveerán información valiosa acerca del enlace químico del EB de cada complejo. Los estados con  $M = 11$  y  $M = 15$  (ver Tabla 1a) se encontraron a 16.9 y 31.2 kcal/mol arriba del estado basal. De esta manera la adsorción de tres moléculas de benceno disminuye más fuertemente, por  $8.0 \mu_{\text{B}}$ , el momento magnético del complejo que los casos con  $m = 1$  y  $2$ , que muestran reducciones de  $4.0$  y  $6.0 \mu_{\text{B}}$  respectivamente.<sup>74</sup>



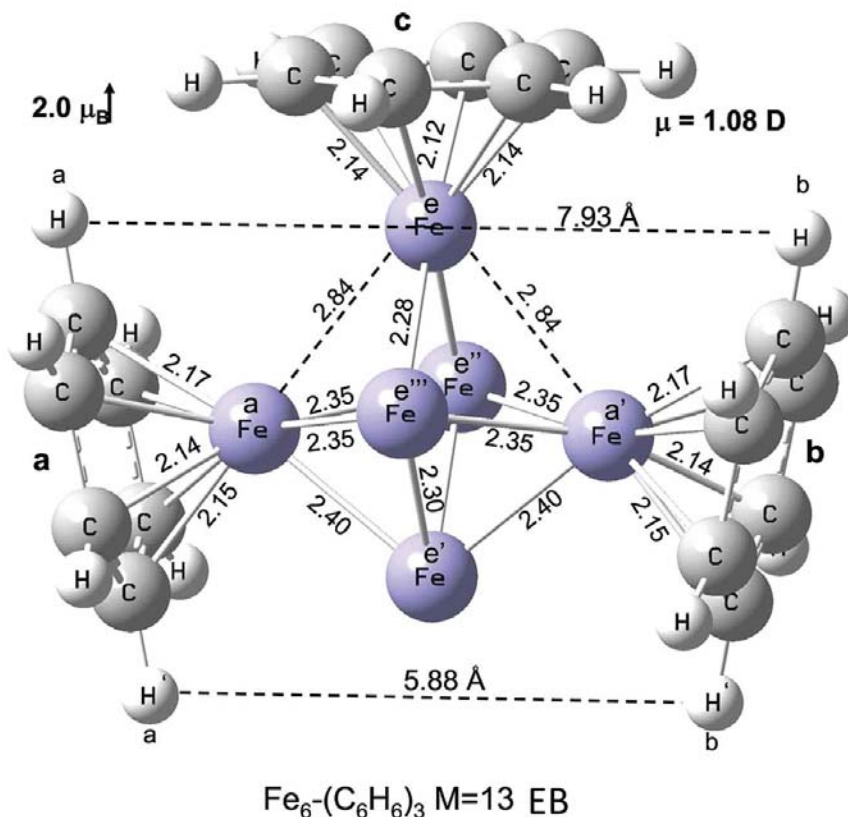


Figura 8.8. Longitudes de enlace en Å, momentos promedio por átomo en  $\mu_B$  y momentos dipolo en Debyes, para la geometría del estado basal de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ .

El estado de energía más baja del ion  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^-$  muestra una geometría similar a la del complejo neutro (ver Tabla 1b), pero con un mayor espín,  $M = 14$  o  $2.2 \mu_B$  por átomo. El estado con  $M = 12$  se localizó cercano en energía, 16.3 kJ/mol arriba, mientras que el estado  $M = 16$  se localiza a 54.4 kJ/mol arriba del estado basal. (ver Tabla 8.4a). También la geometría del estado basal del catión  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$  es muy parecida a la geometría del estado basal del complejo neutro, (ver Tabla 1b) presentando un estado de espín de  $M = 12$ . Los estados  $M = 10$  y  $14$  se localizaron arriba de 30 kJ/mol sobre el estado basal. Se observa que  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^-$  tiene un momento magnético mayor que el neutro, y  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$  tiene un menor momento magnético. Este comportamiento es diferente del de las especies mono y dibenceno,<sup>74</sup> que en ambos casos de aniones y cationes tienen la misma multiplicidad,  $M = 16$ .

La adición de un tercer benceno a  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  deforma considerablemente el patrón estructural del aducto con  $m = 2$ .<sup>74</sup> Primero, los enlaces Fe–C, para las moléculas de benceno que se localizan en lados opuestos de los bencenos **a** y **b**, aumentan de 2.13–2.14 a 2.14–2.17 Å, mientras que las distancias Fe–C para el tercer benceno, **c**, se localizan en un intervalo más corto, 2.12–2.14 Å. Segundo, se produce una fuerte distorsión sobre el octaedro original de  $\text{Fe}_6$ . Por ejemplo, los dos átomos axiales,  $\text{Fe}_a$ , enlazado a los sitios de  $\text{Fe}_e$  con longitudes de enlace de 2.35 Å, ya no definen un plano (el ángulo diedro es de 16.7°) debido a que el sitio de  $\text{Fe}_e$ , enlazado con el benceno **c**, tiene dos distancias grandes  $\text{Fe}_e\text{--Fe}_e$  de 2.84 Å, y dos distancias más cortas, de 2.28 Å, con los de los sitios de  $\text{Fe}_e$ ; ver Figura 8.8. Efectivamente, **a** y **b** están inclinados de manera que reducen la repulsión con el benceno **c**. De manera consistente con la simetría más simétrica de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , los dos rombos formados por los dos átomos de  $\text{Fe}_a$  y dos sitios de  $\text{Fe}_e$  definen cada uno, un plano; también los rombos formados por los cuatro átomos ecuatoriales definen un plano. Sin embargo, en  $\text{Fe}_6\text{--C}_6\text{H}_6$ , el rombo ecuatorial no es plano, debido a que el ángulo diedro es de 4.7°, lo que indica una estructura menos simétrica.<sup>74</sup> Estas características estructurales de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  también se observan claramente en las distancias H–H entre **a** y **b**, presentando distancias de 5.88 Å para  $\text{H}'_a\text{--H}'_b$ , y más grandes, 7.93 Å para las separaciones  $\text{H}_a\text{--H}_b$ , en comparación con aquellas de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , en donde ambas son iguales a 6.78 Å;<sup>31</sup> la separación  $\text{H}'_a\text{--H}'_b$  puede originar un impedimento estérico para la adsorción de un cuarto benceno. A pesar de la geometría altamente distorsionada, los enlaces Fe–C sugieren la formación de tres coordinaciones  $\eta^6$  (seis enlaces Fe–C para cada ligante) para el estado basal de este complejo.

La mayoría de las características estructurales mencionadas arriba para los neutros también se observan para las especies cargadas. Sobre el anión  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^-$ , las dos distancias  $\text{Fe}_a\text{--Fe}_e$ , 2.96 Å, son incluso más aumentadas que en el neutro, 2.84 Å, y las longitudes de enlace en el plano ecuatorial se elongan de 2.35 a 2.38 Å; ver Tabla 8.4b. Estos resultados implican que el electrón añadido aumenta la repulsión del tercer benceno añadido **c** con los otros dos. Posteriormente, los

enlaces  $\text{Fe}_e\text{-C}$  aumentan de tamaño, de 2.12–2.14 a 2.16 Å; lo opuesto ocurre sobre los dos conjuntos de contactos  $\text{Fe}_a\text{-C}$ , que están acortados de 2.14–2.17 a 2.12–2.16 Å. Además, el ion  $[\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_3]^+$  muestra la geometría más compacta de las especies con  $m = 3$ , debido a que la mayoría de las distancias metal–metal están acortadas, con respecto a las del neutro; ver Tabla 8.4b. Por ejemplo, las dos distancias  $\text{Fe}_a\text{-Fe}_a$  están acortadas de 2.84 a 2.73 Å y las longitudes de enlace  $\text{Fe}_e\text{-Fe}_e$  se reducen de 2.35 a 2.32 Å. Estos resultados muestran la sensibilidad de los parámetros estructurales del complejo  $\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_3$  sobre la carga electrónica.

### **Estados de energía más baja de $\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_4$ , $[\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_4]^-$ , y $[\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_4]^+$ .**

Sin imponer restricciones de simetría sobre el procedimiento completo de relajación estructural y electrónico, el  $\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_4$  alcanza un estado de mínima energía con  $M = 13$ , mostrado en la Figura 2, y con las moléculas de benceno adsorbidas asimétricamente sobre el cúmulo de  $\text{Fe}_6$ , originando un momento dipolar, 1.62 D, más grande que el del compuesto  $\text{Fe}_6\text{-tribenceno}$ . El ligante **c** presenta enlaces  $\text{Fe-C}$  relativamente cortos, 2.13–2.14 Å, apropiados para la formación de una coordinación  $\eta^6$ , mientras contactos más grandes  $\text{Fe-C}$ , de 2.15 a 2.19 Å, se forman para los anillos inclinados **a** y **7b**, indicando una distorsión ligeramente distorsionada  $\eta^6$  para la coordinación de cada molécula de benceno. La unión de la cuarta molécula de benceno **d**, produce dos enlaces cortos  $\text{Fe-C}$ , de 2.25–2.26 Å, que pueden originarla formación de enlaces  $\text{Fe-C}$ , y cuatro enlaces más grandes  $\text{Fe-C}$ , 3.12–3.80 Å, que no muestran formación de enlace. De esta manera, la cuarta molécula de benceno está unida al cúmulo a través de una coordinación  $\eta^2$ , (se forman dos enlaces  $\text{Fe-C}$ ). En una geometría similar y también con dos enlaces cortos  $\text{Fe-C}$ , pero de diferentes longitudes, 2.10 y 2.28 Å, para la cuarta molécula de benceno, el estado  $M= 11$  se localiza a solo 14.4 kJ/mol arriba del estado basal. Como se muestra en la Tabla 8.5a, el estado con  $M=15$  es de mayor energía.

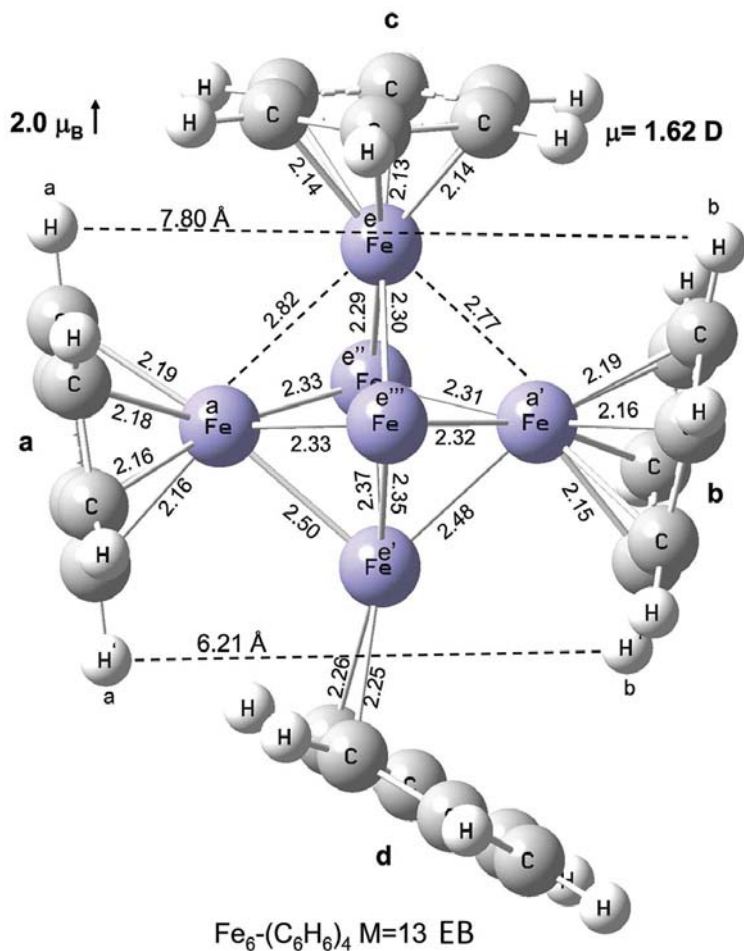


Figura 8.9. Geometría del estado basal del compuesto  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ .

El estado basal del ion  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^-$  muestra una geometría similar a la del complejo neutro (ver Tabla 8.5b) pero con una multiplicidad mayor,  $M = 14$  o  $2.2 \mu_B$  por átomo. Una energía ligeramente más grande, 13.0 kJ/mol, se localizó en el estado  $M = 12$ . Como se reporta en la tabla 8.5a, el estado con  $M = 16$  de este ion negativo se localiza a una energía considerablemente más alta. El estado basal de  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^+$  presenta un momento magnético de  $1.8 \mu_B$  por átomo ( $M = 12$ ) y una geometría como la del complejo neutro; ver Tabla 8.5b. Los estados con  $M = 10$  y  $14$  del ion positivo se encontraron a 35 kJ/mol arriba del estado basal; ver Tabla 8.5a. Se observa que el momento magnético de  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^-$  es igual al de  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$ ; un comportamiento similar ocurre para los iones positivos  $m = 4$  y  $m = 3$ .

Sobre el anión  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^-$ , los dos enlaces Fe–C, 2.16 y 2.17 Å, del cuarto benceno son más cortos que los del neutro; los del **a** y **b** están más acortados, y los enlaces Fe–C de **c** están ligeramente más alargados. Las distancias metal–metal están notablemente alargadas. Por ejemplo, las dos distancias  $\text{Fe}_e\text{--Fe}_a$  se mueven de 2.77–2.82 a 2.89–2.93 Å; otros pequeños alargamientos también se observan en la Tabla 8.5b. De esta manera el  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^-$  muestra una geometría más abierta que la del complejo neutro.

En  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^+$ , los dos enlaces  $\text{Fe}_e\text{--C}$  del cuarto benceno son iguales a 2.33 Å, y son los más largos que se observan para estos complejos produciendo la formación de enlaces Fe–C. Los enlaces  $\text{Fe}_a\text{--C}$  de **a**, 2.18–2.20 Å, son ahora diferentes de aquellos de **b**, 2.16–2.17 Å. Las dos distancias, 2.64 y 2.78 Å, son más cortas que aquellas del neutro, 2.77 y 2.82 Å, y las otras dos longitudes de enlace, 2.46 Å, son un poco más cortas, (ver Tabla 8.5b), mientras que las longitudes de enlace  $\text{Fe}_e\text{--Fe}_e$ , 2.30–2.31 Å, también están ligeramente acortadas. Esto es,  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^+$  presenta una geometría más compacta que la del compuesto neutro.

**Tabla 8.4. Estados de energía más baja de complejos neutros y cargados  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  <sup>a</sup>.**

Multiplicidad	$\Delta E$ (kJ/mol)	EI (eV)	AE (eV)
<b><math>\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3</math></b>			
13	0.0	4.60	1.02
11	16.9		
15	31.2		
<b><math>[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^-</math></b>			
14	0.0		
12	16.3		
16	54.4		

$[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$			
12	0.0		
10	31.8		
14	29.3		

<sup>a</sup> Energías relativas, energías de ionización adiabáticas y afinidades electrónicas. <sup>b</sup> Valor experimental de la ref. <sup>6</sup>

### Orbitales moleculares de enlace de $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ y $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ .

En la Figura 8.10 se observan las gráficas de HOMO y LUMO, de espín mayoritario ( $\uparrow$ ), de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . Otros OMs de energía más baja que el HOMO, indican enlaces Fe–C. El LUMO $\uparrow$  muestra un comportamiento de antienlace entre el átomo de  $\text{Fe}_e$  ecuatorial y el benceno  $c$ ; puesto que este OM es el que está ocupado en el estado basal de  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]$ , este se debe a un alargamiento de los enlaces  $\text{Fe}_e\text{--C}$ , de 2.12–2.14 a 2.16 Å, al ir del neutro al ion negativo. La eliminación de un electrón del HOMO $\uparrow$  produce el estado

**Tabla 8.5. Estados de energía más baja de complejos neutros y cargados  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ .** <sup>a</sup>

Multiplicidad	$\Delta E$ (kJ/mol)	EI (eV)	AE (eV)
$\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$			
13	0.0	4.42	1.13
11	14.4		
15	31.2		
			$1.10 \pm 0.1$ <sup>b</sup>
$[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^-$			
14	0.0		
12	13.0		

16	70.3		
<b>[Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup></b>			
12	0.0		
10	33.9		
14	37.2		

basal  $M = 12$  del [Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; el HOMO<sup>↑</sup> muestra algunas características del enlace en la región del Fe<sub>6</sub>, y es de antienlace entre el Fe<sub>6</sub> y los ligantes, estas características y el aumento de las atracciones electrostáticas son responsables de una geometría más compacta del [Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. En la banda de espín mayoritario, el enlace Fe-C comienza a aparecer en orbitales localizados a energías significativamente menores que el HOMO<sup>↑</sup>. Por ejemplo, HOMO<sup>↑</sup>-8 y HOMO<sup>↑</sup>-12 reflejan el enlace característico entre Fe<sub>6</sub> y benceno **c**. El HOMO<sup>↓</sup> y HOMO-1<sup>↓</sup> contienen características enlazantes entre los átomos de Fe<sub>a</sub> axiales y a y b. Continuando hasta HOMO-9<sup>↓</sup> también aparecen características enlazantes de Fe<sub>6</sub> con las moléculas de benceno.

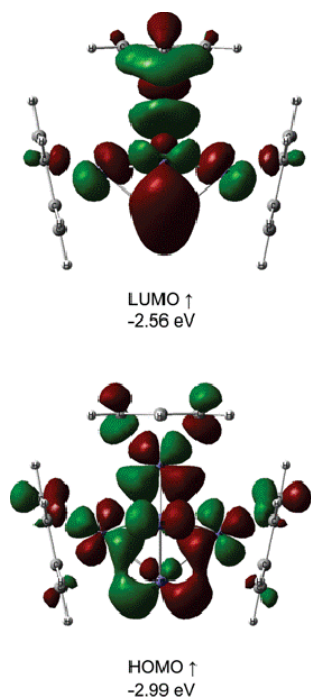


Figura 8.10. Gráficas de contorno de HOMO<sup>↑</sup> y LUMO<sup>↑</sup> para el EB del complejo Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>3</sub>.

En la Figura 8.11 se muestran el LUMO<sup>†</sup> y HOMO<sup>†</sup> para el EB de Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub>. El orbital LUMO, ocupado en el estado basal del anión [Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> muestra características enlazantes entre los dos átomos de benceno **d** y los sitios de Fe ecuatoriales. Volviéndose desocupados en el estado basal del ion [Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, el HOMO<sup>†</sup> muestra contribuciones 3*d* altamente deslocalizadas sobre los átomos de Fe, produciendo un comportamiento de no enlace. De esta manera, los OMs de espín mayoritario sugieren que solamente dos enlaces Fe-C se forman con la cuarta molécula de benceno. De esta manera estos OMs muestran que las moléculas de benceno están unidas al cúmulo.

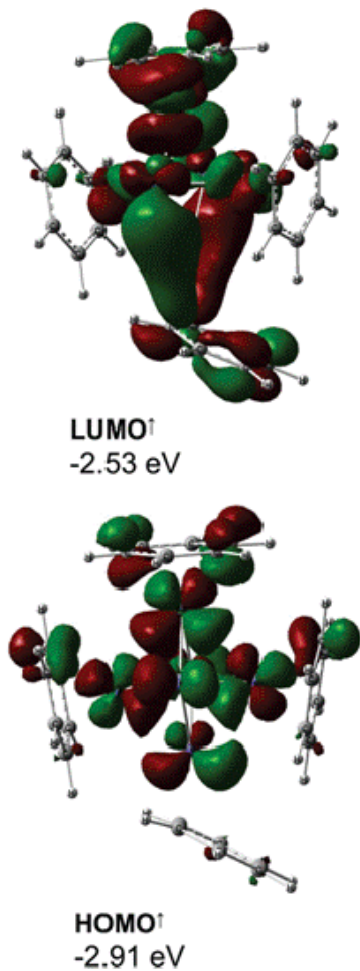


Figura 8.11. Gráficas de contorno del LUMO<sup>†</sup> y HOMO<sup>†</sup> para el EB del complejo Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>4</sub>.



### Energías de disociación de enlace.

Para la disociación  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_m \rightarrow \text{Fe}_6 + m\text{C}_6\text{H}_6$ , incluyendo la energía del punto cero, ZPE, y de acuerdo a la diferencia de los estados basales de las energías totales,  $[E_t(\text{Fe}_6) + mE_t(\text{C}_6\text{H}_6)_m]$ , una energía de disociación de enlace de 274.9 o 91.6 kJ/mol por benceno se encontró para  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , implicando una fuerza de enlace de 15.5 kJ/mol para cada enlace C-Fe de este compuesto tribenceno que presenta coordinaciones  $\eta^6$ . Moviéndose ahora al compuesto  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  y siguiendo un procedimiento similar, se encontró una energía de disociación de 297.9 kJ/mol para este complejo en donde existen dos tipos diferentes de modos de coordinación C-Fe, tres  $\eta^6$  y uno  $\eta^2$ , por lo que la energía de disociación de enlace por benceno es de aproximadamente 74.5 kJ/mol, que es claramente más pequeña que los resultados correspondientes a los compuestos  $m = 1 - 3$  reportados en la Tabla 8.6. Las energías de disociación de enlace de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$  reportados en la tercera columna de la Tabla 8.6, tienen la suma de todas las energías de enlace. En general, las energías de disociación de enlace por unidades de benceno disminuye cuando  $m$  aumenta, con un máximo que aparece a  $m = 2$ , lo que implica una estabilidad relativamente alta para  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . Para la ruptura de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_m \rightarrow \text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_{m-1} + \text{C}_6\text{H}_6$  la energía de disociación de enlace secuencial se obtuvo de acuerdo a las diferencias de energías del estado basal totales:  $[E_t(\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_{m-1}) + E_t(\text{C}_6\text{H}_6)] - E_t(\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_m)$ . Como se muestra en la Figura 8.6, para la adición secuencial de  $m=1$  a  $m=2$ , la energía de disociación de enlace muestra el valor más alto, 117.2 kJ/mol. Similarmente, de manera secuencial, la energía de disociación de enlace para el tercer ligante es de 74.5 kJ/mol, y la del cuarto benceno es muy pequeña, 23.4 o 11.7 kJ/mol para cada enlace C-Fe. Este enlace débil se debe al hecho de que  $\text{Fe}_6$  forma solamente dos enlaces más grandes C-Fe, de 2.26 Å con el benceno **d**. De esta manera, se espera una energía de unión más pequeña para la quinta unidad adsorbida, lo que significa que el  $\text{Fe}_6$  podría adsorber un máximo de cuatro o al menos cinco unidades de benceno, que es consistente con los resultados de espectrometría de masas, que es consistente con los resultados de espectrometría de masas. Dentro de las limitaciones de las estructuras estudiadas. Con respecto a la localización de las

geometrías del estado basal de  $\text{Fe}_n\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$ , consiste de un cúmulo de  $\text{Fe}_n$  rodeado por una capa de benceno adsorbida muy fuertemente.<sup>5, 73</sup> Por esta última razón solamente este tipo de geometrías de tipo bola de arroz se llevó a cabo en este trabajo. Con respecto a esto, se debería realizar un estudio más completo también con los estados tipo sándwich múltiple decker, para determinar sin duda alguna los estados basales de estos compuestos. Por último la BDE de  $\text{Fe-C}_6\text{H}_6$  se estima que es mayor que 67.4 kcal/mol; nuestros resultados teóricos son consistentes con este valor experimental para un solo átomo de  $\text{Fe}$ <sup>5, 33, 19</sup>, y con la energía de unión del benceno, 103.3 kJ/mol sobre una superficie infinita de  $\text{Fe}(100)$ .<sup>65</sup>

Asumiendo  $[\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_m]^+ \rightarrow \text{Fe}_6^+ + m\text{C}_6\text{H}_6$ , para las rutas de disociación, que es razonable debido a que la EI de  $\text{Fe}_6$  es más pequeña que la del benceno, las energías de unión adiabáticas de 416.7 y 456.9 kJ/mol o 138.9 o 114.2 kJ/mol por ligante, se encontraron para  $m = 3$  y 4 respectivamente. Estas energías de disociación están reportados en la Tabla 8.6 junto con los valores de  $m = 1$  y 2. Estas BDEs son mayores que las de los neutros, lo que se debe a contribuciones electrostáticas. La energía de disociación de enlace por unidad de benceno disminuye cuando la adsorción del benceno aumenta, lo que se observa más claramente para  $m = 3$  y  $m = 4$  con una caída de 24.7 kJ/mol. Un comportamiento similar se exhibe en las energías de unión secuenciales, (ver tabla 3) pero con mayores reducciones de  $m = 2$  a  $m = 3$ , de 62.4 kJ/mol y de  $m = 3$  a  $m = 4$  de 55.4 kJ/mol, produciendo una energía de unión relativamente corta, de 40.3 kJ/mol, para la cuarta molécula de benceno. Experimentalmente,<sup>33</sup> la BDE para  $\text{Fe}^+\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m = 1$  y 2, son iguales a  $207.5 \pm 9.6$  y  $187.0 \pm 16.3$  kJ/mol, respectivamente; son más cercanas unas con otras, con la última siendo más pequeña; nuestros resultados para  $\text{Fe}_6^+$  siguen esta tendencia. Como es de esperar, la energía de unión para  $\text{Fe}_6^+\text{-benceno}$  es más baja que la de  $\text{Fe}^+\text{-benceno}$ , debido a que, además de estar unido con el benceno, también está unido con los otros átomos de hierro del cúmulo.

Para las disociaciones  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_m]^- \rightarrow \text{Fe}_6^- + m\text{C}_6\text{H}_6$ , las energías de unión son 228.4 y 261.1 kJ/mol, para  $m=3$  y 4 respectivamente. Los de  $m=1$  y 2 son de 70.7 y 135.6 kJ/mol.<sup>74</sup> Estas energías de disociación de enlace muestran el mayor aumento, 92.9 kJ/mol, de  $m=2$  a  $m=3$ ; los aumentos de  $m=3$  a  $m=4$  es de 32.6 kJ/mol. Como se mostró en la Tabla 8.6, las energías de disociación de enlace por benceno alcanza un valor máximo para  $m=3$ . Más aún las energías de disociación de enlace secuenciales muestran un máximo prominente para  $m=3$ , indicando que  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^-$  es el anión de mayor estabilidad.

### **Energías de ionización y afinidades electrónicas.**

También se estudió la eliminación de un electrón de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  y  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ , ambos con  $M=13$  para el estado basal. Después de una relajación estructural y electrónica se encontró que  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$  y  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^+$  presentan estados basales con  $M=12$ , y producen EI adiabáticas de 4.60 y 4.42 eV respectivamente, que son considerablemente más pequeñas que las de  $\text{Fe}_6$  (6.15 eV) y de benceno (9.08 eV), pero que están más cercanas al del cúmulo, lo que indica que el electrón se remueve principalmente del cúmulo de  $\text{Fe}_6$ . Como ha sido mencionado por Kurikawa, estas reducciones de la EI reflejan características de interacciones  $d-\pi$ .<sup>5</sup> Efectivamente, en  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  el electrón se remueve del nivel  $\text{HOMO}^\dagger$ , localizado a  $-2.99$  eV, lo que muestra mayores contribuciones tipo  $3d$  altamente localizadas sobre los sitios atómicos del cúmulo; algunas menores contribuciones tipo  $\pi$  también aparecen sobre las moléculas de benceno, un comportamiento no enlazante entre el cúmulo y el benceno también se observa. (ver Figura 8.6) Este electrón del  $\text{HOMO}^\dagger$  se encuentra débilmente enlazado con el complejo. Estas características se deben a una EI relativamente baja del complejo  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ . Un comportamiento similar ocurre para  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  en donde el electrón también se borra del  $\text{HOMO}^\dagger$ , mostrando mayores componentes  $3d$  y pequeñas contribuciones  $\pi$  sobre el benceno c: ver Figura 8.11. Estos resultados se deben comparar con los obtenidos para  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)$  y  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , que tienen energías de ionización de 5.31 y 4.90 eV,

respectivamente,<sup>74</sup> revelando que las EI disminuyen cuando  $m$  aumenta, alcanzando un valor mínimo de  $m = 4$ .

**Tabla 8.6. Suma de las energías de disociación de enlace adiabáticas, EDEs, EDEs por benceno, y EDE secuenciales para las especies neutras y cargadas de los complejos  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m = 1-4$ .**

Complejo	Productos	EDE (kJ/mol) suma	EDE (kJ/mol) por unidad de benceno	EDE (kJ/mol) secuencial
$\text{Fe}_6-\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{Fe}_6 + \text{C}_6\text{H}_6$	83.3	83.3	83.3
$\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	$\text{Fe}_6 + 2\text{C}_6\text{H}_6$	200.8	100.4	117.2
$\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$	$\text{Fe}_6 + 3\text{C}_6\text{H}_6$	274.9	91.6	74.5
$\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$	$\text{Fe}_6 + 4\text{C}_6\text{H}_6$	297.9	74.5	23.4
$[\text{Fe}_6-\text{C}_6\text{H}_6]^+$	$\text{Fe}_6^+ + \text{C}_6\text{H}_6$	162.3	162.3	162.3
$[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$	$\text{Fe}_6^+ + 2\text{C}_6\text{H}_6$	320.5	160.2	157.8
$[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$	$\text{Fe}_6^+ + 3\text{C}_6\text{H}_6$	416.7	138.9	95.4
$[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^+$	$\text{Fe}_6^+ + 4\text{C}_6\text{H}_6$	456.9	114.2	40.3
$[\text{Fe}_6-\text{C}_6\text{H}_6]^-$	$\text{Fe}_6^- + \text{C}_6\text{H}_6$	70.7	70.7	70.7
$[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^-$	$\text{Fe}_6^- + 2\text{C}_6\text{H}_6$	135.6	67.8	64.8
$[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^-$	$\text{Fe}_6^- + 3\text{C}_6\text{H}_6$	228.4	76.1	92.8
$[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^-$	$\text{Fe}_6^- + 4\text{C}_6\text{H}_6$	261.1	65.3	35.4

Los resultados para  $m = 1$  y 2 son de la ref.<sup>31</sup>

La adición de electrón a  $M = 13$  para el estado basal de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  produce, después de una relajación adiabática, una  $M = 14$  para el estado basal del anión  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^-$ . La diferencia de energía entre estos estados, incluyendo energías de punto cero, produce una AE de 1.02 eV, que es marcadamente más pequeña que la AE de  $\text{Fe}_6$ , 1.61 eV, lo cual indica que el electrón añadido se une de manera más débil en el ion  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^-$ , lo cual se debe a efectos de repulsión y al hecho de que el electrón se localiza en el nivel  $\text{LUMO}^\dagger$  del complejo neutro, (ver Figura 8.10) mostrando un comportamiento débil de enlace. La contribución  $\pi$  sobre el benceno c y el enlace entre un átomo de hierro axial y ecuatorial produce una estabilización para el electrón añadido. La adición electrónica produce una  $M = 14$  para  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^-$  con una AE adiabática de 1.13 eV, que concuerda con el valor medido,  $1.1 \pm 0.1$  eV.<sup>6</sup> Las características de enlace del  $\text{LUMO}^\dagger$ , Figura 8.11, entre  $\text{Fe}_6$  y el benceno d, se debe al acortamiento de los enlaces Fe-C en el anión. Ver Figura 8.11.

#### Análisis vibracional: $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$ , y $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^-$ .

El espectro estimado de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , reportado en la Figura 8.12 muestra dos propiedades principales.

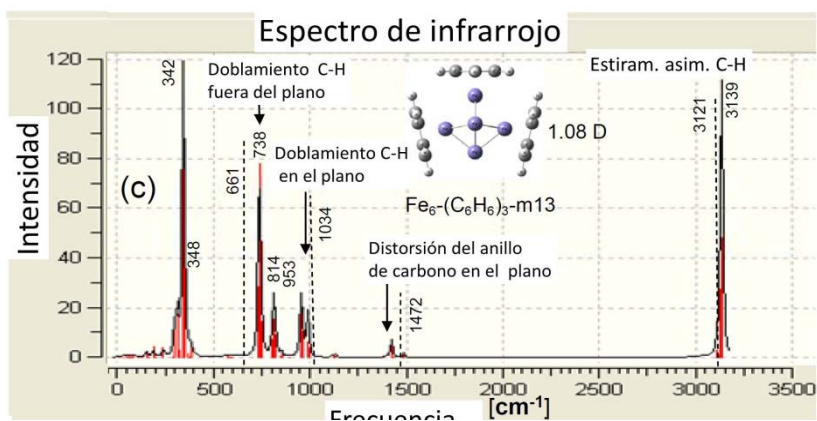


Fig. 8.12. Espectro de IR de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ .

Primero presenta resonancias vibracionales cercanas a las del benceno solo y algunos modos prohibidos de IR en el benceno se vuelven activos en la simetría reducida del complejo, que a

diferencia del benceno presenta un momento dipolo de 1.09 D. Estas características se observan al comparar el espectro de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  y de benceno, Figura 7.6a.

Específicamente la banda intensa a  $738\text{ cm}^{-1}$  se debe al (oop) doblamiento fuera del plano CH del benceno a y b y está desplazado hacia el azul por  $77\text{ cm}^{-1}$ , con respecto al valor del benceno libre,  $661\text{ cm}^{-1}$ . El doblamiento CH fuera del plano de c también se mueve por  $74\text{ cm}^{-1}$  a un valor mayor. Estos desplazamientos hacia el azul se deben a efectos mecánicos, debido a que la presencia del cúmulo de hierro sobre el benceno impide el doblamiento fuera del plano CH, por lo que la frecuencia de vibración aumenta. El modo del doblamiento CH en el plano (ipch) para el benceno a y b corresponde a bandas débiles ( $\approx 6$ ) localizadas a  $987\text{--}997\text{ cm}^{-1}$  y desplazadas hacia el rojo por  $41\text{--}48\text{ cm}^{-1}$ . Para el benceno c, los modos ipch se localizan a  $991$  y  $997\text{ cm}^{-1}$ , con intensidades más pequeñas, (0.9) y (3.7) y con desplazamientos similares hacia el rojo de  $43$  y  $37\text{ cm}^{-1}$ . Los valores en paréntesis son las intensidades en  $\text{km/mol}$ . Las bandas de poca intensidad ( $<5.9$ ) localizadas a  $1422\text{--}1426\text{ cm}^{-1}$  se asignan a la distorsión del anillo en el plano (ipc-rd) y están desplazadas hacia el rojo por  $47\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ . La disminución de la frecuencia de las bandas ipch e ipc-rd indican un enlace débil en los anillos de benceno. Más aún, el estiramiento simétrico del anillo de benceno, a  $990\text{ cm}^{-1}$ , es IR inactivo. En  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , este modo se localiza a  $953\text{ cm}^{-1}$ , para a y b en la forma fuera de fase (mientras un anillo se contrae el otro se expande), y se vuelve IR activo, y para el benceno c, está posicionado a  $966\text{ cm}^{-1}$  y también se vuelve activo en el IR. Estos modos están desplazados hacia el rojo, por  $25\text{--}37\text{ cm}^{-1}$ , lo que implica un debilitamiento en las moléculas de benceno.

El espectro IR de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  muestra dos bandas intensas [ver Figura 8.12] la frecuencia mayor de  $3139\text{ cm}^{-1}$  se debe al estiramiento simétrico (sym str), de los bencenos a y b. El estiramiento simétrico CH (sym str), de los bencenos a y b. El estiramiento simétrico (sym str) de c se localiza a  $3138\text{ cm}^{-1}$  y también es activa en el IR. El estiramiento asimétrico (asym str) se localiza a  $3129\text{--}3134\text{ cm}^{-1}$ ; permanecen activos en el IR pero con resonancias más débiles (16–27.5) que en el benceno libre, en donde aparecen a  $3121\text{ cm}^{-1}$ . Pequeños desplazamientos hacia el azul, menores que

$13\text{ cm}^{-1}$ , se deben a estos modos de str sym y asym. Las otras bandas más intensas se localizan a  $342\text{ cm}^{-1}$ , y deben su origen al mezclado de los modos vibracionales del benceno con los de  $\text{Fe}_6$ .

El espectro IR de  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^+$  posee una banda intensa, a  $760\text{ cm}^{-1}$ , para el doblamiento oop CH de a y b. Para c, se localiza a  $779\text{ cm}^{-1}$ . Estos modos están desplazados hacia el azul, por  $99-118\text{ cm}^{-1}$ , con mayor intensidad que en el complejo neutro. Las bandas ipch e ipc-rd y la banda de estiramiento asimétrico también están desplazadas hacia el rojo; Otra diferencia con el compuesto neutro es que en el catión los modos de estiramiento simétrico y asimétrico también son activos en el IR, pero muestran bandas de mucha menor intensidad.

Para el espectro IR de  $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3]^-$  la característica principal es la ausencia de los modos ipc-rd en el centro del espectro. De hecho, estos modos que son activos en el IR para el benceno, se vuelven inactivos en el anión. La banda más intensa de este anión se localiza en la parte superior del espectro como en el caso del complejo neutro para las bandas con estiramiento simétrico CH de a y b. Comparado con el neutro, el doblamiento oop CH muestra menores desplazamientos hacia el azul y los modos ipch se desplazan más hacia el rojo.

#### **Análisis vibracional de $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$ , $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^+$ , y $[\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4]^-$ .**

El espectro IR de  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_4$  muestra un gran aumento de los modos vibracionales, IR prohibidos en el benceno, que se vuelven IR activos en el complejo. Se encuentra que para el  $\text{Fe}_6-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$ , el tetrámero también presenta resonancias cercanas a las de la molécula de benceno libre. Por ejemplo los doblamientos oop CH para las moléculas a, b y c también están desplazados hacia el azul. Sin embargo, el doblamiento oop CH para la cuarta molécula de benceno d se encontró a una banda moderada de  $651\text{ cm}^{-1}$ , y en lugar de estar desplazada hacia el azul, está desplazada hacia el rojo cerca de  $10\text{ cm}^{-1}$ , lo que implica una reducción considerable del impedimento mecánico, discutido arriba, para el doblamiento CH. El modo de doblamiento ipch se localiza a una banda débil a  $995-1006\text{ cm}^{-1}$  desplazada hacia el rojo por  $29-40\text{ cm}^{-1}$ . También los modos de estiramiento simétrico

del anillo y el ipc-rd están desplazados hacia el rojo cerca de  $23\text{--}49\text{ cm}^{-1}$  y  $23\text{--}40\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Una de las bandas más intensas de estos complejos se sitúa en la región de alta frecuencia y se origina de la adición de varios modos de estiramiento asimétrico CH. La otra banda más intensa cae en la región de baja frecuencia, a  $339\text{ cm}^{-1}$ , y es una mezcla de los modos de vibración de benceno y  $\text{Fe}_6$ . El espectro IR del ion  $[\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_4]^+$  también muestra un incremento considerable de los modos de vibración activos en el IR, que de otra manera son prohibidos en la molécula de benceno aislada. Algunas regiones de este catión muestran más modos de vibración activos que en el complejo neutro, lo que se ejemplifica claramente por las bandas localizadas a  $300\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  (que contienen vibraciones mezcladas  $\text{Fe}_6\text{-benceno}$ ) y a  $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  (que se localiza en la región de los modos ipc-rd). Pero a  $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , las bandas son claramente más débiles que en el neutro. También el catión  $[\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_4]^+$ , como el neutro, muestra resonancias cercanas a las del benceno neutro, pero con diferencias clave en los desplazamientos de las frecuencias y en las intensidades para las bandas IR prototípicas. Por ejemplo, los modos de doblamiento CH oop en el catión están desplazadas más fuertemente hacia el azul, y también los modos de estiramiento simétrico y asimétrico CH son activos IR en el catión, pero muestran bandas más débiles, comparadas con el complejo neutro en donde las bandas más intensas ocurren para estos modos.

El espectro IR para el estado basal  $M = 14$  de  $[\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_4]^-$  muestra, como lo hace el anión  $m = 3$ , un aumento en las intensidades de las bandas vibracionales y también con la distinción de que algunas bandas ipc-rd localizadas en el medio,  $1470\text{ cm}^{-1}$ , del espectro son IR activas en este anión. Note que estos modos están ausentes para el anión  $m = 3$ . De este modo, los modos ipc-rd, IR activos en el benceno, también son IR activos sobre  $[\text{Fe}_6\text{-(C}_6\text{H}_6)_4]^-$ . Incluso así, este espectro es también diferente de las especies neutras y catiónicas  $m = 4$ , la principal diferencia reside en el hecho de que presenta una cantidad menor de resonancias IR, principalmente en la región  $1000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, el anión exhibe, como lo hace el neutro, las resonancias más intensa en el



tope del espectro IR, que crecen de la adición de algunos modos de estiramiento simétrico y asimétrico CH.

## 9.0 $\text{Fe}_7\text{-C}_6\text{H}_6$

El EB del benceno tiene distancias de enlace C–C y C–H de 1.398 y 1.098 Å, respectivamente, cercanas a los valores experimentales, de 1.399 y 1.101 Å,<sup>75</sup> todos los ángulos de enlace son de 120°. El EB de  $\text{Fe}_7$  es una bipirámide pentagonal distorsionada, ver Figura 9.1, con una multiplicidad  $M = 2S + 1 = 23$ , en donde S es el espín total. Esta estructura tiene uno de los átomos del anillo de cinco miembros localizado a 16.3° fuera del plano formado por los otros cuatro. Los electrones desapareados forman momentos magnéticos de 3.1–3.2  $\mu_B$  en los sitios atómicos. Los átomos ecuatoriales tienen cargas negativas, –0.08 a –0.13 electrones (e), que son compensados por las cargas, +0.26 e, de los sitios axiales. Estos resultados están en acuerdo con estudios previos de DFT.<sup>67, 66</sup> Más aún, el estado basal de  $\text{Fe}_7^+$  tiene una  $M = 24$  y se localiza a 5.99 eV arriba del estado basal del neutro, lo cual concuerda con la energía de ionización experimental,  $5.76 \pm 0.05$  eV, para  $\text{Fe}_7$ .<sup>68</sup> De manera parecida, la adición de un electrón libera, después de una relajación completa, una  $M = 22$  para el estado basal de  $\text{Fe}_7^-$ ; con una afinidad electrónica de 1.60 eV, cercano al valor observado,  $1.50 \pm 0.05$  eV.<sup>57</sup> Se cree que el estado basal de  $\text{Fe}_7$  es una bipirámide pentagonal distorsionada con  $M = 23$ , como su densidad de estados<sup>67</sup> estimada presenta características correspondientes al espectro fotoelectrónico.<sup>57</sup> Sin embargo, como se mostrará, el estado basal no es un estado altamente reactivo. El estado con  $M = 21$  se localiza a 10.6 kcal/mol arriba del estado basal. Se observa que  $M = 19, 30$  kcal/mol arriba del estado basal, es indudablemente un estado de mayor energía; su distribución de carga es similar a la de los estados con  $M = 21$  y 23, con longitudes de enlace más cortas y momentos magnéticos menores también presenta una magnetización no homogénea,  $\approx 2.8 - 3.0 \mu_B$  en los sitios ecuatoriales y  $2.55 \mu_B$  de los axiales. En

este nivel de teoría, este estado de mayor energía  $M = 19$  presenta una frecuencia negativa, que puede deberse a su estructura altamente compacta. Más aún debido a que los átomos ecuatoriales tienen un número de coordinación menor,  $NC = 4$ , que los sitios axiales,  $NC = 5$ , son más adecuados para el enlace con el benceno, principalmente aquellos estados  $M = 21$ , y  $19$ , debido a que tienen momentos magnéticos menores (menor cantidad de electrones desapareados en aquellos sitios).

El estado excitado  $M = 19$  del  $Fe_7$ , a través de un átomo ecuatorial  $Fe_e$  adsorbe el benceno, formando el estado basal  $M = 19$  de  $Fe_{7e}-C_6H_6$  EB (I), en el cual el benceno y la bipirámide pentagonal se localizan en una geometría de forma T similar a la del dímero de  $C_6H_6$ ,<sup>76</sup> ver Figura 9.2. Más aún, el estado  $Fe_{7e}-C_6H_6$   $M = 21$  (II) es quasi-degenerado con el estado basal, debido a que se localiza a menos de 1.0 kcal/mol arriba, mientras que el estado basal de  $Fe_7$  forma el estado  $Fe_{7e}-C_6H_6$   $M = 23$  (III), localizado 4.4 kcal/mol arriba de I. De esta manera los estados excitados  $M = 19$  y  $21$  de  $Fe_7$ , remarcablemente el primero, son considerablemente estabilizados por la adsorción del benceno. De hecho este proceso invierte el orden de los estados magnéticos de  $Fe_7$ . Más aún, el enlace de carbono a un átomo axial de  $Fe_a$  produce los estados de mayor energía paralelos a  $Fe_7-C_6H_6$ , considerablemente arriba del estado basal de forma T del estado basal.

Hasta aquí, la multiplicidad de espín para el estado basal de  $Fe_7$  fue determinado. Como se mencionó, la asignación  $M = 23$  es validada por la energía de ionización estimada, la afinidad electrónica y la densidad de estados, que comparan bien con sus contrapartes experimentales. Más aún, la multiplicidad de espín calculada,  $M = 19$ , para el estado basal de  $Fe_7-C_6H_6$  indica una reducción significativa o disminución, de 3.1 a 2.6  $\mu_B$ , del momento magnético atómico promedio para el cúmulo de  $Fe_7$  cubierto. Aunque el momento magnético de  $Fe_7-C_6H_6$  no ha sido reportado aún, Knickelbein<sup>58</sup> ha encontrado recientemente que los momentos magnéticos del átomo de Co medido para  $Co_{7-10}(C_6H_6)_m$  son más pequeños que los de los cúmulos solos de Co con lo cual indica una perturbación de las propiedades electrónicas del cúmulo. Nuestra asignación de la multiplicidad de espín para  $Fe_7-C_6H_6$  es consistente con este comportamiento. A bajas temperaturas predcimos

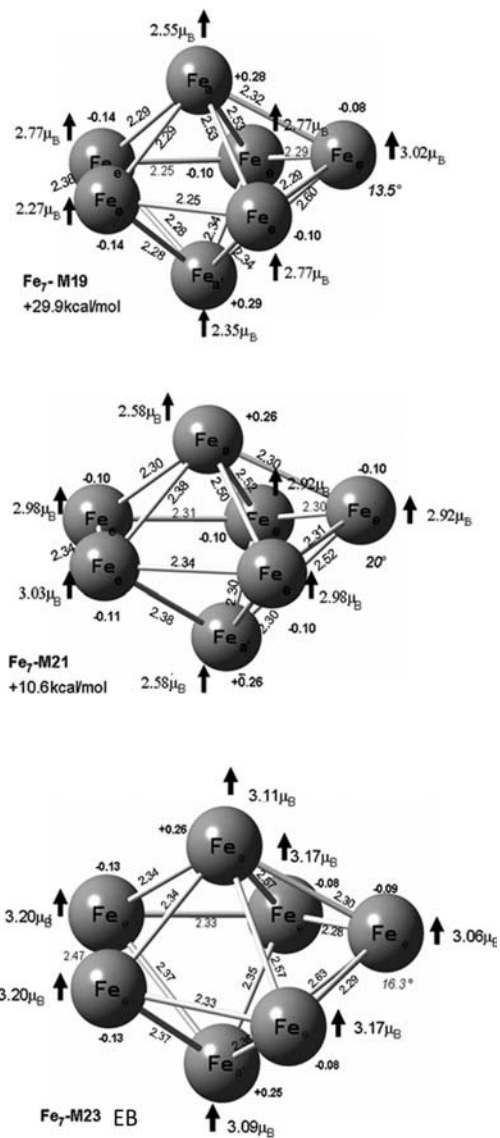


Figura 9.1. Longitudes de enlace en angstroms, cargas atómicas y momentos magnéticos en  $\mu_B$ , para los estados  $M = 23, 21$  y  $19$  del  $Fe_7$ . También se indica el ángulo diedro del átomo de  $Fe$ .

un momento atómico de  $2.6 \mu_B$  para  $Fe_7-C_6H_6$ , más pequeño que  $3.1 \mu_B$  para  $Fe_7$  puro. A temperaturas más altas como aquellas alcanzadas en experimentos Stern–Gerlach,<sup>58</sup> 130 K, un momento magnético mayor es esperado pueden tener contribuciones de los estados  $M = 21$  y  $23$ , localizadas solo a 1 y 4 kcal/mol arriba del estado basal respectivamente.

En el estado basal de  $\text{Fe}_{7e}\text{-C}_6\text{H}_6$ , mostrado en la Figura 9.3 junto con el estado II, las distancias C- $\text{Fe}_e$ , 2.116–2.129 Å, son ligeramente más grande que en ferroceno (2.045 Å), prototípicas del enlace covalente C-Fe; un patrón similar se mantiene para II, como las longitudes C- $\text{Fe}_e$  son 2.161–2.130 Å. Para ambos casos, estas distancias son más cortas que la suma de los radios de van der Waals de C (1.7 Å) y Fe (1.9 Å), sugiriendo la formación del enlace C-Fe; también son más cortas que las distancias C-Fe, 2.253–2.381 Å, para enlace débil C-Fe en  $\text{Fe}_4\text{-CH}_4$  y  $\text{Fe}_4\text{-C}_3\text{H}_8$ .<sup>77, 78</sup> Como se mostró abajo, enlaces C-Fe se forman en  $\text{Fe}_7\text{-C}_6\text{H}_6$ . Las distancias C-C en I (1.420–1.421 Å) o II (1.419–1.426 Å) muestran, respecto al benceno libre, un alargamiento de 0.022–0.023 Å o 0.021–0.028 Å, mientras que los enlaces C-H,  $\approx 1.087$  Å, tienen menos contracciones.

Los diagramas de contorno del orbital más alto ocupado (HOMO), el orbital más bajo desocupado (LUMO), y otros OMs de energía más profunda de espín mayoritario para II se muestran en la Figura 9.4.

Los orbitales HOMO, HOMO–1, HOMO–6, y HOMO–10 tienen características de enlace entre los electrones  $3d$  de  $\text{Fe}_{e1}$  y la nube  $\pi$  de  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; también contribuyen en gran medida a los otros átomos de Fe, por ejemplo, el HOMO tiene grandes contribuciones sobre  $\text{Fe}_{e4}$  y  $\text{Fe}_{e5}$  y HOMO–1 sobre los seis sitios  $\text{Fe}_{e2}\text{-Fe}_{e7}$ . Estos tipos de OMs muestran como el enlace se lleva a cabo entre el  $\text{Fe}_7$  y  $\text{C}_6\text{H}_6$ , y también revelan una polarización de  $\text{Fe}_{e1}$  hacia los otros sitios de Fe, con un aumento en su carga negativa y densidad de espín, más claramente sobre los sitios de Fe enlazados directamente a  $\text{Fe}_{e1}$ . Otros OMs, que no se muestran en la Figura 9.4, también tienen este tipo de enlace  $\sigma$ , formado entre los electrones  $\pi$  y  $3d$ . También, el LUMO presenta enlaces C- $\text{Fe}_e$ , con contribuciones a  $\text{C}_6\text{H}_6$  y a  $\text{Fe}_{e2}\text{-Fe}_{e5}$ . El gap HOMO–LUMO en el benceno es de 5.1 eV, y en II es mucho más pequeño, 0.57 eV; debido a que en II, ambos OMs tienen contribuciones de  $\text{C}_6\text{H}_6$ . El HOMO–42 muestra que además del fuerte traslape entre los electrones de  $\text{Fe}_{e1}$ , el OM simétrico tipo  $\pi$  del benceno permanece deslocalizado alrededor del anillo. Un enlace similar C- $\text{Fe}_e$  también se muestra en los OMs de I; la principal diferencia es que se localizan a energías más profundas.

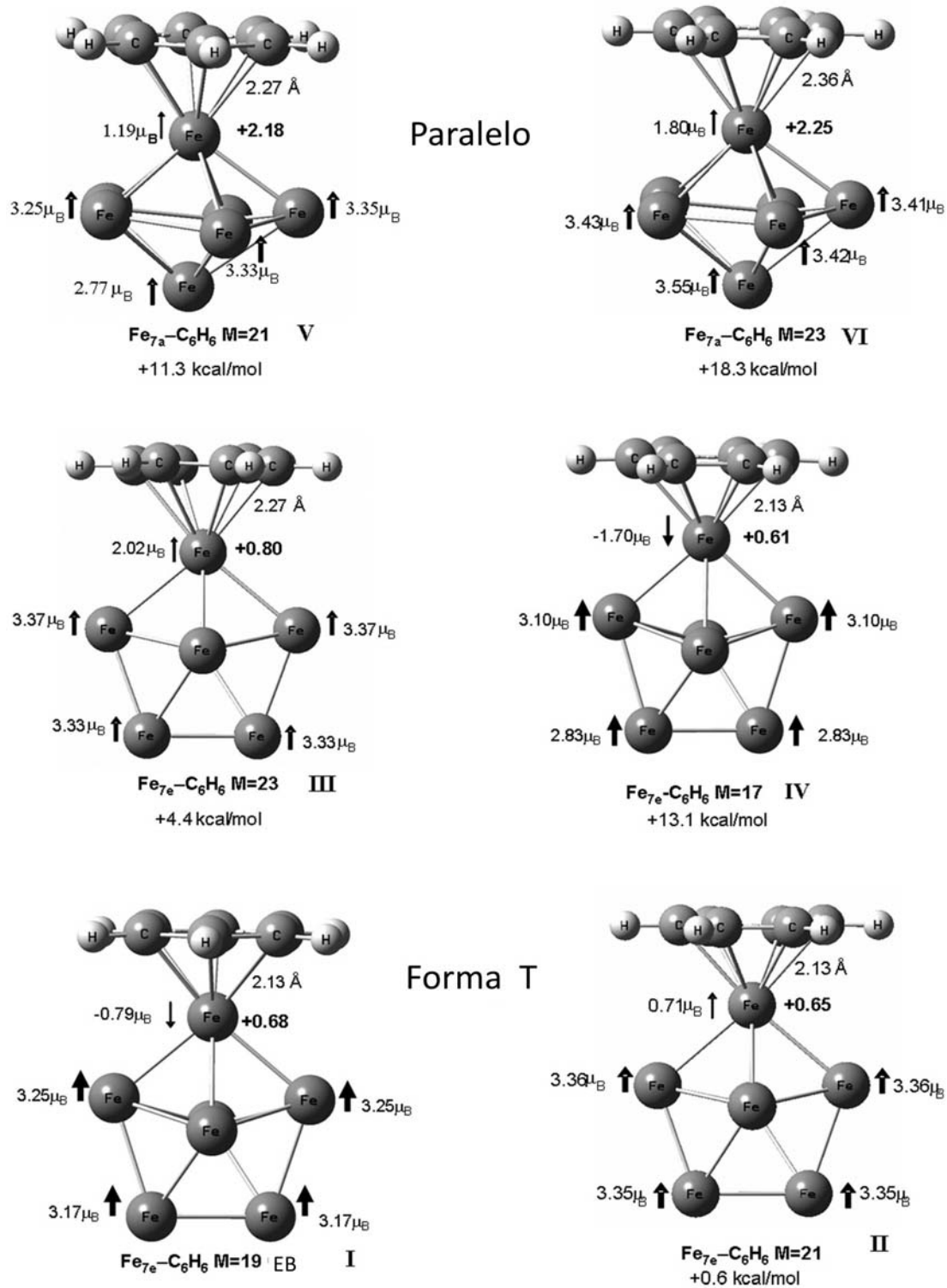


Figura 9.2. Longitudes de enlace, en angstroms, cargas atómicas y momentos magnéticos, en  $\mu_B$  para los estados de energía más bajos de  $Fe_7-C_6H_6$ .

Sustrayendo las energías de los estados basales de  $\text{Fe}_7$   $M=23$  y  $\text{C}_6\text{H}_6$  de la de  $\text{Fe}_7\text{-C}_6\text{H}_6$   $M=19$  del estado basal, una  $D_0$  de 16.8 kcal/mol. La EU de II es 16.2 kcal/mol. Por el lado experimental, la energía de disociación de Fe–benceno es estimada mayor que 0.7 eV o 16.1 kcal/mol; nuestros valores son consistentes con este resultado para un solo átomo de  $\text{Fe}^5$ ,<sup>33, 19</sup>, y con la  $D_0$  de benceno, 1.07 eV o 24.67 kcal/mol, sobre una superficie de Fe(100) infinita.<sup>65</sup>

De  $\text{C}_6\text{H}_6$  a  $\text{Fe}_7$ , ocurre una pequeña transferencia de carga (0.2 e) a través de los enlaces C– $\text{Fe}_e$ . Esta carga no reside sobre  $\text{Fe}_{e1}$ . Como se indicó en el análisis de población,  $\text{Fe}_{e1}$  tiene una carga de +0.68 e, mientras que otros átomos de hierro tienen una carga negativa completa de  $-0.90$  e. Los resultados de esta fuerte polarización electrónica de  $\text{Fe}_7$  en I muestran como una respuesta ácido de  $\text{Fe}_7$  se cumple: el átomo de  $\text{Fe}_{e1}$  directamente enlazado al benceno tiene una carga positiva. Sobre todo este movimiento de carga reduce la repulsión entre los electrones “ $3d$ ” (la mayoría de espín mayoritario sobre el cúmulo desnudo) localizado sobre el  $\text{Fe}_{e1}$  y los electrones  $\pi$  de  $\text{C}_6\text{H}_6$ . De hecho, la adsorción del benceno produce una disminución dramática, e incluso un cambio de dirección, del momento magnético de  $\text{Fe}_{e1}$ , debido a que su movimiento de  $2.77 \mu_B$ , sobre el  $\text{Fe}_7$ , hasta  $-0.79 \mu_B$  en I. Esta disminución es compensada por otros átomos de hierro del cúmulo, debido a que alcanzan altos momentos magnéticos ( $3.25 \mu_B$ ), como aquellos de alto espín  $\text{Fe}_7$   $M=23$  del estado basal,  $3.20 \mu_B$ . También en la dirección opuesta, los átomos de carbono tienen un momento magnético completo de  $-0.18 \mu_B$ . Un comportamiento análogo se presenta en el estado cuasidegenerado II. Este tiene una carga positiva de +0.65 e y un momento magnético pequeño de  $0.71 \mu_B$  en el sitio de  $\text{Fe}_{e1}$ . En este caso, cuatro átomos de hierro alcanzan momentos magnéticos de  $3.36 \mu_B$ , incluso mayores que los de  $\text{Fe}_7$   $M=23$  para el estado basal. Más aún, también los átomos de carbono poseen un momento magnético mayor que  $0.41 \mu_B$ , pero en la dirección opuesta. La repulsión entre el  $\text{Fe}_{e1}$   $3d$ – y los electrones  $\pi$  disminuye a través de una transferencia de carga, asociada con una transferencia de momentos magnéticos, de  $\text{Fe}_{e1}$  hacia los otros átomos de Fe, dejando al  $\text{Fe}_{e1}$  cargado positivamente y con momentos magnéticos menores. Estos resultados concuerdan con los resultados

de que el momento magnético de un átomo de Fe se reduce de 4 a  $2 \mu_B$  cuando se adsorbe sobre el benceno.<sup>19, 28</sup> Los estados I y II tienen las magnitudes más pequeñas de los momentos magnéticos sobre los átomos de Fe, enlazados directamente sobre los átomos de carbono, que los estados de mayor energía III ( $2.02 \mu_B$ ), IV ( $1.70 \mu_B$ ), V ( $1.19 \mu_B$ ), y VI ( $1.80 \mu_B$ ).

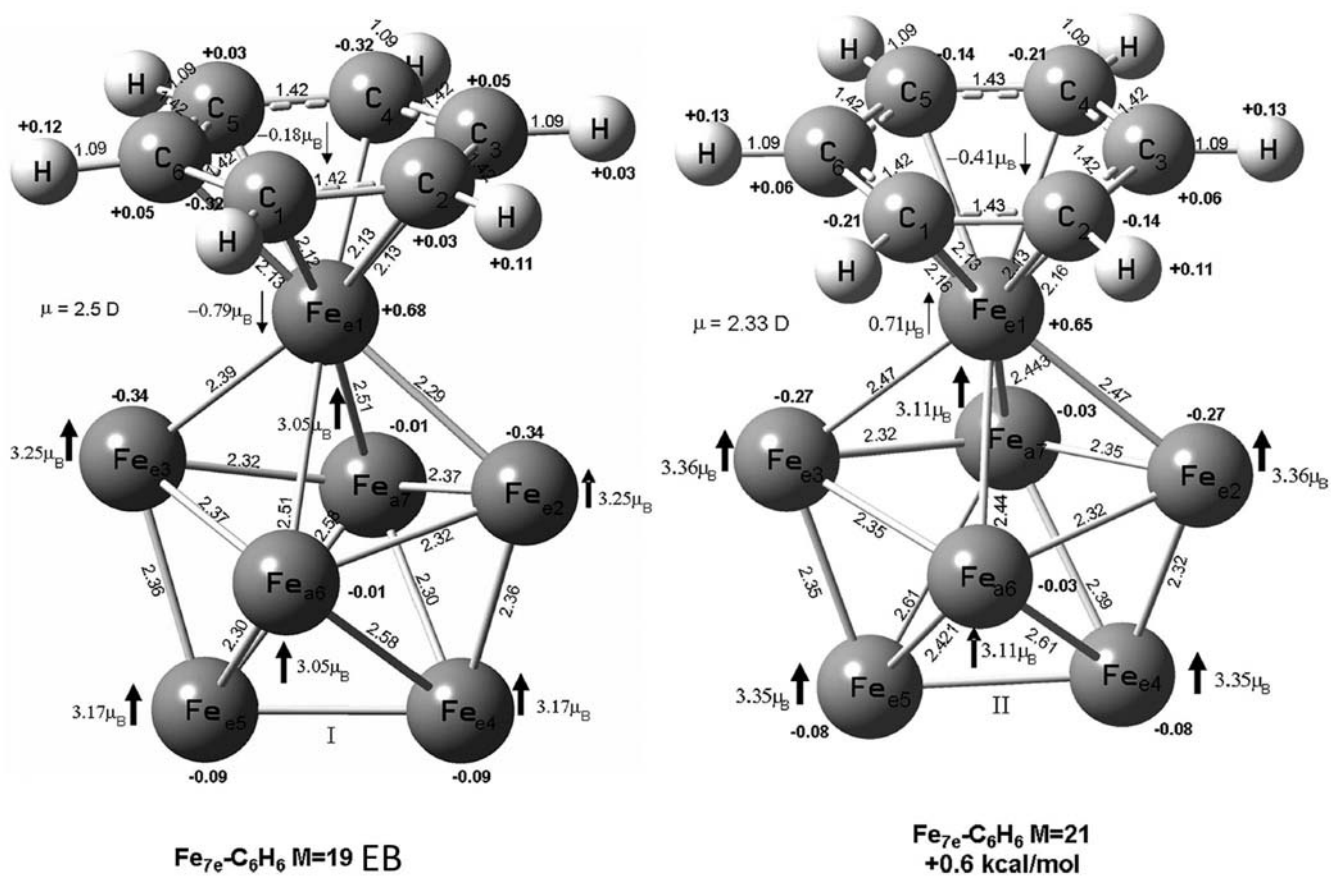


Figura 9.3. Longitudes de enlace en angstroms, cargas atómicas, momentos dipolo en debyes y momentos magnéticos, en  $\mu_B$  para el estado basal de  $Fe_{7e}-C_6H_6$   $M = 19$ .

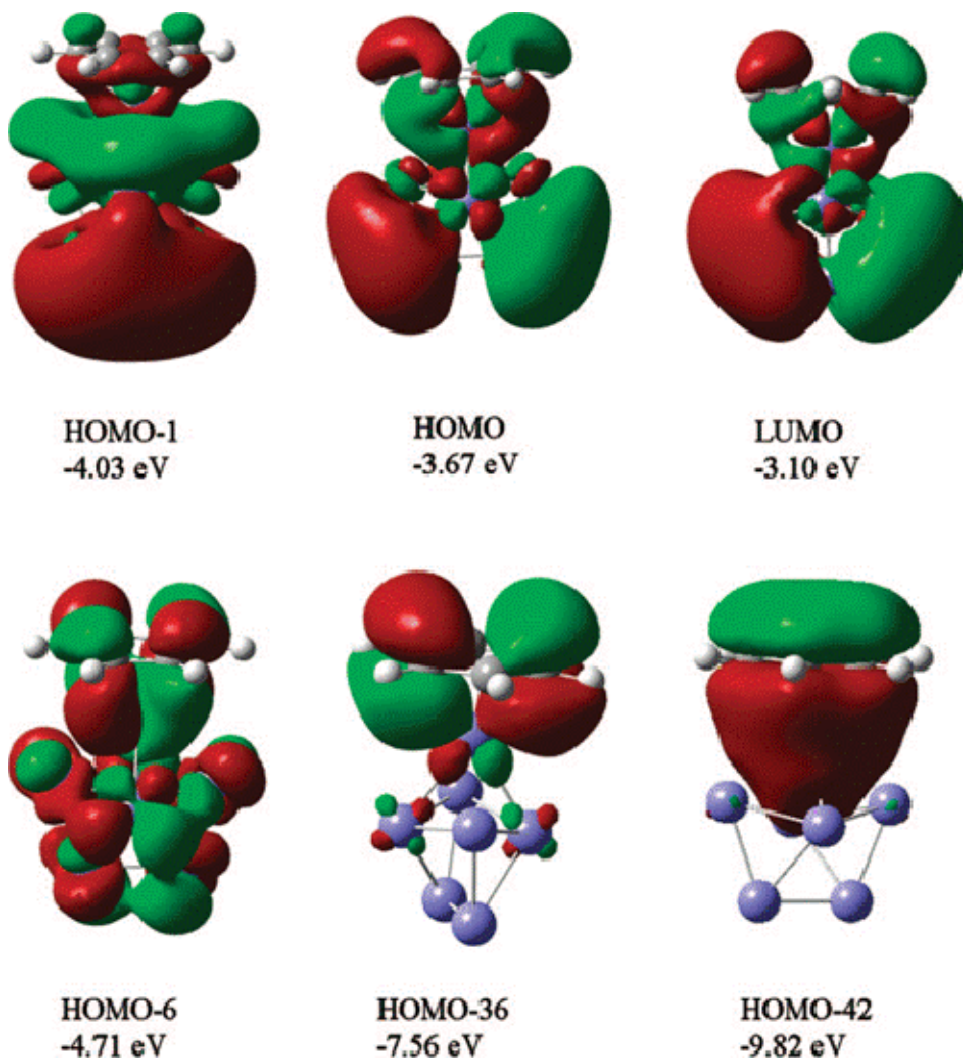


Figura 9.4. Gráficas de contorno de LUMO<sup>1</sup>, HOMO<sup>1</sup>, y otros OMs más profundos de II.

Se debe mencionar que también realizamos optimizaciones de geometría utilizando la base más pequeña 6-311+G(d) y (15s11p6d1f)/[10s7p4d1f] para Fe, (12s6p1d)/[5s4p1d] para C, y (5s)/[3s] para H; este conjunto ha sido utilizado para el estudio de Fe<sub>n</sub> interactuando con NO.<sup>79</sup> Los resultados obtenidos indican un orden similar para los estados de baja energía de Fe<sub>7</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. La estructura de I, Figura 9.2, permanece como el estado basal, mientras que las estructuras II, III, IV, V y VI están localizadas 0.9, 5.1, 13.7, 11.8, y 19.4 kcal/mol arriba del estado basal. Más aún, en I, el átomo de hierro, Fe<sub>e1</sub>, enlazado directamente con el benceno, presenta un momento magnético de -0.68 μ<sub>B</sub> en



II,  $\text{Fe}_{e1}$  tiene  $0.73 \mu_B$ ; estos valores están cercanos a los obtenidos con el conjunto base 6–311 G(2d,2p).

Incluso, un análisis de orbitales de enlace natural<sup>80</sup> también indica un momento magnético de  $-0.43 \mu_B$  para el átomo de  $\text{Fe}_{e1}$  de la estructura del estado basal de I. De manera similar, un valor de  $0.88 \mu_B$  se obtuvo para el átomo de  $\text{Fe}_{e1}$  de II. De esta manera, en el estado basal de  $\text{Fe}_7\text{-C}_6\text{H}_6$ , el momento magnético del átomo de Fe que se une con la molécula de benceno tiene una dirección opuesta a la de los otros átomos de Fe. Las 30 frecuencias vibracionales del benceno libre caen en el rango de  $3131\text{--}394 \text{ cm}^{-1}$ . Y aquellos de los estados I y II caen en el rango de  $3142\text{--}16 \text{ cm}^{-1}$  y  $3144\text{--}9 \text{ cm}^{-1}$ . En todos los casos, el valor superior corresponde al estiramiento completamente simétrico C–H, que tiene un aumento de  $11$  a  $13 \text{ cm}^{-1}$ . Más aún, los modos que implican los desplazamientos C–H aumentan desde el  $\text{C}_6\text{H}_6$  al  $\text{Fe}_7\text{-C}_6\text{H}_6$ , mientras que las vibraciones que contienen movimientos C–C muestran reducciones de  $-11$  a  $-111 \text{ cm}^{-1}$ . Esta disminución es consistente con el debilitamiento del enlace C–C, debido al enlace C–Fe, observado para el benceno en  $\text{Fe}_7\text{-C}_6\text{H}_6$ .

## 10.0 Tendencias

Algunas tendencias observadas en este estudio se pueden realizar en torno a la Energía de Unión, del cúmulo con la molécula de benceno.

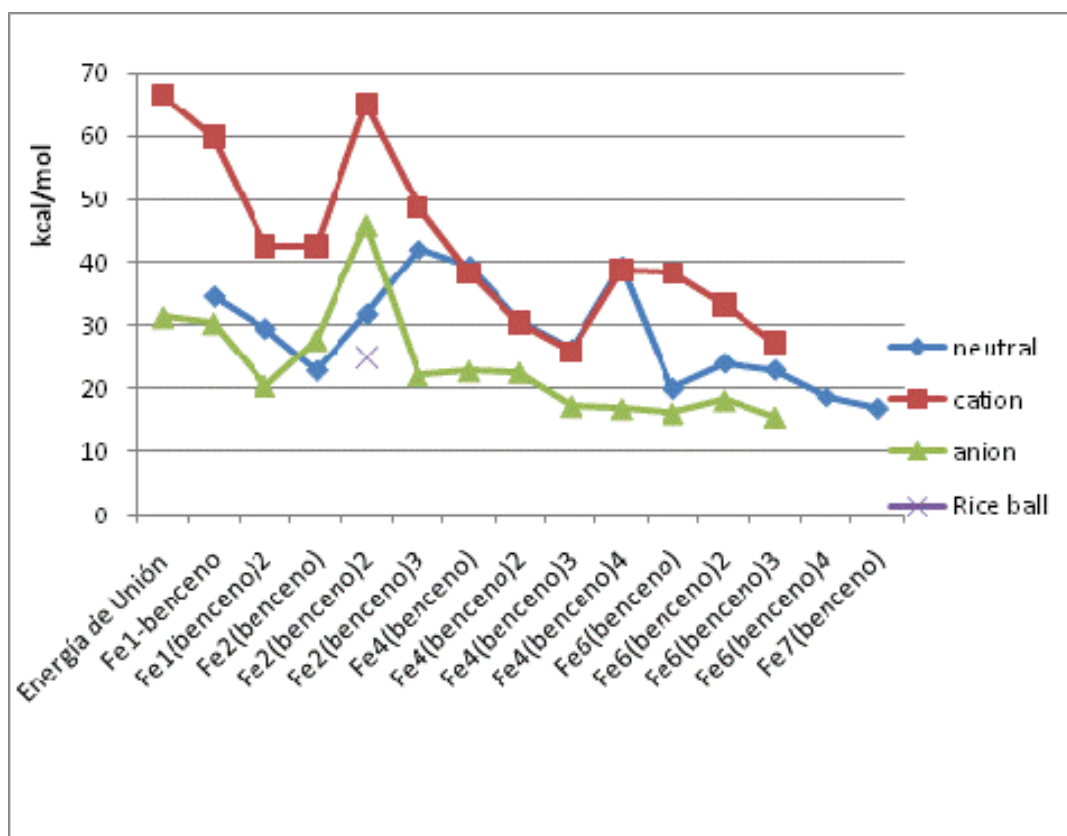


Figura 10.1

Le Energía de unión promedio (EU) por molécula de benceno se calcula de acuerdo a la ecuación

$$EU = \frac{E[\text{Fe}_n\text{Benceno}_m] - \{E[\text{Fe}_n] + mE[\text{Benceno}]\}}{m}$$

En donde  $E[\cdot]$  son la energía total de  $\text{Fe}_n\text{-Benceno}_m$ , la molécula de benceno y los cúmulos de hierro.

Como se observa en la figura 10.1 , la energía de unión promedio disminuye rápidamente de 70 a 30 kcal/mol, a medida que aumenta el tamaño del cúmulo, esto puede deberse a una mayor coordinación del átomo de hierro que se une al benceno con otros átomos de hierro por lo cual la energía de unión es más débil. Se observa que los valores mayores corresponden a los cúmulos cargados positivamente, mientras que los valores más pequeños corresponden a los cúmulos negativos, esto da soporte a que la interacción principal entre estos sistemas es debida a las interacciones de atracción del ion del cúmulo con la nube  $\pi$  del benceno, mientras que existe una repulsión de naturaleza electrostática entre la carga negativa del cúmulo con la nube  $\pi$  del benceno. También se observa un máximo para  $\text{Fe}_2$ benceno, lo cual indica que este cúmulo es muy estable y también el  $\text{Fe}_4$ -benceno<sub>4</sub>. Se observa que la estructura de sándwich es más estable que la estructura de bola de arroz en la composición  $\text{Fe}_2$ -( $\text{C}_6\text{H}_6$ )<sub>3</sub>, esto es debido a que en la estructura de tipo sándwich todos los átomos de carbono de las moléculas de benceno están unidos a los átomos de hierro.

#### Afinidad Electrónica,

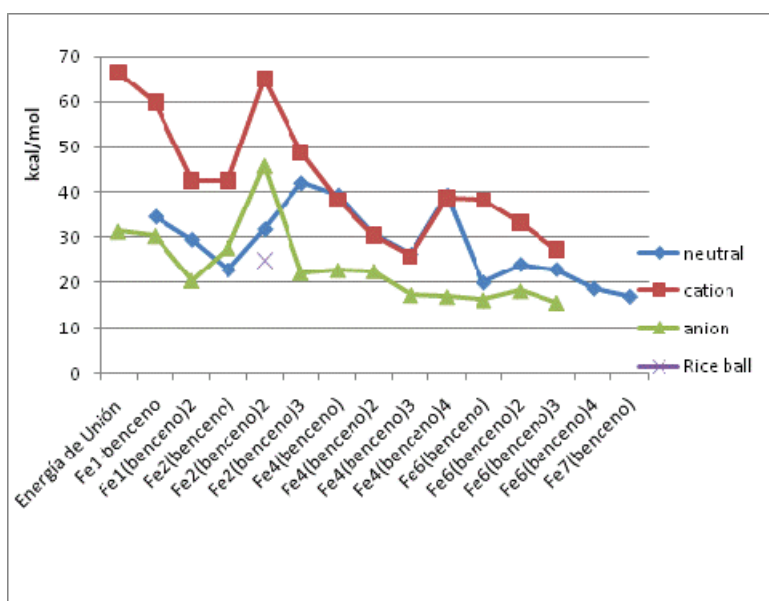


Figura 10.2

La afinidad electrónica es la energía liberada al absorber un electrón de un cúmulo y puede ser medida fácilmente. En este estudio las afinidades electrónicas de los complejos Fe–benceno de menor energía se muestran en la Figura 10.2, en general los resultados de las afinidades adiabáticas concuerdan bien con los resultados experimentales con discrepancias muy pequeñas. En esta gráfica se observa que la afinidad electrónica aumenta a medida que aumenta el tamaño del cúmulo, esta misma tendencia se observa para los cúmulos de hierro solos, por lo cual puede existir una mayor capacidad de estabilización de la carga negativa en el cúmulo a medida que aumenta el tamaño. Estos datos también sugieren que la estructura principal involucrada en la reactividad química para estos complejos corresponde al cúmulo metálico.

Potencial de Ionización,

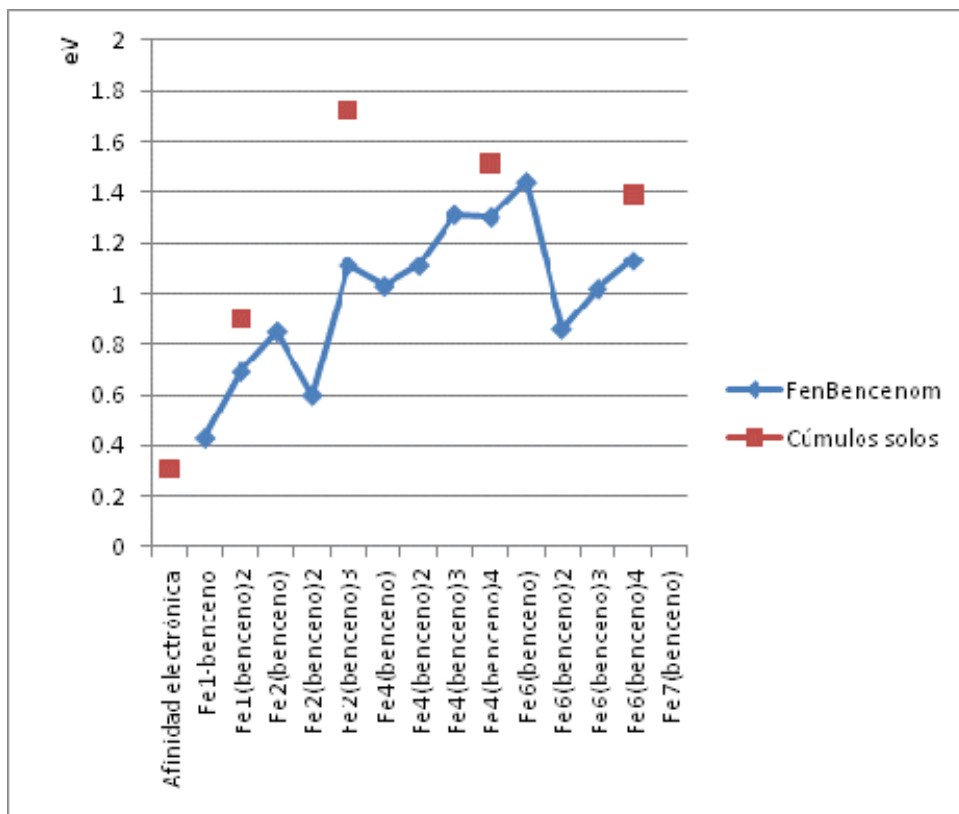


Figura 10.3

Se observa una disminución de la energía de ionización a medida que aumenta el tamaño del cúmulo. En general esta disminución es parecida a la que se observa en los cúmulos solos, lo cual indica que la estructura electrónica predominante es la que corresponde a los cúmulos de hierro, mientras que el benceno casi no sufre modificaciones electrónicas. Queda por comparar con los valores experimentales una vez que se realice el experimento. La diferencia de energías es mucho mayor que la que se observa en la afinidad electrónica, lo cual indica que los cúmulos de hierro tienden a adquirir un estado positivo, lo cual se observa en las características del hierro de formar compuestos con elementos más electronegativos, por ejemplo en los óxidos de hierro.

Momento magnético.

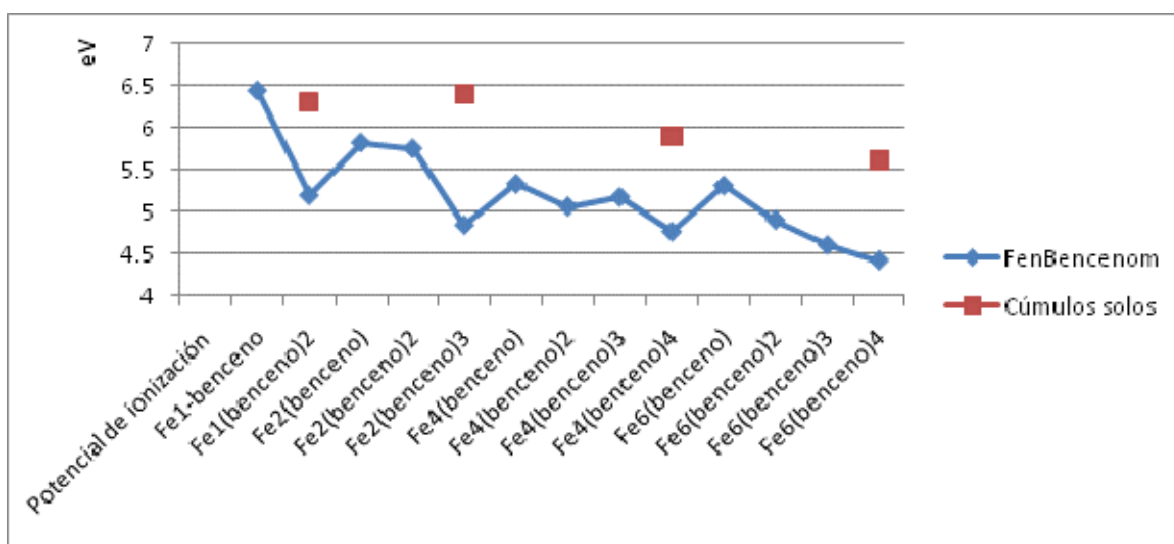


Figura 10.4

En general se observa un ligero aumento magnético a medida que aumenta el tamaño del cúmulo, esto es debido a que estos cúmulos presentan un comportamiento súper paramagnético, sin embargo este momento magnético por átomo es menor que el de los cúmulos de hierro solos, lo cual muestra el quenching o disminución del momento magnético de los cúmulos de hierro al formar los complejos con el benceno. En el caso del cúmulo de  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_3$  se observa la mayor disminución

del momento magnético debido a que es el compuesto que tiene el mayor número de bencenos adsorbidos en toda la serie. En estos complejos los átomos de hierro son los que contribuyen principalmente al momento magnético observado. La presencia de varios isómeros cercanos en energía puede no ser distinguida en la deflexión del experimento Stern-Gerlach debido a la limitada resolución del aparato. De esta manera el momento magnético medido puede ser una mezcla de isómeros cercanos en energía y el momento magnético efectivo o promedio puede ofrecer una mejor descripción para comparar los valores experimentales.

## 11.0 Conclusiones

El método DFT describe de manera adecuada las propiedades como la energía de ionización, energía de unión, afinidad electrónica y propiedades vibracionales de cúmulos pequeños de hierro interactuando con moléculas de benceno.

Las estructuras optimizadas adoptan estructuras tipo bola de arroz aunque también pueden adoptar estructuras de tipo sándwich múltiple decker.

A medida que se agregan las moléculas de benceno sobre cada uno de los cúmulos hay una disminución del momento magnético de los cúmulos así como del potencial de ionización.

El máximo número de moléculas interactuando con los cúmulos de hierro con un máximo de 7 átomos de hierro fueron 4 moléculas de benceno.

Las principales interacciones enlazantes que se observan para el benceno y los cúmulos de hierro son interacciones covalentes entre los orbitales 3d de cada uno de los átomos de hierro con los orbitales  $2p\pi$  del anillo aromático de las moléculas de benceno. Aunque también contribuyen interacciones electrostáticas debido a la donación electrónica de las moléculas de benceno hacia los átomos de hierro.

En general se observan desplazamientos hacia el rojo de las vibraciones de estiramiento C-C que indican un debilitamiento del enlace C-C en la molécula de benceno.

Los orbitales moleculares en los complejos de tipo sándwich indican una deslocalización electrónica de la nube  $\pi$  y los orbitales 3d del benceno.

Se observan resultados parecidos en el comportamiento y estructura geométrica con cúmulos de cobalto con benceno.

Las interacciones que ocurren entre las moléculas de agua y un átomo de níquel indican una interacción de donación electrónica del par de electrones libres no enlazantes de la molécula de agua localizados sobre el átomo de oxígeno hacia los orbitales desocupados del átomo de níquel. Se observa que el cúmulo con 6 moléculas de agua adopta una estructura octaédrica, también se observa la formación de enlaces de puente de hidrógeno en subsecuentes moléculas de agua que interactúan con el complejo octaédrico.

La teoría de funcionales de la densidad describe adecuadamente las propiedades electrónicas, estructurales, energéticas y vibracionales de los complejos  $\text{Fe}_n\text{-(C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $n \leq 7$ ,  $m \leq 4$  de metales de transición.

La estabilidad de estos compuestos se debe a los enlaces Fe-C, que se forman entre los electrones 3d del metal y la nube  $\pi$  del carbono.

Para contenidos bajos de benceno se observan altas hapticidades, esto es, cada benceno está unido mediante 6 enlaces Fe-C a los átomos del cúmulo  $\text{Fe}_n$ .

Para contenidos altos de benceno se observa una hapticidad menor.

Esto es, algunos bencenos forman sólo dos o tres enlaces con el cúmulo.

En general, se observa una disminución de la energía de ionización al aumentar el contenido de benceno en el cúmulo. En algunos casos las EI son cercanas a las de los elementos alcalinos que son los que tienen las EI más bajas de los elementos de la tabla periódica.

La disminución de la EI se debe a la deslocalización de los electrones de valencia, la cual es producida por la red de enlaces Fe-C.

Las EI calculadas comparan razonablemente bien con los datos experimentales disponibles. La diferencia entre teoría y experimento es mayor de 0.5 eV y se debe a las complicadas interacciones de intercambio y correlación que ocurren en estos sistemas.

Para el sistema  $\text{Fe}_2\text{-(C}_6\text{H}_6)_3$  se observa una competencia entre las estructuras múltiple decker sándwich y rice-ball para cúmulos mayores solo se estudiaron las estructuras rice ball.

Las afinidades electrónicas calculadas concuerdan con los valores obtenidos experimentalmente, lo que permite afirmar que la geometría calculada es la que corresponde efectivamente al estado basal del complejo.

Las energías de unión indican interacciones moderadas, alrededor de 36 kcal/mol, para concentraciones bajas de benceno.

La energía de unión disminuye a medida que aumenta el número de moléculas de benceno en el cúmulo.

El momento magnético del cúmulo disminuye al enlazarse con la molécula de benceno.



# Apéndice.

## A.1.1 Caracterización de cúmulos.

### Experimento de quimisorción

El experimento de absorción química ha sido usado extensivamente por Riley y colaboradores para determinar la estructura química de los cúmulos.<sup>81, 82, 83</sup> Estas técnicas usan la adsorción de moléculas no invasivas (que no modifican los enlaces metal-metal presentes en el cúmulo) débilmente enlazadas para determinar la morfología de la superficie de un cúmulo. Debido a que la mayoría de los átomos de un cúmulo se encuentran sobre la superficie, los sitios de superficie accesible contienen información sobre la estructura del cúmulo estudiado. La información sobre el tamaño y el número y fuerza de moléculas adsorbidas sobre la superficie de unión puede ser usado para seleccionar estructuras consistentes con los patrones de unión del adsorbato. Usando este método, se han propuesto estructuras de cúmulos para varias especies incluyendo metales de Fe, Co y Ni en tamaños grandes. El empaquetamiento icosaédrico de algunas especies de cúmulos en determinado tamaño propuesto del experimento es consistente con algunos otros resultados teóricos y experimentales.

### Disociación de los cúmulos

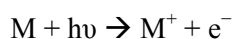
Existen varios estudios de disociación inducida por colisión y fotodisociación de cúmulos de iones de metales de transición. Ambos métodos han sido usados para determinar las energías de disociación de los cúmulos iónicos. La fotoexcitación deposita una cantidad de energía conocida en el cúmulo. Sin embargo, para obtener información sobre las energías de disociación a partir de la fotodisociación es difícil debido a la distinción entre procesos de un fotón y multifotónicos. Por otro lado, la desventaja de la disociación inducida por colisión es que la activación colisional transfiere

un amplio rango de energías en los cúmulos, y es necesario modelar la región umbral para determinar la energía de disociación. Armentrout y colaboradores han usado la disociación inducida por colisión para medir las energías de disociación para varios elementos 3d, incluyendo cúmulos de  $Ti_n^+$ ,  $Fe_n^+$ ,  $Co_n^+$  y  $Ni_n^+$ .<sup>84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92</sup>

## A.1.2 Métodos de análisis

Existen varios métodos de análisis que permiten determinar diversas propiedades fisicoquímicas además de manera indirecta la geometría de este tipo de cúmulos. Una de ellas es la Espectroscopía Fotoelectrónica.<sup>93, 94, 95</sup> que fue desarrollada por Siegbahn et al. con radiación de rayos X en 1969.<sup>96</sup>

Esta técnica puede medir la energía requerida para quitar los electrones de cada uno de los orbitales moleculares. El nombre de esta técnica indica cómo funciona: si fotones monocromáticos con energía suficiente,  $h\nu$ , se hacen incidir sobre una muestra gaseosa, los electrones con energía cinética  $\frac{1}{2}mv^2$  son expulsados de acuerdo a la ley fotoeléctrica de Einstein:



$$h\nu = IE + \frac{1}{2}mv^2$$

En donde IE es la energía de ionización. Cuando se aplica la EPE a moléculas o átomos, solamente se produce  $M^+$ , mientras que los iones  $M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  a menudo no se observan. En el experimento, el espectrómetro detecta el número de electrones emitidos y sus energías cinéticas. Debido a que  $h\nu$  es una constante conocida, se puede calcular la EI. Una de las primeras pruebas espectroscópicas para ser aplicadas a los cúmulos de metales de transición fue la espectroscopía de fotoionización. El experimento se realizó con cúmulos de masa seleccionada para estudiar la variación dependiente del tamaño con sus potenciales de ionización. Un espectrómetro de masas típico se muestra en la Figura

1. Las energías de ionización proveen de pistas importantes sobre sus propiedades electrónicas. Son directamente relevantes al comportamiento químico debido a que proveen una medida de la habilidad de donación de electrones en una reacción química.

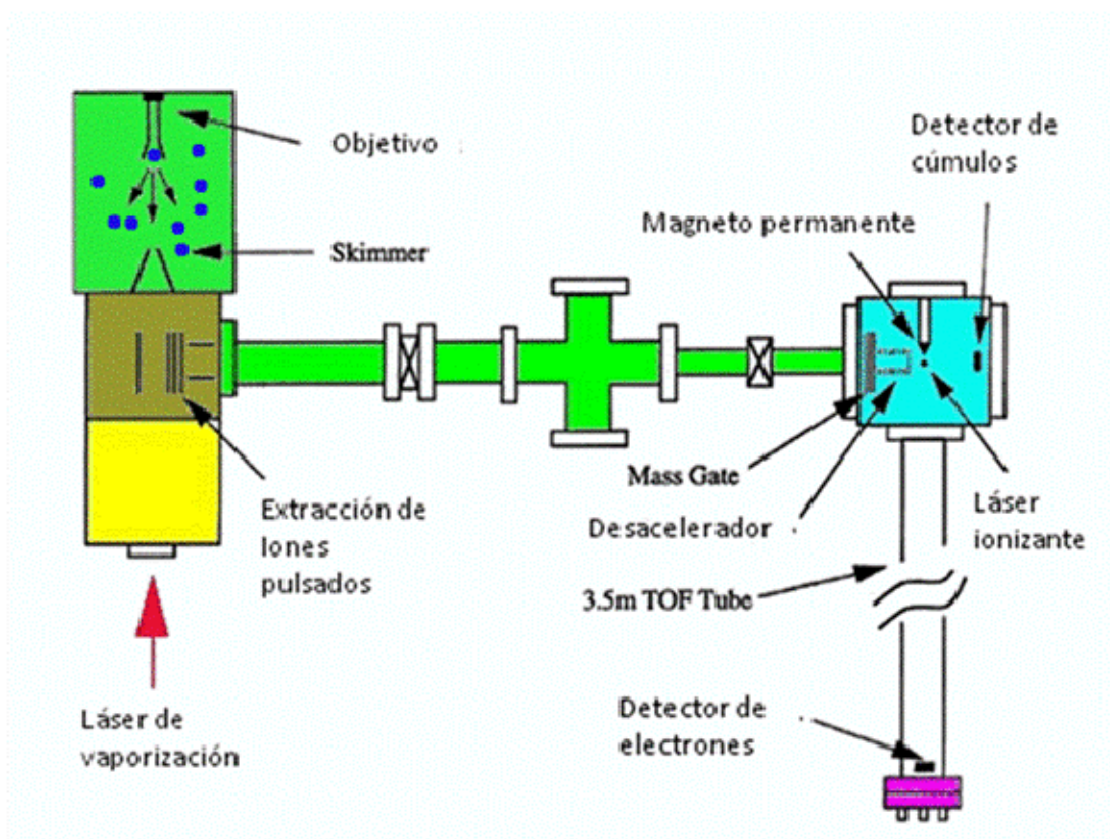


Fig. 1.5. Esquema del dispositivo de espectroscopía de masas.

Experimento de fotoionización

Experimentos Stern-Gerlach.

Otto Stern y Walter Gerlach hicieron atravesar un haz de átomos neutros a través de un campo magnético no uniforme, se desviaron los átomos de acuerdo con la orientación de sus momentos magnéticos respecto al campo. Estos experimentos demostraron de forma muy directa la cuantización del momento angular.

El magnetón de Bohr,  $\mu_B = eh/2m$ , es el momento magnético que posee un electrón. Esta propiedad termodinámica cambia con la temperatura, tensión mecánica y procesos químicos como la formación de aleaciones.<sup>97, 54</sup>

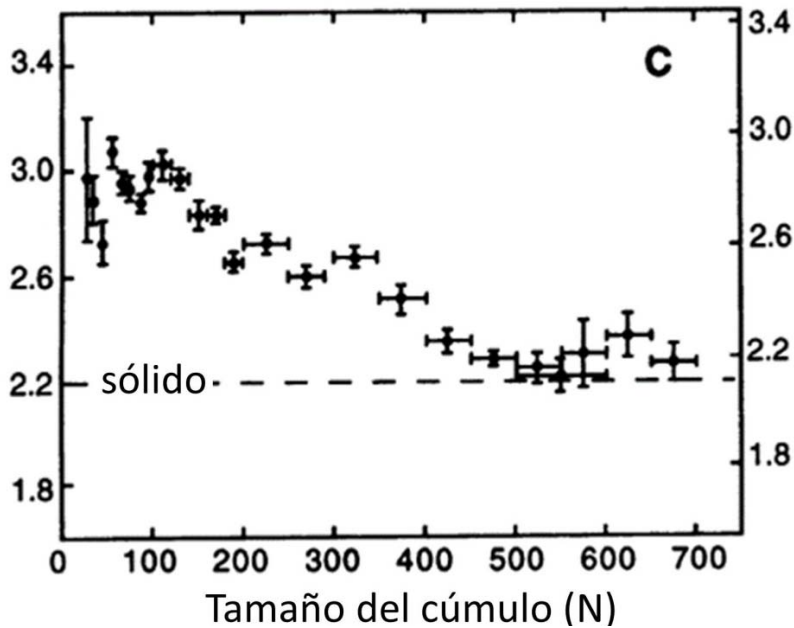


Fig. 1.6. Momentos magnéticos promedio en función de la temperatura para varios tamaños de cúmulos de hierro.

Los cúmulos en fase gaseosa se encuentran ausentes de cualquier interacción con una matriz. Por tanto es posible determinar sus propiedades magnéticas intrínsecas. Esto es posible mediante el experimento de Stern-Gerlach en el cual los cúmulos magnéticos interactúan con un campo magnético no homogéneo y son desviados de su trayectoria original. La desviación de un cúmulo que viaja con una velocidad  $v$  de manera transversa a la dirección del gradiente de campo (definido como la dirección  $z$ ) está dada por<sup>98</sup>

$$d = K \frac{M(B) \partial B}{mv^2 \partial z} \quad (1)$$

en donde  $m$  es la masa del cúmulo,  $\frac{\partial E}{\partial z}$  es el gradiente del campo magnético en la dirección  $z$ , y  $K$  es una constante, que depende de la geometría del aparato. Esta ecuación muestra que la deflexión es proporcional a la magnetización del cúmulo  $M(B)$ . Los experimentos de deflexión son analizados normalmente asumiendo que los cúmulos ferromagnéticos libres son partículas de un solo dominio siguiendo un comportamiento súper paramagnético. En este caso los  $N$  momentos atómicos de una partícula con  $N$  átomos están acoplados por la interacción de intercambio dando lugar a un momento magnético total grande  $\mu_N$ . Esta libertad de orientación permite que el momento magnético se pueda alinear con un campo magnético externo. Para un ensamble de partículas en equilibrio termodinámico en un campo externo  $B$ , la magnetización (que es la proyección promedio del momento magnético de las partículas a lo largo de la dirección del campo) se reduce, en el límite del campo bajo ( $\mu_N B \ll k_B T$ ) y para partículas grandes, a

$$M(B) = \frac{\mu_N^2}{3k_B T} \quad (2)$$

Las ecuaciones (1) y (2) permiten una determinación experimental de  $\mu_N$ .<sup>54</sup>

Cox y colaboradores hicieron la primer medida de las propiedades magnéticas de cúmulos aislados de  $Fe_n$  en un tamaño desde 2 a 17 átomos así como el comportamiento magnético de los monóxidos y dióxidos de cúmulos de Fe más pequeños.<sup>97</sup> de Heer y colaboradores realizaron experimentos amplios sobre los momentos magnéticos de los cúmulos de Fe, Co y Ni con tamaños que van de 20 a 70 átomos.<sup>54</sup> Estos experimentos revelaron que los cúmulos de elementos ferromagnéticos (Fe, Co y Ni) que contienen unos pocos cientos de átomos poseen momentos magnéticos mayores que los correspondientes a los materiales sólidos.

Espectroscopía de infrarrojo.<sup>99</sup> Es el método empleado para el estudio de energías de transición vibracionales. En este caso un haz de radiación infrarroja, cuya longitud de onda varía típicamente de  $2.5 \mu$  a  $15 \mu$  (número de onda varía de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $667 \text{ cm}^{-1}$ ), pasa a través de una muestra de un

compuesto. Se usa un prisma de cloruro de sodio debido a que el cuarzo o el vidrio es opaco a la luz infrarroja. La posición del prisma de cloruro de sodio y la anchura de la abertura determinan la longitud de onda de la radiación que se permite alcanzar al detector. La adsorción de radiación a diferentes números longitudes de onda corresponde a la absorción de las moléculas de un nivel bajo de energía al siguiente nivel vibracional de mayor energía. La radiación absorbida se identifica por su longitud de onda ( $\lambda$  en Å,  $\mu$ , o nm;  $1\mu = 10^3 \text{ nm} = 10^4 \text{ Å} = 10^{-4} \text{ cm}$ ), su frecuencia ( $\nu$  es  $\text{seg}^{-1}$ ), o su número de onda. La detección de la radiación se detecta electrónicamente y es grabada. Una fuerte absorción a través de un estrecho intervalo de frecuencias provoca un pico agudo o banda en el espectro registrado. Los picos de absorción no siempre son estrechos y agudos debido a que cada nivel vibracional se sobrepone en un arreglo de vibraciones rotacionales; por lo tanto una transición vibracional particular es realmente una superposición de transiciones de varios niveles rotacionales vibracionales.

No todas las moléculas responden a la radiación infrarroja. En particular, las moléculas con ciertos elementos de simetría, como las moléculas homonucleares diatómicas no absorben la radiación infrarroja.

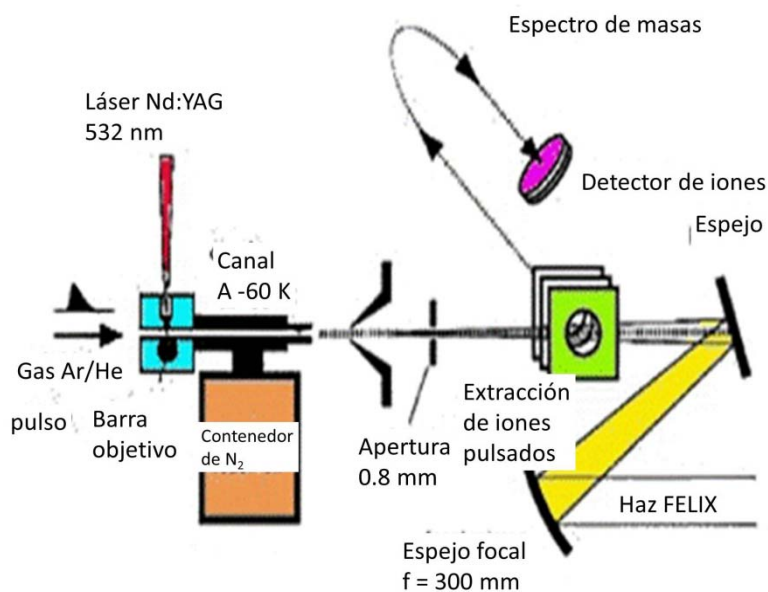


Fig. 1.7. Esquema para la determinación experimental de IR, FELIX, Free electron laser infrared experiments.

## Espectrometría de masas

Se pueden emplear técnicas similares al experimento de  $e/m$  de Thomson para medir masas de iones y, de este modo, medir masas atómicas y moleculares. En 1919, Francis Aston discípulo de Thomson, construyó la primera familia de instrumentos denominados espectrómetros de masas. Los iones positivos provenientes de una fuente pasan a través de las ranuras S1 y S2 y forman un haz estrecho. En seguida, los iones atraviesan un selector de velocidad con los campos E y B cruzados, como hemos descrito, para bloquear todos los iones salvo aquellos cuya rapidez  $v$  es igual a  $E/B$ . Por último los iones entran en una región con un campo magnético B perpendicular a la figura, donde se trasladan en arcos circulares de radio R, determinado por la ecuación  $R = mv/qB$ . Los iones con diferentes masas inciden en la placa fotográfica en puntos diferentes y así se pueden medir los valores de R. Se supone que cada ion ha perdido un electrón, por lo que la carga negativa de cada ion es simplemente  $+e$ . Como se conocen todos los valores de esta ecuación salvo  $m$ , se puede calcular la masa  $m$  del ion.

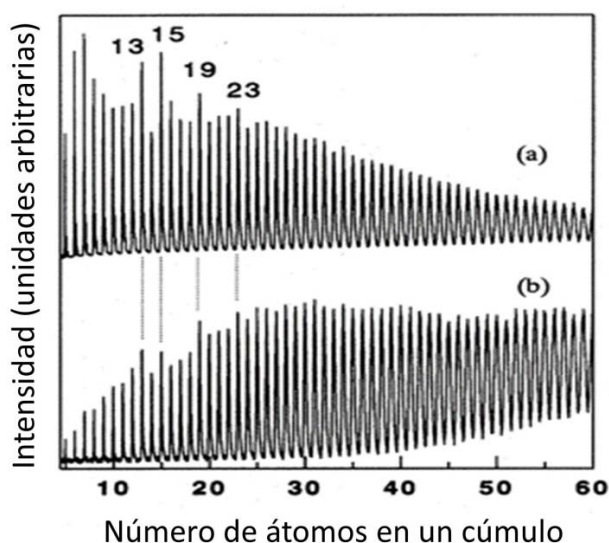


Fig. 1.8. Espectrómetro de masa de tiempo de vuelo producido de una fuente de vaporización láser el espectro superior (a) es resultado para cúmulos de hierro ionizados positivamente y el de abajo (b) es el de cúmulos neutros ionizados por

## A.1.3 Propiedades electrónicas

Las propiedades electrónicas también han sido reportadas:

Afinidad electrónica. Esta puede ser definida como la energía requerida para remover un electrón de un ion negativo:



Históricamente la definición es  $-\Delta U$  para la reacción inversa, agregando un electrón al átomo neutro. La definición aquí mostrada evita el cambio de signo. Debido a la similitud de esta reacción con la energía de ionización de un átomo, la afinidad electrónica algunas veces es definida como la energía de ionización cero. Esta reacción es endotérmica ( $\Delta U$  positivo), excepto para los gases nobles y los elementos alcalinotérreos. En la Fig. 1 se muestran la gráfica de las afinidades electrónicas experimentales de los cúmulos de hierro.<sup>101</sup>

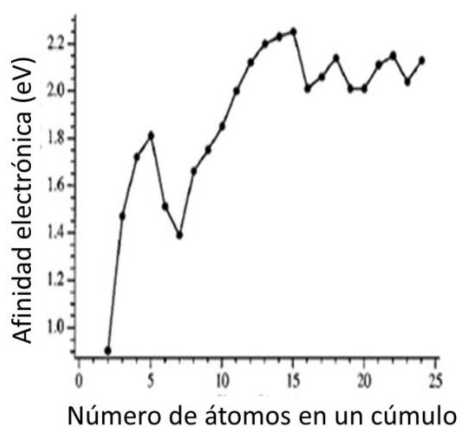


Figura 1.9 Afinidades electrónicas de cúmulos de hierro como función del tamaño de (n) para n =2-24.



Potencial de ionización, también conocida como energía de ionización es la energía requerida para remover un electrón de un átomo gaseoso o ion<sup>102</sup>:



Donde  $n = 0$  (primera energía de ionización), 1, 2,...(segunda, tercera,...).

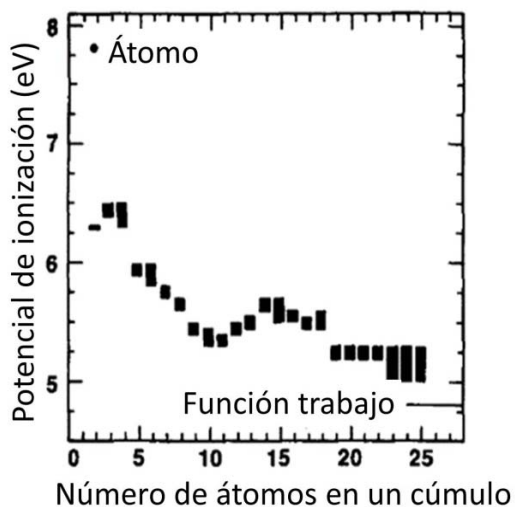


Figura 1.10 Potenciales de ionización determinados del espectro de fotoionización graficado contra el tamaño del cúmulo. La función trabajo del cúmulo de hierro también se indica.

La observación de oscilaciones en función del tamaño es evidencia de que la estructura electrónica de los cúmulos pequeños de hierro no son parecidas a las del sólido. Por ejemplo la energía de ionización del átomo es de aproximadamente 7.75 eV, mientras que la energía de la función trabajo es de aproximadamente 4.75 eV. En la figura 2 se muestra este comportamiento determinado experimentalmente.

Energías de fragmentación experimentales y teóricas (BPW91) de cúmulos de hierro neutros y cargados. Las energías de unión se reportan como la energía total del cúmulo menos la energía de  $n$  átomos del cúmulo:  $E_t - n E_{at}$ .

# Referencias.

- 
- <sup>1</sup>G.M. Pastor, J. Dorantes-Davila, y K. H. Bennemann, *Phys. Rev. B*, 40, 7642 (1989).
- <sup>2</sup>G. M. Pastor, R. Hirsch, B. Muhlschlegel, *Phys. Rev. B*. 1996, 53, 10382.
- <sup>3</sup>T. Fehner; J. F. Halet; I. Saillard *Molecular clusters: a Bridge to Solid State Chemistry*, 2007, Cambridge University Press.
- <sup>4</sup>F. A. Reuse; S. N. Khanna. *Chem. Phys. Lett.* 1995, 234, 77.
- <sup>5</sup>T. Kurikawa; H. Takeda; M. Hirano; K. Judai; T. Arita; S. Nagao; A. Nakajima; K. Kaya; *Organometallics*, 1990, 18, 1430.
- <sup>6</sup>W. Zheng; N.S. Eustis; X. Li; J.M. Nilles; O.C. Thomas, K.H. Bowen, A.K. Kandalam, *Chem. Phys. Lett.* 2008, 462, 35.
- <sup>7</sup> H. Liu; Q. Li; Y. Xie; R. B. King; H. F. Schaefer III. *J Phys. Chem. A*. 2010, 114, 8156.
- <sup>8</sup> A. D. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 1988, 38, 3098.
- <sup>9</sup> J. P. Perdew y Y. Wang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1992, 45, 13244.
- <sup>10</sup> Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Gaussian 09, revision D.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2004.
- <sup>11</sup> Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 1833.
- <sup>12</sup> R. S. Mulliken y W. C. Ermler, *Diatomic Molecules: Results of Ab Initio Calculations*, Academic, New York, 1977.
- <sup>13</sup> J.Thijssen. *Computational Physics*. Cambridge University Press. 2007.
- <sup>14</sup> J. Simons, J. Nichols, *Quantum Mechanics in Chemistry*. Oxford University Press. 1997.
- <sup>15</sup> I. N. Levine. *Química Cuántica*, Prentice Hall: Madrid, 2001.
- <sup>16</sup> Becke, A. D. Density-functional Exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*. 1988; **38**:3098.

- 
- <sup>17</sup> J. C. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry*, John Wiley & Sons: Chichester, 2004.
- <sup>18</sup> M. Tomonari; H. Tatewaki. *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 1.
- <sup>19</sup> R. Pandey, R.; Rao, B. K.; Jena, P.; Newsam, J. M. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 321, 142.
- <sup>20</sup> C. W. Bauschlicher, C. W. Partridge, H.; Langhoff, S. R. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 3273.
- <sup>21</sup> C. E. Moore, C. E. *Analysis of Optical Spectra*, NSRDS-NBS 34, National Bureau of Standards; National Bureau of Standards: Washington, D.C., 1971.
- <sup>22</sup> R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1980, 61, E-69; J. W. Robinson, *Handbook of Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1974, 1, 257.
- <sup>23</sup> J.W. Robinson, *Handbook of Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, 1980, 1, 257.
- <sup>24</sup> D. A. Braden y D. R. Tyler, *Organometallics*, 2000, 19, 1175;
- <sup>25</sup> J. Ruiz, M. Lacoste y D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 5471.
- <sup>26</sup> P. R. Varadwaj, I. Cukrowski y H. M. Marques, *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112, 10657.
- <sup>27</sup> T. D. Jaeger, T. D.; van Heijnsbergen, D.; Klippenstein, S. J.; von Helden, G.; Meihjer, G.; Duncan, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 10981.
- <sup>28</sup> R. Pandey, R.; Rao, B. K.; Jena, P.; Blanco, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 3799.
- <sup>29</sup> F. Ogliaro, F.; Halet, J.-F.; Astruc, D.; Saillard, J.-Y. *New J. Chem.* 2000, 24, 257.
- <sup>30</sup> G. L. Gutsev, G. L.; Bauschlicher, C. W., Jr. *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 7013.
- <sup>31</sup> I. Valencia, A. Guevara–Garcia y M. Castro, *J. Phys. Chem. A*. 2009, 113, 6222.
- <sup>32</sup> L. Senapati, L.; Nayak, S. K.; Rao, B. K.; Jena, P. J. *J. Chem. Phys.* 2003, 118, 8671.
- <sup>33</sup> F. Meyer, I. A. Khan y P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 9749.
- <sup>34</sup> C. N. Yang y S. J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A*. 1999, 103, 1094;
- <sup>35</sup> S. J. Klippenstein y C.-N. Yang, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2000, 201, 253.
- <sup>36</sup> K. M. Wedderburn, S. Bililign, M. Levy y R. J. Gdanitz, *Chem. Phys.* , 2006, 326, 600.
- <sup>37</sup> J. Szczepanski, H, Wang, M. Vala, A. G. G. M. Tielens, J. R. Eyler y J. Oomens, *Astrophys. J.*, 2006, 646, 666.
- <sup>38</sup> M. Diefenbach, C. Trage y H. Schwartz, *Helv. Chim. Acta*, 2003, 86, 1008.
- <sup>39</sup> M. Kaczorowska y J. N. Harvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, 4, 5227.
- <sup>40</sup> R. L. Hettich, T. C. Jackson, E. M. Stanko y B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 5086.
- <sup>41</sup> K. F. Willey, P. Y. Cheng, K. D. Pearce y M. A. Duncan, *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 4769;

- 
- <sup>42</sup> K. F. Willey, P. Y. Cheng, M. B. Bishop y M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 4721;
- <sup>43</sup> K. F. Willey, C. S. Yeh, D. L. Robins y M. A. Duncan, *J. Phys. Chem.*, 1992, 96, 9106.
- <sup>44</sup> S. Chiodo, I. Rivalta, M. del C. Michellini, N. Russo and E. Sicilia. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 12501.
- <sup>45</sup> S. Chiodo, N. Russo, E. Sicilia, *J. Comput. Chem.*, 2005, 26, 175.
- <sup>46</sup> S. Chiodo, N. Russo, E. Sicilia, *J. Chem. Phys.*, 2006, 125, 104107.
- <sup>47</sup> A. Irigoras, A.; Michellini, M.; del C.; Sicilia, E.; Russo, N.; Mercero, J. M. Ugalde, J. M. *Chem. Phys. Lett.* 2003. 376, 310.
- <sup>48</sup> A. Simon, A.; Joblin, C. *J. Phys. Chem. A*. 2007, 111, 9745.
- <sup>49</sup> T. Shimanouchi, Molecular Vibrational Frequencies, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69; Linstrom, P. J., Mallard, W.G., Eds.; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2007; <http://webbook.nist.gov>.
- <sup>50</sup> P. C. Engelking, W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, 1986, 85, 51.
- <sup>51</sup> M. A. Duncan, M. A. *Int. J. Mass Spectrom.* 2008, 272, 99.
- <sup>52</sup> S. Berski, G. L. Gutsev, M. D. Mochena, *J. Phys. Chem. A*. 2004, 108, 6025.
- <sup>53</sup> I. M. L. Billas, I. M. L.; Chatelain, A.; de Heer, W. A. *Science* 1994, 265, 1682.
- <sup>54</sup> D. M. Cox.; D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohkfing, A. Kaldor. *Phys. Rev. B*. 1985, 32, 7290.
- <sup>55</sup> P. Schnabel, P.; Irion, M. P.; Weil, K. G. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 9688.
- <sup>56</sup> L. Guan, K. Suenaga, S. Ijima, *Nano Lett.* 2008, 8, 459.
- <sup>57</sup> L.-S. Wang; X. Li.; H.-F. Zhang. *Chem. Phys.* 2000, 262, 53.
- <sup>58</sup> M. B. Knickelbein. *J. Chem. Phys.* 2006, 125, 044308.
- <sup>59</sup> F. Rabilloud, *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 134303.
- <sup>60</sup> K. Imura; H. Ohoyama; T. Kasai. *Chem. Phys.* 2004, 301, 183.
- <sup>61</sup> I. Valencia; M. Castro, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 7545.
- <sup>62</sup> I. Valencia; M. Castro. *J. Phys. Chem. A*. 2010, 114, 21.
- <sup>63</sup> I. Valencia, I.; V. Chávez; M. Castro. *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 5028.
- <sup>64</sup> J. Conceicao, R. T. Laaksonen, L. W. Wang, T. Guo, P. Norlander, R. E. Smalley. *Phys. Rev. B*. 1995, 51, 4668.
- <sup>65</sup> X. Sun; T. Suzuki; M. Kurashashi; J. W. Shang; Y. Yamauchi. *J. Appl. Phys.* 2007, 101, 09G256.

- 
- <sup>66</sup> P. Bobadova-Parvanova; K. A. Jackson; S. Srinivas; M. Horoi; C. Kohler; G. Seifert. *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 3576.
- <sup>67</sup> M. Castro. *Int. J. Quantum Chem.* 1997, 64, 223.
- <sup>68</sup> S. Yand; M. B. Knickelbein. *J. Chem. Phys.* 1990, 93, 1533.
- <sup>69</sup> J. D. Dunitz; L. E. Orgel; A. Rich. *Acta Crystallogr.* 1956, 9, 373.
- <sup>70</sup> R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*; Oxford University Press: New York, NY, 1990.
- <sup>71</sup> AIM2000; designed by Friedrich Biegler-König; University of Applied Sciences: Bielefeld, Germany, 2000.
- <sup>72</sup> P. Popelier. *Atoms in Molecules. An Introduction*, 1st ed.; Prentice-Hall, Pearson Education Limited: Edinburgh Gate, Essex, England, 2000.
- <sup>73</sup> A. Nakajima; K. Kaya. *J. Phys. Chem. A.* 2000, 104, 176.
- <sup>74</sup> I. Valencia; A. Guevara García; M. Castro. *J. Phys. Chem. A.* 2009, 113, 6222.
- <sup>75</sup> K. Kuchitsu. *Structure Data of Free Polyatomic Molecules*; Landolt-Börnstein, New Series, Group II; Springer: Heidelberg, 1992; Vol. 21.
- <sup>76</sup> M. O. Sinnokrot; E. F. Valeev; C. D. Sherill. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 10887.
- <sup>77</sup> M. Castro. *Chem. Phys. Lett.* 2007, 435, 322.
- <sup>78</sup> M. Castro. *Chem. Phys. Lett.* 2007, 446, 333.
- <sup>79</sup> G. L. Gutsev; M. D. Mochena; E. Johnson; C. W. Bauchlicher Jr. *J. Chem. Phys.* 2006, 125, 194312.
- <sup>80</sup> A. E. Reed; L. A. Curtiss; F. Weinhold. *Chem. Rev.* (Washington, DC, U.S.) 1988, 88, 899.
- <sup>81</sup> E. K. Parks, T. D. Klots, B. J. Winter, y S. J. Riley, *J. Chem. Phys.* 1993, 99, 5831.
- <sup>82</sup> E. K. Parks, G. C. Nieman, y S. J. Riley, *Surface Science.* 1996, 355, 127.
- <sup>83</sup> E. K. Parks, B. J. Winter, T. D. Klots, S. J. Riley, *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 1882.
- <sup>84</sup> H. Haberland (Ed.) *Cluster of Atoms and Molecules I*, p320.
- <sup>85</sup> L. Lian, C. X. Su, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* 1992, 97, 4084.
- <sup>86</sup> S. Yang, M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* 1990, 93, 1533.
- <sup>87</sup> S. K. Loh, D. A. Hales, L. Lian, P. b. Armentrout. *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 5466.
- <sup>88</sup> L. Lian, C. X. Su, P. B. Armentrout. *J. Chem. Phys.* 1992, 97, 4072.
- <sup>89</sup> J. Conceicao, S. K. Loh, L- Lian, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* 1996, 104, 3976.

- 
- <sup>90</sup>D. A. Hales, C. X. Su, L. Lian, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* 1994, 100, 1049.
- <sup>91</sup>L. Lian, C. X. Su, y P. B. Armentrout, *J. Chem, Phys*, 1992, 96 7542.
- <sup>92</sup>F. Liu, R. Liyanage, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 132.
- <sup>93</sup>L. S. Wang.; X. Li.; H. F. Zhang. *Chem. Phys.* 2000, 262, 263.
- <sup>94</sup>C. Massobrio, A. Pasquarello, P. Car. *Phys. Rev. Lett.* 1995, 75, 2104.
- <sup>95</sup>G. Leopold, W. C. Lineberger. A study of the low living electronic states of Fe<sub>2</sub> and Co<sub>2</sub> by negative ion photoelectron spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 1986, 85, 1.
- <sup>96</sup>M. A. Nygren, P. E. M. Siegbahn y U. Wahlgren, H. Akeby, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 3633.
- <sup>97</sup>P. Ballone, P. Milani, W. A. de Heer. *Phys. Rev. B.* 1991, 44, 10350.
- <sup>98</sup>I. M. Billas, A. Chatelain, W. A. de Heer, *J. Mag. Mag, Mat..* 1997, 168, 64.
- <sup>99</sup>C. Ratsch, A. Fiellicke.; A. Kiriluck.; J. Behler, J.; von Helden, G.; Meijer, G.; M. Scheffler. *J. Chem. Phys.* 2005, 122, 124302.
- <sup>100</sup> M. Sakurai; K. Watanabe; K. Sumiyama; K. Suzuki. *J. Phys Soc. Jap.* 1998, 67, 2571.
- <sup>101</sup> L.-S. Wang; H.-S. Cheng; J. Fan *J. Chem. Phys.* 1995, 102, 9480.
- <sup>102</sup> E. A. Rohlfing, E, A.; Cox, D. M.; Kaldor, A.; Johnson, K. H. *J. Chem. Phys.* 1984, 81, 3846.

---

Articulos publicados en revistas internacionales, arbitradas y de la especialidad.