



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

ESTUDIO TEÓRICO EXPERIMENTAL DEL FENÓMENO DE
ENTRECruzAMIENTO DE ESPÍN EN COMPUESTOS DE HIERRO III CON EL
LIGANTE BZTPEN

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. MARTHA MAGDALENA FLORES LEONAR

Dr. CARLOS AMADOR BEDOLLA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Estudio teórico-experimental del fenómeno de entrecruzamiento de espín en compuestos de hierro III con el ligante bztpen

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA
M. EN C. MARTHA MAGDALENA FLORES LEONAR

DR. CARLOS AMADOR BEDOLLA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA
FACULTAD DE QUÍMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO
FEBRERO 2018

A MIS PADRES JOSÉ Y MAGDALENA
Y A MIS HERMANOS GABRIEL Y AMILCAR

Agradecimientos

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, UNAM, que me permitió realizar mis estudios de doctorado.

AL DR. CARLOS AMADOR BEDOLLA, mi asesor y amigo durante todo el doctorado y a quien debo gran parte de mi formación profesional. Mi más sincera admiración, respeto y agradecimiento por su apoyo y enseñanzas.

A LA DRA. ANNIA GALANO JIMÉNEZ Y AL DR. RODOLFO GÓMEZ BALDERAS, integrantes de mi comité tutor, quienes continuamente ofrecieron su apoyo, consejos y valiosas aportaciones al proyecto.

AL DR. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ, DRA. ANNIA GALANO JIMÉNEZ, DR. FERNANDO CORTÉS GUZMÁN, DR. TOMÁS ROCHA RINZA Y DR. JORGE MARTÍN DEL CAMPO RAMÍREZ, miembros del jurado para el examen de grado. Gracias por su dedicación, observaciones y aportaciones a la escritura de esta tesis.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA, CONACYT, por brindarme el apoyo económico durante el doctorado y la estancia de investigación a través de la beca número 240090.

A LA DIRECCIÓN GENERAL DE CÓMPUTO Y TECNOLOGÍAS DE LA INFORMACIÓN Y COMUNICACIÓN, DGTIC, por los recursos de supercómputo otorgados con los proyectos Miztli 1538-2015 y Miztli SC16-1-IG-37.

AL DR. ALÁN ASPURU GUZIK, mi asesor durante la estancia realizada. Gracias por darme la oportunidad de ser parte de su grupo de investigación y por introducirme al mundo de las baterías de flujo.

AL DR. VÍCTOR MANUEL UGALDE SALDÍVAR, prácticamente mi segundo asesor. Un agradecimiento especial por apoyarme con toda la parte experimental del proyecto. De igual forma por todos los consejos, experiencias, las caras y los gestos.

AL DR. RAFAEL MORENO ESPARZA, colaborador y amigo. Güerito querido, gracias por formar parte de este proyecto, por tus siempre sabios consejos y tu humor incomparable.

A MIS COMPAÑEROS DEL “CUBO” Y LA FACULTAD, Gerardo Álvarez, Nancy Barrueta, Xiaomin Huang, Rodrigo Cortés, Humberto Laguna, Mariano Sánchez, Karl “Pit” García, Andrés Marmolejo, Felipe Huan, Demetrio Cumplido, Augusto González, Guillermo Zerón. Muchas gracias por su amistad, consejos, discusiones (científicas), por todas las experiencias y por haber hecho un increíble ambiente de trabajo.

A MI FAMILIA, JOSÉ FLORES HUERTA Y MAGDALENA LEONAR CASASOLA, mis padres, quienes a lo largo de todos mis estudios me han brindado su apoyo incondicional y que son un ejemplo de trabajo y fortaleza. A mis hermanos Gabriel Flores Leonar y Amilcar Flores Leonar, que además han sido amigos, compañeros de estudio, trabajo, diversión, ... Gracias por todo! A mi tía Geno Leonar y mi primo Carlos Martiarena, que de igual forma me han apoyado siempre.

Este trabajo se llevó a cabo en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la UNAM.

Se realizó una estancia de investigación en el Departamento de Química y Biología Química de la Universidad de Harvard.

Con los resultados obtenidos de este trabajo fue posible obtener dos publicaciones científicas:

- M. M. Flores-Leonar, R. Moreno-Esparza, V. M. Ugalde-Saldívar, C. Amador-Bedolla. Further insights in DFT calculations of redox potential for iron complexes: The ferrocenium/ferrocene system. *Comput. Theor. Chem.*, 1099:167–173. DOI: 10.1016/j.comptc.2016.11.023.
- M. M. Flores-Leonar, R. Moreno-Esparza, V. M. Ugalde-Saldívar, C. Amador-Bedolla. Correlating Properties in Iron(III) Complexes: A DFT Description of Structure, Redox Potential and Spin Crossover Phenomena. *ChemistrySelect*, 2:4717–4724. DOI: 10.1002/slct.201700547.

Además, se tuvo participación en los siguientes congresos:

- XII Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica, 2013. Querétaro, Querétaro. Cálculo de potenciales redox de complejos metálicos de Fe(III) mediante teoría de funcionales de la densidad. Modalidad cartel
- XXX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 2015. Boca del Río, Veracruz. Cálculo de potenciales redox en complejos metálicos de Fe(III): de la predicción a la medición experimental. Modalidad cartel.
- XIV Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica 2015. Tonalá, Jalisco. Cálculo de potenciales redox de compuestos de coordinación mediante teoría de funcionales de la densidad. Exposición oral.
- MSSC2016 Summer School in “Ab initio Modeling in Solid state Chemistry”, 2016. Torino, Italia. Spin Crossover Phenomena in Iron (III) Compounds: A Theoretical and Experimental Study. Modalidad cartel.
- XVI Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica 2017. Puebla, Puebla. Correlación de propiedades en complejos de hierro III: Una descripción DFT de la estructura, potencial redox y entrecruzamiento de espín. Modalidad cartel.

Estudio teórico-experimental del fenómeno de entrecruzamiento de espín en compuestos de hierro III con el ligante bztpen

RESUMEN

En este trabajo se describe el estudio teórico realizado —mediante la teoría de funcionales de la densidad— de la estructura, potencial redox y el fenómeno de entrecruzamiento de espín dependiente de la temperatura. Estas propiedades se presentan en una serie de complejos de hierro III del tipo $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$, en donde bztpen es el ligante nitrogenado pentadentado N-Bencil-N,N',N'-tris(2-piridilmetil)etilendiamina y OR es un grupo alcoxilado con $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}$ y $n\text{Bu}$.

Estos compuestos exhiben cambios en las propiedades tanto redox como magnéticas en función de las variaciones estructurales que presentan. El cambio de manera controlada de estas propiedades es de interés por la aplicación de este tipo de compuestos en el diseño de materiales generadores de señales, catalizadores, dispositivos de generación y almacenamiento de energía, etc. Es por ello que una descripción adecuada tanto de la estructura como de las propiedades redox y magnéticas es necesaria, con la finalidad de establecer aquellas aproximaciones que mejor describan los valores que se observan experimentalmente.

Dentro del marco de la teoría de funcionales de la densidad se probaron funcionales con distintos niveles de teoría dentro de la escalera de Jacob. Ocho funcionales se eligieron en la evaluación de potenciales redox, mientras que para la descripción del fenómeno de entrecruzamiento de espín cinco funcionales fueron seleccionados (incluyendo aquellos que tuvieron el mejor desempeño en la descripción de potenciales redox). Junto con estas aproximaciones, distintas funciones de base y modelos implícitos de solvatación tales como PCM y SMD también fueron evaluados. De igual manera, el carácter multiconfiguracional de estos sistemas se consideró a través del diagnóstico A_λ .

Los resultados mostraron que los parámetros geométricos son descritos de manera muy precisa a través del funcional $\omega\text{B97X-D}$. De la misma manera, este funcional tiene el mejor desempeño

al reproducir los valores de potencial en la serie de complejos de hierro III. A pesar de que estos mostraron tener un comportamiento irreversible experimentalmente, la inclusión de otros compuestos reversibles similares que involucran al par Fe III/Fe II permitió obtener una correlación de 0.9843 al usar como referencia al sistema ferricinio/ferroceno. Por otro lado, para describir la energía de la transición de bajo espín a alto espín que se observa en estos compuestos y la temperatura de transición asociada, los funcionales TPSS y revTPSS fueron los que describieron el estado basal de espín correcto y arrojaron valores cercanos a las temperaturas de transición experimentales.

De esta forma fue posible establecer aquellas aproximaciones que son adecuadas en la descripción del comportamiento redox y magnético presente en la serie de complejos de Fe III. Con los resultados obtenidos fue posible extender la metodología obtenida en el cálculo de potenciales redox al diseño de nuevas moléculas para baterías de flujo que involucran al sistema Fe III/Fe II.

Theoretical and experimental study of the spin crossover phenomena in iron III compounds with bztpen ligand

ABSTRACT

The present work describes a theoretical study –through density functional theory– of structure, redox potential and temperature dependent spin crossover phenomena. Experimentally, these properties are observed in a series of iron III coordination compounds of the type $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$, where bztpen is the pentadentated ligand N-Benzyl-N,N',N'-tris(2-pyridylmethyl) ethylenediamine and OR is an alcoxide group with $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr} \text{ y } n\text{Bu}$.

These compounds exhibit changes in redox and magnetic properties, related to structural variations. Controlling these variations is quite important for possible applications among which signal generator materials, catalysts, energy generation and storage devices stand out. For this aim, an accurate description of the structure and the associated redox and magnetic responses are required in order to establish those approximations able to reproduce the experimental observations.

In the framework of density functional theory, several functionals were tested considering different rungs of Jacob's ladder. Eight functionals were chosen for the redox potential evaluation, while for the spin crossover five functionals were selected (including those with the best performance in the redox study). Along with these approximations, different basis sets and continuum solvation models, such as PCM and SMD, were tested. The multiconfigurational character of the iron systems was also considered through the A_λ diagnostic.

Results showed that structural parameters are accurately described by the $\omega\text{B97X-D}$ functional. In the same way, this functional has the best performance for the redox potentials in the iron III series. Despite the irreversible character experimentally observed in these compounds, inclusion of other complexes involving the Fe III/Fe II redox pair results in a correlation of 0.9843 when ferrocenium/ferrocene is used as a reference system. On the other hand, in describing the spin transition

energies associated with low spin to high spin change, TPSS and revTPSS were the ones that correctly describe the low spin configuration as the ground state. With these functionals suitable spin transition temperatures were calculated.

Our results show that it is possible to find approximations that properly describe the redox and magnetic behavior observed in the Fe III complexes. With these approximations the work was extended to calculate redox potentials in inorganic systems involving the Fe III/Fe II redox pair, in order to design new molecules for flow batteries.

Contenido

1	MARCO TEÓRICO	1
1.1	La química computacional	1
1.2	Ecuación de Schrödinger	3
1.2.1	Aproximación de Born-Oppenheimer	4
1.2.2	Principio Variacional	6
1.2.3	Orbitales espaciales y de espín	8
1.3	Aproximación de Hartree-Fock	10
1.3.1	Energía de correlación	16
1.4	Teoría de Funcionales de la Densidad	18
1.4.1	Densidad electrónica	18
1.4.2	Densidad de pares	20
1.4.3	Agujeros de intercambio y correlación	23
1.4.4	Teoremas de Hohenberg & Kohn	25
1.4.5	Método de Kohn & Sham	28
1.4.6	Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación	31
1.5	Potencial redox	39
1.5.1	Voltamperometría cíclica	41
1.5.2	Ciclo de Born-Haber: modelando potenciales redox	43
1.6	Entrecruzamiento de espín	44
1.6.1	Teoría de campo ligante	47
1.6.2	Modelo para el fenómeno de transición de espín	49
2	ANTECEDENTES	51
2.1	Sistemas de hierro III y hierro II con bztpen	51
2.1.1	Generalidades	51
2.1.2	Estudios electroquímicos	53

2.1.3	Propiedades magnéticas	56
2.2	Cálculos computacionales	59
2.2.1	Potenciales redox en sistemas de hierro	59
2.2.2	Entrecruzamiento de espín en complejos de hierro	62
3	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	67
3.1	Hipótesis	67
3.2	Objetivos generales	67
3.3	Objetivos particulares	68
3.3.1	Potenciales redox	68
3.3.2	Energías de transición de espín	68
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
4.1	Sistemas de estudio	69
4.2	Caracter multiconfiguracional	70
4.3	Ferricinio/Ferroceno	73
4.3.1	Geometrías	73
4.3.2	Potenciales redox	76
4.4	Complejos de Hierro III/Hierro II	80
4.4.1	Potenciales redox	80
4.4.2	Entrecruzamiento de espín	86
4.5	Aplicaciones	92
5	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	99
5.1	Conclusiones	99
5.2	Perspectivas	100
6	DETALLES COMPUTACIONALES Y EXPERIMENTALES	101
6.1	Computacional	101
6.1.1	Diagnóstico multiconfiguracional	101
6.1.2	Funcionales	102
6.1.3	Potenciales redox	102
6.1.4	Entrecruzamiento de espín	103
6.2	Experimental	104
6.2.1	Potenciales redox	104
6.2.2	Entrecruzamiento de espín	104

A	INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA AL MARCO TEÓRICO	105
A.1	Aproximación de Born-Oppenheimer	105
A.2	Diagrama de Tanabe-Sugano	107
B	TABLAS COMPLEMENTARIAS DE RESULTADOS	109
B.1	Sistema Ferricinio/Ferroceno	109
B.1.1	Distancias de enlace teóricas y experimentales	109
B.1.2	Energías libres y potenciales redox	109
B.2	Complejos de hierro III	109
B.2.1	Distancias de enlace LS y HS teóricas y experimentales	109
B.2.2	Análisis poblacional y densidades de espín	109
C	PUBLICACIONES	121
	REFERENCIAS	137

Lista de figuras

1.1.1 Ley de Moore	2
1.3.1 Dependencia de los cálculos con el número de funciones de base y determinantes	17
1.4.1 Escalera de La Bamba de DFT	38
1.5.1 Esquema de una celda electroquímica y los procesos de transferencia de carga . .	39
1.5.2 Voltamperometría lineal de barrido y voltamperometría cíclica	42
1.5.3 Ciclo de Born-Haber	44
1.6.1 Curvas de transición de espín	46
1.6.2 Configuraciones HS/LS para Fe III	47
1.6.3 Diagrama configuracional HS/LS para Fe III	48
2.1.1 Complejos de Fe III y ligante bztpen	52
2.1.2 Esquema de síntesis de los complejos de Fe III	52
2.1.3 Voltamperometría cíclica de los complejos de Fe III y Fe II	54
2.1.4 Estructuras de rayos X de los complejos de Fe III	57
2.1.5 Curvas de transición de espín	58
2.2.1 Ligantes para entrecruzamiento de espín	62
4.1.1 Sistemas de estudio	70
4.3.1 Conformaciones de ferroceno	74
4.3.2 Error promedio sin signo para las distancias de enlace de ferroceno	74
4.3.3 Error promedio sin signo para las distancias de enlace de ferricinio	76
4.3.4 Escala de potenciales calculados para Fc^+/Fc	79
4.4.1 Voltamperometría cíclica	81
4.4.2 Correlación de potenciales redox	83
4.4.3 Orbitales moleculares hierro III/hierro II	85
4.4.4 Distancias de enlace LS/HS	87
4.4.5 Orbitales moleculares de la transición LS/HS	89

4.4.6	Densidades de espín en complejos $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{bztpen}$	90
4.4.7	Curvas de transición de espín calculadas y experimentales	91
4.5.1	Esquema general de una batería de flujo	93
4.5.2	Librería de ferrocenos para calibración de potenciales en baterías de flujo	94
4.5.3	Correlación de potenciales en ferrocenos para baterías de flujo	96
A.2.1	Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración d^5	107

Lista de tablas

2.1.1	Potenciales de media onda experimentales para compuestos $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{bztpen}$	55
2.2.1	Potenciales redox experimentales y calculados para compuestos del par $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$	61
2.2.2	Distancias de enlace LS/HS reportadas en complejos de hierro II	63
2.2.3	Energías de transición LS/HS reportadas en complejos de hierro II	64
2.2.4	Temperaturas de transición de espín reportadas en complejos de Fe II y Fe III	65
4.2.1	Diagnóstico multiconfiguracional A_λ para Fc^+/Fc	72
4.2.2	Diagnóstico multiconfiguracional A_λ para los complejos $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{bztpen}$	73
4.3.1	Diferencias de energía libre de Gibbs calculadas y experimentales para Fc^+/Fc	77
4.3.2	Potenciales redox calculados y experimentales para Fc^+/Fc	78
4.4.1	Potenciales redox calculados y experimentales para los complejos $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{bztpen}$	81
4.4.2	Potenciales redox calculados y experimentales para complejos de Fe III y Fe II	82
4.4.3	Cambio en las distancias de enlace M-L calculadas para la reducción del complejo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$	84
4.4.4	Diferencias en distancias de enlace LS/HS, Δr_{HL} calculadas y experimentales	88
4.4.5	Energías de transición de espín, ΔE_{HL} calculadas con distintos funcionales	89
4.4.6	Temperaturas de transición de espín, $T_{1/2}$ calculadas y experimentales	92
4.5.1	Potenciales redox calculados y experimentales para la librería de ferrocenos	95
6.1.1	Clasificación de los funcionales empleados en el cálculo de potenciales redox y entrecruzamiento de espín	102
B.1.1	Distancias de enlace para ferroceno optimizadas para distintos funcionales y conjuntos de base	110
B.1.2	Distancias de enlace para ferricinio optimizadas para distintos funcionales y funciones de base	111
B.1.3	Distancias de enlace experimentales Fe-Cp, Fe-C and C-C para ferroceno	112

B.1.4	Distancias de enlace experimentales Fe-Cp, Fe-C and C-C para ferricinio	113
B.1.5	Diferencias de energía libre de Gibbs calculadas para Fc^+/Fc con distintos funcionales, bases y el modelo de solvatación PCM	114
B.1.6	Diferencias de energía libre de Gibbs calculadas para Fc^+/Fc con distintos funcionales, bases y el modelo de solvatación SMD	115
B.1.7	Potenciales redox calculados para Fc^+/Fc con distintos funcionales, bases y PCM como modelo de solvatación	116
B.1.8	Potenciales redox calculados para Fc^+/Fc con distintos funcionales, bases y SMD como modelo de solvatación	116
B.2.1	Distancias de enlace M–L para los complejos $[\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+/+}$ en acetonitrilo	117
B.2.2	Distancias de enlace M–L de LS y HS para el complejo con R = Me con distintos funcionales y un conjunto de base SDD/cc-pVTZ	118
B.2.3	Distancias de enlace M–L de LS y HS para el complejo con R = Et con distintos funcionales y un conjunto de base SDD/cc-pVTZ	118
B.2.4	Distancias de enlace M–L de LS y HS para el complejo con R = Pr con distintos funcionales y un conjunto de base SDD/cc-pVTZ	119
B.2.5	Distancias de enlace M–L de LS y HS para el complejo con R = Bu con distintos funcionales y un conjunto de base SDD/cc-pVTZ	119
B.2.6	Contribuciones de los orbitales moleculares para la transición LS/HS	120
B.2.7	Densidades de espín para el complejo con R = Me	120

Lista de abreviaturas

bztpen	<i>N</i> -bencil- <i>N,N',N'</i> -tris(2-piridilmetil)etilendiamina
CCSD	Teoría de cúmulos acoplados para excitaciones simples y dobles (del inglés <i>coupled cluster for single and double excitations</i>)
CCSD(T)	Teoría de cúmulos acoplados para excitaciones simples, dobles y triples (del inglés <i>coupled cluster for single, double and triple excitations</i>)
CI	Siglas en inglés para <i>configuration interaction</i> (interacción de configuraciones)
COSMO-RS	Del inglés <i>COnductor like Screening MOdel for Real Solvents</i> (Modelo de solvatación tipo conductor para disolventes reales)
Cp	Ciclopentadienilo
Cp*	Pentametiliciclopentadienilo
CV	Siglas en inglés para <i>cyclic voltammetry</i> (voltamperometría cíclica)
DFA	Siglas para <i>density functional approximations</i> (aproximaciones de funcionales de la densidad)
DFT	Del inglés <i>density functional theory</i> (teoría de funcionales de la densidad)
Fc	Ferroceno
Fc ⁺	Ferricinio
FCI	Siglas para <i>full-configuration interaction</i> (interacción de configuraciones completo)
GED	Siglas para <i>gas electron diffraction</i> (difracción electrónica en fase gas)
GGA	Siglas para <i>generalized gradient approximation</i> (aproximación de gradiente generalizado)
HF	Hartee-Fock
H & K	Hohenberg y Kohn
HOMO	Siglas para <i>highest occupied molecular orbital</i> (orbital molecular más alto ocupado)
HS	Siglas en inglés para <i>high spin</i> (alto espín)
IUPAC	Del inglés <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Unión Internacional

	de Química Pura y Aplicada)
K & S	Kohn y Sham
LC	Siglas para <i>long-range corrected</i> (refiere a funcionales con correcciones de largo alcance)
LDA	Siglas en inglés para <i>local density approximation</i> (aproximación de densidad local)
LR	Siglas en inglés para <i>long range</i> (largo alcance)
LS	Siglas en inglés para <i>low spin</i> (bajo espín)
LSDA	Del inglés <i>local spin density approximation</i> (aproximación de densidad de espín local)
LSV	Siglas para <i>linear sweep voltammetry</i> (voltamperometría lineal de barrido)
LUMO	Siglas para <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (orbital molecular más bajo desocupado)
MAD	Siglas para <i>mean absolute difference</i> (diferencia absoluta promedio)
MP ₂	Teoría de perturbaciones Møller-Plesset a segundo orden
MUE	Siglas para <i>mean unsigned error</i> (error promedio sin signo)
NC	Abreviación para hacer referencia a términos “no clásicos”
NIS	Siglas en inglés para <i>non-interacting system</i> (sistema no interactuante)
OPT	Hace referencia a cálculos con optimización de la geometría
PCM	Siglas en inglés para <i>polarizable continuum model</i> (modelo de polarización continuo)
RMSD	Siglas para <i>root mean square deviation</i> (desviación cuadrática media)
SCE	Del inglés <i>saturated calomel electrode</i> (electrodo saturado de calomel)
SCO	Del inglés <i>spin crossover</i> (entrecruzamiento de espín)
SD	Siglas en inglés para <i>Slater determinant</i> (determinante de Slater)
SHE	Del inglés <i>standard hydrogen electrode</i> (electrodo estándar de hidrógeno)
SMD	Siglas en inglés para <i>solvation model based on density</i> (modelo de solvatación basado en densidad)
SP	Siglas en inglés para <i>single point</i> (hace referencia a cálculos de punto simple)
SR	Siglas en inglés para <i>short range</i> (corto alcance)
SRef	Sistema de Referencia
TAE	Siglas para <i>total atomization energy</i> (energía de atomización total)
vdW	van der Waals
XC	Hace referencia a términos de intercambio (X) y correlación (C)

1

Marco Teórico

EN ESTE CAPÍTULO SE PRESENTAN los conceptos teóricos fundamentales para el entendimiento del presente trabajo. Comenzado con la concepción de la química computacional como herramienta en la descripción de propiedades para una gran variedad de sistemas químicos. Posteriormente, se presentarán algunos fundamentos previos a la teoría de funcionales de la densidad (que son necesarios para después abordar el desarrollo de la misma), a través de la cual se realizará el estudio de las propiedades en los compuestos de coordinación de Fe III. Finalmente, se plantearán los modelos químicos utilizados para el estudio de dichas propiedades: potencial redox y el fenómeno de entrecruzamiento de espín.

1.1 LA QUÍMICA COMPUTACIONAL

La química computacional, como su nombre lo refiere, podría definirse como el área de la química dedicada al estudio de sistemas químicos mediante el uso de computadoras. Sin embargo, dentro de este campo del conocimiento, conviene establecer la diferencia entre tres conceptos importantes como lo son *teoría*, *modelo* y *computación*[1].

De manera general, en el ámbito científico, una *teoría* es una regla o conjunto de reglas que se postulan para entender el comportamiento de un sistema. Dichas reglas son expresadas en forma de ecuaciones matemáticas y por su naturaleza están sujetas a ser probadas a través de un experimento.

Las teorías dan lugar a *modelos*, la diferencia entre estos dos conceptos puede ser sutil, sin embargo, mientras una teoría trata de ser lo más general posible, un modelo tiende a simplificarse a través de aproximaciones que permitan poder extenderlo a la práctica y se restringe a tratar casos específicos dentro del espacio de interés (químico, físico, etc.). Inclusive, un modelo puede ser extremadamente simple de forma tal que tenga un carácter meramente cualitativo.

Es así que se pueden tener *teorías* y *modelos* con distintos niveles de complejidad. Dentro de la mecánica cuántica se tienen distintos “niveles de teoría” con los que es posible tratar un sistema químico. Pese a la complejidad de estos métodos, es posible hacer el tratamiento de una gran diversidad de sistemas con la ayuda de la tecnología computacional, gracias a que estos métodos han sido incorporados exitosamente en distintos programas o paquetes computacionales. Aunado a esto, se tiene el hecho de que el desarrollo de la tecnología avanza a un ritmo acelerado, tal y como lo estableció Gordon E. Moore en 1965 [2]:

“The complexity for minimum component costs has increased at a rate of roughly a factor of two per year...”

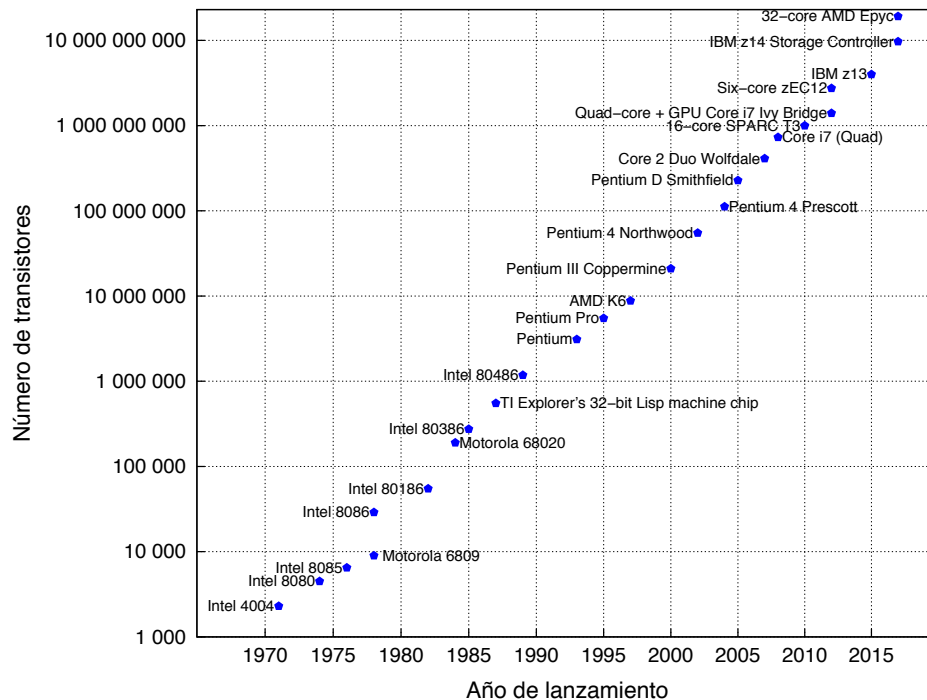


Figura 1.1.1: Ley de Moore. Gráfica de 1971 a 2017 que ejemplifica el comportamiento predicho de que el número de transistores en circuitos integrados se duplica aproximadamente cada año. Datos obtenidos de [3, 4].

A pesar de que Moore estableció un plazo de alrededor de 10 años para el cumplimiento de su ley, ésta se sigue cumpliendo hasta nuestros días (50 años después de su formulación), como es posible observar en la Figura 1.1.1.

Con todo lo mencionado anteriormente, es posible introducir una definición adecuada de lo que es la *química computacional*, como el uso de la tecnología computacional para resolver ecuaciones matemáticas provenientes de una teoría o modelo en particular y aplicarlo a un problema químico.

1.2 ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

En las siguientes secciones se dará una descripción para el tratamiento de la ecuación de Schrödinger como base para entender posteriormente el desarrollo de la teoría de funcionales de la densidad, sin embargo para profundizar más en el tema, se recomienda consultar algún texto especializado como el de Szabo & Ostlund [5].

En química cuántica, los sistemas con los que nos interesa tratar (átomos, moléculas, sólidos, etc.) están constituidos por electrones y diferentes tipos de núcleos. El problema central de las distintas aproximaciones que se conocen es tratar de encontrar solución a la ecuación de Schrödinger. Bajo una descripción no relativista e independiente del tiempo esta ecuación tiene la forma

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = \mathcal{E}\Psi, \quad (1.1)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}$ es el operador Hamiltoniano para un sistema de M núcleos y N electrones que están descritos por los vectores de posición \mathbf{R}_A y \mathbf{r}_i respectivamente. Considerando unidades atómicas este operador se puede escribir como

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (1.2)$$

en esta expresión M_A denota el cociente de la masa del núcleo A respecto a la masa del electrón, Z_A es el número atómico del núcleo A , r_{iA} corresponde a la distancia entre el i -ésimo electrón y el A -ésimo núcleo, r_{ij} entre el i -ésimo y el j -ésimo electrón y R_{AB} entre el A -ésimo y el B -ésimo

núcleo*. También es posible distinguir a los operadores Laplacianos ∇_i^2 y ∇_A^2 que involucran a las segundas derivadas respecto a las coordenadas del i -ésimo electrón y del A -ésimo núcleo[†]. Por último, el primer y segundo término en esta expresión constituyen la energía cinética de los N electrones (\mathcal{T}_e) y los M núcleos (\mathcal{T}_N) respectivamente; el tercer término representa la interacción coulombica entre los electrones y el núcleo (\mathcal{V}_{Ne}); y el cuarto y quinto término están relacionados con la interacción entre electrones (\mathcal{V}_{ee}) y entre núcleos (\mathcal{V}_{NN}) respectivamente.

Regresando a la Ecuación (1.1), Ψ representa a la función de onda del sistema, la cual depende de las $3N$ coordenadas de los electrones $\{\mathbf{r}_i\}^\ddagger$ y de las $3M$ coordenadas de los núcleos $\{\mathbf{R}_A\}$,

$$\Psi = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_M) \quad (1.3)$$

de acuerdo a las formulaciones de la mecánica cuántica, Ψ contiene toda la información que es posible conocer acerca de dicho sistema y \mathcal{E} es su energía asociada.

Como es posible notar, un tratamiento riguroso involucra tanto a los electrones como a los núcleos de un sistema. Sin embargo, una de las aproximaciones centrales en química cuántica consiste en separar el movimiento electrónico del nuclear, como se describe a continuación.

1.2.1 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

Una descripción más cualitativa que cuantitativa de la aproximación de Born-Oppenheimer, bajo un enfoque clásico, se deriva del hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y por lo tanto su movimiento (respecto al electrónico), es mucho más lento. Es así que se puede considerar que los electrones en una molécula se mueven dentro de un campo generado por los núcleos fijos. Dentro de esta aproximación el lado derecho de la Ecuación (1.2) se reduce, el término correspondiente a la energía cinética de los núcleos (segundo término) se puede omitir, mientras que el término de interacción entre los núcleos se puede considerar como constante (último término).

* $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$; $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$; $R_{AB} = |\mathbf{R}_{AB}| = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$. Los vectores se denotan en negritas y así se hará a lo largo de todo el trabajo.

[†]
$$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2}$$

[‡]Para una descripción completa del electrón es necesario especificar la variable de espín ω , que da lugar a las funciones de espín $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$, estas se introducirán más adelante en el texto.

De esta forma, el resto de los términos en la Ecuación (1.2) conforman el Hamiltoniano electrónico, que describe el movimiento de los N electrones dentro de un campo de M cargas puntuales (los núcleos), que tiene la forma

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (1.4)$$

La ecuación de Schrödinger se reduce entonces a resolver el problema electrónico

$$\hat{\mathcal{H}}_{elec} \Psi_{elec} = \mathcal{E}_{elec} \Psi_{elec}, \quad (1.5)$$

en esta ecuación se tiene ahora una función de onda electrónica que describe el movimiento de los electrones y depende explícitamente de las coordenadas electrónicas, pero depende paramétricamente de las coordenadas nucleares

$$\Psi_{elec} = (\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}), \quad (1.6)$$

en donde $\{\mathbf{r}_i\}$ denota la colección de todas las coordenadas electrónicas y $\{\mathbf{R}_A\}$ la colección de todas las coordenadas nucleares. Por dependencia paramétrica se entiende que para los distintos arreglos de los núcleos, Ψ_{elec} es una función distinta de las coordenadas electrónicas. De la misma manera, la energía también tiene una dependencia paramétrica de las coordenadas nucleares

$$\mathcal{E}_{elec} = (\{\mathbf{R}_A\}). \quad (1.7)$$

Con esto, la energía total para núcleos fijos también debe considerar la constante de repulsión nuclear

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (1.8)$$

En el anexo A.1 se abunda en algunos aspectos de esta aproximación. Lo anterior mencionado constituye el problema electrónico, el cual es de interés resolver para los distintos métodos de estructura electrónica.

1.2.2 PRINCIPIO VARIACIONAL

Antes de comenzar con el tratamiento para resolver la ecuación de Schrödinger es importante abordar el principio variacional, ya que establece una manera sistemática para aproximar a la función de onda del estado basal (Ψ_0).

Partiendo de que el problema que se quiere resolver es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, recordamos que esto corresponde a resolver una ecuación de valores propios (o eigenvalores), que en notación de Dirac (o bracket) tiene la forma

$$\hat{\mathcal{H}} |\Psi\rangle = \mathcal{E} |\Psi\rangle, \quad (1.9)$$

donde $\hat{\mathcal{H}}$, el operador Hamiltoniano es un operador Hermitiano, $|\Psi\rangle$ es la función de onda y \mathcal{E} es la energía. Debido a que esta ecuación no se puede resolver exactamente, excepto para casos simples, el interés es encontrar soluciones aproximadas.

Dado el operador $\hat{\mathcal{H}}$ existe un conjunto infinito de soluciones a la Ecuación (1.9), etiquetadas por un índice α

$$\hat{\mathcal{H}} |\Psi_\alpha\rangle = \mathcal{E}_\alpha |\Psi_\alpha\rangle \quad \alpha = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (1.10)$$

en donde el conjunto de eigenvalores $\{\mathcal{E}_\alpha\}$, satisfacen

$$\mathcal{E}_0 \leq \mathcal{E}_1 \leq \mathcal{E}_2 \leq \dots \leq \mathcal{E}_\alpha \leq \dots \quad (1.11)$$

Debido a que $\hat{\mathcal{H}}$ es un operador Hermitiano, los eigenvalores \mathcal{E}_α son reales y las eigenfunciones correspondientes son ortonormales

$$\langle \Psi_\alpha | \Psi_\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}. \quad (1.12)$$

Al multiplicar la ecuación (1.10) por $\langle \Psi_\beta |$ por la izquierda, se tiene

$$\langle \Psi_\beta | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_\alpha \rangle = \mathcal{E}_\alpha \delta_{\alpha\beta}. \quad (1.13)$$

Si asumimos que las eigenfunciones de $\hat{\mathcal{H}}$ forman un conjunto completo, entonces cualquier función de prueba $|\tilde{\Psi}\rangle$ que satisfaga las mismas condiciones límite que el conjunto $\{|\Psi_\alpha\rangle\}$, puede escribirse como una combinación lineal de las funciones propias de $\hat{\mathcal{H}}$, $|\Psi_\alpha\rangle$, esto es

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{\alpha} |\Psi_\alpha\rangle c_\alpha = \sum_{\alpha} |\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha|\tilde{\Psi}\rangle \quad (1.14)$$

y

$$\langle\tilde{\Psi}| = \sum_{\alpha} c_\alpha^* \langle\Psi_\alpha| = \sum_{\alpha} \langle\tilde{\Psi}|\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha|. \quad (1.15)$$

Con esto es posible probar el teorema variacional, el cual establece que para una función de onda de prueba normalizada $|\tilde{\Psi}\rangle$ que satisfaga las condiciones límite apropiadas, el valor esperado del Hamiltoniano es un límite superior para la energía exacta del estado basal (\mathcal{E}_0). Esto es, si $\langle\tilde{\Psi}|\tilde{\Psi}\rangle = 1$, entonces

$$\langle\tilde{\Psi}|\mathcal{H}|\tilde{\Psi}\rangle \geq \mathcal{E}_0. \quad (1.16)$$

Para que la igualdad se cumpla se requiere que $|\tilde{\Psi}\rangle$ sea idéntica a $|\Psi_0\rangle$. La prueba a este teorema es sencilla y se describe a continuación. Partiendo de que

$$\langle\tilde{\Psi}|\tilde{\Psi}\rangle = 1, \quad (1.17)$$

si se utilizan las Ecuaciones (1.14) y (1.15) y la condición de orthonormalidad (1.12), se tiene que

$$\begin{aligned} \langle\tilde{\Psi}|\tilde{\Psi}\rangle &= \sum_{\alpha\beta} \langle\tilde{\Psi}|\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha|\Psi_\beta\rangle \langle\Psi_\beta|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle\tilde{\Psi}|\Psi_\alpha\rangle \delta_{\alpha\beta} \langle\Psi_\beta|\tilde{\Psi}\rangle \\ &= \sum_{\alpha} \langle\tilde{\Psi}|\Psi_\alpha\rangle \langle\Psi_\alpha|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_{\alpha} |\langle\Psi_\alpha|\tilde{\Psi}\rangle|^2. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Ahora, utilizando la expresión (1.13) podemos escribir

$$\langle \tilde{\Psi} | \mathcal{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_{\alpha\beta} \langle \tilde{\Psi} | \Psi_\alpha \rangle \langle \Psi_\alpha | \mathcal{H} | \Psi_\beta \rangle \langle \Psi_\beta | \tilde{\Psi} \rangle = \sum_{\alpha} \mathcal{E}_\alpha |\langle \Psi_\alpha | \tilde{\Psi} \rangle|^2. \quad (1.19)$$

Finalmente, usando la relación (1.18) y sabiendo que $\mathcal{E}_\alpha \geq \mathcal{E}_0$ para toda α , se tiene que

$$\langle \tilde{\Psi} | \mathcal{H} | \tilde{\Psi} \rangle \geq \sum_{\alpha} \mathcal{E}_0 |\langle \Psi_\alpha | \tilde{\Psi} \rangle|^2 = \mathcal{E}_0 \sum_{\alpha} |\langle \Psi_\alpha | \tilde{\Psi} \rangle|^2 = \mathcal{E}_0. \quad (1.20)$$

A manera de conclusión se tiene que el teorema variacional nos dice que el valor esperado de la energía de una función aproximada de prueba estará siempre por encima de la del estado basal. De esta forma, una medida de la calidad de una función de onda es el valor promedio de su energía, ya que entre menor sea este valor, la función se acerca más a la función de onda exacta. Esto constituye la base del método de variaciones en donde se toma una función de prueba normalizada $|\tilde{\Psi}\rangle$, la cual depende de ciertos parámetros y estos se van variando hasta que el valor esperado $\langle \tilde{\Psi} | \mathcal{H} | \tilde{\Psi} \rangle$ sea mínimo. Este valor mínimo será el valor variacional estimado para la energía exacta del estado basal.

1.2.3 ORBITALES ESPACIALES Y DE ESPÍN

Podemos definir un *orbital* como una función de onda para una sola partícula. Ya que estamos interesados en la estructura electrónica de moléculas y como definimos previamente el Hamiltoniano electrónico, dicha partícula corresponde al electrón y su descripción será usando orbitales moleculares.

Un *orbital espacial* $\psi_i(\mathbf{r})$, es una función de un vector de posición \mathbf{r} que describe la distribución espacial de un electrón tal que $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ es la probabilidad de encontrar al electrón en un pequeño elemento de volumen $d\mathbf{r}$ alrededor de \mathbf{r} .

El conjunto de orbitales espaciales $\{\psi_i\}$ se asume que es completo y ortonormal ($\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$), de manera que cualquier función $f(\mathbf{r})$ puede expresarse como una combinación lineal de la forma

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.21)$$

donde a_i son coeficientes constantes. El conjunto de orbitales espaciales tendría que ser infinito para ser un conjunto de base completo, sin embargo esto nunca ocurre en la práctica, en lugar de

eso lo que se tiene es un conjunto finito de k orbitales espaciales $\{\psi_i | i = 1, 2, \dots, k\}$. Este conjunto finito ocupa solo una parte del espacio completo, por lo que las soluciones se restringen a ser “exactas” únicamente en el subespacio ocupado por el conjunto de orbitales finito.

Además de la parte espacial, para describir completamente al electrón se necesita especificar su espín. Esto se hace al introducir dos funciones $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$, que dependen de una variable de espín ω y representan al espín hacia arriba (\uparrow) y hacia abajo (\downarrow) respectivamente.

Las funciones de espín, al igual que las funciones espaciales deben cumplir con las condiciones de ser funciones completas y ortonormales, esto es

$$\int \alpha^*(\omega)\alpha(\omega) d\omega = \int \beta^*(\omega)\beta(\omega) d\omega = 1 \quad (1.22)$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad (1.23)$$

$$\int \alpha^*(\omega)\beta(\omega) d\omega = \int \beta^*(\omega)\alpha(\omega) d\omega = 0 \quad (1.24)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (1.25)$$

En este formalismo, un electrón es descrito no solo por sus tres coordenadas espaciales \mathbf{r} , sino también por una coordenada de espín ω , las cuales se denotan colectivamente por la variable \mathbf{x}

$$\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega). \quad (1.26)$$

La función de onda para un electrón que describe tanto su distribución espacial como de espín se denomina espín-orbital $\chi(\mathbf{x})$. Se pueden formar dos espín-orbitales al multiplicar la parte espacial $\psi(\mathbf{r})$ por la función de espín $\alpha(\omega)$ o $\beta(\omega)$

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega). \end{cases} \quad (1.27)$$

De esta manera, dado un conjunto de k orbitales espaciales $\{\psi_i | i = 1, 2, \dots, k\}$, se pueden formar $2k$ espín-orbitales $\{\chi_i | i = 1, 2, \dots, 2k\}$, que al igual que los orbitales espaciales cumplen con la condición de ortonormalidad ($\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij}$),

$$\left. \begin{aligned} \chi_{2i-1}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \chi_{2i}(\mathbf{x}) &= \psi_i(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{aligned} \right\} i = 1, 2, \dots, k. \quad (1.28)$$

La función de onda para un sistema de N electrones es una función de las coordenadas espaciales y de espín, $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$. Sin embargo, en el Hamiltoniano encontramos que no existe referencia a la coordenada de espín, por lo que simplemente hacer a la función de onda dependiente del espín no tiene ningún efecto. Para obtener una teoría satisfactoria, el requerimiento que se hace sobre la función de onda es que sea antisimétrica ante el intercambio de la coordenada \mathbf{x} (espacial y de espín) de cualesquiera dos electrones

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (1.29)$$

Este requerimiento sobre la función de onda se conoce como el principio de antisimetría y como se mencionará más adelante en la teoría de Hartree-Fock esto se logra a través de un determinante de Slater.

1.3 APROXIMACIÓN DE HARTREE-FOCK

En esta sección se introduce la aproximación de Hartree-Fock (HF), la cual es importante ya que establece el punto de partida para el desarrollo de aproximaciones más precisas y será de utilidad en la descripción de la teoría de funcionales de la densidad.

Como sabemos, resolver la ecuación de Schrödinger de manera exacta no es posible para sistemas moleculares, con excepción de algunos casos sencillos (como H_2^+). La complejidad de este problema proviene en parte de la función de onda Ψ que depende de N electrones. El éxito de la teoría de Hartree-Fock radica en la simplicidad de esta aproximación, en vez de tratar con la complicada ecuación de N electrones, el problema se simplifica al tratar con N ecuaciones de un electrón sujetas a un potencial promedio.

Recordando la forma que tiene el Hamiltoniano electrónico (Ecuación (1.4)), denotado como $\hat{\mathcal{H}}$ en lo que resta del texto, este se puede escribir en una forma compacta como

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{T}} + \hat{\mathcal{V}}_{Ne} + \hat{\mathcal{V}}_{ee}, \quad (1.30)$$

en donde

$$\hat{\mathcal{T}} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (1.31)$$

$$\hat{\mathcal{V}}_{Ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (1.32)$$

$$\hat{\mathcal{V}}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.33)$$

son el operador de energía cinética, el operador de la energía de atracción núcleo-electrón y el operador de energía de repulsión electrón-electrón respectivamente.

En el esquema de Hartree-Fock la función de onda de N electrones se aproxima como un producto antisimetrizado de N funciones de espín-orbital $\chi_i(\mathbf{x}_i)$ ortonormales. Esto se logra a través de un determinante de Slater (SD)

$$\Psi_0 \approx \Psi^{\text{SD}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.34)$$

donde el factor $1/\sqrt{N!}$ es el factor que normaliza a la función. En este determinante los renglones se encuentran etiquetados por electrones, mientras que las columnas por las funciones de espín orbital de tal forma que los N electrones ocupan las N funciones de espín-orbital[§]. Debido a las propiedades que tienen los determinantes, intercambiar las coordenadas de dos electrones equivale a intercambiar los renglones, lo cual hace que el determinante cambie de signo y de esta forma se cumple el principio de antisimetría. Además, tener dos electrones ocupando el mismo espín-orbital equivale a tener dos columnas iguales, lo que hace que el determinante sea cero, esto está relacionado con el principio de exclusión de Pauli que establece que una función de espín orbital no puede tener más de un electrón.

[§]Las etiquetas sobre los renglones y columnas por electrones y espín orbitales se puede definir de manera inversa ya que el determinante de una matriz es igual al de su matriz transpuesta.

A la hora de escribir la función de onda como un determinante (Ψ^{SD}) conviene establecer una notación corta, esto se hace al definir sólo los elementos diagonales como en la Ecuación (1.35), o bien si se define que los electrones se encuentran ordenados como $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ entonces se puede reducir a la Ecuación (1.36)

$$\Psi^{\text{SD}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \cdots \chi_k(\mathbf{x}_N)|, \quad (1.35)$$

$$\Psi^{\text{SD}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i\chi_j \cdots \chi_k|. \quad (1.36)$$

Una vez establecida la forma que tiene la función de onda como un determinante de Slater, el siguiente paso es encontrar el conjunto de espín-orbitales $\{\chi_i\}$ tales que el determinante sea la mejor aproximación posible a la función de onda del estado basal del sistema. De acuerdo al principio variacional el mejor conjunto de espín-orbitales será aquel que mininice la energía

$$E_{\text{HF}} = \min_{\Psi^{\text{SD}} \rightarrow N} E[\Psi^{\text{SD}}]. \quad (1.37)$$

El valor esperado de la energía se puede derivar desarrollando el determinante y construyendo los términos individuales con respecto a las distintas contribuciones en el Hamiltoniano de acuerdo a

$$\mathcal{E}_0 \leq E_{\text{HF}} = \langle \Psi^{\text{SD}} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi^{\text{SD}} \rangle. \quad (1.38)$$

El resultado para la energía tiene la siguiente forma

$$E_{\text{HF}} = \sum_i [i|\hat{h}|i] + \frac{1}{2} \sum_{ij} [ii|jj] - [ij|ji] \quad (1.39)$$

$$= \sum_i h_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\mathcal{J}_{ij} - \mathcal{K}_{ij}), \quad (1.40)$$

donde

$$h_i = [i|\hat{h}|i] = \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1, \quad (1.41)$$

$$\mathcal{J}_{ij} = [ii|jj] = \int \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1)\frac{1}{r_{12}}\chi_j^*(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1d\mathbf{x}_2, \quad (1.42)$$

$$\mathcal{K}_{ij} = [ij|ji] = \int \int \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_1)\frac{1}{r_{12}}\chi_j^*(\mathbf{x}_2)\chi_i(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1d\mathbf{x}_2. \quad (1.43)$$

Estas integrales son reales, h_i corresponde a la contribución de energía cinética y potencial para la atracción núcleo-electrón, mientras que las integrales bielectrónicas \mathcal{J}_{ij} y \mathcal{K}_{ij} son las llamadas integrales de *Coulomb*[¶] e *intercambio* que están asociadas a la energía de las interacciones electrón-electrón.

Algo que es importante notar en este punto es que al introducir la antisimetría a la función de onda escrita como un determinante de Slater aparecen los efectos de intercambio. Estos surgen del hecho de que $|\Psi|^2$ debe permanecer invariante ante el intercambio de dos electrones cualesquiera. De esta manera, se incorpora una parte de la correlación electrónica conocida comúnmente como intercambio y que está asociada al movimiento de dos electrones con espines paralelos. Sin embargo, la correlación que no se puede recuperar es para el movimiento de los electrones con espín opuesto, es por esto que a las funciones de onda basadas en un solo determinante se les conoce como funciones de onda no correlacionadas. Una interpretación más adecuada de los términos de Coulomb e intercambio se describe más adelante en términos del efecto que tienen los operadores correspondientes sobre las funciones.

Continuando con el desarrollo, se quiere minimizar la energía de la Ecuación (1.40), esto se logra variando sistemáticamente las funciones de espín orbital con la restricción de que permanezcan ortonormales** hasta que la energía sea mínima. Al realizar este procedimiento se obtiene una ecuación que define las mejores funciones de espín orbital, esta ecuación es una ecuación integro-diferencial conocida como la ecuación de Hartree-Fock, que tiene la forma

$$\begin{aligned} \hat{h}(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) + \sum_{j \neq i}^N \left[\int \frac{|\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) - \sum_{j \neq i}^N \left[\int \frac{\chi_j^*(\mathbf{x}_2)\chi_i(\mathbf{x}_2)}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right] \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ = \mathcal{E}_i\chi_i(\mathbf{x}_1), \end{aligned} \quad (1.44)$$

[¶]Este término también está presente en la teoría de Hartree, en donde la función de onda se escribe únicamente como un producto de Hartree en vez de una función de onda antisimetrizada escrita como determinante de Slater.

** $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \int \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \delta_{ij}$

o escrita de manera más compacta como

$$\left[\hat{h}(\mathbf{x}_1) + \sum_{j \neq i}^N \hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}_1) - \sum_{j \neq i}^N \hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1) \right] \chi_j(\mathbf{x}_1) = \mathcal{E}_i \chi_i(\mathbf{x}_1), \quad (1.45)$$

en esta ecuación \mathcal{E}_i es la energía del espín orbital χ_i . En el primer término de la ecuación, $\hat{h}(\mathbf{x}_1)$ es el operador de la energía cinética y potencial para la atracción entre los núcleos y el electrón uno

$$\hat{h}(\mathbf{x}_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (1.46)$$

En el segundo y tercer términos se introducen los operadores de Coulomb $\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}_1)$ e intercambio $\hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1)$. Estos operadores se pueden definir por su efecto sobre un espín-orbital $\chi_i(\mathbf{x}_1)$ como

$$\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_j(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right] \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (1.47)$$

$$= \left[\int |\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right] \chi_i(\mathbf{x}_1), \quad (1.48)$$

$$\hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \left[\int \chi_j^*(\mathbf{x}_2) \chi_i(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{x}_2 \right] \chi_j(\mathbf{x}_1). \quad (1.49)$$

El término de Coulomb tiene una interpretación relativamente sencilla. Supongamos que el electrón 1 ocupa el espín-orbital χ_i y el electrón 2 el espín-orbital χ_j . Sabemos que la interacción de Coulomb está representada por el operador $1/r_{ij}$, el potencial de dos electrones $1/r_{12}$ que experimenta el electrón 1 está asociado con la posición instantánea del electrón 2. En la teoría de HF este potencial es reemplazado por un potencial de un electrón obtenido al promediar la interacción $1/r_{12}$ del electrón 1 y el electrón 2 sobre todas las coordenadas espaciales y de espín del electrón 2 (\mathbf{x}_2), pesadas por la probabilidad de que el electrón 2 ocupe el elemento de volumen $d\mathbf{x}_2$ en \mathbf{x}_2 ($|\chi_j(\mathbf{x}_2)|^2 d\mathbf{x}_2$). Al sumar sobre todas las $j \neq i$, se obtiene el potencial total promediado que actúa sobre el electrón en χ_i , derivado de los $N - 1$ electrones ocupando los demás espín-orbitales.

El término de intercambio surge de la naturaleza antisimétrica de la función de onda y su interpretación no tiene una analogía clásica como el término de Coulomb, sin embargo se puede definir por su efecto al actuar sobre $\chi_i(\mathbf{x}_1)$. Al comparar las Ecuaciones (1.49) y (1.47) se puede ver que

al operar $\hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1)$ sobre $\chi_i(\mathbf{x}_1)$ se produce un “intercambio” del electron 1 y el electrón 2. Además, a diferencia del operador de Coulomb que es *local*, el operador de intercambio es *no local* en el sentido de que no existe un potencial $\mathcal{K}_j(\mathbf{x}_1)$ únicamente definido en un punto del espacio \mathbf{x}_1 ya que el resultado de operar $\hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1)$ sobre $\chi_i(\mathbf{x}_1)$ depende del valor de χ_i en todo el espacio, no solo en \mathbf{x}_1 como es claro en la Ecuación (1.49).

A partir de la ecuación de Hartree-Fock escrita en su forma de eigenvalores (1.45) es posible definir el operador de Fock $\hat{\mathcal{F}}$, quitando la restricción de la suma para $j \neq i$, de esta forma se tiene que

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(\mathbf{x}_1) + \sum_{j=1}^N \left[\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1) \right]. \quad (1.50)$$

El operador de Fock también se puede ver como la suma de un operador Hamiltoniano de “core” y un operador del potencial electrónico efectivo $v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1)$ (potencial de Hartree-Fock), de esta manera la Ecuación (1.50) se reescribe como

$$\hat{\mathcal{F}}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}^{\text{core}}(\mathbf{x}_1) + v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1), \quad (1.51)$$

en donde

$$v^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1) = \sum_j \left[\hat{\mathcal{J}}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{\mathcal{K}}_j(\mathbf{x}_1) \right]. \quad (1.52)$$

Con la definición del operador de Fock, las ecuaciones de Hartree-Fock se convierten en

$$\hat{\mathcal{F}} |\chi_i\rangle = \mathcal{E}_i |\chi_i\rangle. \quad (1.53)$$

Esta ecuación tiene la forma de una ecuación de eigenvalores en donde los espín-orbitales son las eigenfunciones y la energía asociada a cada espín-orbital \mathcal{E}_i son los eigenvalores.

En principio las soluciones exactas de estas ecuaciones corresponden a los espín-orbitales “exactos” de Hartree-Fock, sin embargo, en la práctica esto solo es posible en el caso de átomos. Para encontrar las soluciones se recurre a un conjunto de funciones de base sobre las cuales se hace el desarrollo de los espín-orbitales y de esta manera se resuelve un conjunto de ecuaciones matriciales. Es así que conforme la base sea más completa, mejor será la solución hasta aproximarse al límite de

Hartree-Fock en donde los espín-orbitales que se obtienen son exactos.

Finalmente, hay que remarcar que en un sentido estricto la Ecuación (1.53) es una ecuación de pseudo-eigenvalores ya que los términos de Coulomb e intercambio en el operador de Fock tienen una dependencia funcional de χ_i . De esta forma la ecuación de Hartree-Fock es una ecuación no lineal que debe ser resuelta de manera iterativa en un método denominado de potencial autoconsistente.

1.3.1 ENERGÍA DE CORRELACIÓN

Como se mencionó anteriormente en el capítulo, para un sistema de N electrones, se quiere resolver la ecuación de Schrödinger no relativista bajo la aproximación de Born-Oppenheimer. Con estas consideraciones, la energía exacta para el estado basal de un sistema (\mathcal{E}_0) se obtiene del eigenvalor más bajo de la matriz Hamiltoniana. Esta es una matriz con elementos $\langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_j \rangle$ que se obtiene de un conjunto infinito de determinantes de N electrones $\{|\Psi_i\rangle\} = \{|\Psi_0\rangle, |\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots\}$ (estado basal y estados excitados), que forman un conjunto completo para el desarrollo de cualquier función de onda de N electrones.

En la teoría de Hartree-Fock, la mejor aproximación que se puede tener a la función de onda exacta se obtiene al aproximarse al límite de HF, en donde la menor energía corresponde a la energía del estado basal de Hartree-Fock, a la que llamaremos E_{HF} .

A pesar de que Hartree-Fock es una muy buena aproximación, la energía exacta para un sistema de muchos electrones que interactúan entre sí no puede provenir de una función de onda escrita como un solo determinante ya que el movimiento de electrones con espín opuesto no está correlacionado. La diferencia entre la energía exacta \mathcal{E}_0 y la energía de Hartree-Fock E_{HF} se define como la *energía de correlación*

$$E_{\text{corr}} = \mathcal{E}_0 - E_{\text{HF}}. \quad (1.54)$$

El cálculo de E_{corr} representa un problema en la teoría de muchos cuerpos, en donde se han empleado métodos como el de interacción de configuraciones (CI), que incluyen combinaciones lineales de muchos determinantes; así como métodos perturbativos de muchos cuerpos. Como se verá más adelante, la teoría de funcionales de la densidad también es una alternativa para determinar esta energía.

Desafortunadamente, en la práctica tratar de implementar procedimientos de muchos cuerpos esta limitado ya que no es posible tratar con bases infinitas. En el tratamiento de CI, si consideramos un conjunto finito de espín-orbitales $\{\chi_i | i = 1, 2, \dots, 2K\}$, entonces el número de determinantes que se obtienen para N electrones esta dado por el coeficiente binomial $\binom{2K}{N}^{++}$. Bajo este esquema, al tratar con bases finitas, los determinantes que se obtienen no formarían una base completa para las funciones de N electrones. Sin embargo, podemos considerar que las soluciones son “exactas” dentro del subespacio de un electrón expandido sobre los $2K$ espín-orbitales o equivalentemente dentro del subespacio de N electrones expandido sobre los $\binom{2K}{N}$ determinantes. A este procedimiento se le denomina interacción de configuraciones completo (FCI).

Aún para sistemas relativamente pequeños usando bases mínimas, el número de determinantes que deben ser incluidos para un cálculo FCI es extremadamente grande, por lo que en la práctica uno debe truncar la expansión de un FCI a solo una pequeña fracción de los posibles determinantes. En la Figura 1.3.1, se esquematiza como la forma de la función de onda exacta (no relativista bajo la aproximación de Born-Oppenheimer) se puede ir aproximando por un lado conforme se incrementa el tamaño de las funciones de base y por otro al considerar una expansión completa de determinantes.

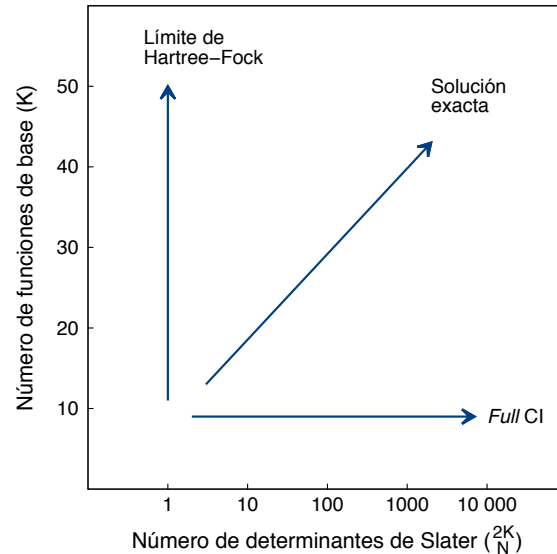


Figura 1.3.1: Dependencia de los cálculos con el número de funciones para un electrón y para N electrones. La solución exacta se encuentra en el límite de Hartree-Fock y una expansión FCI.

$$^{++} \binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!}$$

1.4 TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) —por sus siglas en inglés— es una de las teorías que ha tenido mucho éxito en el campo de la química cuántica como una aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger que en principio ofrece una solución exacta. Desde su formulación en 1964 por Hohenberg & Kohn [6] y posteriormente en 1965 por Kohn & Sham [7], ha dado lugar a una gran variedad de funcionales que han ido evolucionando en complejidad y que por la manera en la que han sido construidos y probados en los distintos sistemas químicos, constituyen lo que se conoce como el *estado del arte* de DFT.

Aunado a esto, la popularidad de esta teoría radica en que es posible tratar sistemas relativamente grandes a un costo computacional bajo comparado con los métodos basados en la función de onda, que se caracterizan por tener una gran precisión pero que están limitados a unos cuantos átomos. De esta forma, la versatilidad de DFT ha permitido el estudio de diversos sistemas que van desde moléculas de tamaño medio hasta moléculas de varios cientos de átomos.

A continuación se darán las bases de la teoría de funcionales de la densidad, sin embargo para profundizar se puede consultar algún texto más especializado como Koch & Holthausen [8] o Parr & Yang [9].

1.4.1 DENSIDAD ELECTRÓNICA

La teoría de funcionales de la densidad se desarrolla entorno al concepto de densidad electrónica, es por ello que se dedica una sección para introducir su definición y propiedades que llevarán posteriormente a entender su relación con los efectos de intercambio y correlación.

La interpretación probabilística de la función de onda se relaciona directamente con la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, la cual se define como la integral múltiple sobre las coordenadas de espín de todos los electrones y sobre todas menos una de las coordenadas espaciales

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \omega_1, \mathbf{r}_2, \omega_2, \dots, \mathbf{r}_N, \omega_N)|^2 d\omega_1 d\mathbf{r}_2 d\omega_2 \dots d\mathbf{r}_N d\omega_N. \quad (1.55)$$

$\rho(\mathbf{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen $d\mathbf{r}$ con espín arbitrario, mientras que los otros $N - 1$ electrones tienen posiciones y espín arbitrarios en el estado representado por Ψ . Es importante notar que la integral múltiple,

como tal, representa la probabilidad de que el electrón 1 esté dentro del volumen r_1 . Sin embargo, ya que los electrones son indistinguibles, la probabilidad de encontrar cualquier electrón en esta posición es N veces la probabilidad para un electrón en particular. En un sentido estricto $\rho(\mathbf{r})$ es una densidad de probabilidad, pero en la práctica se le llama simplemente densidad electrónica. Además, al contrario de la función de onda, la densidad electrónica es un observable y está sujeta a ser determinada experimentalmente (por ejemplo por difracción de rayos X).

Dentro de las propiedades con las que debe cumplir la densidad electrónica podemos enumerar las siguientes:

- i. $\rho(\mathbf{r})$ es una función no negativa de solamente tres variables espaciales que integra al número total de electrones

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (1.56)$$

- ii. La condición anterior lleva a otra propiedad que debe cumplir la densidad electrónica, que su valor al infinito debe ser cero, esto es

$$\rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0. \quad (1.57)$$

Para valores de distancias grandes del núcleo (“largo alcance”), se ha determinado que se tiene un comportamiento exponencial asintótico de la forma

$$\rho(\mathbf{r}) \propto e^{-2(2I)^{1/2}r}, \quad (1.58)$$

donde I es la primer energía de ionización exacta del sistema.

- iii. En las posiciones de los átomos $\rho(\mathbf{r})$ tiene un máximo con valor finito. De esta manera en las vecindades de núcleo se puede observar que la densidad no es derivable debido a la singularidad provocada por el término $-Z_A/r_{iA}$ en el Hamiltoniano conforme $r_{iA} \rightarrow 0$. Se ha encontrado que la cúspide está relacionada con la carga nuclear Z_A y cumple con la condición

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.59)$$

donde $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ es el promedio esférico de $\rho(\mathbf{r})$.

Finalmente, de manera análoga a (1.55), se puede extender la definición de densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ a la de densidad electrónica dependiente del espín $\rho(\mathbf{x})$, que nos dice la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro de un elemento de volumen $d\mathbf{r}_1$ teniendo un espín definido por la coordenada de espín ω .

1.4.2 DENSIDAD DE PARES

El concepto de densidad electrónica se puede extender al de densidad de pares, $\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ (Ecuación (1.60)), la cual nos dice la probabilidad de encontrar no uno sino un par de electrones simultáneamente con espín α o β dentro de sus elementos de volumen $d\mathbf{r}_1$ y $d\mathbf{r}_2$, mientras los $N - 2$ electrones restantes tienen posiciones y espín arbitrarios

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = N(N - 1) \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (1.60)$$

Al igual que la densidad electrónica, la densidad de pares es una cantidad no negativa y está normalizada al número de pares no distintos de electrones $N(N - 1)^{\dagger\dagger}$. Esta cantidad es importante ya que contiene información acerca de la correlación electrónica. Para observar estos efectos conviene introducir el concepto de matriz de densidad reducida para dos electrones, γ_2 , que es simplemente una generalización de $\rho(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ y tiene la forma

$$\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = N(N - 1) \int \cdots \int \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (1.61)$$

Al pasar de ρ_2 a γ_2 se priman las variables en el segundo factor que no están incluidas en la integración. Los dos conjuntos de variables independientes y continuas $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ y $\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2$ definen el valor de $\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)$, por lo que esta cantidad tiene forma de una matriz.

Recordemos ahora que los electrones son fermiones y deben ser descritos por una función de onda antisimétrica; además son partículas cargadas que interactúan a través de repulsiones Coulómbicas y tratarán de alejarse mutuamente tanto como les sea posible. Estas dos propiedades tienen una influencia sobre la densidad de pares. Consideremos primero el efecto del espín de los electrones.

^{††}Otros textos como Parr [9] adoptan la normalización al número de pares distintos de electrones $\frac{1}{2}N(N - 1)$.

Debido a la antisimetría de Ψ , si se intercambian variables $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2$ (o $\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2$), γ_2 cambia de signo

$$\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = -\gamma_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2). \quad (1.62)$$

Cuando $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}'_1$ y $\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}'_2$, los elementos diagonales de la matriz γ_2 nos devuelven la densidad de pares $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$. Si además consideramos el caso especial en donde $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$ obtenemos la probabilidad de que dos electrones con el mismo espín se encuentren dentro del mismo elemento de volumen, esto es

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = -\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1). \quad (1.63)$$

La única forma de que esta igualdad se cumpla es para $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0$, lo que nos dice que la probabilidad de encontrar dos electrones con el mismo espín en el mismo punto del espacio tiene que ser cero. De esta manera los electrones del mismo espín no se mueven de manera independiente. Existe entonces una correlación que no está ligada a la carga sino que es una consecuencia directa del principio de Pauli y que desaparece cuando los electrones tienen espín contrario. A este efecto se le conoce como *intercambio* o *correlación de Fermi*. Cabe mencionar que este tipo de correlación está considerada en la aproximación de Hartree-Fock debido a la antisimetría de la función de onda escrita como determinante de Slater (Ψ^{SD}).

Ahora consideremos los efectos de la carga del electrón en la densidad de pares. Sabemos que las repulsiones electrostáticas están consideradas en el operador Hamiltoniano a través del término $1/r_{ij}$, el cual reduce la probabilidad de que los electrones se acerquen mutuamente. Este efecto es independiente del espín y para distinguirlo de la correlación de Fermi se le denomina *correlación de Coulomb*. Sin embargo este tipo de correlación no está incluida en la aproximación de Hartree-Fock. Para demostrar esto, consideremos la densidad de pares de Hartree-Fock para un sistema de dos electrones

$$\begin{aligned} \rho_2^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= 2 \left[\frac{1}{\sqrt{2}} \det \{ \psi_1(\mathbf{r}_1)\sigma_1(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\sigma_2(\omega_2) \} \right]^2 \\ &= \psi_1^2(\mathbf{r}_1)\sigma_1^2(\omega_1) \psi_2^2(\mathbf{r}_2)\sigma_2^2(\omega_2) + \psi_2^2(\mathbf{r}_1)\sigma_2^2(\omega_1) \psi_1^2(\mathbf{r}_2)\sigma_1^2(\omega_2) \\ &\quad - 2\psi_1(\mathbf{r}_1)\sigma_1(\omega_1)\psi_2(\mathbf{r}_1)\sigma_2(\omega_1) \psi_2(\mathbf{r}_2)\sigma_2(\omega_2)\psi_1(\mathbf{r}_2)\sigma_1(\omega_2), \end{aligned} \quad (1.64)$$

en donde $\sigma = \alpha, \beta$. Al integrar sobre el espín, debido a la ortonormalidad de las funciones pode-

mos ver que en los dos primeros términos estas integrales son 1, además debido a que los electrones son indistinguibles estos términos son iguales. Sin embargo, en el caso del tercer término podemos distinguir dos casos:

- Si $\sigma_1 \neq \sigma_2$ los electrones son antiparalelos, el último término desaparece debido a que $\langle \alpha | \beta \rangle = 0$ o $\langle \beta | \alpha \rangle = 0$ y por lo tanto $\rho_2^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)$, lo que nos lleva al caso completamente no correlacionado.
- Si $\sigma_1 = \sigma_2$ los electrones tienen espín paralelo y el último término no desaparece ya que $\langle \alpha | \alpha \rangle = 1$ o $\langle \beta | \beta \rangle = 1$. En este caso $\rho_2^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ no se reduce al producto no correlacionado. Adicionalmente, si $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ el tercer término cancela a los dos primeros términos y $\rho_2^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0$.

Con esto llegamos a la conclusión mencionada anteriormente de que en el esquema de Hartree-Fock, la correlación debida a la antisimetría de la función de onda está cubierta para electrones con el mismo espín, mientras que los electrones con espín opuesto se mueven en una forma no correlacionada. Por otro lado, la correlación de Coulomb no está presente en este esquema.

Ahora conviene expresar la influencia de la correlación de Fermi y de Coulomb sobre la densidad de pares. Esto se hace al introducir el factor de correlación $f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$, que separa el producto de las densidades independientes de los efectos de correlación

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_1)\rho(\mathbf{x}_2) [1 + f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)]. \quad (1.65)$$

Se puede observar que si $f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = 0$, se define el caso completamente no correlacionado en donde $\rho_2^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ está normalizada a N^2 en lugar de $N(N - 1)$. De esta forma se tiene una contribución adicional que no tiene sentido físico y que se denomina *autointeracción*.

Para corregir la contribución de autointeracción definiremos la probabilidad condicional $\Omega_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$

$$\Omega_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)}. \quad (1.66)$$

La probabilidad condicional nos dice la probabilidad de encontrar cualquier electrón con posición y espín dados por \mathbf{x}_2 mientras un electrón ya se encuentra en la coordenada de espín-orbital \mathbf{x}_1 (electrón de referencia). Esta cantidad integra a $(N - 1)$ electrones y contiene todos menos el electrón en \mathbf{x}_1 . La diferencia entre $\Omega_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ y la probabilidad individual de encontrar un electrón en \mathbf{x}_2 describe como cambia la probabilidad condicional (debido a la corrección de autointeracción,

intercambio y correlación de Coulomb), respecto al caso completamente no correlacionado

$$\Omega_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) - \rho(\mathbf{x}_2) = \frac{\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)}{\rho(\mathbf{x}_1)} - \rho(\mathbf{x}_2) = \rho(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2) = h_{XC}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2). \quad (1.67)$$

Ya que los efectos de correlación típicamente llevan a una disminución en la densidad electrónica en \mathbf{x}_2 comparada con la situación de partículas independientes, la cantidad $h_{XC}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)$ se conoce como *agujero de intercambio y correlación* que generalmente tiene un signo negativo alrededor del electrón de referencia.

1.4.3 AGUJEROS DE INTERCAMBIO Y CORRELACIÓN

El agujero de intercambio y correlación h_{XC} definido en la sección anterior es ampliamente usado en la teoría de funcionales de la densidad y es importante para entender los efectos de intercambio y correlación sobre la distribución electrónica alrededor de un átomo o molécula.

La idea del nombre de agujero de intercambio y correlación surge del hecho de imaginar al electrón cavando un agujero alrededor de sí mismo, de tal forma que la probabilidad de encontrar otro electrón en la vecindad disminuye. Una propiedad de h_{XC} es que contiene exactamente la carga de un electrón, esto se puede observar al integrar sobre \mathbf{x}_2

$$\int h_{XC}(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_2 = -1. \quad (1.68)$$

Además, podemos obtener una expresión para la energía de repulsión electrónica \mathcal{V}_{ee} (independiente del espín), en términos de h_{XC} . Esta se obtiene con el valor esperado del operador correspondiente en el Hamiltoniano (Ecuación (1.33)), que depende de la distancia entre dos electrones y va pesada por la probabilidad de que esta distancia ocurra

$$\mathcal{V}_{ee} = \left\langle \Psi \left| \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.69)$$

$$= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)h_{XC}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (1.70)$$

en donde se han usado las Ecuaciones (1.65) y (1.67) integradas sobre el espín. El primer término en la Ecuación (1.69) se identifica rápidamente con la energía de interacción electrostática de Coulomb $\mathcal{J}[\rho]$ de una distribución de carga consigo misma que contiene autointeracción. El segundo término es la energía de interacción entre la densidad de carga y la distribución de carga del agujero de intercambio y correlación. Este último término contiene todas las contribuciones de los efectos de correlación, así como la corrección de autointeracción.

Para analizar más a detalle el agujero de intercambio y correlación h_{XC} , éste se puede separar en el agujero de intercambio (o de Fermi) $h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ y el agujero de Coulomb $h_C^{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

$$h_{XC}(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = h_X^{\sigma_1=\sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + h_C^{\sigma_1, \sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (1.71)$$

El agujero de Fermi contiene la densidad de probabilidad de los electrones debido al principio de exclusión de Pauli y aplica para electrones con el mismo espín ($\sigma_1 = \sigma_2$). El agujero de Coulomb por otro lado, tiene las contribuciones electrostáticas para electrones de cualquier espín (σ_1, σ_2). Para estos agujeros individuales podemos enumerar las siguientes propiedades:

- i. El agujero de Fermi, al igual que el agujero total, integra a -1

$$\int h_X(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1. \quad (1.72)$$

Esto se puede entender en términos de la probabilidad condicional, que al igual que en el caso de h_{XC} integra a $(N_\sigma - 1)$ ya que se requiere que un electrón del mismo espín ya se encuentre en \mathbf{r}_1 . Este resultado implica que un electrón ha sido removido de la distribución, y por lo tanto h_X considera el problema de autointeracción.

- ii. Debido a que el principio de Pauli asegura que la probabilidad de que dos electrones del mismo espín puedan ocupar la misma posición en el espacio sea cero, el agujero de intercambio tiene que ser igual a menos la densidad en la posición del electrón de referencia cuando $\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1$

$$h_X(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1) = -\rho(\mathbf{r}_1). \quad (1.73)$$

- iii. El agujero de Fermi siempre es negativo, y en analogía a la Ecuación (1.67), depende tanto

del factor de correlación como de la densidad en \mathbf{r}_2

$$h_X(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_2) f_X(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2). \quad (1.74)$$

iv. Dada la Ecuación (1.72), el agujero de Coulomb debe estar normalizado a cero y por lo tanto no contiene carga,

$$\int h_C(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0. \quad (1.75)$$

Debido a que h_C tiene su origen en la interacción electrostática ($1/r_{12}$), que mantiene alejados a los electrones, tendrá un valor negativo en la posición del electrón de referencia. Sin embargo, para que se cumpla la Ecuación (1.75), debe ser positivo en algunas regiones.

1.4.4 TEOREMAS DE HOHENBERG & KOHN

Típicamente, los métodos de química cuántica utilizan a la función de onda como cantidad central. Sin embargo, dado que muchos de los sistemas químicos en los que estamos interesados son sistemas de muchos átomos y muchos electrones, el tratamiento de la función de onda puede llegar a ser computacionalmente difícil ya que esta depende de $4N$ variables (tres espaciales y una de espín para los N electrones).

Debido a esto, surge la pregunta de si la función de onda podría ser remplazada por una cantidad menos complicada como la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, la cual sabemos que depende solamente de tres variables espaciales y además cumple con las propiedades del número de electrones N , posiciones de los núcleos \mathbf{R}_A y cargas de los núcleos Z_A (sección 1.4.1), necesarias para fijar el Hamiltoniano de un sistema y resolver la ecuación de Schrödinger. La respuesta a esta pregunta la dieron en 1964 Hohenberg y Kohn (H & K) [6] en un par de teoremas que constituyen los pilares de la teoría de funcionales de la densidad.

El *primer teorema de Hohenberg & Kohn* establece que la densidad electrónica determina únicamente al Hamiltoniano y por lo tanto todas las propiedades del sistema [6]:

“El potencial externo $\mathcal{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ es (dentro de una constante) un funcional único de la densidad $\rho(\mathbf{r})$; ya que $\mathcal{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ fija la forma de $\hat{\mathcal{H}}$ se puede ver que el estado basal de un sistema es un funcional único de la densidad $\rho(\mathbf{r})$ ”.

La prueba a este teorema esta basada en una *reductio ad absurdum* que se puede consultar en [6, 8, 9]. Para fines de este capítulo, utilizaremos la conclusión de la prueba que establece que dos potenciales externos distintos no pueden dar lugar a la misma densidad electrónica. Dicho de otra manera, la densidad electrónica del estado basal ρ_0 especifica el potencial externo \mathcal{V}_{ext} y podemos ver a ρ_0 como la propiedad que contiene toda la información sobre N , Z_A y \mathbf{R}_A para resolver la ecuación de Schrödinger, de manera que

$$\underbrace{\rho_0 \rightarrow \{N, Z_A, \mathbf{R}_A\} \rightarrow \hat{\mathcal{H}} \rightarrow \Psi_0 \rightarrow E_0}_{E_0[\rho_0]} \quad (1.76)$$

Con esto se puede ver que la energía del estado basal es un funcional de la densidad del estado basal $E_0[\rho_0]$. En este sentido, las componentes de la energía también deben ser funcionales de la densidad

$$E_0[\rho_0] = \underbrace{T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]}_{\text{universalmente válidos}} + \underbrace{E_{Ne}[\rho_0]}_{\text{dependientes del sistema}}, \quad (1.77)$$

en donde se ha especificado el potencial externo como la interacción núcleo-electrón (Ne). A su vez, los términos que componen la energía pueden también separarse en aquellos que dependen del sistema y los que son universalmente válidos (no dependen de N , Z_A y \mathbf{R}_A), en el sentido de que se aplican para cualquier sistema.

Podemos ahora expresar $E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})\mathcal{V}_{Ne}d\mathbf{r}$ y agrupar los términos universales en un nuevo funcional $F_{\text{HK}}[\rho_0]$, de manera que la energía tiene la forma

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r})\mathcal{V}_{Ne}d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho_0], \quad (1.78)$$

en donde

$$F_{\text{HK}}[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0]. \quad (1.79)$$

$F_{\text{HK}}[\rho_0]$ se conoce como el funcional de Hohenberg & Kohn y está conformado por los términos de energía cinética $T[\rho_0]$ y repulsión electrónica $E_{ee}[\rho_0]$. De conocer su forma explícita, se podría resolver la ecuación de Schrödinger de manera exacta y ya que es universalmente válido aplicaría para sistemas de cualquier tamaño.

Del término $E_{ee}[\rho_0]$ podemos extraer el término análogo clásico de la interacción de Coulomb $\mathcal{J}[\rho_0]$ (descrito en la sección 1.3) de los términos “no clásicos” $E_{\text{NC}}[\rho_0]$,

$$E_{ee}[\rho_0] = \mathcal{J}[\rho_0] + E_{\text{NC}}[\rho_0] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} + E_{\text{NC}}[\rho_0]. \quad (1.80)$$

Los términos “no clásicos” contienen todos los efectos de intercambio, correlación de Coulomb y autointeracción. Sin embargo, la forma de $T[\rho_0]$ y $E_{\text{NC}}[\rho_0]$ no se conoce exactamente y representa uno de los retos de DFT.

Con el primer teorema de Hohenberg & Kohn establecimos que la densidad del estado basal es suficiente para conocer las propiedades de un sistema. Ahora falta asegurarnos de que la densidad es realmente la correspondiente a la del estado basal. Para esto surge el *segundo teorema de Hohenberg & Kohn* asociado a un teorema variacional (sección 1.2.2) para la teoría de funcionales de la densidad.

Este segundo teorema establece que para cualquier densidad de prueba $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ (asociada a un potencial externo \tilde{V}_{ext}), la energía obtenida está por encima de la energía del estado basal E_0

$$E_0[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{\text{Ne}}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}]. \quad (1.81)$$

Es importante notar que el teorema variacional está limitado a la energía del estado basal y no se aplica para energías de estados excitados.

Una vez establecido un principio variacional, es importante establecer también la búsqueda variacional conectada al tratamiento de Hohenberg & Kohn. La formulación la estableció Levy en 1979 y es conocida como la búsqueda restringida de Levy. Recordando la Ecuación (1.37), esta se realiza en dos pasos separados. Primero se hace la búsqueda sobre el subconjunto de todas las posibles funciones de onda Ψ^X que lleven a una densidad en particular ρ_X bajo la restricción de que integre al número correcto de electrones. Con esto se obtiene primeramente la función de onda que da la mínima energía Ψ_{min}^X para una densidad particular ρ_X . En un segundo paso se quita la restricción sobre una densidad particular y se hace la búsqueda sobre todas las posibles densidades ρ_Γ , donde $\Gamma = A, B, \dots, X, \dots$, esto se puede ver como

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho} E[\rho] \right), \quad (1.82)$$

donde las minimizaciones interior y exterior corresponden al primer y segundo pasos respectivamente. De esta forma, identificamos aquella densidad ρ_Γ como la densidad del estado basal para la cual la función de onda Ψ_{\min}^Γ devuelve la mínima energía. Si sustituimos la expresión (1.78) en (1.82), tenemos que

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho} \int \rho_0(\mathbf{r}) \mathcal{V}_{Ne} d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho] \right). \quad (1.83)$$

Dado que la energía debida al potencial externo esta asociada a una sola densidad, será la misma para todas las funciones de onda que integran a una densidad particular, por lo que se puede separar de $F_{\text{HK}}[\rho]$. Este último se incluye en un nuevo término $F[\rho]$, de manera que

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\int \rho_0(\mathbf{r}) \mathcal{V}_{Ne} d\mathbf{r} + F[\rho] \right), \quad (1.84)$$

en donde

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} F_{\text{HK}}[\rho]. \quad (1.85)$$

Con esto tenemos que dada una densidad, los términos $\int \rho_0(\mathbf{r}) \mathcal{V}_{Ne} d\mathbf{r} + F[\rho]$ una vez realizada la minimización devuelven la densidad y la energía del estado basal.

A pesar de que los teoremas de H & K prueban la existencia de una conexión directa entre la densidad electrónica del estado basal $\rho_0(\mathbf{r})$ y la energía del estado basal E_0 , no establecen la forma que debe tener el funcional universal asociado a la energía del estado basal $F[\rho]$ ni como puede construirse. Con ello el segundo teorema debe también de considerarse con cuidado, ya que el principio variacional aplica estrictamente para la forma exacta de $F[\rho]$, dado que esta no se conoce cualquier aproximación de $F[\rho]$ puede dar como resultado energías por debajo de la exacta.

1.4.5 MÉTODO DE KOHN & SHAM

Un año después de los teoremas de H & K, en 1965 Kohn y Sham (K & S) [7] publicaron la solución a estos teoremas, considerados hasta entonces como una mera prueba de existencia. La idea de esta propuesta fue retomar la aproximación de Hartree-Fock (basada en orbitales) e introducir el concepto de un sistema no interactuante construido de un conjunto de orbitales monoeléctricos, de manera que la mayor parte de la energía cinética y algunas contribuciones a la interacción

electrónica pueden conocerse.

Recordando las Ecuaciones (1.79), (1.80) y (1.84), podemos expresar el funcional universal en términos de sus contribuciones como

$$F[\rho] = T[\rho] + \mathcal{J}[\rho] + E_{\text{NC}}[\rho], \quad (1.86)$$

que corresponden a los términos de energía cinética, energía “clásica” de Coulomb y los términos debidos al intercambio, correlación y autointeracción agrupados como términos “no clásicos” (NC). Entre ellos únicamente del término $\mathcal{J}[\rho]$ se conoce su forma explícita, mientras que los demás no se conocen.

El método de K & S propone resolver el problema para un sistema de electrones no interactuantes. En el esquema de HF, la función de onda se escribe como un determinante de Slater construido de N espín-orbitales, en este caso el determinante entra como una aproximación a la función de onda verdadera para un sistema de N electrones interactuantes. En el esquema de K & S una función de onda escrita como un determinante de Slater es la función de onda exacta para un sistema “ficticio” de N electrones no interactuantes. Para este sistema no interactuante (NIS), por sus siglas en inglés, se puede definir un Hamiltoniano ($\hat{\mathcal{H}}_{\text{NIS}}$) con un potencial local efectivo ($v^{\text{NIS}}(\mathbf{r})$) de la forma

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{NIS}} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i^N v^{\text{NIS}}(\mathbf{r}_i). \quad (1.87)$$

Hay que notar que este operador no contiene interacciones electrón-electrón. De acuerdo a esto, la función de onda Φ^{NIS} que describe este sistema tiene la forma de una determinante de Slater

$$\Phi^{\text{NIS}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_i(\mathbf{x}_1) & \varphi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_i(\mathbf{x}_2) & \varphi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_i(\mathbf{x}_N) & \varphi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \varphi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (1.88)$$

de forma análoga a las Ecuaciones (1.51) y (1.53), podemos definir el operador de Kohn & Sham

$\hat{\mathcal{F}}^{\text{KS}}$ como

$$\hat{\mathcal{F}}^{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v^{\text{NIS}}(\mathbf{r}). \quad (1.89)$$

Este operador que actúa sobre los espín-orbitales define las ecuaciones de Kohn & Sham para un electrón

$$\hat{\mathcal{F}}^{\text{KS}}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i. \quad (1.90)$$

Bajo esta aproximación los orbitales que se obtienen corresponden a los orbitales de Kohn & Sham. La conexión entre este sistema no interactuante y un sistema real radica en la elección del potencial efectivo v^{NIS} .

Con esto en cuenta, podemos regresar al problema de determinar la forma del funcional universal. Kohn & Sham se dieron cuenta de que si bien no es posible conocer la energía cinética exacta, es posible conocer la mayor parte de ella considerando un sistema no interactuante con densidad igual a la del sistema interactuante de interés, en donde la energía cinética (T_S) tiene la forma

$$T_S = -\frac{1}{2}\sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (1.91)$$

Teniendo la energía cinética del sistema no interactuante T_S (no la del sistema real T), el funcional universal $F[\rho]$ se puede reescribir como

$$F[\rho] = T_S[\rho] + \mathcal{J}[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (1.92)$$

en donde se ha introducido el término $E_{XC}[\rho]$, conocido como la *energía de intercambio y correlación* que de acuerdo a la Ecuación (1.92) se define como

$$\begin{aligned} E_{XC}[\rho] &= T_R[\rho] + E_{\text{NC}}[\rho] \\ &= (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]). \end{aligned} \quad (1.93)$$

Como se ve en la Ecuación (1.93), $E_{XC}[\rho]$ contiene la parte residual de la energía cinética (T_R),

junto con todas las contribuciones electrónicas “no clásicas”. De esta forma todos aquellos términos que no se conocen se barren bajo la alfombra del funcional de intercambio y correlación.

Es posible ahora, escribir la expresión para la energía del sistema interactuante real en términos de todas sus contribuciones y considerando la dependencia de los orbitales como

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= T_S[\rho] + E_{Ne}[\rho] + \mathcal{J}[\rho] + E_{XC}[\rho] \\
&= T_S[\rho] + \int \mathcal{V}_{Ne}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho] \\
&= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 d\mathbf{r}_1 \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho]. \tag{1.94}
\end{aligned}$$

Se puede ver que el único término que permanece sin conocerse es $E_{XC}[\rho]$. De la misma manera que en el tratamiento de HF se aplica el método variacional para minimizar la energía bajo la restricción de que $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = \delta_{ij}$. Esto lleva a derivar las ecuaciones de Kohn & Sham de la forma

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[-\sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + \mathcal{V}_{XC}(\mathbf{r}) \right] \right) \varphi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \mathcal{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \tag{1.95}$$

en donde $\mathcal{V}_{XC}(\mathbf{r})$ es la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación $E_{XC}[\rho]$. Nuevamente este término no se conoce, pero una cuestión importante es que de conocerse nos devolvería no la energía aproximada sino exacta de la ecuación de Schrödinger para cualquier sistema.

1.4.6 APROXIMACIONES AL FUNCIONAL DE INTERCAMBIO Y CORRELACIÓN

Como se mencionó anteriormente, la teoría de funcionales de la densidad en principio es exacta de conocer el funcional universal, aunque su forma no se conoce, gracias a la propuesta de Kohn & Sham es posible conocer la mayor parte de las contribuciones a la energía electrónica. Sin embargo, existe una fracción que permanece sin determinarse contenida en el funcional de intercam-

bio y correlación $E_{XC}[\rho]$, que incluye la energía cinética faltante del sistema no interactuante, así como los términos de interacción electrónica no clásicos. De esta forma, el problema central de esta teoría radica en aproximar la forma de este funcional. En esta sección se abordarán de manera general las distintas aproximaciones que constituyen el estado del arte para determinar el funcional de intercambio y correlación.

- *Aproximación de Densidad Local (LDA)*

La primer aproximación al funcional de intercambio y correlación $E_{XC}[\rho]$ corresponde a la aproximación de densidad local (LDA). Esta aproximación esta basada en el modelo de Thomas-Fermi [10, 11] para el gas de electrones uniforme, un sistema hipotético en donde los electrones están inmersos en una distribución de carga positiva de manera tal que el sistema es eléctricamente neutro. Todos los términos presentes en el modelo, la energía cinética, el potencial debido a la distribución positiva, la repulsión clásica de Coulomb y la energía de intercambio son funcionales explícitos de la densidad electrónica. La energía de intercambio obtenida tiene la forma

$$E_X[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (1.96)$$

La idea de usar este modelo para aproximar $E_{XC}[\rho]$ estaba incluida en el trabajo original de K & S, en donde el funcional de intercambio y correlación se puede partir en cada uno de sus términos $E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho]$, de forma que considerando solo la parte de intercambio, ésta se puede escribir como

$$E_X^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) E_X(\rho) d\mathbf{r}. \quad (1.97)$$

Reemplazando la Ecuación (1.96) en (1.97) obtenemos la conocida expresión para el intercambio LDA

$$E_X^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}, \quad (1.98)$$

que escrita en su formulación no restringida (donde $\rho_\alpha(\mathbf{r}) = \rho_\beta(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r})$), conocida como

aproximación de densidad de espín local (LSDA) tiene la forma

$$E_X^{\text{LSDA}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) E_X(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\mathbf{r}. \quad (1.99)$$

El funcional para la correlación $E_C^{\text{LDA}}[\rho]$ por otro lado no tiene derivación formal, en su lugar Ceperley y Alder [12] realizaron simulaciones Monte Carlo para el gas de electrones uniforme. Vosko et al.[13] y Perdew[14] usaron esas simulaciones para obtener una expresión parametrizada del funcional de correlación.

- *Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)*

A pesar de que el modelo del gas de electrones uniforme tuvo un papel importante en el desarrollo del primer funcional de la densidad (LDA), la densidad considerada es diferente a la densidad real en un átomo o molécula. De hecho, LDA muestra una tendencia a sobreestimar energías de enlace y en átomos libres se queda corta con errores típicos entre 5–10 % de la energía [15]. Es por ello que el siguiente paso para una mejor aproximación es considerar no solo la densidad $\rho(\mathbf{r})$ en un punto local, sino también su gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$, esto con la finalidad de tomar en cuenta la no homogeneidad de la densidad electrónica real. Para esto se realiza una expansión en series de Taylor de la densidad local y se considera solamente la corrección de orden más bajo. De esta forma, la aproximación se denomina de gradiente generalizado (GGA), los funcionales resultantes tienen la forma general

$$E_{XC}^{\text{GGA}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\mathbf{r}. \quad (1.100)$$

Separando nuevamente los términos de intercambio y correlación ($E_{XC}^{\text{GGA}} = E_X^{\text{GGA}} + E_C^{\text{GGA}}$), podemos escribir la parte de intercambio como

$$E_X^{\text{GGA}} = E_X^{\text{LDA}} - \sum_\sigma \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{4/3} d\mathbf{r}, \quad (1.101)$$

en donde $F(s_\sigma)$ es una función del gradiente adimensional de la densidad s_σ que se escribe

$$s_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}}. \quad (1.102)$$

En este punto, muchos de los funcionales de intercambio no siguen estrictamente una construcción

rigurosa a primeros principios, sino que son ajustados con parámetros experimentales, a estos se les denomina funcionales semi-empíricos.

La contraparte de correlación tiene formas más complicadas que no se abordarán en este trabajo. De entre ellas una muy utilizada es el funcional de correlación propuesto por Lee, Yang y Parr [16] que no se basa en el gas de electrones uniforme, sino en la energía de correlación del átomo de Helio obtenida de un cálculo de función de onda muy preciso basado en la teoría desarrollada por Colle y Salvetti. [17]

- *Funcionales meta-GGA.*

El siguiente paso natural para mejorar la aproximación es incluir derivadas de mayor orden en la densidad, sin embargo esto no representa una mejora significativa. En su lugar surgieron los funcionales meta-GGA, en donde la propuesta fue además incorporar otros gradientes locales incluyendo el de la densidad de energía cinética. Con esto se tiene la forma general

$$E_{XC}^{mGGA} = \int \rho^{4/3} f(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau(\mathbf{r})...) d\mathbf{r}, \quad (1.103)$$

en donde

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla\varphi_i|^2 d\mathbf{r}. \quad (1.104)$$

Hasta este punto los funcionales GGA y meta-GGA han incluido únicamente correcciones a LDA, en ese sentido se consideran aproximaciones locales. Además, a estos tres primeros tipos de aproximaciones nos referiremos como aproximaciones de funcionales de la densidad (DFA).

- *Funcionales Híbridos.*

En 1993, Becke [18] observó que a pesar de que los funcionales GGA representaban una mejora considerable respecto a LDA, aun tenían una tendencia a sobreestimar las energías de enlace. Esto puede atribuirse a que los funcionales GGA son inherentemente localizados, mientras que para tener una descripción correcta, el funcional de intercambio y correlación debe tener cierto grado de deslocalización. Para hacer esto, se propuso la inclusión de una fracción del intercambio exacto de Hartree-Fock. Bajo este argumento surgen los funcionales híbridos que combinan un método

de función de onda como HF con una DFA, cuya forma general es

$$E_{XC}^{\text{Hib}} = cE_X^{\text{HF}} + (1 - c)E_X^{\text{DFA}} + E_C^{\text{DFA}}, \quad (1.105)$$

en donde c corresponde a una fracción del intercambio exacto de HF. Se ha observado que típicamente los valores de c van de 0.2–0.25 en descripciones termoquímicas[18] y de 0.4–0.6 para cinéticas[19].

Esta aproximación tiene una mejora significativa en la precisión de los funcionales. De entre ellos el más ampliamente utilizado es B3LYP[18], que es una combinación del funcional de intercambio B88[20] con el funcional de correlación de LYP[16] y contiene 20 % de intercambio exacto de HF.

- *Funcionales con correcciones de largo alcance (LC).*

Por último se mencionarán la familia de funcionales con correcciones de largo alcance (LC), también conocidos como funcionales de rango separado. La idea original fue hecha por los grupos de Savin y Gill en donde se hace una separación de las interacciones electrón-electrón en largo alcance (LR) y corto alcance (SR). En el esquema de los funcionales híbridos LC se define el operador de Coulomb como una partición de los operadores de LR y SR, el operador de partición más utilizado es la función error (erf)

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}}, \quad (1.106)$$

donde $r_{12} = |\mathbf{r}_{12}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ y $\text{erfc}(\omega r_{12}) = 1 - \text{erf}(\omega r_{12})$. Del lado derecho de la Ecuación (1.106) el primer término corresponde al largo alcance y el segundo al corto alcance. El parámetro ω define el intervalo de estos operadores. La propuesta de hacer esta separación radica en el hecho de que las DFAs tienen una buena descripción de las interacciones de corto alcance. Sin embargo, se requiere un nivel de teoría más alto en la descripción de las interacciones de largo alcance, que pueden ser descritas por métodos de función de onda. Bajo este esquema, si LR es tratado con un nivel de teoría HF, el funcional de intercambio y correlación toma la forma

$$E_{XC}^{\text{LC}} = E_X^{\text{LR-HF}} + E_X^{\text{SR-DFA}} + E_C^{\text{DFA}}. \quad (1.107)$$

Para estos funcionales, los valores de ω se reportan entre 0.2–0.5 bohr⁻¹ [21]. Como se puede apreciar en la Ecuación (1.106) entre más pequeño es el valor de ω , el operador SR será más grande.

Esto resulta en que para valores pequeños de ω el corto alcance no sea lo suficientemente corto para ser descrito correctamente por una DFA. Esto se corrige introduciendo una fracción del intercambio exacto de HF en el corto alcance, de manera que se define otra expresión para los funcionales híbridos LC

$$E_{XC}^{LC} = E_X^{LR-HF} + cE_X^{SR-HF} + E_X^{SR-DFA} + E_C^{DFA}. \quad (1.108)$$

Con esto en cuenta, dos funcionales híbridos LC que tienen las formas descritas anteriormente son $\omega B97$ y $\omega B97X$ [21] que tienen la forma

$$E_{XC}^{\omega B97} = E_X^{LR-HF} + E_X^{SR-B97} + E_C^{B97} \quad (1.109)$$

y

$$E_{XC}^{\omega B97X} = E_X^{LR-HF} + cE_X^{SR-HF} + E_X^{SR-B97} + E_C^{B97}. \quad (1.110)$$

- *Funcionales con correcciones de dispersión (DFT-D).*

Otro de los grandes retos de DFT es la descripción de sistemas grandes como: sistemas biológicos, materiales, superficies e interfases. En donde las interacciones de van der Waals (vdW) tienen un papel importante. En este campo, las mayoría de las aproximaciones DFT describen adecuadamente interacciones tipo puentes de hidrógeno (debido a que tienen una contribución electrostática), mientras que las interacciones de dispersión (de la forma $-C_6/R^6$) suelen ser problemáticas. Para describir este tipo de interacciones en las DFAs una nueva clasificación de funcionales han surgido con distintos niveles de teoría [22]. Entre ellos el más común es simplemente agregar el término de dispersión a la energía de DFT, esto corresponde al esquema DFT-D en donde la energía total se escribe como

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp}. \quad (1.111)$$

Una aproximación empírica a la energía de dispersión propuesta por Wu y Yang [23], tiene la forma

$$E_{disp} = - \sum_{j>i} f_{damp}(R_{ij}) \frac{C_{6ij}}{R_{ij}^6}. \quad (1.112)$$

En esta aproximación se asume que la energía de dispersión E_{disp} es aditiva por pares y puede ser calculada como una suma sobre todos los pares de átomos ij . C_{6ij} son coeficientes obtenidos del ajuste de distintos sistemas de referencia y depende de los pares ij . También se incluye una función de amortiguamiento $f_{\text{damp}}(R_{ij})$, que es requerida para evitar la divergencia del término $1/R_{ij}^6$ para separaciones interatómicas pequeñas. De esta forma se pueden hacer combinaciones de las distintas DFAs que incluyan el término de dispersión.

Grimme utiliza este tipo de correcciones empíricas de dispersión, haciendo sus propios ajustes. Esto ha dado lugar a funcionales como $\omega\text{B97X-D}$ [24].

Todas las aproximaciones al funcional de intercambio y correlación mencionadas hasta el momento (y algunas otras no descritas en este trabajo), se pueden resumir en lo que se conoce como la escalera de Jacob de aproximaciones a la energía de intercambio y correlación exacta. Esta fue una propuesta original de Perdew y Schmidt[25], en analogía al pasaje bíblico de la escalera de Jacob de la tierra al cielo (Génesis 28:10-12). Esta escalera de DFT asciende desde el mundo de Hartree, en donde no hay intercambio ni correlación, hasta el “cielo” de la precisión química que contiene al funcional universal. La formulación original contiene cinco escalones con funcionales que van desde LDA, GGA y meta-GGA, en el cuarto escalón se encuentran funcionales no locales que consideran orbitales ocupados (hiper-GGA) y en el quinto, funcionales con orbitales ocupados y virtuales. En principio la escalera establece una jerarquía en las aproximaciones, es decir, al subir de escalón existe una mejora en el desempeño del funcional que se acerca más al cielo. Aunque el mismo Perdew estableció que esta jerarquía se garantizaba únicamente para los primeros dos escalones.

Desde entonces han surgido una gran variedad de funcionales con distintas aproximaciones que han sido jerarquizados bajo la misma idea de la escalera de Jacob en distintas versiones. Incluso para los términos de dispersión se ha propuesto una escalera alterna de DFT basada únicamente en dispersión [22]. Con esto en mente, en este trabajo también hacemos la propuesta de una escalera DFT que agrupa las aproximaciones originales y las de dispersión. A esta la nombramos la escalera de “La Bamba” de DFT (Figura 1.4.1), en analogía a la canción tradicional mexicana* que en uno de sus versos incluye la letra:

“Para subir al cielo, para subir al cielo se necesita una escalera grande. Una escalera grande y otra chiquita ay, arriba y arriba...”

De esta forma, las distintas aproximaciones DFT quedan agrupadas en la escalera de La Bamba

*De autor desconocido y popularizada por Ritchie Valens en 1958. Pertenece al género musical Son Jarocho.

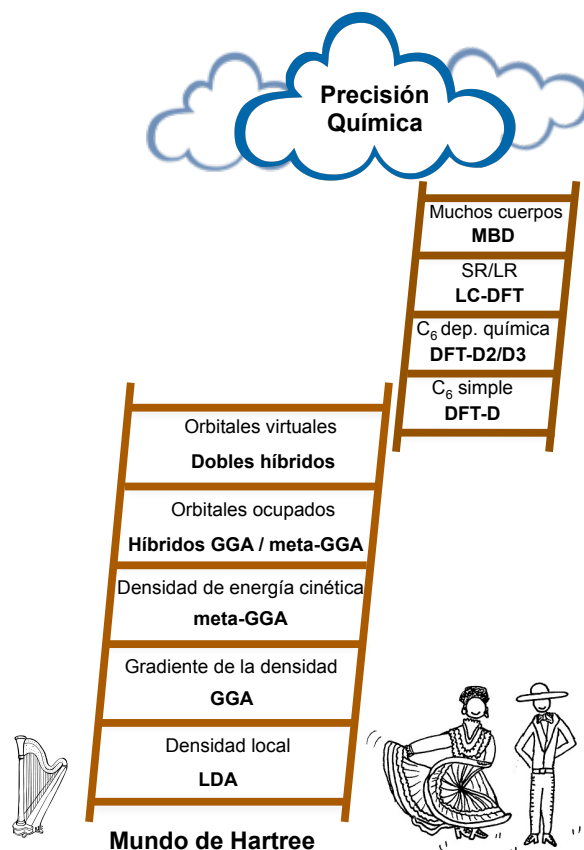


Figura 1.4.1: Escalera de “La Bamba” de funcionales de la densidad. La escalera grande contiene a los funcionales de la escalera de Perdew original. La escalera chiquita contiene a los funcionales que incluyen dispersión.

bajo el mismo principio de la escalera original de que al subir de escalón se tiene una mejor aproximación. Sin embargo, este principio no se cumple de manera estricta y puede ser posible que en la descripción de alguna propiedad química funcionales de jerarquías muy altas no tengan el mejor desempeño, mientras que funcionales de los primeros escalones sí.

En las siguientes secciones se abordará de manera breve las bases teóricas necesarias para entender el fenómeno físico de las propiedades que se tratarán, así como el modelo para la descripción de las mismas. Se comenzará por el potencial redox y posteriormente se tratará el fenómeno de entrecruzamiento de espín.

1.5 POTENCIAL REDOX

En un sistema electroquímico los procesos de interés son aquellos que involucran la transferencia de carga en la interfase de lo que se conoce como un conductor eléctrico (*electrodo*) y un conductor iónico (*electrolito*). El potencial del electrodo está relacionado con la transferencia de carga alrededor de la interfase electrodo/electrolito y es controlada por la diferencia en los niveles de energía de las especies en las dos fases a una temperatura (T) y presión (P) constantes [26, 27], por lo que incluye contribuciones eléctricas (diferencia de potencial eléctrico) y químicas (diferencia de energía libre de Gibbs) de las dos fases.

Podríamos pensar que estos procesos ocurren en una sola interface, sin embargo experimentalmente la determinación de un potencial “absoluto” no es posible. Para poder llevar a cabo una medición se necesita un sistema de referencia para conformar una *celda electroquímica* (Figura 1.5.1 (a)), esta se define como un sistema de dos electrodos (generalmente), que se encuentran separados por al menos un electrolito. De esta forma, la diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos determinan el potencial de la celda. La magnitud de la diferencia de potencial afecta los niveles de energía relativos en las dos fases, de manera que se puede controlar la dirección (y velocidad) de la transferencia de carga.

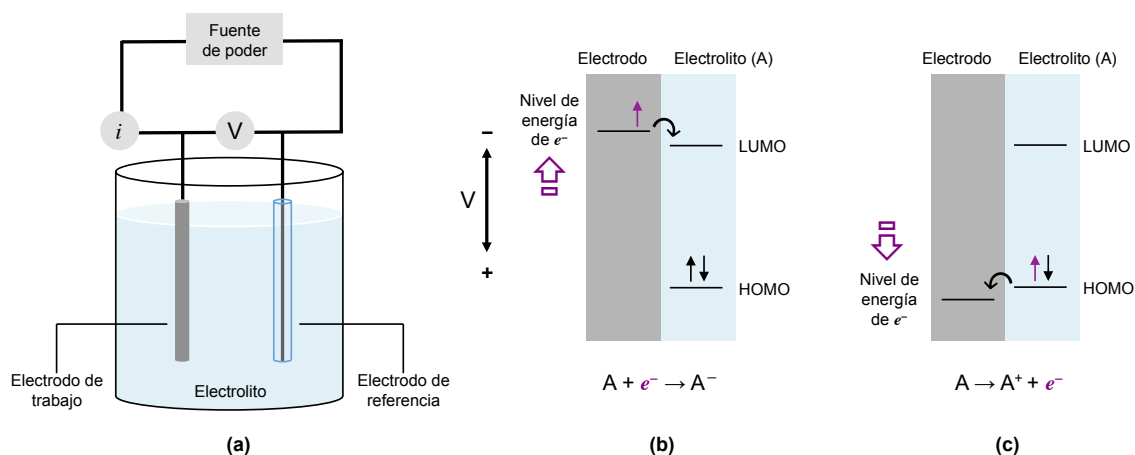


Figura 1.5.1: (a) Esquema general de una celda electroquímica de dos electrodos conectada a una fuente de poder. (b) Representación de un proceso de reducción. (c) Representación de un proceso de oxidación.

En la celda se lleva a cabo una reacción química global que está conformada por dos semi-reacciones independientes que ocurren en cada uno de los electrodos. Cada semi-reacción está asociada a una diferencia de potencial en la interface del electrodo correspondiente. La mayoría del tiempo esta-

mos interesados en el proceso que se lleva a cabo únicamente sobre uno de los electrodos (*electrodo de trabajo*). Para enfocarnos en él, se puede estandarizar la otra mitad de la celda usando un electrodo hecho de fases que tengan composición constante (*electrodo de referencia*). De esta manera, se puede considerar que su valor de potencial es fijo y cualquier cambio en la celda puede ser atribuido al electrodo de trabajo. Controlar el potencial sobre este electrodo equivale a controlar los niveles de energía dentro del electrodo. Al imponer valores de potencial negativos el nivel de energía de los electrones se incrementa, de manera que pueden alcanzar un nivel suficientemente alto para transferirse a estados electrónicos desocupados (LUMO) de las especies en disolución. En este caso se lleva a cabo una reacción de reducción (Figura 1.5.1(b)). Por otro lado si el nivel de energía de los electrones se disminuye imponiendo un potencial positivo, en algún punto los electrones de niveles de energía ocupados (HOMO) en el electrolito tendrán una energía favorable para transferir sus electrones al electrodo. Esto constituye una reacción de oxidación (Figura 1.5.1(c)). Los potenciales críticos a los cuales estos procesos ocurren están relacionados con el potencial redox (E^o) de una especie química, este es un valor específico para cada sustancia presente en el sistema.

En los sistemas electroquímicos se estudian los eventos que ocurren cuando al aplicar un potencial se observa un flujo de corriente en el circuito externo debido a que ocurre una transferencia de electrones en la interfase electrodo/electrolito conforme se lleva a cabo la reacción en la celda. El número de electrones (cargas medidas en Coulombs) que atraviesan la interfase y la cantidad de producto formado dependen de la estequiometría de la reacción y siguen la ley de Faraday. Es decir, el paso de 1 mol de electrones equivalente a 96 485 C genera un mol de productos (o consume 1 mol de reactivos). De esta forma se pueden obtener curvas de i vs E que nos dan información a cerca de las especies y las reacciones involucradas en la interfase electrodo/electrolito.

En las descripciones termodinámicas se estudian sistemas en equilibrio, donde el concepto de reversibilidad es importante. Una semi-reacción que se lleva a cabo sobre uno de los electrodos ocurre a un cierto valor de potencial y corriente, se dice que el proceso es químicamente reversible si al invertir el potencial se observa que el flujo de corriente también se invierte. De esta forma podemos pensar que no se llevan a cabo otras reacciones químicas y se puede escribir una ecuación de la forma



en donde Ox y Red corresponden a las especies oxidada y reducida respectivamente, la doble flecha indica que el sistema es reversible. En general, estos sistemas están descritos por la ecuación de

Nernst (Ecuación (1.114)), si esto ocurre se dice que es electroquímicamente reversible

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}, \quad (1.114)$$

en donde E es el potencial del electrodo, E^o es el potencial en condiciones estándar, n es el número de electrones intercambiados y C_{Ox} y C_{Red} son las concentraciones de las especies oxidada y reducida respectivamente. Además, se tiene que la energía libre (ΔG) de la reacción (1.113) está relacionada con el potencial de la celda a través de la ecuación

$$\Delta G = -nFE. \quad (1.115)$$

Esta relación es importante ya que de esta forma es posible predecir propiedades electroquímicas a través de datos termoquímicos.

1.5.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Como se mencionó en la sección anterior, las curvas de i vs E nos dan información acerca del comportamiento electroquímico de un sistema. Esta información se puede obtener de manera eficiente en una sola medición haciendo un barrido de potencial con el tiempo y recolectando la respuesta $i - E$. Usualmente, el potencial se va cambiando de manera lineal con el tiempo (Figura 1.5.2 (a)), con velocidades de barrido que van desde 10 mV/s hasta 1000 V/s en electrodos convencionales y hasta 10^6 V/s en ultramicroelectrodos. El nombre formal de esta técnica es cronoamperometría de barrido de potencial lineal, también conocida como voltamperometría lineal de barrido (LSV), que son siglas del inglés para *linear sweep voltammetry*.

Una respuesta típica de una LSV es una curva de la forma que se muestra en la Figura 1.5.2 (b). Se puede observar que el barrido inicia en un cierto valor de potencial E_i , que se va incrementando hacia valores positivos (sentido anódico), para producir la oxidación de una cierta especie A. Al inicio del barrido, la reacción aún no se lleva a cabo y se observa un pequeño flujo de corriente no faradáico (procesos que no están asociados a la transferencia de carga que producen la reacción de oxidación o reducción). Cuando el potencial del electrodo alcanza las vecindades de E^o , la reacción de oxidación comienza y se detecta un cambio importante en la corriente. Conforme el potencial continua aumentando hasta E^o , la concentración en la superficie del electrodo de la especie A disminuye debido a que se convierte en A^+ ; la corriente sigue aumentando debido a

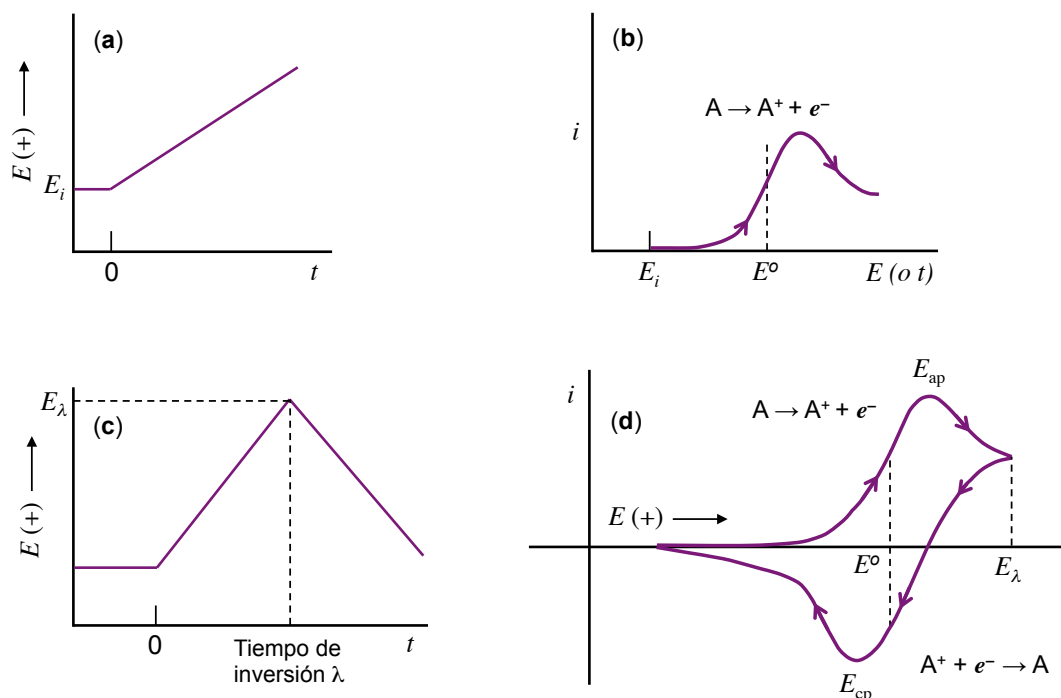


Figura 1.5.2: Técnicas cronoamperométricas de barrido de potencial. (a) Barrido de potencial lineal que comienza en un valor de potencial E_i . (b) Curva i vs E resultante de (a). (c) Barrido de potencial cíclico. (d) Voltamperograma resultante del barrido cíclico (c).

que sigue ocurriendo la reacción. Al superar el valor de E^o , la concentración de A en la superficie del electrodo disminuye casi hasta cero, la transferencia de masa de A a la superficie alcanza su velocidad máxima (máximo en la corriente) y después comienza a disminuir. Esto se observa como un pico en la curva $i - E$.

Consideremos ahora lo que ocurre cuando el barrido de potencial se invierte (Figura 1.5.2 (c)). De manera repentina el potencial cambia de dirección hacia valores negativos (sentido catódico), ya que en la vecindad del electrodo existe una concentración grande de la especie oxidada A^+ , se puede ahora llevar a cabo la reacción de reducción. Conforme el potencial se aproxima y sobrepasa E^o , el balance electroquímico en la superficie del electrodo se favorece nuevamente hacia la especie neutra A, observándose un flujo de corriente catódico debido al proceso de reducción. La curva de regreso (Figura 1.5.2 (d)), tiene esencialmente la misma forma debido a las razones descritas previamente.

Este último experimento se conoce como *voltamperometría cíclica* (CV), por sus siglas en inglés.

Ésta es una técnica de inversión en donde el barrido de potencial es equivalente a una doble cronoamperometría de potencial. La voltamperometría cíclica es una técnica muy popular y poderosa que es siempre requerida en estudios electroquímicos de nuevos sistemas. La forma característica de la curva i vs E es una prueba de la reversibilidad de un sistema, en donde el potencial redox se puede estimar como el valor medio de los potenciales de pico catódico (E_{cp}) y anódico (E_{ap}), esto es $E^o = E_{1/2} = 1/2(E_{cp} + E_{ap})$. Es por esto que a este valor también se le denomina potencial de media onda ($E_{1/2}$).

En este trabajo, la CV será una herramienta útil en la determinación de las propiedades redox de los sistemas de estudio.

1.5.2 CICLO DE BORN-HABER: MODELANDO POTENCIALES REDOX

Como se mencionó en la sección anterior, el potencial redox (E^o) permite describir el comportamiento de una especie química en disolución; dado que este no es un valor absoluto, se puede ver como la diferencia de potencial entre dos semi-reacciones, el potencial absoluto de la semi-reacción de algún sistema de interés (E_{abs}) y el potencial del sistema de referencia (E_{ref}), como se muestra en las Ecuaciones (1.116)–(1.118),



Por convención H^+/H_2 es el sistema universal de referencia cuyo valor se asigna como cero,[27, 28] de esta forma la escala de potencial está construida respecto a este sistema conocido como el electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Sin embargo, experimentalmente el manejo de este sistema es complicado y a pesar de que su uso es satisfactorio en medios acuosos, se vuelve poco confiable cuando se trata en medios no acuosos. En estos casos la IUPAC recomienda el uso de otros sistemas como referencia, en particular el par ferricinio/ferroceno (Fc^+/Fc)[29]. Este sistema ha sido ampliamente usado en la determinación de potenciales redox de distintos sistemas en medios no acuosos entre los que se encuentran los compuestos con metales de transición.

Una manera de calcular el potencial redox es a través de la determinación del ΔG de cada una

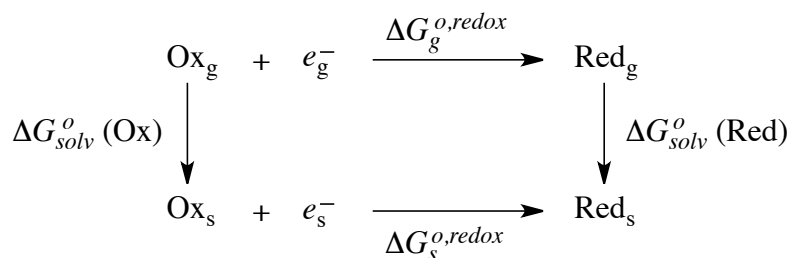


Figura 1.5.3: Ciclo de Born-Haber utilizado en el cálculo de potenciales redox.

de las semi-reacciones en un ciclo termodinámico conocido como el ciclo de Born-Haber (Figura 1.5.3). Este ha sido utilizado por distintos autores e involucra el cálculo de la energía libre de Gibbs de las especies oxidada y reducida tanto en fase gas como en disolución. La cantidad de interés es la energía libre redox en disolución de la semi-reacción, $\Delta G_s^{o,redox}$. De acuerdo al ciclo, esta se obtiene al calcular el cambio en energía libre redox en fase gas, $\Delta G_g^{o,redox}$ y las energías libres de solvatación de las especies oxidada y reducida, $\Delta G_{solv}^o(\text{Ox})$ y $\Delta G_{solv}^o(\text{Red})$ respectivamente. El balance general está dado por la ecuación,

$$\Delta G_s^{o,redox} = \Delta G_g^{o,redox} + \Delta G_{solv}^o(\text{Red}) - \Delta G_{solv}^o(\text{Ox}). \quad (1.119)$$

Por último, utilizamos la Ecuación (1.115) para relacionar esta energía con el potencial redox calculado (E_{calc}^o) de la semi-reacción, en donde F es la constante de Faraday y n es el número de electrones que se intercambian.

$$\Delta G_s^{o,redox} = -nFE_{calc}^o \quad (1.120)$$

Mediante este ciclo se han calculado potenciales redox para distintos sistemas tanto orgánicos como compuestos con metales de transición. En el siguiente capítulo se dedica una sección a la revisión de potenciales calculados en particular para sistemas de hierro que son de interés en este trabajo.

1.6 ENTRECruzAMIENTO DE ESPÍN

El fenómeno de entrecruzamiento de espín (SCO) es un proceso que involucra el cambio entre los estados de alto espín (HS) y bajo espín (LS), que se puede llevar a cabo mediante una perturbación externa como temperatura, presión, campo magnético o luz [30]. Este fenómeno ocurre en

complejos con metales de la primera serie de transición con configuraciones electrónicas $d^4 - d^7$ en donde el desdoblamiento del campo es adecuado para la transición.

El primer reporte de entrecruzamiento de espín como resultado de la variación en la temperatura fue en 1931 en el complejo *tris*(N, N-dialquilditiocarbamato)hierro(III) por Cambi y colaboradores [31]. Desde entonces, este fenómeno ha sido ampliamente investigado, en donde el mayor número de ejemplos se presenta en complejos de Fe II (d^6), seguido de complejos de Fe III (d^5). Otros centros metálicos que también presentan este fenómeno son Co II, Co III, Mn II, Mn III, Cr II e incluso Ni II y Ni III [30].

El origen del término entrecruzamiento de espín proviene del entrecruzamiento en los diagramas de Tanabe-Sugano, que nos dice como cambia la energía en función del campo que generan los ligantes para los términos de los posibles estados basales en un ion metálico con configuración d^n . El término transición de espín también es utilizado; ambos términos son utilizados de manera indistinta, sin embargo, este último tiene un sentido que incorpora los efectos asociados al fenómeno físico.

Las dos consecuencias más importantes en el fenómeno de SCO son los cambios en las distancias de enlace metal–ligante (M–L) y los cambios en las propiedades magnéticas. Estas últimas pueden detectarse ya que el cambio del estado de LS a HS conlleva un incremento en el paramagnetismo del sistema, que puede medirse a través del producto de la susceptibilidad magnética por la temperatura ($\chi_M T$) como función de la temperatura (la transición térmica es la manera más común en que se puede detectar SCO y la que es de relevancia para este trabajo). Con esto se obtiene una *curva de transición de espín* como una representación visual del curso del cambio de LS a HS (Figura 1.6.1).

En una curva de transición de espín, generalmente se grafica la fracción de alto espín (γ_{HS}) como función de la temperatura (T). Estas curvas están caracterizadas por la temperatura de transición $T_{1/2}$ (definida como la temperatura a la cual ($\gamma_{HS} = \gamma_{LS} = 0.5$)), y se pueden manifestar en distintas formas. En la Figura 1.6.1 se presentan las más importantes. Además del cambio en los estados de espín, estas curvas nos dan información acerca del grado de *cooperatividad* del sistema, esto se refiere al grado en el cual los efectos de cambio de espín, especialmente las variaciones en las distancias M–L, se propagan a través del sólido. Con esto se pueden tener curvas de transición graduales (Figura 1.6.1 **(a)**), que son quizás el tipo más común y reflejan un grado de cooperatividad relativamente débil. Por el contrario, una transición abrupta (Figura 1.6.1 **(b)**) se presenta cuando el grado de cooperatividad es alto. Si éste es particularmente fuerte se puede presentar el fenó-

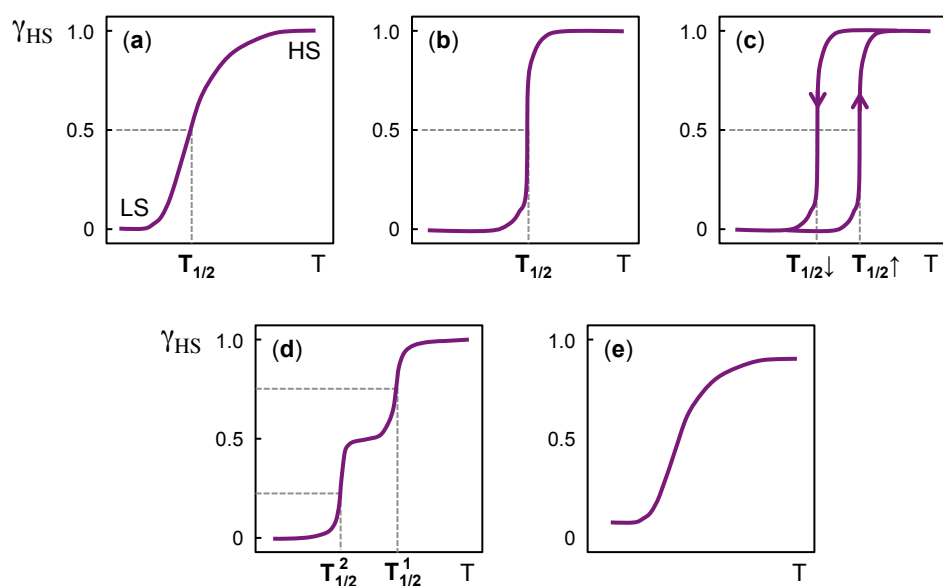


Figura 1.6.1: Representación de los principales tipos de curvas de transición de espín. (a) Curva de transición gradual donde los efectos de cooperatividad son bajos. (b) Transición abrupta que indica la presencia de cooperatividad. (c) Transición con histéresis en donde la cooperatividad es fuerte. (d) Curva de transición en dos pasos que se observa generalmente en compuestos con dos centros metálicos. (e) Curva de transición incompleta que refleja una retención de alguna de las configuraciones de espín.

meno de histéresis (Figura 1.6.1(c)), caracterizado por dos temperaturas de transición: cuando disminuye ($T_{1/2} \downarrow$) y cuando aumenta la temperatura ($T_{1/2} \uparrow$). Este es el tipo de curva más significativa del fenómeno de SCO ya que confiere biestabilidad al sistema, lo que da lugar a un efecto de memoria que es deseado en los sistemas para su posible aplicación como materiales generadores de señales o dispositivos de almacenamiento[32–34]. Transiciones de espín en dos pasos también se han reportado (Figura 1.6.1(d)), estas son un poco menos usuales y generalmente ocurren cuando se tienen complejos bimetalicos o dos centros distintos en la red. Finalmente, se puede presentar una retención de la configuración de HS a baja temperatura lo que lleva a una transición incompleta (Figura 1.6.1(e)).

Casi de manera simultánea al descubrimiento de fenómeno de SCO se llevó a cabo la formulación de la teoría de campo ligante por Bethe[35], también denominada teoría de campo cristalino. Esto ayudó a explicar éste y otros fenómenos en el área de la química de coordinación. A continuación se darán algunos fundamentos teóricos en la descripción del fenómeno de SCO.

1.6.1 TEORÍA DE CAMPO LIGANTE

En un compuesto de coordinación con geometría octaédrica (O_h), los cinco orbitales nd presentes en el ion metálico se desdoblan en dos subconjuntos de orbitales. Uno correspondiente a los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} que son base de la representación irreducible t_{2g} , mientras que el otro subconjunto de orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} portan la representación e_g . En un diagrama de orbitales moleculares, los orbitales t_{2g} son de no enlace, mientras que los orbitales e_g son de antienlace, por lo que los primeros tienen una energía menor. El desdoblamiento entre estos dos conjuntos de orbitales se conoce como el desdoblamiento del campo ($10Dq$ o Δ_O). Para una combinación dada metal–ligante, el valor de $10Dq$ depende de la fuerza de esta interacción. Además, para sistemas con más de un electrón en orbitales d , las repulsiones electrónicas ($1/r_{ij}$) también deben considerarse. Para el ion metálico de Fe III (que es de interés en esta tesis), se pueden distinguir dos casos al colocar los cinco electrones d como se observa en la Figura 1.6.2. El primero se produce cuando la repulsión electrónica es mayor que $10Dq$, en cuyo caso los electrones se acomodan de acuerdo a la regla de Hund (máxima multiplicidad), dando lugar a un estado basal con una configuración ${}^6A_1(t_{2g}^3 e_g^2)$ denominada de alto espín (HS). El otro caso se da cuando el desdoblamiento del campo $10Dq$ es mayor que las repulsiones electrónicas, lo que ocasiona que los electrones se acomoden con espín apareado en orbitales t_{2g} que da como resultado una configuración ${}^2T_2(t_{2g}^5)$ de bajo espín (LS).

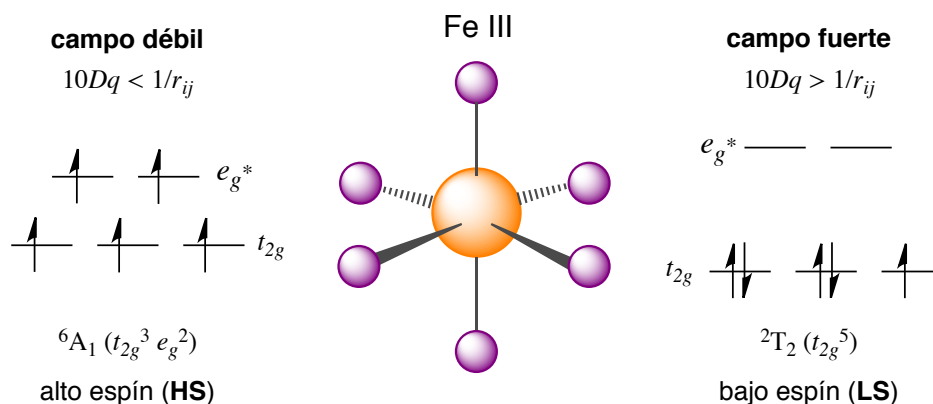


Figura 1.6.2: Configuraciones electrónicas para los dos posibles estados basales de un complejo de Fe III en una geometría octaédrica.

Para una configuración d^n , una mejor descripción de cómo los estados electrónicos se desdoblan bajo el efecto de un campo ligante octaédrico está representada en los diagramas de Tanabe-Sugano que no se abordará en este trabajo. En el Anexo A.2.1 se muestra el diagrama para Fe III con una

configuración d^5 .

Otra cuestión importante es que como se mencionó $10Dq$ depende de la interacción M–L, esto se debe a que la fuerza del desdoblamiento depende de la distancia M–L como $1/r^n$ (con $n = 5, 6$) [30]. Como regla general, las distancias de enlace M–L son mayores en complejos de HS que en complejos de LS. Esto se puede explicar por el hecho de que en el estado de alto espín los electrones ocupan orbitales de antienlace e_g^* , mientras que en el estado de bajo espín los electrones se acomodan en orbitales de no enlace t_{2g} .

Para entender cómo ocurre la transición entre los dos estados de HS y LS podemos pensar en un diagrama de las configuraciones de alto y bajo espín a lo largo de una de las coordenadas M–L, como se muestra en la Figura 1.6.3. Para cada una de las dos posibles configuraciones, los mínimos de las dos superficies de potencial se encuentran desplazados uno respecto al otro tanto vertical como horizontalmente, dando cuenta del hecho de que el estado de menor energía corresponde al estado de bajo espín, en donde además las distancias M–L son menores.

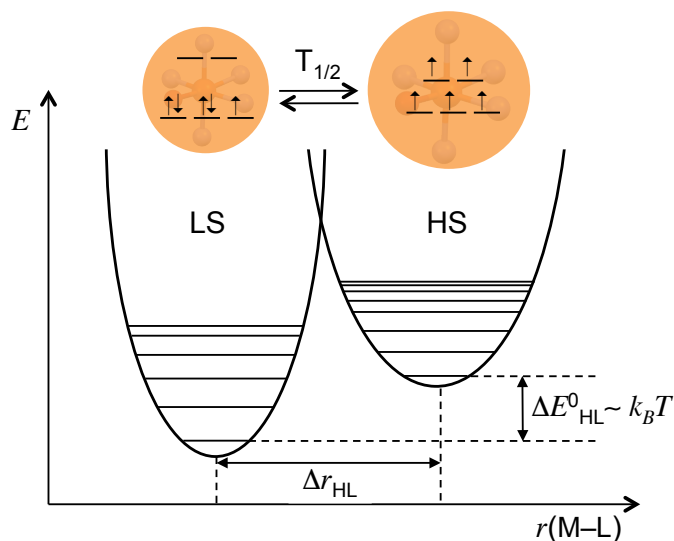


Figura 1.6.3: Diagrama de las configuraciones de alto espín (HS) y bajo espín (LS) a lo largo de una de las coordenadas metal-ligante denotada como $r(M - L)$. Se puede apreciar que la condición para que la transición de espín térmica ocurra es que la diferencia entre las energías de punto cero de las dos configuraciones, ΔE_{HL}^0 , sea del orden de energías térmicamente accesibles ($\sim k_B T$).

De acuerdo al diagrama, la condición para que la transición de espín térmica ocurra es que la diferencia en energías de punto cero entre los dos estados, $\Delta E_{HL}^0 = E_{HS}^0 - E_{LS}^0$, sea del orden de energías térmicamente accesibles ($\sim k_B T$). De esta forma, los complejos estarán en un estado

de LS a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas habrá una población del estado de HS. Esta transición esta guiada por un aumento en la entropía entre el estado de LS y HS; y una contribución vibracional debido a que generalmente en el estado de alto espín las frecuencias vibracionales son menores y hay una mayor densidad de estados vibracionales.

Hay que notar que el estado de bajo espín sigue siendo el estado basal mecánico cuántico para todas las temperaturas, sin embargo, el estado de alto espín se convierte en el estado termodinámicamente estable cuando la temperatura se incrementa.

1.6.2 MODELO PARA EL FENÓMENO DE TRANSICIÓN DE ESPÍN

Con lo descrito en la sección anterior, el fenómeno de entrecruzamiento de espín térmico se puede tratar como un equilibrio termodinámico entre los estados de bajo espín (LS) y alto espín (HS). El cambio de energía libre de Gibbs entre estos dos estados (ΔG^{HL}) esta dado por

$$\Delta G^{\text{HL}} = G^{\text{HS}} - G^{\text{LS}} = \Delta H^{\text{HL}} - T\Delta S^{\text{HL}}, \quad (1.121)$$

en donde ΔH^{HL} y ΔS^{HL} son, respectivamente, las diferencias de entalpía y entropía entre los estados de HS y LS. La energía libre de Gibbs asociada al estado de espín $i = \text{HS, LS}$ se puede descomponer en sus contribuciones electrónicas (E_{el}^i), vibracionales (E_{vib}^i) y térmicas (TS^i) como

$$G^i(T) = H^i - TS^i = E_{el}^i + E_{vib}^i - TS^i. \quad (1.122)$$

Además, la diferencia de energía libre ΔG^{HL} a una cierta temperatura (T), se relaciona con la constante de equilibrio ($K_{\text{HL}} = \gamma_{\text{HS}}/\gamma_{\text{LS}}$) de la forma

$$\Delta G^{\text{HL}}(T) = -RT \ln K_{eq} = -RT \ln \frac{\gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{LS}}} = -RT \ln \frac{\gamma_{\text{HS}}}{1 - \gamma_{\text{HS}}}, \quad (1.123)$$

de donde se pueden obtener las fracciones de cada estado de espín (γ_{HS} y γ_{LS}). Si determinamos γ_{HS} a través de la Ecuación (1.123), la expresión queda como

$$\gamma_{\text{HS}} = \left[1 + e^{\Delta G^{\text{HL}}(T)/RT} \right]^{-1}. \quad (1.124)$$

Con las fracciones de alto y bajo espín determinadas a una temperatura dada se puede estimar el momento magnético efectivo (μ_{eff}) empleando la ecuación

$$\mu_{\text{eff}} = \gamma_{\text{HS}}(T)\mu_{\text{HS}}(S = 5/2) + \gamma_{\text{LS}}(T)\mu_{\text{LS}}(S = 1/2), \quad (1.125)$$

los momentos magnéticos de cada espín $\mu_{\text{HS}}(S = 5/2)$ y $\mu_{\text{LS}}(S = 1/2)$ se pueden determinar con la fórmula de solo espín dado que se tienen complejos de la primera serie de transición en donde la contribución orbital se puede despreciar[36]

$$\mu_i = g\sqrt{S(S+1)}. \quad (1.126)$$

En esta ecuación las unidades están dadas en magnetones de Bohr (μ_B), $i = \text{HS}, \text{LS}$ nuevamente denota el estado de espín respectivo y $g = 2$ es el factor de Landé para el electrón.

Finalmente la Ecuación (1.125) podemos relacionarla con la susceptibilidad magnética a una cierta temperatura (Ecuación 1.127), asumiendo un comportamiento magnético que sigue la ley de Curie [37] tenemos que

$$\chi_M T = \left(\frac{\mu_{\text{eff}}(T)}{2.82787} \right)^2. \quad (1.127)$$

De esta manera, mediante un cálculo termoquímico podemos obtener las contribuciones de la Ecuación (1.122), hacer el tratamiento para reproducir la curva de transición de espín y su respectiva temperatura de transición ($T_{1/2}$) y compararla con la que se obtiene experimentalmente. En la sección 2.4.2 se presentan algunos cálculos que distintos autores han realizado previamente para energías y temperaturas de transición en complejos de hierro III.

2

Antecedentes

ESTA SECCIÓN ESTÁ ENFOCADA en la descripción de los sistemas de hierro III y algunos sistemas análogos de hierro II, su estructura y propiedades redox y magnéticas que son objeto de estudio en el presente trabajo. Asimismo, se hace una revisión de trabajos previos realizados en cuanto a los métodos y aproximaciones que han sido utilizados tanto en el cálculo de potenciales redox como en la descripción del fenómeno de entrecruzamiento de espín. Con esto se pretende establecer los antecedentes que dan soporte al trabajo desarrollado.

2.1 SISTEMAS DE HIERRO III Y HIERRO II CON BZTPEN

2.1.1 GENERALIDADES

Los compuestos con metales de transición, en particular los sistemas de hierro II y hierro III han sido de importancia por su aplicación en distintos campos de la química. La presencia de uno o más centros metálicos confieren propiedades a este tipo de compuestos entre las que se encuentran la capacidad de llevar a cabo procesos de oxidación y reducción que son de interés en el estudio de sistemas biológicos, procesos catalíticos, dispositivos de generación y almacenamiento de energía, entre otros. Otra de las propiedades que se observan en este tipo de compuestos son las magnéticas, en donde la presencia de electrones desapareados en el centro metálico puede dar origen a

fenómenos como el entrecruzamiento de espín (SCO), que ha sido de interés por su aplicación hacia el diseño de materiales generadores de señales.

El presente trabajo se centra en compuestos de Fe III como sistemas de estudio, los cuales tiene la forma $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$, en donde R = Me, Et, *n*Pr y *n*Bu, mientras que bztpen corresponde al ligante pentadentado *N*-bencil-*N,N',N'*-tris(2-piridilmetil)etilendiamina que contiene átomos de N donadores, como se muestra en la Figura 2.1.1. Estos compuestos han sido previamente sintetizados por N. Ortega-Villar y tanto su estructura como sus propiedades –entre las que destacan las redox y magnéticas– se encuentran reportadas [38].

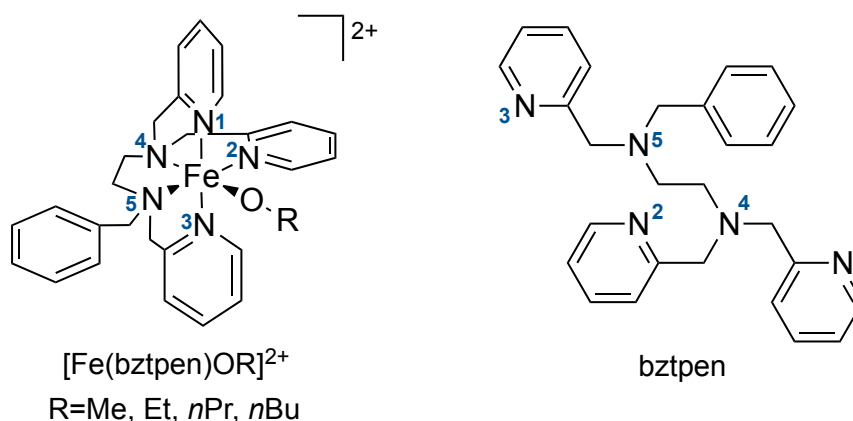


Figura 2.1.1: Sistemas de estudio del tipo $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ en donde R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu y bztpen es el ligante *N*-bencil-*N,N',N'*-tris(2-piridilmetil)etilendiamina.

La síntesis de esta serie de compuestos de coordinación es relativamente sencilla. De manera general, se pueden obtener al hacer una síntesis directa entre una sal de hierro III y el ligante bztpen disueltos en el alcohol correspondiente, como se muestra en la Figura 2.1.2, en donde al añadir NH_4PF_6 se obtienen los compuestos cristalinos con PF_6^- como contraión.

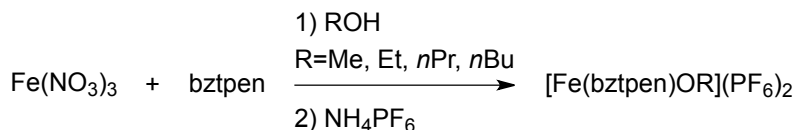


Figura 2.1.2: Esquema general de síntesis de los complejos de Fe III $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ con R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu.

A pesar de que la síntesis descrita anteriormente parte de una sal de Fe III, existe evidencia de que estos compuestos también se pueden obtener a partir de compuestos análogos de Fe II y ha

sido reportado para el caso con $R = \text{Me}$ [39]. En este proceso se propone la formación de un complejo de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{MeOH}]^{2+}$, en el cual se lleva a cabo una oxidación espontánea seguido de la des-protonación de la molécula de metanol coordinada al centro metálico para dar lugar al complejo alcoxilado correspondiente $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$. Este resultado da evidencia de una mayor estabilidad de los complejos de Fe III frente a los de Fe II.

El entorno de coordinación en el cual se encuentran los compuestos puede ayudar a explicar esta estabilidad, ya que se conoce que entornos de coordinación como $[\text{FeN}_4\text{O}_2]$, con ligantes tipo bases de Schiff con átomos donadores N_2O , N_2O_2 y N_4O_2 estabilizan compuestos de hierro III debido a que poseen grupos enolato o fenolato que los favorecen. Además, la combinación de grupos donadores N y O producen un desdoblamiento del campo adecuado para que se presente el fenómeno de entrecruzamiento de espín. En el caso de los complejos $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{bztpen}$, los átomos de nitrógeno del ligante se coordinan al centro metálico ocupando cinco sitios de coordinación, mientras que la sexta posición es ocupada por un ligante alcoxilado monodentado (OR). De esta forma se tiene un entorno $[\text{FeN}_5\text{O}]$ que favorece a los compuestos de hierro III y es adecuado para que se presente el fenómeno de SCO.

De esta manera, la estructura, propiedades redox y el fenómeno de SCO han sido estudiados en la serie de complejos $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{bztpen}$. En la siguiente sección se describen las propiedades redox y más adelante se procederá con la descripción de las propiedades magnéticas.

2.1.2 ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS

Los compuestos con metales de transición son susceptibles a presentar procesos de oxidación y reducción en disolución que se pueden determinar a través de mediciones electroquímicas, y que proporcionan información acerca de la estabilidad de los mismos. En el caso de la serie de complejos de Fe III $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ ($R = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$), sus propiedades redox se han estudiado a través de voltamperometría cíclica en acetona. Se ha observado que estos presentan un comportamiento irreversible ya que en todos los casos al realizar un barrido catódico es posible observar una señal importante en el intervalo de -0.2 a -0.4 V vs Fc^+/Fc . Esta señal es atribuida a la reducción de Fe III a Fe II (E_{cp_2} en la Figura 2.1.3 (a)). Sin embargo, al invertir el potencial se observa una serie de señales de oxidación que no presentan la intensidad ni el valor de potencial adecuado para atribuirse al proceso de oxidación reversible. Este comportamiento sugiere nuevamente la inestabilidad de los compuestos de hierro II en disolución, en donde posiblemente la descomposición de los mismos este ocurriendo después de haber realizado la reducción. Además, es posible

observar que no hay un efecto al incrementar el tamaño del sustituyente OR, ya que el valor de potencial E_{cp2} no se modifica significativamente.

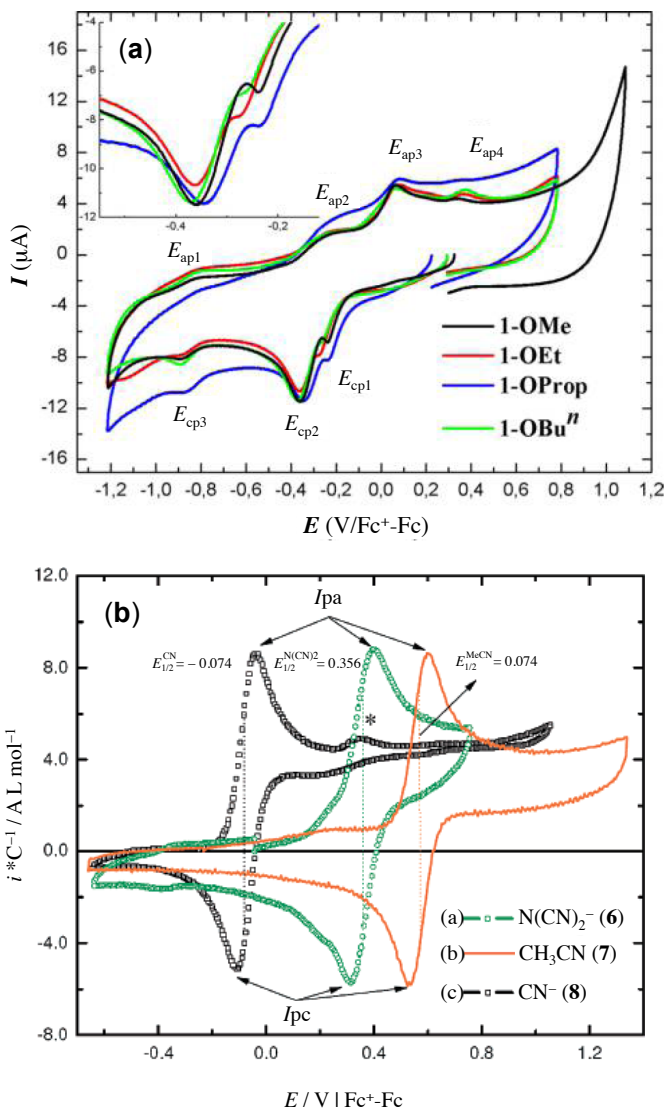


Figura 2.1.3: (a) Voltamperometría cíclica en acetona de los compuestos de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$, en donde $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$. (b) Voltamperometría cíclica en acetonitrilo de los compuestos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{X}]^{2+/\text{+}}$, en donde $\text{X} = \text{CN}^-, \text{CH}_3\text{CN}, \text{N}(\text{CN})_2^-$.

Pese a que la familia de compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{bztpen}$ presenta un comportamiento irreversible, otros compuestos de $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{bztpen}$ también han sido sintetizados y estudiados [40]. Estos compuestos tienen una estructura similar a los de hierro III, pero difieren en el ligante monodentado que se utiliza, el cual en lugar de ser un ligante alcoxlado (OR) es otro anión monodentado (X). Su forma

general es $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{X}]^{2+/\text{+}}$, en donde $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OCN}^-, \text{SCN}^-, \text{N}(\text{CN})_2^-, \text{CH}_3\text{CN}, \text{CN}^-$. Cabe mencionar que los compuestos con $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OCN}^-, \text{SCN}^-$ presentan un comportamiento paramagnético, mientras que los compuestos con $\text{X} = \text{N}(\text{CN})_2^-, \text{CH}_3\text{CN}, \text{CN}^-$ son diamagnéticos y en ningún caso se observa entrecruzamiento de espín. La voltamperometría cíclica en acetonitrilo para esta familia de complejos muestra que son sistemas *cuasi-reversibles* (Figura 2.1.3 (b) para el caso de $\text{X} = \text{N}(\text{CN})_2^-, \text{CH}_3\text{CN}$ y CN^-), en donde la mayoría presentan solo un proceso redox, con excepción del compuesto con I^- . Los valores de potencial de media onda ($E_{1/2}$) que se reportan para el proceso $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ del centro metálico van desde -0.074 hasta 0.576 V vs Fc^+/Fc como se puede apreciar en la Tabla 2.1.1 para los distintos sustituyentes X.

Tabla 2.1.1: Potenciales de media onda, $E_{1/2}$ (V vs Fc^+/Fc) en acetonitrilo reportados para $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{X}]^{2+/\text{+}}$, donde $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OCN}^-, \text{SCN}^-, \text{N}(\text{CN})_2^-, \text{CH}_3\text{CN}, \text{CN}^-$.

X	$E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$	% disoc	$K_{\text{Fe}^{\text{II}},\text{L},\text{X}}^{\text{Fe}^{\text{II}}\text{LX}}$	$K_{\text{Fe}^{\text{III}},\text{L},\text{X}}^{\text{Fe}^{\text{III}}\text{LX}}$
CH_3CN	0.576	0.000	—	—	—
I^-	0.350	0.226	68.7	$10^{2.8}$	$10^{1.0}$
Br^-	0.255	0.321	11.1	$10^{4.9}$	$10^{0.6}$
Cl^-	0.216	0.360	10.8	$10^{4.9}$	$10^{1.3}$
OCN^-	0.145	0.431	7.9	$10^{5.2}$	$10^{2.2}$
SCN^-	0.223	0.353	8.6	$10^{5.1}$	$10^{0.9}$
$\text{N}(\text{CN})_2^-$	0.356	0.220	$\ll 8.0$	$\gg 10^{5.0}$	$\gg 10^{9.0}$
CN^-	-0.074	0.650	$\ll 8.0$	$\gg 10^{5.0}$	$\gg 10^{16.0}$

Para esta serie de compuestos, en algunos casos es posible distinguir una señal de menor intensidad que coincide con el valor de potencial del compuesto $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{CH}_3\text{CN}]^{2+}$, por lo que esta señal se atribuye a la disociación de los complejos en disolución, que da lugar a la formación del complejo con una molécula de disolvente coordinado de acuerdo a la reacción,



en donde $\text{L} = \text{bztpen}$. El porcentaje de disociación (% disoc) para cada complejo estimado a partir de la relación de intensidades que se observa en el voltamperograma, así como la constante de formación de los complejos de hierro II, $K_{\text{Fe}^{\text{II}},\text{L},\text{X}}^{\text{Fe}^{\text{II}}\text{LX}}$ (definida para el proceso inverso a la Ecuación 2.1), fueron determinados. De la misma manera, utilizando el valor de $K_{\text{Fe}^{\text{II}},\text{L},\text{X}}^{\text{Fe}^{\text{II}}\text{LX}}$ y el desplazamiento de potencial de los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{X}]^+$ respecto al del complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{CH}_3\text{CN}]^{2+}$

($\Delta E_{1/2} = E_{1/2} - E_{1/2}^o$), se estimó el valor de la constante de formación de los complejos de hierro III, $K_{\text{Fe}^{\text{III}},\text{L},\text{X}}^{\text{Fe}^{\text{III}}\text{LX}}$, haciendo uso de la ecuación de Nernst

$$E_{1/2} = E_{1/2}^o - \frac{\mathcal{RT}}{n\mathcal{F}} \ln \frac{K_{\text{Fe}^{\text{III}},\text{L},\text{X}}^{\text{Fe}^{\text{III}}\text{LX}}}{K_{\text{Fe}^{\text{II}},\text{L},\text{X}}^{\text{Fe}^{\text{II}}\text{LX}}}. \quad (2.2)$$

Los valores de $\Delta E_{1/2}$, %disoc, $K_{\text{Fe}^{\text{II}},\text{L},\text{X}}^{\text{Fe}^{\text{II}}\text{LX}}$ y $K_{\text{Fe}^{\text{III}},\text{L},\text{X}}^{\text{Fe}^{\text{III}}\text{LX}}$ reportados se muestran en la Tabla 2.1.1. Al observar las constantes de equilibrio se puede ver que para los compuestos paramagnéticos $K_{\text{Fe}^{\text{II}},\text{L},\text{X}}^{\text{Fe}^{\text{II}}\text{LX}}$ es mayor que $K_{\text{Fe}^{\text{III}},\text{L},\text{X}}^{\text{Fe}^{\text{III}}\text{LX}}$, lo que indica que las especies de Fe II son más estables. Sin embargo, en el caso de los compuestos diamagnéticos $X = \text{N}(\text{CN})_2^-$ y CN^- este comportamiento se invierte, siendo más estables las especies de Fe III. Esto se debe a que el valor de $K_{\text{Fe}^{\text{III}},\text{L},\text{X}}^{\text{Fe}^{\text{III}}\text{LX}}$ también se ve modificado por el desplazamiento de potencial $\Delta E_{1/2}$. En particular para el caso de CN^- que tiene el mayor $\Delta E_{1/2}$ se obtiene la constante de equilibrio mas grande $K_{\text{Fe}^{\text{III}},\text{L},\text{X}}^{\text{Fe}^{\text{III}}\text{LX}} \gg 10^{16}$ para la especie de Fe III. Con la determinación de estos parámetros se concluyó que la estabilización del estado de oxidación del centro metálico de hierro sigue la tendencia esperada para la serie espectroquímica, siendo $X = \text{I}^-$ el menos estable y $X = \text{CN}^-$ el más estable.

2.1.3 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Al contrario de lo que se observa en las propiedades redox, en las propiedades magnéticas se tiene que los compuestos de $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{bztpen}$ no presentan el entrecruzamiento de espín esperado. Por otro lado, en la familia de $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{bztpen}$ este comportamiento se hace presente observándose además una dependencia de la temperatura de transición ($T_{1/2}$) con el tamaño del sustituyente alcoxilado (OR).

En estado sólido, la respuesta magnética de los compuestos de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{X}]^{n+}$, se encuentra reportada en un intervalo de 1.8 a 300 K, en donde se observa un comportamiento paramagnético para los derivados con $X = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , OCN^- , SCN^- , con un momento magnético de $\sim 5.0 \mu_B$ que corresponde a una configuración de alto espín (HS). Por otro lado, los complejos con $X = \text{N}(\text{CN})_2^-$, CH_3CN , CN^- presentan un comportamiento diamagnético con un momento magnético de $\sim 0 \mu_B$ que se puede asignar a una configuración de bajo espín (LS). Para estos complejos en ningún caso se observa entrecruzamiento de espín, sin embargo, se sigue la tendencia esperada para la serie espectroquímica. Los halógenos y pseudohalógenos que son ligantes de campo débil tienen una configuración HS ($S=2$), mientras que las configuraciones de LS ($S=0$) se observan en ligantes nitrogenados que pueden presentar desdoblamiento de campo intermedio-fuerte.

Posterior al trabajo realizado en los complejos $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{bztpen}$, se sintetizó el complejo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{MeOH}]^{2+}$, en donde se observa la oxidación previamente descrita al compuesto $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$, este último mostró tener propiedades de SCO, lo que dio lugar al estudio de la familia de compuestos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$, en donde $\text{R}=\text{Me}$, Et , $n\text{Pr}$, $n\text{Bu}$.

Para esta serie de compuestos de $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{bztpen}$ las estructuras cristalinas se encuentran reportadas a 100 y 298 K (Figura 2.1.4). Se observa que para ambas temperaturas el átomo de Fe se encuentra distorsionado de la geometría octaédrica, en un ambiente de coordinación $[\text{FeN}_5\text{O}]$, donde los cinco átomos de nitrógeno provienen del ligante bztpen y el átomo de oxígeno proviene del grupo alcoxilado monodentado.

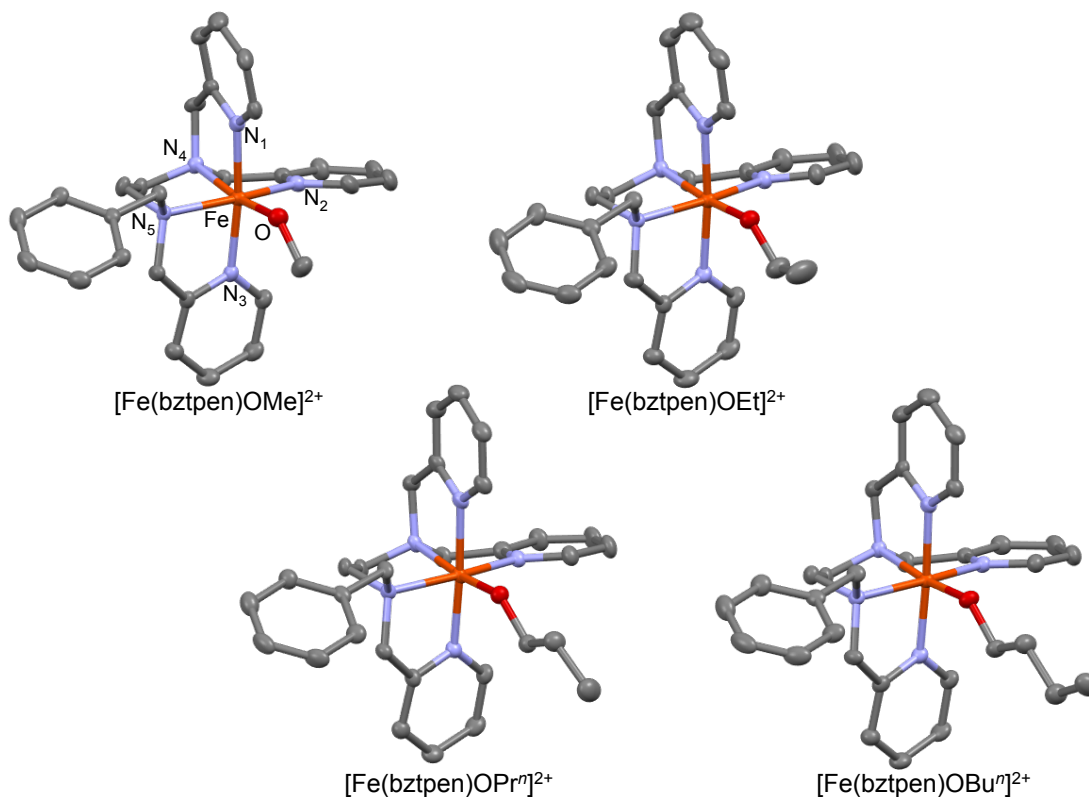


Figura 2.1.4: Estructuras de rayos X a baja temperatura (100 K) de los complejos $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$, en donde $\text{R} = \text{Me}$, Et , $n\text{Pr}$, $n\text{Bu}$.

Las distancias de enlace $\text{Fe}-\text{N}$ promedio a 100 K están en un intervalo de $\langle \text{FeN}_5 \rangle_{av} = 2.038-1.997$ Å y se incrementan a $2.154-2.095$ Å cuando se aumenta la temperatura (298 K). Por otro lado, la distancia $\text{Fe}-\text{O}$ tiene una ligera disminución al pasar de baja a alta temperatura de $1.793-1.810$ Å a $1.782-1.789$ Å.

La dependencia térmica de las propiedades magnéticas se determinó a través del producto $\chi_M T$, en donde χ_M es la susceptibilidad magnética molar de cada compuesto y T es la temperatura. Las curvas de transición obtenidas en un intervalo de 1.8 a 400 K se muestran en la Figura 2.1.5 para los compuestos con $R = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$. A 350 K el producto $\chi_M T$ es $4.15 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ para Me, $4.00 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ para Et, $3.98 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ para $n\text{Pr}$ y $3.81 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ para $n\text{Bu}$. Estos valores se encuentran ligeramente por debajo del que se espera de $4.37 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ para el ion Fe III en una configuración de HS ($S=5/2$ y $g = 2.00$).

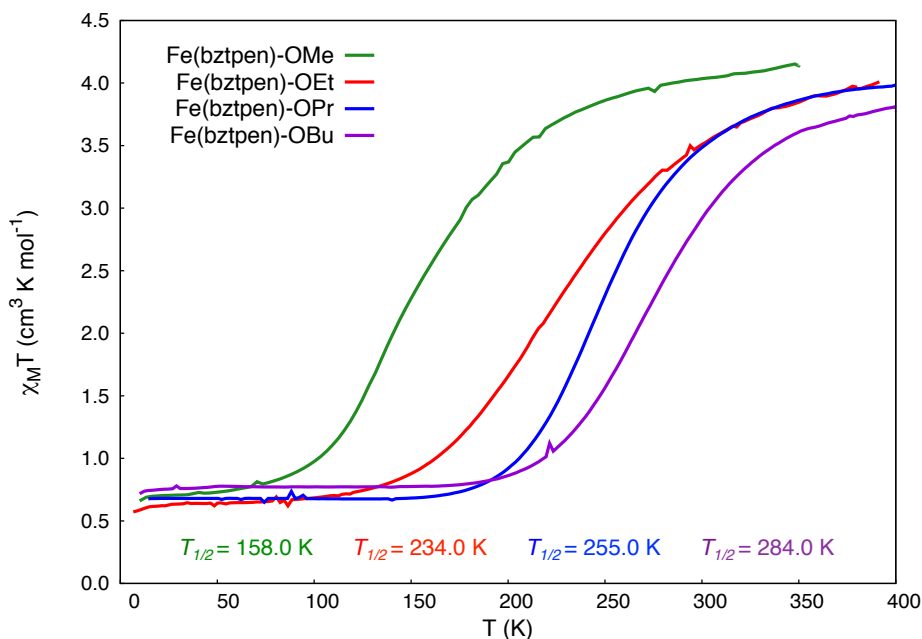


Figura 2.1.5: Curvas de transición de espín $\chi_M T$ vs T para los complejos $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$, en donde $R = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}$ y $n\text{Bu}$. Se puede observar que la temperatura de transición ($T_{1/2}$) aumenta con el tamaño del sustituyente alcoxilado (OR).

Conforme la temperatura va disminuyendo se alcanzan valores en el intervalo de $0.70 - 0.82 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, los cuales son ligeramente mayores al valor que se espera de $0.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ para Fe III en una configuración de LS ($S=1/2$). Este comportamiento da evidencia de una transición HS \rightarrow LS incompleta. La curva que se obtiene en el calentamiento (camino inverso) se ajusta perfectamente con la de enfriamiento, indicando que no se tiene presencia de histéresis. Además, por la forma que presentan las curvas, podemos también señalar de manera cualitativa que no se presentan fenómenos de cooperatividad importantes dado que no se observa un cambio abrupto en ningún caso.

Algo que es importante notar en esta serie de compuestos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$, son los valores de las temperaturas de transición ($T_{1/2}$). Se observa un incremento en $T_{1/2}$ a lo largo de la serie $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$, con valores de 158.0 K, 234.0 K, 255.0 K y 284.0 K respectivamente. Esto sugiere que conforme se incrementa la capacidad σ -donadora del grupo alcóxido la fuerza del campo ligante que experimenta el centro metálico de Fe III es mayor. Como consecuencia, se tiene una estabilización de la configuración de bajo espín que se refleja en una temperatura de transición mayor.

Por último, como se sabe la transición entre los estados LS y HS debe presentarse preferentemente a temperatura ambiente para su posible aplicación. Esto hace al compuesto con $\text{R} = n\text{Bu}$ un posible candidato para su aplicación (por ejemplo en la fabricación de materiales termométricos [41]). Por otro lado, la búsqueda de nuevos compuestos con temperaturas de transición aún más cercanas a la ambiente todavía se requiere. Experimentalmente, el diseño de nuevos compuestos requiere de una química fina y un proceso de síntesis largo. Desde un punto de vista teórico, la descripción de propiedades como el potencial redox y el entrecruzamiento de espín en este tipo de compuestos es atractiva gracias a las capacidades actuales de cómputo y puede ser útil en la predicción de compuestos con propiedades óptimas para su posible aplicación.

2.2 CÁLCULOS COMPUTACIONALES

En esta sección se hace una breve revisión acerca del cálculo de potenciales redox y de propiedades magnéticas para compuestos con metales de transición, enfocándose en sistemas de hierro II y hierro III calculados mediante aproximaciones DFT que son concernientes al trabajo realizado en esta tesis.

2.2.1 POTENCIALES REDOX EN SISTEMAS DE HIERRO

La predicción de potenciales redox en particular para el sistema de referencia ferricinio/ferroceno (Fc^+/Fc), así como para distintos compuestos con metales de transición en acetonitrilo (CH_3CN), han sido obtenidos a través del ciclo de Born-Haber descrito en la sección 1.5.1.

Namazian et al. [42] estimaron el valor de potencial absoluto para el sistema Fc^+/Fc usando el método de alto nivel $\text{G}_3(\text{MP}_2)\text{-RAD-Full-TZ}$, que involucra un cálculo de función de onda. En combinación con COSMO-RS como modelo de solvatación, el resultado que se obtiene es muy

preciso, con un valor de 0.388 V vs SCE[†] (0.632 V vs SHE) comparado con un valor experimental de 0.380 V vs SCE (0.624 V vs SHE).

Roy et al. [43] reportan potenciales calculados mediante DFT para el sistema Fc⁺/Fc en CH₃CN usando los funcionales BLYP, BP86, PBE, B₃LYP, BH & HLYP, B₃P86 y PBEo junto con las bases LANLo8 (para Fe)/6-311G* (para Cp) y PCM como modelo de solvatación. Los valores que se obtienen se encuentran en el intervalo de -0.240 a 0.580 V vs SHE comparados contra un valor experimental de 0.650 V vs SHE. De acuerdo a los autores, no hay una tentencia clara que permita la elección del funcional más adecuado en el cálculo del potencial para este sistema. Sin embargo, al hacer el cálculo para distintos complejos metálicos de la primera, segunda y tercer serie de transición, usando como sistema de referencia (SRef) el potencial de Fc⁺/Fc calculado con el mismo nivel de teoría, obtienen una buena correlación entre los valores calculados y el experimentales (en la Tabla 2.2.1 se muestran solamente valores para el complejo [Fe(bpy)₃]^{3+/2+}). En particular con los funcionales PB86 y PBE se obtienen coeficientes de correlación $R^2 = 0.97$ en ambos casos.

En estudio posterior, Konezny et al. [44] demuestran la importancia de incluir un sistema de referencia en el cálculo de potenciales redox para reducir el error en la correlación entre potenciales calculados y experimentales. Esto es importante ya que el potencial depende fuertemente de las condiciones experimentales en las que se hacen las mediciones electroquímicas: disolvente, electrolito soporte y electrodo de referencia. El uso de un sistema de referencia interno permite predicciones cuantitativas con desviaciones estándar comparables con los errores experimentales. De esta forma para reducir el error de manera sistemática entre los valores calculados y experimentales se recomienda,

- i. El uso de un par redox como referencia interna que esté medido experimentalmente bajo las mismas condiciones.
- ii. Calcular el sistema de referencia con el mismo nivel de teoría que el sistema de interés. Esto tiene el doble propósito de eliminar los errores sistemáticos en los cálculos y excluir el error debido al uso de algún otro sistema de referencia experimental.
- iii. El sistema de referencia debe pertenecer de preferencia a la misma serie de transición que el centro metálico electroquímicamente activo.

Con estas consideraciones, la correlación para compuestos con metales de la primera, segunda y tercer serie de transición calculados en CH₃CN, CH₂Cl₂ y DMSO con un modelo como B₃LYP

†Siglas en inglés para el electrodo saturado de calomel.

Tabla 2.2.1: Potenciales redox experimentales E_{exp}^o y calculados E_{calc}^o (V) para distintos compuestos de Fe^{III}/Fe^{II} en acetonitrilo (CH_3CN). Se incluye el sistema de referencia (SRef) utilizado, así como el nivel de teoría de los cálculos.

Compuesto	E_{exp}^o (V)	E_{calc}^o (V)	SRef	¿Cálculo de SRef?	Nivel de teoría	Ref.
Fc^+/Fc	0.380	0.388	SCE	No	$G_3(MP_2)$ -RAD-Full-TZ	[42]
Fc^+/Fc	0.650	-0.240	SHE	No	BLYP ^a	[43]
Fc^+/Fc	0.650	0.140	SHE	No	BP86 ^a	[43]
Fc^+/Fc	0.650	0.090	SHE	No	PBE ^a	[43]
Fc^+/Fc	0.650	0.570	SHE	No	B3LYP ^a	[43]
Fc^+/Fc	0.650	0.580	SHE	No	BH&HLYP ^a	[43]
Fc^+/Fc	0.650	0.450	SHE	No	B3P86 ^a	[43]
Fc^+/Fc	0.650	0.480	SHE	No	PBEo ^a	[43]
$[Fe(bpy)_3]^{3+/2+}$	0.660	0.170	Fc^+/Fc	Si	B3LYP ^a	[43]
$[Fe(bpy)_3]^{3+/2+}$	0.660	0.770	Fc^+/Fc	Si	BP86 ^a	[43]
$[Fe(bpy)_3]^{3+/2+}$	0.660	0.950	Fc^+/Fc	Si	B3P86 ^a	[43]
$[Fe(bpy)_3]^{3+/2+}$	0.660	0.710	Fc^+/Fc	Si	PBE ^a	[43]
$[Fe(bpy)_3]^{3+/2+}$	0.660	0.260	Fc^+/Fc	Si	PBEo ^a	[43]
$[Fe(Cp^*)_2]^{+/0}$	-0.539	-0.565	Fc^+/Fc	Si	B3LYP ^b	[44]
$[Fe(bpy)_3]^{3+/2+}$	0.630	0.603	Fc^+/Fc	Si	B3LYP ^b	[44]

^a Conjunto de base LANLo8 para Fe y 6-311G* para C, H y N.

^b Conjunto de base LACVP para Fe y 6-311G* para los ligantes.

en combinación con una base LACVP (para el centro metálico) y 6-311G* (para los ligantes), presenta desviaciones estándar de $\sigma = 64$ mV. Cabe mencionar que para complejos de la primera serie de transición, el sistema de referencia que se recomienda utilizar es el par Fc^+/Fc . En la Tabla 2.2.1 se presentan los valores de los complejos de Fe^{III}/Fe^{II} calculados en acetonitrilo.

De acuerdo a la revisión realizada, es claro que un cálculo de alta precisión podría ser apropiado, sin embargo, puede ser computacionalmente costoso al tratar con sistemas más grandes como los complejos con metales de transición. En este caso, las aproximaciones DFT pueden resultar convenientes pero es necesario un funcional que describa de una manera precisa el potencial en este tipo de sistemas. En este caso, el arreglo estructural tanto del sistema de referencia Fc^+/Fc , así como de los complejos pueden presentar interacciones no covalentes entre el centro metálico y los ligantes coordinados, la inclusión de funcionales que consideren este tipo de interacciones puede ser apropiado no sólo para la descripción de la geometría, sino para las propiedades tanto redox como magnéticas.

2.2.2 ENTRECruzamiento DE ESPÍN EN COMPLEJOS DE HIERRO

El fenómeno de SCO requiere de una buena descripción de los cambios asociados a la transición, como son distancias de enlace M–L entre los estados de HS y LS (Δr_{HL}), así como la energía de transición (ΔE_{HL}^0), ambos parámetros esquematizados en la Figura 1.6.3. De igual forma la caracterización de la temperatura asociada a la transición ($T_{1/2}$) es importante. En el marco de la teoría de funcionales de la densidad distintas aproximaciones han sido utilizadas para calcular estos parámetros en distintos compuestos con metales de transición.

Para fines de este trabajo nos centraremos en describir complejos de Fe II y Fe III. En estos sistemas, una gran variedad de ligantes han sido utilizados, muchos de ellos corresponden a ligantes mono-, bi-, tri- o polidentados con átomos de nitrógeno (preferentemente) y oxígeno donadores. Estos entornos de coordinación proveen un desdoblamiento del campo adecuado para la transición de espín. En la Figura 2.2.1 se muestran algunos ligantes utilizados en complejos de hierro II y hierro III que presentan SCO.

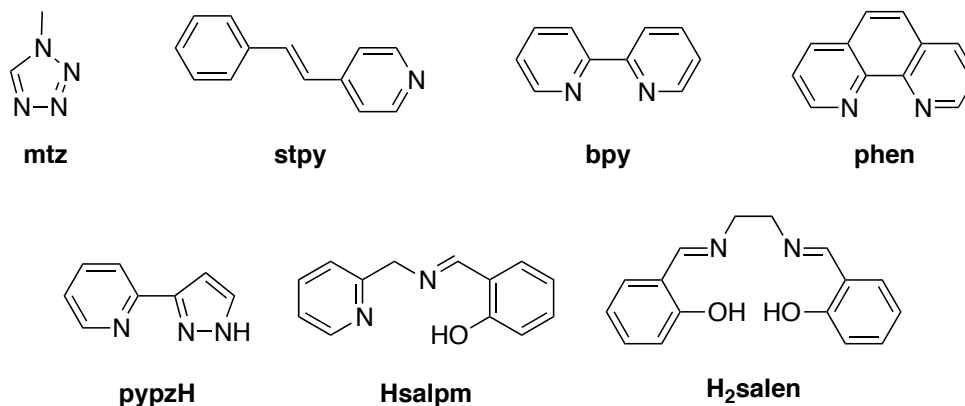


Figura 2.2.1: Algunos ligantes utilizados en complejos de Fe II y Fe III para entrecruzamiento de espín.

Como se ha mencionado, la evidencia experimental muestra que el cambio del estado de LS a HS va acompañado de un incremento en las distancias de enlace M–L, típicamente este incremento $\Delta r_{HL} = r_{HS} - r_{LS}$ es del orden de ~ 0.2 Å, por lo que se requiere una descripción precisa de las geometrías moleculares. En el contexto de DFT, la gran variedad de funcionales que existen actualmente ofrecen una descripción bastante precisa de las geometrías. Sin embargo, esta precisión difiere en moléculas orgánicas de aquellas que contienen metales de transición. Un estudio realizado en moléculas orgánicas de tamaño pequeño/medio con distintos funcionales mostró desviaciones

en las distancias de enlace de ~ 0.003 Å respecto a las experimentales con funcionales dobles híbridos (xDH-PBEo y B2-PLYP) y la familia de funcionales ω B97 de rango separado [45]. Mientras que otro caso con compuestos con metales de transición (aplicados a catálisis) se tienen desviaciones de hasta 0.01 Å con funcionales que incluyen dispersión como PBE-D3 o TPSS-D3 [46]. Esta característica en los funcionales puede ser importante por la naturaleza de las interacciones metal-ligante.

Sin embargo, en el cálculo de Δr_{HL} funcionales que no incluyen dispersión como B3LYP*, OLYP, OPBE y TPSSh han sido utilizados. En la Tabla 2.2.2 se presentan valores calculados para Δr_{HL} en complejos de hierro II con distintos funcionales, en donde se observa una buena correspondencia entre los valores calculados y experimentales.

Tabla 2.2.2: Diferencias en las distancias de enlace de bajo espín y alto espín, Δr_{HL} (Å), reportadas para algunos complejos de hierro II con distintos funcionales.

Compuesto	Distancia	Δr_{HL} (exp)	Δr_{HL} (calc)	Nivel de teoría ^a	Ref.
Fe(phen) ₂ (NCS) ₂	Fe–N(phen) ₁	0.185	0.246	BP86	[47]
	Fe–N(phen) ₁ '	0.208	0.317		
	Fe–N(phen) ₂	0.185	0.247		
	Fe–N(phen) ₂ '	0.208	0.319		
Fe(stpy) ₄ (NCS) ₂	\langle Fe–N(stpy) \rangle	0.220	0.250	B3LYP*	[48]
	\langle Fe–N(stpy) \rangle	0.220	0.310	OLYP	[48]
	\langle Fe–N(stpy) \rangle	0.220	0.310	OPBE	[48]
	\langle Fe–N(stpy) \rangle	0.220	0.240	TPSSh	[48]

^a Conjunto de base TZVP para todos los átomos.

A diferencia de las geometrías, las energías de transición $\Delta E_{\text{HL}}^0 = E_{\text{HS}}^0 - E_{\text{LS}}^0$, representan un reto para DFT ya que es importante la descripción correcta del estado basal. En el caso de los sistemas donde el estado basal corresponde a una configuración de LS el valor de ΔE_{HL}^0 debe tener un valor positivo. Distintos funcionales han sido utilizados para estimar esta energía, entre ellos funcionales híbridos en donde B3LYP es uno de los más utilizados. Otros funcionales GGA como OPBE y OLYP han funcionado correctamente para ΔE_{HL}^0 [49]. Sin embargo, la familia de funcionales TPSS y su híbrido TPSSh destacan con resultados particularmente buenos para predecir correctamente el estado basal [49–51]. En la Tabla 2.2.3 se presentan valores calculados y experimentales para ΔE_{HL}^0 con distintas aproximaciones DFT.

Tabla 2.2.3: Energías de transición de espín, ΔE_{HL}^0 (kcal mol⁻¹), reportadas para algunos complejos de hierro II con distintos funcionales.

Compuesto	Estado basal (exp)	ΔE_{HL}^0 (calc)	Nivel de teoría ^a	Referencia
Fe(stpy) ₄ (NCS) ₂	LS	-10.160	OLYP	[48]
	LS	-5.110	OPBE	[48]
	LS	-1.280	B ₃ LYP*	[48]
	LS	6.550	TPSSh	[48]
Fe(stpy) ₄ (NCSe) ₂	LS	-8.950	OLYP	[48]
	LS	-3.920	OPBE	[48]
	LS	0.100	B ₃ LYP*	[48]
	LS	7.970	TPSSh	[48]
Fe(stpy) ₄ (NCBH ₃) ₂	LS	-3.390	OLYP	[48]
	LS	2.020	OPBE	[48]
	LS	3.270	B ₃ LYP*	[48]
	LS	11.290	TPSSh	[48]
[Fe(bpy) ₃] ²⁺	LS	-2.076	PBEo	[52]
	LS	2.373	B ₃ LYP	[52]
	LS	16.603	CASPT ₂	[52]

^a Conjunto de base TZVP para todos los átomos.

Respecto a la predicción del estado de espín correcto Ioannidis et al.[53] realizaron cálculos en distintos compuestos con metales en estados de oxidación II y III de la primera serie desde Ti hasta Cu. El estudio realizado con diferentes funcionales de acuerdo a su clasificación mostró que los funcionales puros GGA presentan un sesgo hacia configuraciones de bajo espín (LS) mientras que los funcionales híbridos van en dirección opuesta y tienden a estabilizar configuraciones de alto espín (HS). Por otro lado, se observa que el uso de funcionales meta-GGA compensan estas tendencias opuestas. De esta forma se recomienda que en la descripción de sistemas con ligantes de campo débil se utilice la combinación de funcionales híbridos meta-GGA con intercambio de HF mayor al 30 %. Por otro lado, para ligantes de campo fuerte se espera que funcionales meta-GGA puros describan correctamente el estado de LS o en su defecto funcionales híbridos meta-GGA con intercambio de HF menor al 10 %.

Finalmente, con aproximaciones que describen el estado de espín correcto, en donde el funcional TPSSh es uno de los más utilizados, ha sido posible reproducir las curvas de transición de espín a través de las cuales se calcula la temperatura de transición de espín. En la Tabla 2.2.4 se muestran valores de $T_{1/2}$ calculados y experimentales en distintos sistemas de Fe II y Fe III.

Tabla 2.2.4: Temperaturas de transición de espín, $T_{1/2}$ (K) reportadas para distintos complejos de Fe II y Fe III. Valores experimentales, calculados, nivel de teoría y referencia.

Compuesto	$T_{1/2}$ (exp)	$T_{1/2}$ (calc)	Nivel de teoría	Referencia
[Fe(mtz) ₆] ²⁺	78	28	CASPT ₂	[54]
[Fe(iso) ₆] ²⁺	91	41	CASPT ₂	[54]
[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]	176	136	CASPT ₂	[54]
[Fe(pic) ₃] ²⁺	114	182	CASPT ₂	[54]
[Fe(bpy) ₃] ²⁺	>450	727	CASPT ₂	[54]
[Fe(bztpen)(NO)](PF ₆) ₂	378	546.8	TPSSh	[51]
[Fe(bt)(NCS) ₂] ₂ (μ-bpym)	30	163	TPSSh	[52]
[Fe(bt)(NCSe) ₂] ₂ (μ-bpym)	155	225	TPSSh	[52]
[Fe(pypzH)(NCSe)] ₂ (μ-pypz) ₂	495	225	TPSSh	[52]
[Fe(stpy) ₄ (NCS) ₂]	109	159	TPSSh	[48]
[Fe(stpy) ₄ (NCSe) ₂]	163	124	TPSSh	[48]
[Fe(stpy) ₄ (NCBH) ₃] ₂	240	309	TPSSh	[48]
[Fe(btr) ₂ (NCS) ₂]	117	131	B ₃ LYP	[55]
[Fe(phen) ₂ (NCS) ₂]	176	140	B ₃ LYP	[55]

Como se puede observar, los valores calculados difieren en algunos casos hasta por 250 K de los experimentales, por lo que a pesar de la descripción del estado de espín correcto todavía se requieren aproximaciones que predigan mejor el valor experimental.

3

Hipótesis y objetivos

CON LO DESCRITO TANTO EN EL MARCO TEÓRICO COMO EN LOS ANTECEDENTES, se plantearon la hipótesis y los objetivos que se describen a continuación.

3.1 HIPÓTESIS

Los métodos de química cuántica, en particular la teoría de funcionales de la densidad es capaz de describir las propiedades redox y magnéticas que se observan en la serie de complejos de Fe^{III}–bztpen. De manera que es posible encontrar aquellas aproximaciones capaces de establecer correlaciones adecuadas entre los valores calculados y experimentales. Con esto, la predicción de nuevas moléculas será posible a través de dichas aproximaciones.

3.2 OBJETIVOS GENERALES

- Emplear métodos computacionales basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT) para reproducir y justificar los parámetros observados en la serie de complejos de Fe III, [Fe(bztpen)OR]²⁺ (R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu), tales como: temperaturas de transición de espín, potenciales redox y los cambios estructurales asociados a estos fenómenos.

- Establecer qué tan buenas son las predicciones de estas propiedades, para posteriormente encontrar correlaciones entre éstas y el tamaño y la naturaleza del sustituyente R.
- Con las relaciones establecidas para los compuestos monometálicos de Fe III, modelar otros posibles sustituyentes en los compuestos monometálicos alcoxilados, con el propósito de modular sus propiedades (redox y magnéticas), para obtener aquellos compuestos que sean óptimos.

3.3 OBJETIVOS PARTICULARES

3.3.1 POTENCIALES REDOX

- Evaluar distintas aproximaciones DFT en el cálculo de potenciales redox así como parámetros estructurales y energéticos del sistema Fc^+/Fc para encontrar aquellas con el mejor desempeño.
- Aplicar estas aproximaciones para predecir los efectos de pequeñas variaciones estructurales en el cálculo de potenciales redox de distintos complejos de Fe III y Fe II.
- Realizar las mediciones experimentales correspondientes para establecer las correlaciones entre los valores calculados y experimentales.

3.3.2 ENERGÍAS DE TRANSICIÓN DE ESPÍN

- Evaluar distintas aproximaciones DFT en la descripción de energías de transición de espín así como de las geometrías moleculares, para encontrar aquellas que describan correctamente el estado basal de espín que se observa experimentalmente.
- Aplicar las aproximaciones con la descripción correcta para reproducir las curvas de susceptibilidad magnética y temperaturas de transición de espín y comparar los valores calculados con los reportados experimentalmente.

4

Resultados y discusión

EL PRESENTE CAPÍTULO tiene como propósito mostrar los resultados obtenidos, así como realizar un análisis detallado de los mismos. Se iniciará con una breve descripción de los sistemas de estudio y su caracter multiconfiguracional. Se continuará con el estudio realizado sobre el sistema ferricinio/ ferroceno (utilizado como referencia en el cálculo del potencial redox), para posteriormente abordar los compuestos $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{bztpen}$ y las propiedades de interés, tales como la geometría, el potencial redox y el fenómeno de entrecruzamiento de espín. Finalmente se dedica una sección a la aplicación de la metodología seguida en este trabajo en el cálculo de potenciales redox de otros sistemas de Fe II, los cuales son de importancia por su posible aplicación en el diseño de baterías de flujo como dispositivos de almacenamiento de energía.

4.1 SISTEMAS DE ESTUDIO

Los principales sistemas de estudio en esta tesis corresponden a compuestos de coordinación de hierro III derivados del ligante *N*-bencil-*N,N',N'*-tris(2-piridilmetil)etilendiamina (bztpen), que se muestra en la Figura 4.1.1(a). Estos compuestos tienen una fórmula $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$, en donde R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu (Figura 4.1.1(b)). En esta familia de compuestos las propiedades tanto redox como magnéticas fueron estudiadas. Además, para el estudio del potencial redox otros sistemas de Fe II también fueron considerados debido a su valor de potencial, tales como algunos compuestos análogos del tipo $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{X}]^{2+}$, en donde X = CH_3CN , CN^- , NCO^- (Figura

4.1.1(c)); al igual que otros compuestos organometálicos como el bis(η^5 -ciclopentadienil)hierro (II) y el bis(η^5 -pentametilciclopentadienil)hierro(II), mejor conocidos como ferroceno ($\text{Fe}(\text{Cp})_2$) y decametil-ferroceno ($\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2$) respectivamente.

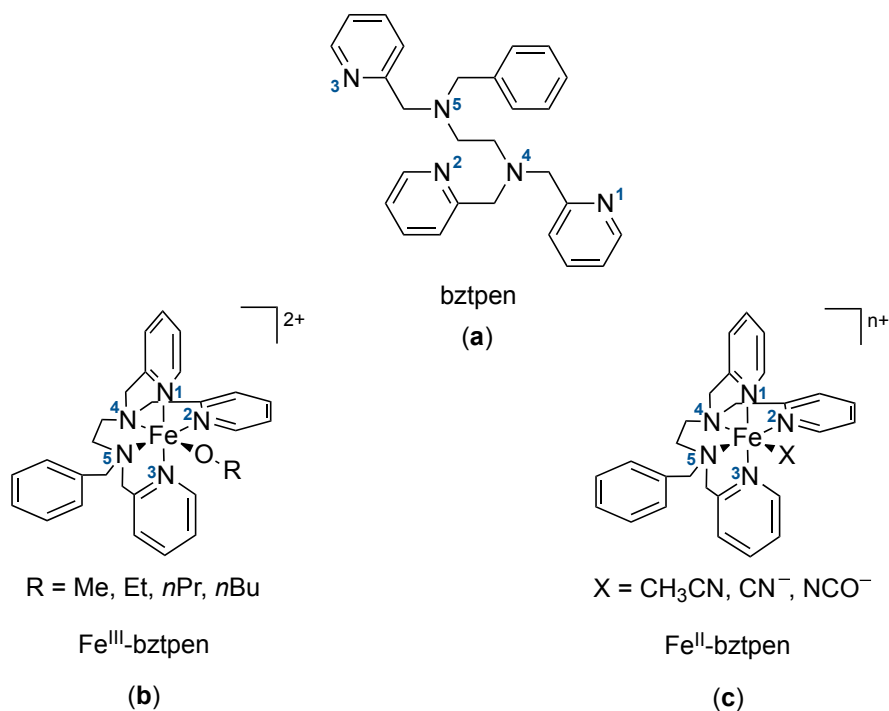


Figura 4.1.1: Sistemas de estudio correspondientes a complejos de coordinación del tipo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztppen})\text{OR}]^{2+}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$) y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztppen})\text{X}]^{n+}$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{CN}^-, \text{NCO}^-$), en donde bztppen corresponde al ligante *N*-bencil-*N,N',N'*-tris(2-piridilmetil)etilendiamina.

4.2 CARACTER MULTICONFIGURACIONAL

Como se mencionó previamente, DFT es capaz de describir correctamente muchos sistemas a un costo computacional relativamente bajo comparado con los métodos basados en función de onda. Sin embargo, tales sistemas corresponden a aquellos en los cuales los efectos de correlación dinámica son los que predominan. Esto es debido a la naturaleza monoconfiguracional de su formulación.

Muchos sistemas con metales de transición, en particular aquellos con configuración 3d pueden presentar una importante contribución de correlación estática (o no dinámica), que los métodos

basados en un solo determinante no pueden describir correctamente. Para tratar dichos sistemas un cálculo basado en métodos multiconfiguracionales es requerido, sin embargo el costo computacional que esto implica es elevado cuando se trata de sistemas relativamente grandes.

Para evaluar el caracter multiconfiguracional de un sistema, muchos diagnósticos basados en métodos multiconfiguracionales han sido propuestos, por ejemplo T_1 [56, 57] y D_1 [58–60]. Sin embargo, existen unos pocos basados en la misma teoría de funcionales de la densidad que tienen la ventaja de tener un costo computacional menor. Como ejemplo de estos últimos se encuentran el GB1[61] y A_λ [62].

El primer paso para la validación de este trabajo fue la evaluación del caracter multiconfiguracional de los sistemas de estudio. Como medida de los efectos de correlación estática, se utilizó el índice A_λ propuesto por Fogueri et al.[62] Este tiene la forma

$$A_\lambda = \left(1 - \frac{TAE[X_\lambda C]}{TAE[XC]}\right) \frac{1}{\lambda}, \quad (4.1)$$

donde TAE hace alusión a las siglas en inglés para la energía de atomización total; XC es un funcional con intercambio y correlación DFT puro; mientras que $X_\lambda C$ es el funcional híbrido correspondiente donde λ es la fracción de intercambio de Hartree-Fock.

Este diagnóstico se fundamenta en que para un cierto valor de λ se puede considerar que $A_\lambda = (1 - TAE[X_\lambda C]/TAE[XC]) / \lambda \approx S_\lambda + \lambda T_\lambda$. En donde S_λ y T_λ también son diagnósticos utilizados como una medida de la correlación estática de un sistema. S_λ se conoce como la entropía de correlación [63], mientras que T_λ [64] está relacionado con % $TAE[T_4 + T_5]$ (porcentaje de la energía de atomización total obtenida considerando excitaciones cuadruples y quintuples). Con esta consideración, la Ecuación (4.1) se probó en el conjunto de moléculas W_{4-11} [65]. Se determinó que A_λ es un índice que va desde 0.0 a 1.0, en donde valores entre 0.0 y 0.1 indican que el sistema presenta una correlación predominantemente dinámica y por lo tanto puede ser tratado con una aproximación basada en un solo determinante.

Con esto en cuenta, el par ferricinio/ferroceno (Fc^+/Fc) fue el primero en evaluarse a través del índice A_λ . Esto debido a que es un sistema de menor tamaño comparado con los complejos $Fe^{III}-bztpen$ y como se verá en la siguiente sección, se utiliza como de referencia para el cálculo de potenciales redox. Se consideraron tres parejas de funcionales (híbrido/puro): B3LYP/BLYP, PBE0/PBE y Mo6/ Mo6L. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2.1.

Tabla 4.2.1: Diagnóstico A_λ para los sistemas ferroceno/ferricinio (Fc^+/Fc) con los funcionales BLYP/B3LYP, PBE/PBE0 y M06L/M06 con un conjunto de base SDD para el átomo de Fe y cc-pVTZ para los anillos Cp.

Funcional	λ %	Ferroceno		Ferricinio	
		TAE (kcal mol^{-1})	A_λ	TAE (kcal mol^{-1})	A_λ
B3LYP	20	-2313.102	-0.011	-2149.678	0.024
BLYP	—	-2307.832		-2160.128	
PBE0	25	-2372.744	0.096	-2211.592	0.117
PBE	—	-2431.154		-2278.320	
M06	28	-2317.243	0.075	-2167.158	0.081
M06L	—	-2366.790		-2217.490	

Los resultados del diagnóstico en el caso de ferroceno arrojan valores dentro del intervalo esperado para la ausencia de correlación estática con todos los pares de funcionales probados. Para ferricinio el valor con PBE0/PBE se encuentra en el límite donde se puede comenzar a presentar un cierto grado de correlación estática, con un valor de $A_\lambda = 0.117$. Sin embargo, al observar los valores con los demás funcionales, estos se encuentran dentro de los valores esperados. Con esto podemos establecer que un tratamiento basado en métodos DFT puede ser usado en el tratamiento de dichos sistemas.

Con lo observado para el sistema Fc^+/Fc se seleccionó la pareja B3LYP/BLYP para realizar el diagnóstico en los complejos $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{bztpen}$. Recordando el capítulo de antecedentes, estos sistemas pueden presentar configuraciones de bajo espín (LS, $S=1/2$) o alto espín (HS, $S=5/2$). Además, ya que se llevan a cabo procesos redox también hay que evaluar las especies reducidas de Fe^{II} . De esta forma, se determinó el índice A_λ únicamente para el complejo con $\text{R} = \text{Me}$ (dado que es el de menor tamaño) en los dos estados de oxidación, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^+$, tanto de LS como de HS. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2.2.

Como se puede observar el valor de A_λ es menor a 0.1, indicando que en estos sistemas predominan los efectos de correlación dinámica y por lo tanto se espera que la DFT sea capaz de describir adecuadamente sus propiedades. En la siguiente sección se comenzará abordando la descripción del sistema de referencia ferricinio/ferroceno.

Tabla 4.2.2: Diagnóstico A_λ con la pareja de funcionales B3LYP/BLYP y un conjunto de base SDD (Fe) y cc-pVTZ (C, H, O y N). Se calcularon los complejos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ y $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^+$ en configuraciones tanto de LS como de HS para cada uno.

Compuesto	TAE _{B3LYP} (kcal mol ⁻¹)	TAE _{BLYP} (kcal mol ⁻¹)	A_λ
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ LS (S=1/2)	-7011.071	-7009.206	0.001
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ HS (S=5/2)	-7017.544	-7000.928	0.012
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OMe}]^+$ LS (S=0)	-7193.302	-7185.333	0.006
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OMe}]^+$ HS (S=2)	-7210.031	-7185.533	0.017

4.3 FERRICINIO/FERROCENO

4.3.1 GEOMETRÍAS

Ferroceno es un compuesto organometálico formado por un centro metálico de hierro II que se encuentra enlazado a dos anillos ciclopentadienilo (Cp) a través de enlaces η^5 en una estructura tipo sándwich. Este compuesto puede presentar diferentes conformaciones que van desde aquella en la cual los dos anillos Cp se encuentran eclipsados (D_{5h}) hasta la que se encuentra en un arreglo escalonado (D_{5d}), que se pueden observar en la Figura 4.3.1. En estado sólido se han detectado estas conformaciones[66], en particular, la conformación eclipsada se ha observado por debajo de 242 K en donde las moléculas presentan un arreglo ortorrómbico. Esta misma conformación se ha detectado como la más estable en fase gas por Bohn y Haaland[67] en un estudio hecho a través de difracción electrónica en fase gas (GED). Esta evidencia experimental fue confirmada por Coriani et al.[68] a través de cálculos con niveles de teoría MP2, CCSD y CCSD(T).

Con base en la descripción anterior, la conformación eclipsada fue considerada para el estudio de las estructuras tanto de ferroceno (Fc) como de ferricinio (Fc^+), esta última correspondiente a la estructura en donde se pierde un electrón. Ambas estructuras fueron optimizadas en fase gas con distintos funcionales y funciones de base, con esto se obtuvieron las distancias de enlace promedio

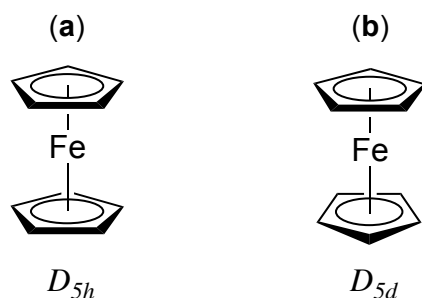


Figura 4.3.1: Conformaciones de ferroceno: (a) eclipsada (D_{5h}) y (b) escalonada (D_{5d}).

para los enlaces Fe–Cp, Fe–C y C–C (ver Tablas B.1.1 y B.1.2). Los resultados se compararon con los valores reportados por Coriani et al. [68], así como con un promedio ponderado[‡] de valores experimentales obtenidos de distintas estructuras de rayos X [69–71].

En la Figura 4.3.2 se puede observar el desempeño de los funcionales evaluados con diferentes funciones de base para la estructura de Fc. En distintos colores se representa el error promedio sin signo (% MUE) para cada funcional. Estos valores se comparan con la desviación estándar experimental expresada como porcentaje (% σ), representada en color negro y obtenida con el promedio ponderado experimental; de igual forma en color gris se grafica el % MUE reportado de cálculos CCSD(T).

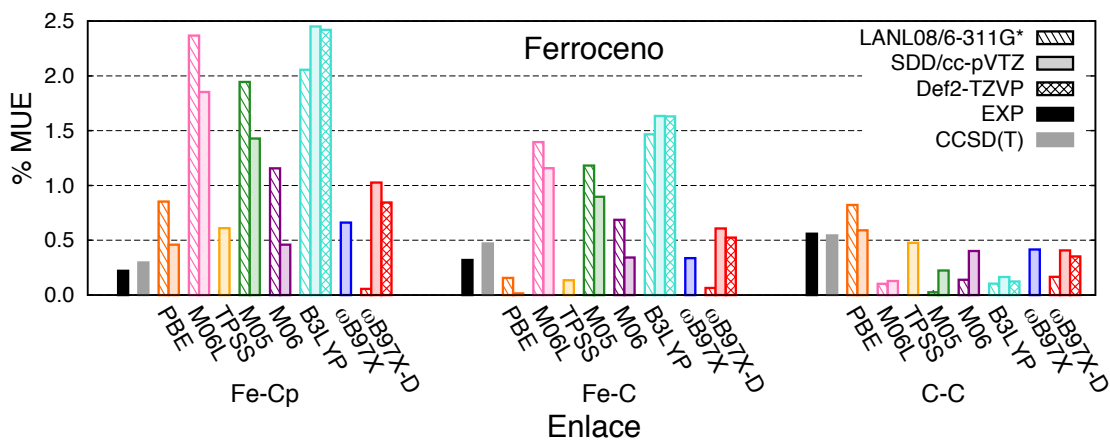


Figura 4.3.2: Error promedio sin signo (% MUE) para las distancias de enlace Fe–Cp, Fe–C y C–C de ferroceno con distintos funcionales y bases. Se compara con la desviación estándar experimental (% σ).

[‡]Ver sección computacional en el capítulo de detalles computacionales y experimentales.

De manera general, para todos los funcionales se puede observar que existe una tendencia en el % MUE de las distancias de enlace evaluadas con el siguiente orden: Fe–Cp > Fe–C > C–C. En el caso de la distancia Fe–Cp, este aumento en el error se puede atribuir a la naturaleza de esta interacción con hapticidad cinco (η^5) hacia cada uno de los anillos Cp, que los funcionales no describen adecuadamente. El caso opuesto se puede observar para la distancia C–C, en donde la mayoría de los funcionales presentan errores comparables con los experimentales y los obtenidos a través de cálculos CCSD(T), este resultado es esperado ya que típicamente este tipo de enlace es descrito con mayor precisión.

En particular los funcionales de Minnesota (Mo5, Mo6 y Mo6L), junto con B3LYP tienen los errores más grandes en la descripción de las distancias que involucran al átomo de Fe. Mientras que funcionales puros como PBE, TPSS y los híbridos locales ω B97X y ω B97X-D presentan errores menores al 1 % y muestran ser más consistentes para las tres distancias de enlace.

Al evaluar el efecto del tamaño de la base se puede observar que existe una mejora al pasar de LANLo8/6-311G* a SDD/cc-pVTZ en el caso de PBE, Mo5, Mo6 y Mo6L. Sin embargo, parece no tener un efecto significativo para los funcionales B3LYP y ω B97X-D. En estos casos, el cálculo con una base como Def2-TZVP muestra una ligera reducción del valor de % MUE.

Cuando Fc pierde un electrón para dar el ion Fc^+ , se observa experimentalmente un aumento en las distancias de enlace promedio Fe–Cp de 1.650 a 1.692 Å. Lo mismo ocurre con la distancia Fe–C con un incremento de 2.045 a 2.079 Å. Sin embargo, en el caso de la distancia C–C se observa una ligera disminución de 1.425 a 1.420 Å.

Para observar el desempeño de los funcionales en la estructura del ion Fc^+ también se compararon los valores de % MUE para todos los funcionales (Figura 4.3.3). En este caso, la comparación de los errores se ve más comprometida debido a que las estructuras de rayos X de ferricinio cristalizan con diferentes contraiones y sus factores de refinamiento son más grandes, por lo que la desviación estándar experimental se incrementa. Para este compuesto no se tienen reportados cálculos CCSD(T) como en el caso de ferroceno.

Se puede observar que el error de los funcionales es comparable con la desviación experimental. Nuevamente, la tendencia en el % MUE de las distancias de enlace conserva el orden Fe–Cp > Fe–C > C–C. En este caso funcionales como Mo6 y Mo6L presentan los errores más bajos en el caso de las distancias que involucran al metal, mientras que en el caso de la distancia C–C también se observan errores menores al 0.5 % en funcionales como ω B97X y ω B97X-D, seguidos de B3LYP.

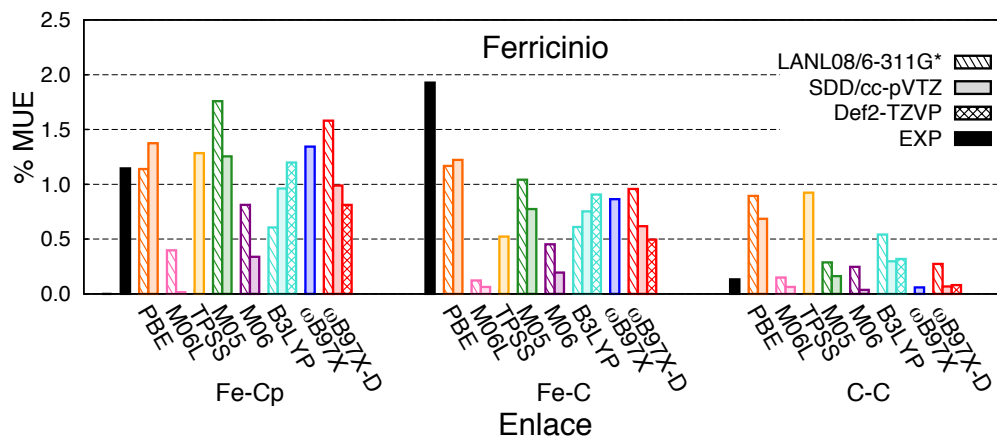


Figura 4.3.3: Error promedio sin signo (% MUE) para las distancias de enlace Fe–Cp, Fe–C y C–C de ferricinio con distintos funcionales y bases. Se compara con la desviación estándar experimental (% σ).

Por último, el efecto del tamaño de la base también se puede apreciar ya que en la mayoría de los casos SDD/cc-pVTZ y Def2-TZVP presentan una disminución en los errores promedio.

4.3.2 POTENCIALES REDOX

Antes de obtener el potencial redox, es conveniente analizar las diferencias en energía libre involucradas en el ciclo de Born-Haber. Estas energías se obtuvieron a través de un análisis termoquímico implementado en Gaussian 09 [72, 73]. Las correcciones térmicas y vibracionales fueron calculadas a 298.15 K. Las especies oxidada (Fc^+) y reducida (Fc) se relajaron completamente en fase gas. En disolución se llevaron a cabo cálculos de punto simple (SP) con las geometrías de fase gas y optimizaciones completas (OPT), esto mediante los modelos de disolvente implícito PCM (*Polarized Continuum Model*) y SMD (*Solvation Model Based on Density*) en acetonitrilo (CH_3CN) con una constante dieléctrica $\epsilon = 35.668$.

Los resultados de cada una de las diferencias de energía libre involucradas en el ciclo se compararon con valores experimentales reportados. Se observó que el conjunto de base SDD/cc-pVTZ y PCM como modelo de solvatación arrojan los mejores resultados, los cuales se resumen en la Tabla 4.3.1 para los distintos funcionales (los valores completos se encuentran en las Tablas B.1.5 y B.1.6). En el caso de $\Delta G_g^{o,redox}$ los valores se comparan con el negativo de la energía de ionización experimental para ferroceno en fase gas [74]. Para esta energía existe un intervalo reportado que varía de -636.813 a -694.706 kJ mol^{-1} . En los cálculos se puede observar que esta diferencia de energías es la que presenta la mayor variación. Los funcionales de Minnesota y PBE se encuen-

tran por encima del intervalo experimental. Por otro lado, TPSS, B₃LYP, ω B97X y ω B97X-D están dentro de lo esperado con valores de -676.835 , -681.834 , -691.811 y -685.633 kJ mol⁻¹ respectivamente.

Tabla 4.3.1: Diferencias de energía libre (kJ mol⁻¹) calculadas para el par Fc⁺/Fc en fase gas ($\Delta G_g^{o, redox}$) y en CH₃CN (ΔG_{solv}^o (Fc⁺), ΔG_{solv}^o (Fc) y $\Delta G_s^{o, redox}$). Los valores se comparan con los reportados experimentalmente.

Funcional	SDD/cc-pVTZ			
	GP-OPT	PCM-OPT		
	$\Delta G_g^{o, redox}$	ΔG_{solv}^o (Fc ⁺)	ΔG_{solv}^o (Fc)	$\Delta G_s^{o, redox}$
PBE	-634.793	-175.310	-11.704	-471.188
TPSS	-676.835	-178.820	-10.922	-508.937
Mo6L	-623.168	-140.483	-8.493	-491.178
B ₃ LYP	-681.834	-185.854	-11.090	-507.071
Mo5	-613.637	-178.786	-10.473	-445.324
Mo6	-622.755	-182.417	-10.376	-450.714
ω B97X	-691.811	-179.503	-12.264	-524.572
ω B97X-D	-685.633	-187.343	-11.644	-509.935
EXP	-636.813 ^a -694.706 ^a	-162.283 ^b -220.176 ^b	-32.029 ^c	-504.039 ^d -506.548 ^e

^a Se reporta el valor negativo de la energía de ionización [74].

^b Calculado usando el ciclo de Born-Haber con $\Delta G_g^{o, redox}$ obtenido de [74], ΔG_{solv}^o (Fc) obtenido de [75] y $\Delta G_{solv}^{o, redox}$ de [76].

^c Referencia [75].

^d Calculado del potencial redox experimental de 0.624 V vs. SHE [77].

^e Calculado del potencial redox experimental de 0.650 V vs. SHE [76].

Para las energías de solvatación de las especies oxidada y reducida, ΔG_{solv}^o (Fc⁺) y ΔG_{solv}^o (Fc), la variación en la energía es menor que en fase gas, además estos valores mejoran al llevar a cabo la optimización completa en disolución. Para ferricinio no se encontraron valores reportados de energía de solvatación, estos fueron estimados a partir del ciclo de Born-Haber usando las energías experimentales disponibles. El intervalo estimado va de -162.283 a -220.176 kJ mol⁻¹. Se puede apreciar que con excepción de Mo6L todos los funcionales se encuentran en el intervalo esperado. En el caso de ferroceno la energía de solvatación, ΔG_{solv}^o (Fc), se encuentra sobreestimada en todos los casos con la combinación de base SDD/cc-pVTZ y PCM como modelo de solvatación. Para los conjuntos de base LANL08/6-311G* y Def2-TZVP se tienen comportamientos similares

(ver Tabla B.1.5). Cuando se utiliza SMD como modelo de solvatación, estas energías tienen un valor más cercano al experimental (Tabla B.1.6). A pesar de esta mejora, la energía libre de Gibbs de la semireacción en disolución, $\Delta G_s^{o, redox}$, tiene valores más alejados del que se reporta experimentalmente.

Del balance global a través de la Ecuación (1.119) se obtuvo la diferencia de energía libre del proceso redox en disolución, $\Delta G_s^{o, redox}$. Existen diferencias entre los cálculos SP y OPT en disolución, observándose valores más cercanos al experimental cuando se lleva a cabo una optimización completa, en este último caso los funcionales TPSS, B3LYP y ω B97X-D son los que tienen una mejor descripción.

Finalmente, usando los valores de $\Delta G_s^{o, redox}$, se determinó el potencial redox (E) a través de la Ecuación (1.114), los resultados se referenciaron al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) cuyo valor absoluto estimado es de 4.6 V en acetonitrilo [27]. Experimentalmente, existe una discrepancia en los valores reportados para el sistema Fc^+/Fc en CH_3CN , sin embargo, experimentos más cuidadosos reportan valores de 0.624 V vs. SHE [77] y 0.650 V vs. SHE [76], por lo que se consideraron estos valores como el intervalo experimental. La Tabla 4.3.2 compara los resultados de los cálculos con los diferentes funcionales y bases haciendo una optimización tanto en fase gas como en CH_3CN con PCM (los valores completos se reportan en las Tablas B.1.7 y B.1.8).

Tabla 4.3.2: Potenciales redox, E (V vs SHE) calculados para el sistema Fc^+/Fc en acetonitrilo (CH_3CN)^a con distintos funcionales y funciones de base con PCM como modelo de solvatación. Comparación con valores experimentales (EXP).

Funcional	GP-OPT & PCM-OPT		
	Fe:LANLo8/Cp:6-311G*	Fe:SDD/Cp:cc-pVTZ	Def2-TZVP
PBE	0.305	0.284	—
TPSS	—	0.675	—
Mo6L	0.653	0.491	—
B3LYP	0.751	0.655	0.714
Mo5	0.122	0.015	—
Mo6	0.264	0.071	—
ω B97X	—	0.837	—
ω B97X-D	0.919	0.685	0.741
EXP	0.624[77] y 0.650[76]		

^a $E_{abs}(SHE) = 4.6$ V en CH_3CN . [27]

Se observa que al incrementar el tamaño de la base de LANLo8/Cp:6-311G* a Fe:SDD/Cp:cc-pVTZ el valor de potencial mejora, no obstante con una base similar triple-zeta (Def2-TZVP para todos los átomos), el valor de potencial se sobreestima alejándose del esperado.

Para visualizar mejor el desempeño de los funcionales, los valores se graficaron en una escala de potenciales que se muestra en la Figura 4.3.4. Las líneas de colores representan los distintos funcionales con su respectivo conjunto de base. El intervalo experimental se representa con el achurado entre líneas negras.

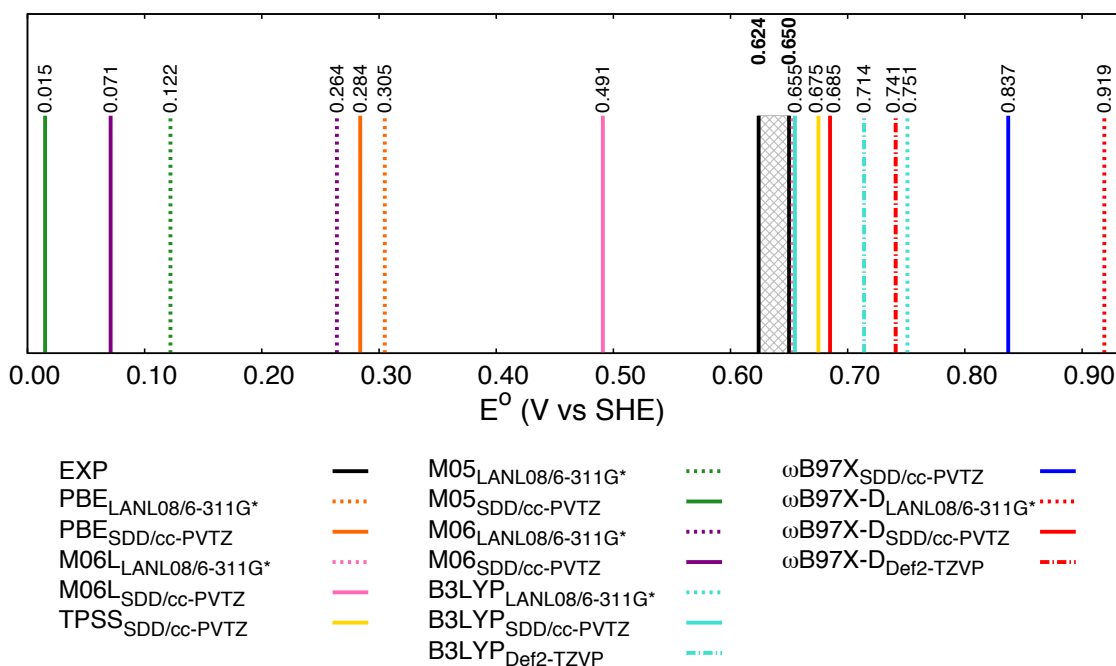


Figura 4.3.4: Escala de potenciales calculados y experimentales para Fc^+/Fc (V vs SHE) en acetonitrilo, para todos los funcionales con distintas bases y PCM como modelo de solvatación. El intervalo experimental corresponde al achurado entre líneas negras.

La gráfica deja ver que B3LYP junto SDD/cc-pVTZ es el conjunto funcional/base que mejor reproduce el valor de potencial con un valor de 0.655 V vs SHE. Este funcional ha resultado ser exitoso en la descripción de muchas propiedades termoquímicas desde su introducción por Becke en 1993 [18], y es quizás uno de los más populares actualmente. A pesar de esto, como lo señala Cohen et al. [78] uno de los retos de DFT es desarrollar un funcional que supere la fama de este último. De regreso a la gráfica, los funcionales TPSS y ω B97X-D junto con SDD/cc-pVTZ también reproducen adecuadamente el potencial con valores de 0.675 y 0.685 V vs SHE respectivamente. A pesar de que TPSS tiene un valor ligeramente más cercano al experimental, ω B97X-D ha mostrado ser

un funcional más consistente tanto en el análisis de las distancias de enlace como en las diferencias de energía libre. La separación de corto y largo alcance lo hacen buen candidato para la descripción de interacciones entre el centro de Fe y los anillos Cp presentes en los sistemas Fc y Fc⁺. De igual forma, la inclusión de términos de dispersión parecen tener una contribución ya que ω B97X-D tiene un mejor desempeño a comparación de su análogo ω B97X.

Por último, si tomamos como ejemplo B₃LYP y ω B97X-D, hay que notar que la diferencia entre los valores de potencial de estos dos funcionales (0.030 V vs SHE) es del mismo orden que el intervalo experimental (0.026 V vs SHE). De esta forma podemos argumentar que las aproximaciones DFT pueden estimar con una precisión adecuada los valores de potencial redox, en particular para el caso del par Fc⁺/Fc. Esto es de importancia ya que se utiliza como sistema de referencia en el cálculo de potenciales redox de los compuestos de coordinación de Fe^{III}–bztpen que se describe en la siguiente sección.

4.4 COMPLEJOS DE HIERRO III/HIERRO II

4.4.1 POTENCIALES REDOX

Los potenciales de reducción en la familia de compuestos de hierro III del tipo [Fe(bztpen)OR]²⁺ en donde R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu se midieron en acetonitrilo usando Fc⁺/Fc como referencia interna. La voltamperometría cíclica en la Figura 4.4.1 revela una señal irreversible (E_{cp}), asociada a la reducción de Fe^{III} a Fe^{II} para todos los compuestos con valores que van desde -0.310 a -0.278 V vs Fc⁺/Fc. Este comportamiento es similar al reportado previamente en acetona [38], observándose un corrimiento de ~0.067 V hacia valores positivos en el caso de acetonitrilo.

Para confirmar el pico catódico asociado con la reducción de Fe^{III} a Fe^{II} se llevaron a cabo cálculos del potencial redox mediante DFT. Para ello se tomaron las aproximaciones que dieron los mejores resultados para sistema ferricinio/ferroceno, esto es, se usaron los funcionales TPSS, B₃LYP y ω B97X-D, además se incluyó ω B97X para ver los efectos de dispersión. El conjunto de base empleado fue SDD/cc-pVTZ para Fe/C, H, O y N. Para simular el disolvente se utilizó PCM, con un valor de constante dieléctrica $\epsilon = 35.668$ correspondiente a acetonitrilo. Los potenciales calculados para la serie [Fe^{III}(bztpen)OR]²⁺ se referenciaron al valor de Fc⁺/Fc calculado con el mismo nivel de teoría. Los resultados se muestran en la Tabla 4.4.1, en donde los cálculos se comparan con el valor de potencial de pico catódico E_{cp} obtenido experimentalmente.

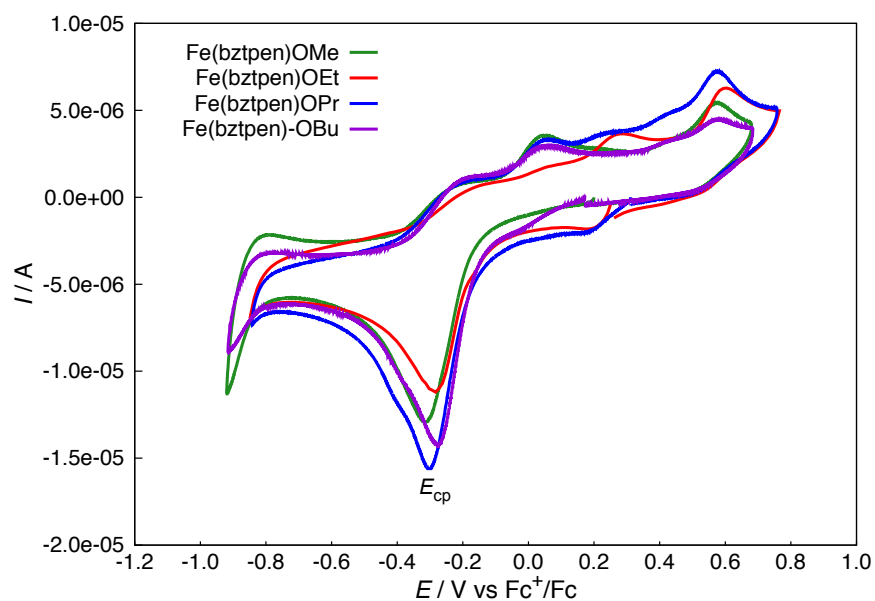


Figura 4.4.1: Voltamperometría cíclica (V vs Fc^+/Fc) para los complejos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ con $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$ en acetonitrilo. Se observa únicamente la señal de reducción (E_{cp}), indicando que los sistemas son irreversibles.

Es importante notar que en un sentido estricto el potencial de pico no es el potencial redox (E), este último también se conoce como potencial de media onda ($E_{1/2}$) y se obtiene al hacer el promedio de los potenciales de pico catódico y anódico: $E_{1/2} = 1/2(E_{\text{cp}} + E_{\text{ap}})$. En sistemas reversibles que intercambian un electrón, E_{cp} se encuentra alrededor de 30 mV por debajo de E . A pesar de esto, en este trabajo se hace la consideración de que $E \approx E_{\text{cp}}$, esto además con la finalidad de poder comparar el efecto que tienen los ligantes.

Tabla 4.4.1: Potenciales de pico catódico, E_{cp} , y potenciales redox calculados, E_{calc} (V vs Fc^+/Fc), para los complejos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$) en acetonitrilo. Los valores que más se acercan al experimental se muestran en negritas.

OR	E_{cp}	E_{calc}			
		TPSS	B ₃ LYP	ω B97X	ω B97X-D
OMe	-0.310	-0.861	-0.500	-0.415	-0.411
OEt	-0.283	-0.847	-0.464	-0.327	-0.397
OPr	-0.303	-0.853	-0.492	-0.411	-0.452
OBu	-0.278	-0.850	-0.429	-0.394	-0.364
MAD	—	0.560	0.178	0.113	-0.094

Experimentalmente parece no haber un efecto significativo del tamaño del sustituyente R sobre el potencial ya que los valores medidos se encuentran muy cercanos entre sí. Los valores calculados más cercanos a los experimentales corresponden a los funcionales de rango separado ω B97X y ω B97X-D con una diferencia absoluta promedio (MAD) de 0.094 V y 0.113 V respectivamente. También se puede notar que los potenciales calculados y experimentales no aparecen en el mismo orden para algunos funcionales. Esto se puede explicar si consideramos que el valor de MAD es una medida de la precisión del funcional. En el experimento se tiene que la desviación estándar entre los potenciales es $\sigma = 0.013$ V. Claramente, las desviaciones entre los valores experimentales están por debajo de la precisión de los funcionales. Dicho de otra manera, la precisión (muy fina) que se requiere para describir las pequeñas diferencias que se observan experimentalmente al variar el tamaño de los sustituyentes OR está fuera del alcance de los funcionales que se probaron. Sin embargo, podemos argumentar que de una manera cualitativa se tiene una descripción adecuada del potencial para el proceso de reducción observado en la serie de complejos $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{bztpen}$.

Para tener una descripción más precisa y cuantitativa de esta propiedad se hicieron cálculos de otros sistemas de hierro, con la finalidad de tener un intervalo más amplio de potenciales y poder elaborar una calibración entre los valores calculados y experimentales. Se consideraron algunos de los compuestos de $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{bztpen}$ descritos previamente del tipo $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{X}]^{+/2+}$ ($\text{X}=\text{CH}_3\text{CN}$, NCO^- y CN^-). Estos sistemas son reversibles y su valor de potencial en CH_3CN se encuentra reportado [40]. Los compuestos $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ y $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2$ también se consideraron en la calibración.

Tabla 4.4.2: Potenciales redox calculados y experimentales (V vs Fc^+/Fc) en acetonitrilo para los complejos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]_{\text{avg}}^{2+}$ (considerados de manera promedio), los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{X}]^{+/2+}$ ($\text{X}=\text{CH}_3\text{CN}$, NCO^- y CN^-), $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2$ y $\text{Fe}(\text{Cp})_2$. Se incluyen las desviaciones absolutas promedio (MAD) para cada funcional.

Compuesto	E_{exp}	E_{calc}			
		TPSS	B3LYP	ω B97X	ω B97X-D
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]_{\text{avg}}^{2+}$	-0.293	-0.853	-0.471	-0.387	-0.406
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{CH}_3\text{CN}]^{2+}$	0.576	0.157	0.433	0.657	0.685
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{NCO}]^+$	0.145	-0.348	0.121	-0.194	0.167
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{CN}]^+$	-0.074	-0.341	0.009	-0.044	-0.014
$\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2$	-0.539 ^a	-0.649	-0.619	-0.652	-0.536
$\text{Fe}(\text{Cp})_2$	-0.000 ^b	0.025 ^b	0.005 ^b	-0.187 ^b	0.035 ^b
MAD	—	0.312	0.086	0.092	0.057

^a Valor tomado de [44]

^b Respecto al valor de E (Fc^+/Fc) = 0.650 V vs SHE en CH_3CN , tomado de [76].

Los resultados se muestran en la Tabla 4.4.2, en donde los potenciales de pico catódico para los complejos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]_{\text{avg}}^{2+}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$) se consideraron como un promedio debido a que sus valores no tienen una dependencia importante con el tamaño del sustituyente R, como se mencionó previamente. En este caso, el funcional $\omega\text{B97X-D}$ es el que mejor reproduce el valor de potencial con un $\text{MAD} = 0.057 \text{ V}$. Además este valor se encuentra muy cercano a la diferencia experimental típica entre los picos de oxidación y reducción de 0.058 V para sistemas reversibles que intercambian un electrón[26, 76].

La gráfica de correlación entre los potenciales calculados y experimentales se muestra en la Figura 4.4.2, en donde los valores fueron ajustados a través de una regresión lineal. El potencial de pico catódico promedio en los complejos alcoxilados $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]_{\text{avg}}^{2+}$ está representado con su desviación estándar. Como se puede ver, este punto es el que presenta una mayor desviación del ajuste en todos los funcionales, indicando que es el valor que más se aleja del experimental.

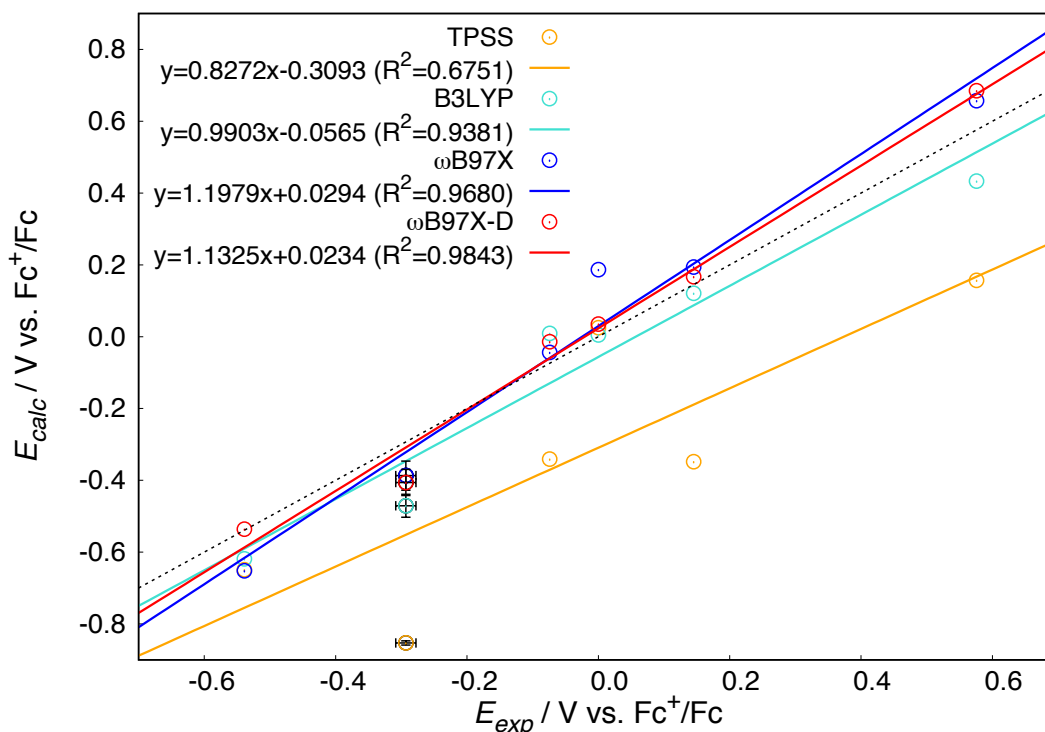


Figura 4.4.2: Gráfica de correlación para los potenciales redox calculados y experimentales (V vs Fc^+/Fc) en acetonitrilo con diferentes funcionales. Los complejos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]_{\text{avg}}^{2+}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$) se consideran como un promedio con su respectiva barra de desviación estándar. Para los complejos $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{X}]^{+/2+}$ ($\text{X}=\text{CH}_3\text{CN}, \text{NCO}^-$ y CN^-), $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2$ y $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ los valores se representan como un solo punto.

Los valores para la pendiente y ordenada al origen son adecuados, con excepción del funcional TPSS que presenta la mayor desviación. Los coeficientes de correlación (R^2) obtenidos son 0.6751, 0.9381, 0.9680 y 0.9843 para TPSS, B₃LYP, ω B97X y ω B97X-D respectivamente. Este resultado confirma que entre los funcionales probados ω B97X-D es el que tiene un mejor desempeño en la descripción del potencial redox en complejos de hierro III/hierro II.

Un análisis de las distancias de enlace M–L en disolución se llevó a cabo con la finalidad de observar el cambio en la geometría de los complejos alcoxilados después de la reducción. Las distancias se obtuvieron de las estructuras completamente optimizadas en disolución (CH₃CN) con ω B97X-D. Este funcional se seleccionó no sólo por su desempeño en la descripción del potencial, sino porque mostró tener buenos resultados en las distancias de enlace del sistema ferricinio/ferroceno y como se verá más adelante también es el que mejor reproduce la geometría de los complejos de alto y bajo espín.

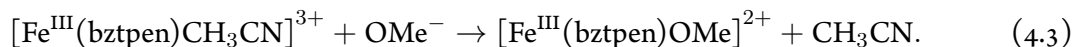
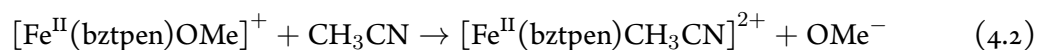
Tomando como ejemplo al complejo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$, tras la adición de un electrón se observa un incremento en las cinco distancias Fe–N así como en la Fe–O (ver numeración en la Figura 4.1.1). De esta forma la diferencia $\Delta r(\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}})$ tiene un valor positivo como se puede ver en la Tabla 4.4.3 (ver Tabla B.2.1 para los demás complejos).

Tabla 4.4.3: Cambio en las distancias de enlace M–L (Å) asociadas a la reducción del complejo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ a $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^+$, calculadas con ω B97X-D en CH₃CN.

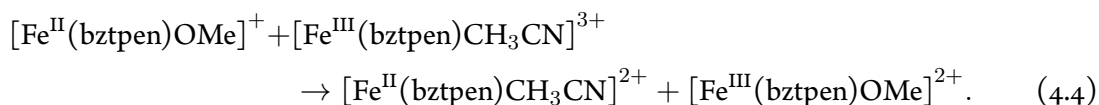
Enlace	$r(\text{Fe}^{\text{III}})$	$r(\text{Fe}^{\text{II}})$	$\Delta r(\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}})$
Fe–N(1)	2.107	2.200	0.092
Fe–N(2)	2.125	2.212	0.088
Fe–N(3)	2.160	2.227	0.066
Fe–N(4)	2.273	2.374	0.100
Fe–N(5)	2.251	2.353	0.102
Fe–O	1.782	1.900	0.117

Se puede apreciar que el incremento en la distancia de enlace Fe–O es ligeramente mayor que en las demás distancias, con un valor de 0.117 Å, lo que sugiere la posibilidad de la ruptura de este enlace después de llevada a cabo la reducción. Con esto se puede pensar en una descomposición de los compuestos de $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{bztpen}$ que ayudaría a explicar la irreversibilidad observada en estos sistemas.

Un posible proceso de descomposición es la sustitución del grupo metóxi (OMe) por una molécula de disolvente (CH_3CN) posterior a la reducción, proceso que ha sido observado en los complejos análogos de $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{bztpen}$ (Ecuación (2.1)). De acuerdo a esto, se pueden definir las reacciones



El balance global de las Ecuaciones (4.2) y (4.3) queda como,



Al obtener la diferencia de energía libre de Gibbs de la Ecuación (4.4) se obtiene un $\Delta G = -90.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, lo cual reafirma la hipótesis de la inestabilidad de los complejos alcoxilados de hierro II. Futuros estudios electroquímicos ayudarían en la elucidación de las especies de descomposición.

Por último, se analizaron los orbitales moleculares asociados a la reducción de hierro III a hierro II. Nuevamente se consideró el complejo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$, el cual a temperatura ambiente posee una configuración de alto espín ($S=5/2$). En la Figura 4.4.3 se grafican los orbitales moleculares HOMO de espín α y β involucrados en la reducción.

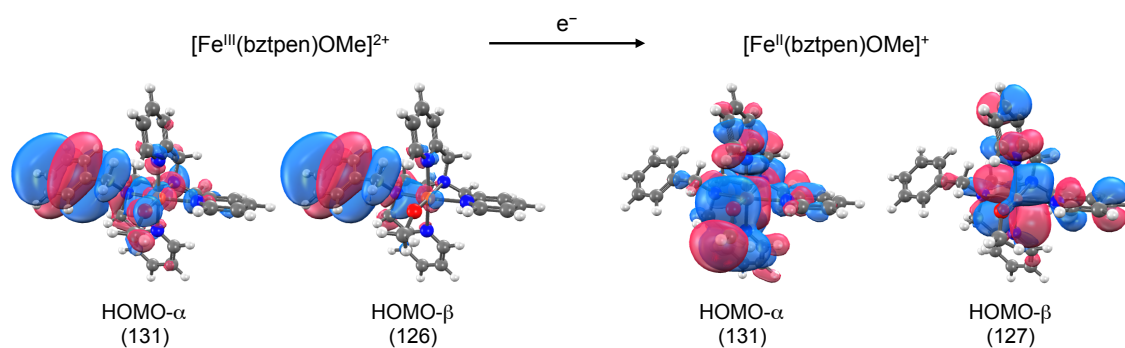


Figura 4.4.3: Orbitales moleculares involucrados en la reducción de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ a $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^+$. Obtenidos con $\omega\text{B97X-D}$ en CH_3CN , se grafica un isovalor de 0.020.

Se observa que los cinco electrones desapareados presentes en este complejo se encuentran en orbitales tipo α . Por otro lado, en el complejo de $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ se tienen únicamente cuatro electrones de tipo α ya que el electrón proporcionado es de espín β . Una posible explicación para el incremento en las distancias de enlace M–L es que al ocurrir la reducción, el electrón adicional entra en orbitales de antienlace, por lo que las distancias de enlace aumentan. En la Figura 4.4.3 se puede apreciar también que la densidad electrónica sobre el grupo metóxi aumenta después de la reducción, es por ello que esta distancia se puede ver afectada de manera importante.

4.4.2 ENTRECruzamiento de espín

Como se ha hecho mención previamente, en el fenómeno de entrecruzamiento de espín (SCO) se requiere una descripción adecuada de los cambios estructurales y energéticos (Δr_{HL} y ΔE_{HL}^0) asociados a la transición. En este caso los funcionales TPSS, B₃LYP y ω B97X-D (del estudio de potenciales redox) fueron probados. Además se añadieron los funcionales revTPSS y TPSSh ya que esta familia de funcionales ha mostrado dar buenos resultados en la descripción del fenómeno de SCO [49–51, 53]. Las geometrías de los compuestos se relajaron completamente para los estados de bajo espín (LS) y alto espín (HS) en fase gas. Los resultados se compararon con los valores experimentales reportados por Ortega-Villar et al. [38]

Experimentalmente, el estado basal a 100 K en la serie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ (R=Me, Et, *n*Pr, *n*Bu) corresponde a una configuración de bajo espín (LS). Cuando la temperatura se incrementa a 300 K la configuración corresponde a un estado de alto espín (HS). El cambio en las distancias de enlace M–L (numeradas como en la Figura 4.1.1) que se observan por difracción de rayos X es un incremento en las distancias de enlace Fe–N, mientras que en la distancia Fe–O no hay un cambio apreciable. Estas distancias son descritas de manera correcta por los cálculos para casi cualquier funcional (ver Tablas B.2.2–B.2.5).

Este cambio en las distancias de enlace M–L al pasar de LS a HS se puede apreciar en las Figuras 4.4.4(a) y 4.4.4(b) para el complejo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$. En negro se grafican las distancias experimentales y en colores se tienen los valores para cada uno de los funcionales. En general, para los funcionales probados se observa que la tendencia se describe correctamente en todos los casos para ambos estados de espín.

No obstante, entre estos funcionales ω B97X-D tiene los valores más precisos en la descripción de las distancias, como se puede ver en los valores de Δr_{HL} y en el traslape entre las estructuras

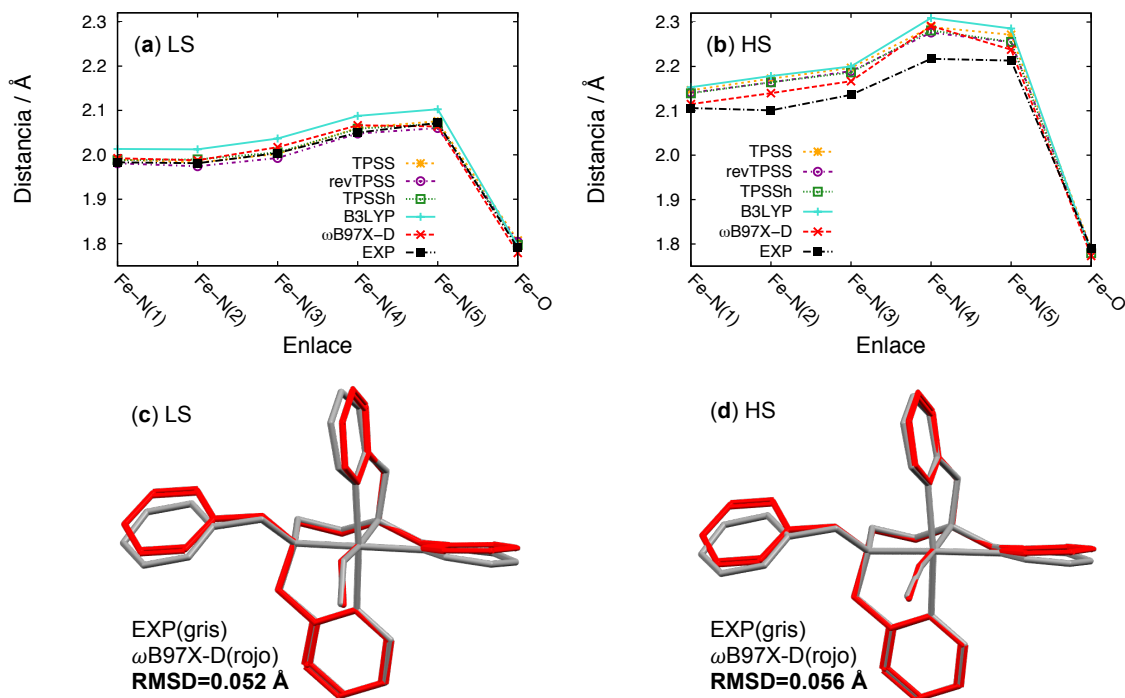


Figura 4.4.4: Distancias de enlace M–L (Å) para $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$: (a) estado de LS experimental a 100 K comparado con las optimizaciones con TPSS, revTPSS, TPSSh, B3LYP y $\omega\text{B97X-D}$. (b) estado de HS experimental a 300 K comparado con las optimizaciones con TPSS, revTPSS, TPSSh, B3LYP y $\omega\text{B97X-D}$. Traslape de estructuras considerando las distancias M–L y RMSD para el complejo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$: (c) estructuras de bajo espín (LS) experimental a 100 K y calculada con $\omega\text{B97X-D}$. (d) estructuras de alto espín (HS) experimental a 300 K y calculada con $\omega\text{B97X-D}$.

experimentales y calculadas, en donde se obtuvo la desviación cuadrática media (RMSD) entre ambas estructuras considerando las distancias M–L. $\omega\text{B97X-D}$ tiene el mejor ajuste con un $\text{RMSD} = 0.052 \text{ \AA}$ para LS y $\text{RMSD} = 0.056 \text{ \AA}$ para HS como se puede ver en las Figuras 4.4.4(c) y 4.4.4(d). Mientras que en el caso de los demás funcionales se tienen valores de $\text{RMSD}(\text{B3LYP}) = 0.064$ y 0.117 \AA ; $\text{RMSD}(\text{TPSS}) = 0.072$ y 0.122 \AA ; $\text{RMSD}(\text{TPSSh}) = 0.075$ y 0.112 \AA y $\text{RMSD}(\text{revTPSS}) = 0.079$ y 0.128 \AA , para los estados de LS y HS respectivamente.

Asimismo, el cambio en las distancias de enlace se observa en los valores de Δr_{HL} que se presentan en la Tabla 4.4.4. Con base en este análisis podemos establecer que todos los funcionales (probados en este trabajo) reproducen las tendencias estructurales asociadas a la transición de LS a HS. Sin embargo, si se requiere una descripción más precisa, el funcional $\omega\text{B97X-D}$ mostró tener la menor desviación. Al igual que en el caso del sistema Fc^+/Fc , la separación de corto y largo alcance podría

Tabla 4.4.4: Diferencias en las distancias de enlace entre los compuestos de alto espín (HS) y bajo espín (LS), Δr_{HL} (Å) para el complejo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ calculadas con distintos funcionales. Se compara con los Δr_{HL} experimentales a 100 y 300 K. Se destacan en negritas los valores más cercanos al experimental.

Enlace	Δr_{HL} (exp)	Δr_{HL} (calc)				
		TPSS	revTPSS	TPSSh	B ₃ LYP	ω B97X-D
Fe–N(1)	0.123	0.157	0.160	0.151	0.140	0.123
Fe–N(2)	0.120	0.189	0.190	0.175	0.166	0.152
Fe–N(3)	0.132	0.195	0.196	0.181	0.163	0.149
Fe–N(4)	0.167	0.228	0.228	0.222	0.221	0.224
Fe–N(5)	0.141	0.195	0.194	0.185	0.183	0.174
Fe–O	–0.001	–0.017	–0.017	–0.018	–0.015	–0.006

tener un efecto importante en la descripción de las interacciones M–L.

Otro aspecto importante en estos sistemas es que a diferencia del proceso de reducción, la distancia Fe–O no se modifica significativamente, y parece haber una mínima contracción de esta distancia de enlace. El cambio en las distancias de enlace se puede analizar nuevamente en términos de los orbitales moleculares involucrados en la transición que se esquematiza en la Figura 4.4.5, en donde también se grafica la forma de los orbitales. Para que el cambio de LS a HS ocurra los orbitales HOMO y HOMO-1 de tipo β (127 y 128) en la configuración de LS ($S=1/2$) se desocupan. Los electrones correspondientes pasan a ocupar orbitales LUMO y LUMO+1 de tipo α (130 y 131) dando lugar a la configuración HS ($S=5/2$). Esta transición involucra la ocupación de orbitales de antienlace que disminuyen el orden de enlace y por lo tanto se observa un aumento en las distancias M–L. Si además se observa la forma de los orbitales, se ve que en todos los casos la densidad electrónica mantiene su distribución sobre el grupo bencil del ligante y en menor grado sobre el metal, el grupo metoxi no participa en la transición por lo que no se presenta un cambio importante en la distancia de enlace Fe–O. La descripción anterior es congruente con el análisis poblacional realizado, en donde se observa que los orbitales involucrados en la transición presentan contribuciones atómicas de C y Fe principalmente (Tabla B.2.6).

Adicional al análisis estructural, se calcularon las energías de transición de espín (ΔE_{HL}), que se reportan en la Tabla 4.4.5. Se puede apreciar que los funcionales puros meta-GGA (TPSS y revTPSS) son los que describen el estado de espín que se observa experimentalmente, con la configuración de LS como estado basal. Por otro lado, los funcionales híbridos (TPSSh y B₃LYP) y el híbrido local (ω B97X-D), tienen energías de transición negativas, en donde el estado basal corresponde a

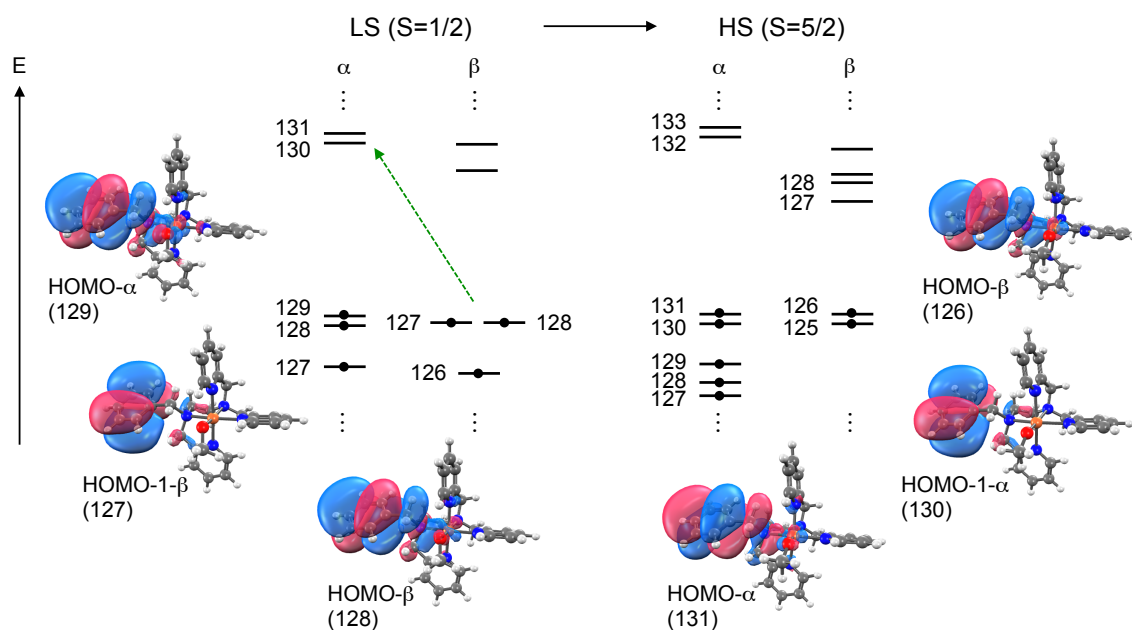


Figura 4.4.5: Orbitales moleculares involucrados en la transición LS→HS para el complejo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztppen})\text{OMe}]^{2+}$ obtenidos con $\omega\text{B97X-D}$ en fase gas con un isovalor = 0.020. El movimiento de electrones de la configuración de LS para dar lugar a HS se representa con una flecha verde.

una configuración de HS que no concuerda con el experimento. Con estos resultados, parece que en la descripción de las ΔE_{HL} , la inclusión de una fracción de intercambio de Hartree-Fock tiene un efecto importante sobre las configuraciones de HS haciéndolas más estables.

Tabla 4.4.5: Energías de transición de espín, ΔE_{HL} (kJ mol^{-1}) para los complejos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztppen})\text{OR}]^{2+}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$), calculadas con distintos funcionales.

OR	ΔE_{HL} (calc)				
	TPSS	revTPSS	TPSSh	B ₃ LYP	$\omega\text{B97X-D}$
OMe	17.229	24.147	-21.022	-36.127	-29.726
OEt	18.011	25.499	-20.067	-35.242	-34.160
OPr	17.685	24.963	-20.715	-36.072	-31.516
OBu	20.726	28.321	-16.945	-31.981	-30.479

Como se mencionó en la sección 2.2.2, estudios con diferentes funcionales de acuerdo a su clasificación han mostrado que los funcionales puros GGA presentan un sesgo hacia configuraciones de bajo espín (LS) mientras que los funcionales híbridos van en dirección opuesta y tienden a estabilizar configuraciones de alto espín (HS)[53]. Esto es consistente con los resultados muestra-

dos, donde TPSSh, B₃LYP y ω B97X-D predicen al estado de HS como la configuración de menor energía. En el mismo estudio se observa que el uso de funcionales meta-GGA compensan estas tendencias opuestas y se ha recomendado para la descripción de sistemas con ligantes de campo débil la combinación de funcionales híbridos meta-GGA con intercambio de HF mayor al 30 %. Por otro lado, para ligantes de campo fuerte se espera que funcionales meta-GGA puros describan correctamente el estado de LS o en su defecto funcionales híbridos meta-GGA con intercambio de HF menor al 10 %. En nuestro caso, encontramos que el funcional TPSSh (con 10 % de intercambio HF) no tiene una compensación suficiente como para invertir el estado de espín a LS, como se ha observado en otro tipo de sistemas. Para nuestros compuestos únicamente los funcionales meta-GGA predicen el estado de espín correcto.

Para el complejo con R = Me, se analizaron las densidades de espín[§] con los funcionales TPSS y revTPSS. En la Figura 4.4.6 se grafica el traslape entre las densidades de espín de los estados de LS y HS. Se puede apreciar que en la configuración de LS ($S=1/2$), hay una acumulación de densidad de espín α principalmente sobre el átomo de Fe y en menor grado sobre el oxígeno. Los valores de densidad de espín sobre el átomo de Fe son 0.905 y 0.909 para TPSS y revTPSS. En el caso de la configuración de HS ($S=5/2$), la densidad de espín α se incrementa, localizándose nuevamente sobre el átomo de Fe principalmente y sobre los átomos de O y N en menor grado. En este caso las densidades de espín sobre el Fe son 4.101 y 4.103 (para TPSS y revTPSS). Para ambas configuraciones, la suma de densidades de espín corresponde con el número de electrones desapareados 1 y 5 para LS y HS respectivamente, los valores completos se muestran en la Tabla B.2.7.

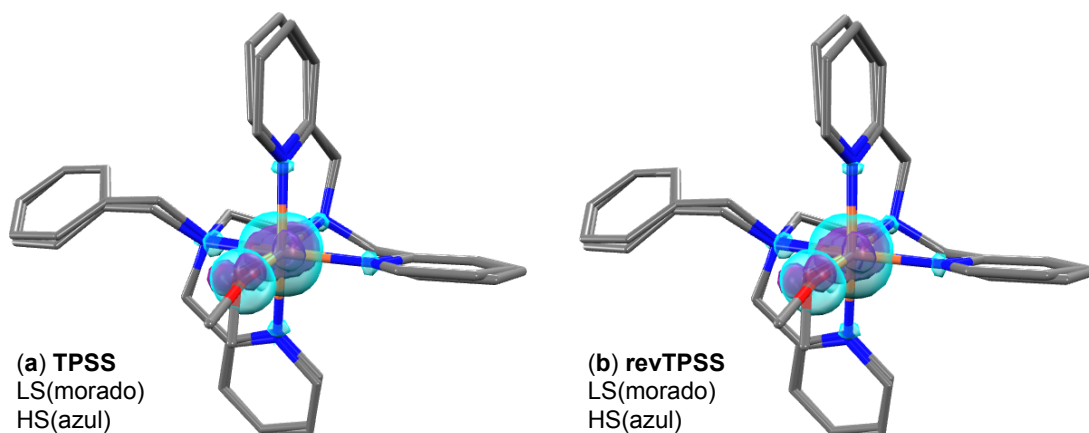


Figura 4.4.6: Densidades de espín para el complejo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ para la isosuperficie con valor 0.020. (a) Traslape entre las densidades LS y HS con el funcional TPSS. (b) Traslape entre las densidades LS y HS con el funcional revTPSS.

[§]Diferencia entre las densidades de espín α y β .

Con una descripción adecuada de los estados de espín (LS y HS), se procedió a reproducir las curvas de transición de espín para la serie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$). Para ello se calculó la energía libre de Gibbs haciendo un barrido de temperaturas de 0 a 800 K para cada uno de los complejos con los funcionales TPSS y revTPSS de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 6.1.4. Con los valores obtenidos se calculó el producto $\chi_{\mu}T$ usando las Ecuaciones (1.121) – (1.127), dichos valores se graficaron como función de la temperatura para obtener las curvas de transición que se muestran en la Figura 4.4.7, en donde se incluyen los valores que se reportan experimentalmente.

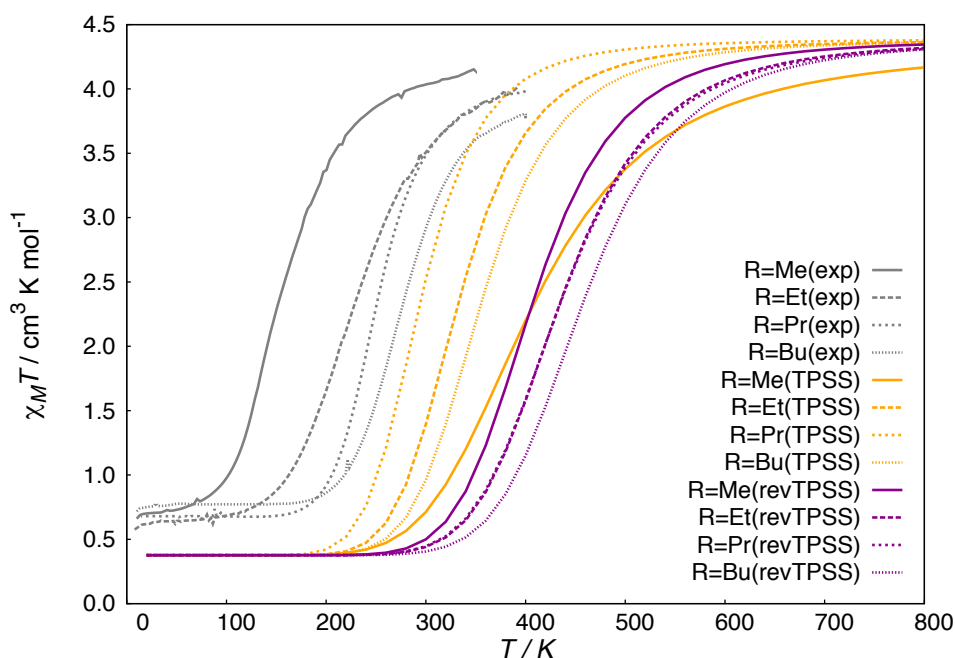


Figura 4.4.7: Curvas de transición de espín ($\chi_{\mu}T$ vs T) para los complejos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$) experimentales y calculadas con los funcionales TPSS y revTPSS.

Se puede distinguir que las curvas con ambos funcionales tienen el comportamiento esperado para la transición LS($S=1/2$) a HS ($S=5/2$). A partir de las curvas calculadas se determinó la temperatura de transición ($T_{1/2}$), que se muestran en la Tabla 4.4.6. El funcional más cercano a los valores experimentales es TPSS con un desplazamiento promedio en las temperaturas de transición de ~ 90 K. Sin embargo, la tendencia del incremento en $T_{1/2}$ como función del sustituyente R no concuerda con los resultados experimentales. En el caso de revTPSS, el desplazamiento promedio respecto a los valores experimentales se incrementa a ~ 175 K. Aunque este desplazamiento es mayor, se observa una menor desviación en las curvas calculadas, además de que el orden de $T_{1/2}$

en función de R está mejor representado.

Tabla 4.4.6: Temperaturas de transición de espín, $T_{1/2}$ (K) para los complejos $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ (R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu). Valores experimentales y calculados a partir de las curvas de transición de espín con los funcionales TPSS y revTPSS.

Compuesto	$T_{1/2}$ (exp)	$T_{1/2}$ (TPSS)	$T_{1/2}$ (revTPSS)
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$	158	360	380
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OEt}]^{2+}$	234	310	410
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OPr}]^{2+}$	255	280	410
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OBu}]^{2+}$	284	340	430

La desviación en nuestros resultados respecto a los experimentales, se encuentra en un intervalo que coincide con lo que se reporta para distintos complejos de Fe usando diferentes niveles de teoría (ver Tabla 2.2.4). En nuestro caso, a pesar de que la diferencia en temperaturas entre algunos de los valores calculados y experimentales es relativamente grande ~ 200 K, esto equivale a ~ 0.4 kcal mol⁻¹ (evaluado a través del producto $k_B T$), que es un valor aceptable para un cálculo teórico considerando que la precisión química se estima en ~ 1.0 kcal mol⁻¹. Las pequeñas diferencias observadas entre los sustituyentes R se encuentran muy por debajo de esta precisión por lo que continúan siendo un reto para la teoría de funcionales de la densidad y la búsqueda del funcional universal.

4.5 APLICACIONES

Como una extensión de la metodología desarrollada y los resultados obtenidos en la calibración de potenciales redox para los complejos de $\text{Fe}^{\text{III/II}}-\text{bztpen}$, se realizó la calibración en una serie de ferrocenos que servirá como trabajo preliminar para la predicción de potenciales redox de nuevas moléculas con aplicación en baterías de flujo.

En el contexto de baterías de flujo se recomienda leer bibliografía que no se abordará a detalle en esta tesis [79]. El estudio tiene su motivación en el hecho de que las fuentes renovables de energía como la solar o la eólica han tenido un crecimiento importante en los últimos años. A pesar de esto, su uso no ha sido explotado de manera eficiente debido a que son intermitentes [80]. Para hacer un mejor uso de estas fuentes se requieren dispositivos de almacenamiento a gran escala, sin embargo las capacidades actuales de almacenamiento se estiman alrededor del 1 % de la energía consumida a nivel mundial [81], es por esto que se requiere de nuevos dispositivos de almacenamiento eficientes

a gran escala, esto constituye un reto ya que la demanda de energía se incrementa diariamente y se estima que para el 2050 será el doble de la actual.

Entre los distintos tipos de baterías, las baterías de flujo tienen la ventaja de poder realizar por separado los procesos de conversión y almacenamiento de energía, esto les permite poder escalar independientemente la capacidad de almacenamiento (relacionado con el volumen del electrolito y/o su concentración) y la potencia de conversión (relacionado con el área de la celda electroquímica).

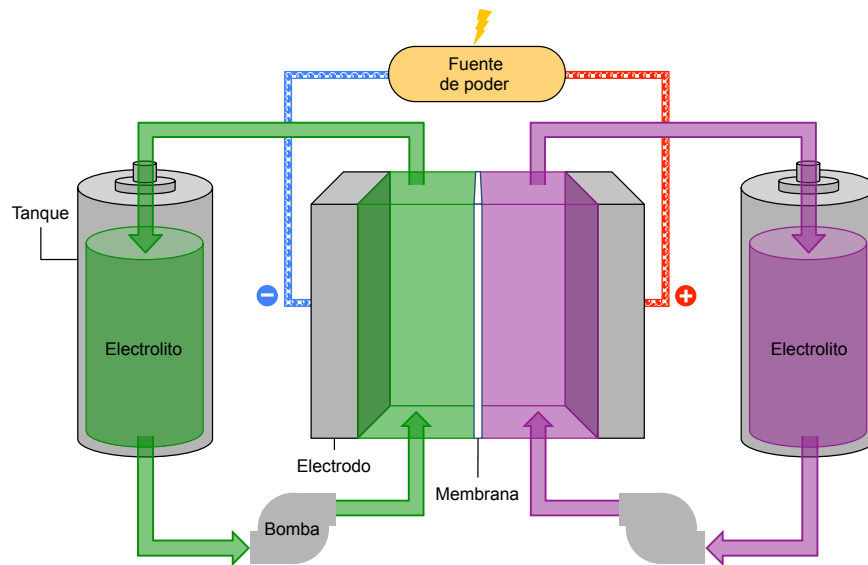


Figura 4.5.1: Esquema general de una batería de flujo. Las especies activas (electrolitos) son almacenadas en tanques de manera separada a la celda electroquímica donde se lleva a cabo la conversión de energía. Las especies son bombeadas a la celda y posteriormente devueltas a sus tanques.

El diseño general de una batería de flujo se puede apreciar en la Figura 4.5.1, en donde la potencia es generada en un dispositivo que se asemeja a una celda de flujo, que contiene electrodos separados por una membrana que permite el intercambio de iones. Las especies redox activas (electrolitos), se encuentran en disolución y son bombeadas dentro de la celda para su conversión (procesos de carga y descarga), posteriormente estas son devueltas a su contenedor. Los principales componentes de las celdas son las especies activas, ya que el voltaje de la celda está determinado por los potenciales redox de las especies en las semiceldas catódica y anódica. Por otro lado, la capacidad (que se define como la solubilidad multiplicada por el número de electrones intercambiados en el proceso redox), depende de la concentración [82]. Es por esto que las propiedades más importantes en estas moléculas son el potencial redox y la solubilidad de las especies activas.

En las primeras baterías de flujo las especies redox tradicionalmente correspondían a metales de transición como vanadio, cromo, hierro y zinc en combinación con iones halogenados en medios no acuosos.[79] Sin embargo, estas celdas presentan una serie de desventajas ya que pueden ser corrosivas, tóxicas y costosas. Recientemente, la nueva generación de baterías de flujo reemplaza las especies metálicas por moléculas orgánicas, organometálicas o combinación de orgánicas/organo-metálicas en medios acuosos. Estas moléculas ofrecen una gran diversidad de especies activas debido a su funcionalización, lo que permite modificar y optimizar sus propiedades, además de que son más baratas y reducen los efectos de corrosión y toxicidad. Entre las moléculas orgánicas se encuentran aquellas basadas en quinonas que han mostrado ser eficientes gracias a que llevan a cabo procesos de reducción de $2e^-/2H^+$ [83–85]. Además, recientemente sistemas organometálicos basados en ferroceno también se han utilizado con buenos resultados [86].

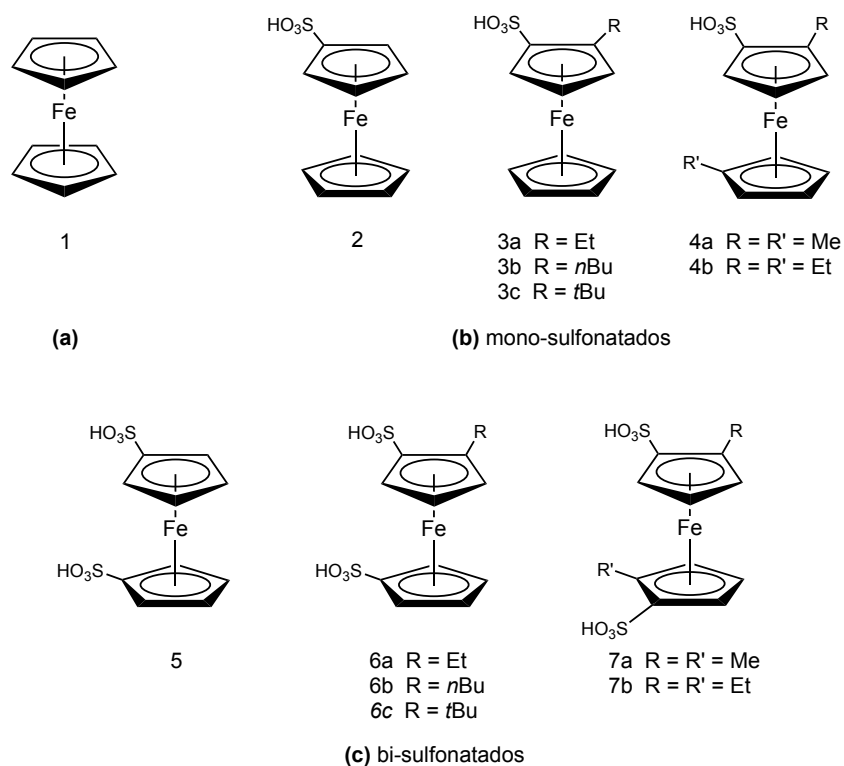


Figura 4.5.2: Librería de ferrocenos utilizada en la calibración de potenciales redox en moléculas organometálicas para baterías de flujo. (a) Ferroceno, utilizado también como referencia en el cálculo de potenciales. (b) Ferrocenos mono-sulfonados. (c) Ferrocenos bi-sulfonados.

Para explorar las propiedades electroquímicas de moléculas candidatas para baterías de flujo se han utilizado métodos de *screening* molecular que han mostrado ser eficientes en la descripción y predic-

ción de potenciales redox en distintos tipos de quinonas sustituidas. [83, 85, 87]. Sin embargo, en moléculas organometálicas aún no se ha llevado a cabo un estudio de este tipo. Es por ello que para explorar los potenciales redox en particular de sistemas organometálicos, se realizó la calibración de una librería de 13 ferrocenos derivados de ácidos sulfónicos, que además pueden tener distintos sustituyentes alquílicos R como se muestra en la Figura 4.5.2.

Tabla 4.5.1: Potenciales redox calculados y experimentales (V vs Fc^+/Fc) en agua para la librería de ferrocenos.

Compuesto	E_{exp}	E_{calc}	
		B3LYP	ω B97X-D
1	0.000 ^a	0.000 ^b	0.000 ^c
2	0.270	0.448	0.424
3a	0.214	0.390	0.371
3b	0.206	0.398	0.381
3c	0.215	0.394	0.421
4a	0.144	0.314	0.281
4b	0.160	0.332	0.299
5	0.490	0.867	0.912
6a	0.408	0.805	0.816
6b	0.413	0.818	0.820
6c	0.414	0.863	0.869
7a	0.347	0.667	0.690
7b	0.337	0.734	0.674
MAD	—	0.262	0.257

^a Respecto a $E(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0.404$ V vs SHE en H_2O convertido de $E(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0.160$ V vs SCE en H_2O [76].

^b Respecto a $E(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0.763$ V vs SHE en H_2O calculado con B3LYP.

^c Respecto a $E(\text{Fc}^+/\text{Fc}) = 0.861$ V vs SHE en H_2O calculado con ω B97X-D.

Los potenciales redox se calcularon utilizando el ciclo de Born-Haber (Figura 1.5.3), con los funcionales B3LYP y ω B97X-D y el conjunto de base SDD/cc-pVTZ para Fe/C, H, O y N. Para simular el disolvente se utilizó PCM en agua con un valor de constante dieléctrica $\epsilon = 78.3553$. Los valores de potencial calculados se referenciaron al potencial respectivo de Fc^+/Fc calculado en agua con cada funcional. En la Tabla 4.5.1 se muestran los resultados de los potenciales calculados comparados con los que se reportan experimentalmente [88].

Se puede ver que los potenciales se sobreestiman en todos los casos, la diferencia entre los potenciales calculados y experimentales es mayor que en el caso de los complejos $\text{Fe}^{\text{III/II}}-\text{bztpen}$, con un MAD de 0.262 y 0.257 para B3LYP y $\omega\text{B97X-D}$ respectivamente. Aunque estos valores son similares, el MAD es ligeramente menor en el caso de $\omega\text{B97X-D}$. Dada esta similitud, parece que el error no depende de manera importantemente del funcional. Una posible fuente de error podría provenir del modelo de solvatación utilizado en la descripción de las interacciones de los distintos ferrocenos con el disolvente, ya que el agua tiene una polaridad mayor que el acetonitrilo (disolvente utilizado en el caso de los complejos $\text{Fe}^{\text{III/II}}-\text{bztpen}$). Además, deben considerarse los posibles equilibrios ácido-base que pueden presentar los grupos sulfonatos en agua, ya que pueden afectar el valor de potencial.

Con los valores calculados, se elaboró la gráfica de correlación correspondiente, en donde se realizó una regresión lineal entre los potenciales calculados y experimentales (Figura 4.5.3). El funcional $\omega\text{B97X-D}$ tiene un mejor coeficiente de correlación ($R^2 = 0.9801$) que el obtenido con B3LYP ($R^2 = 0.9700$).

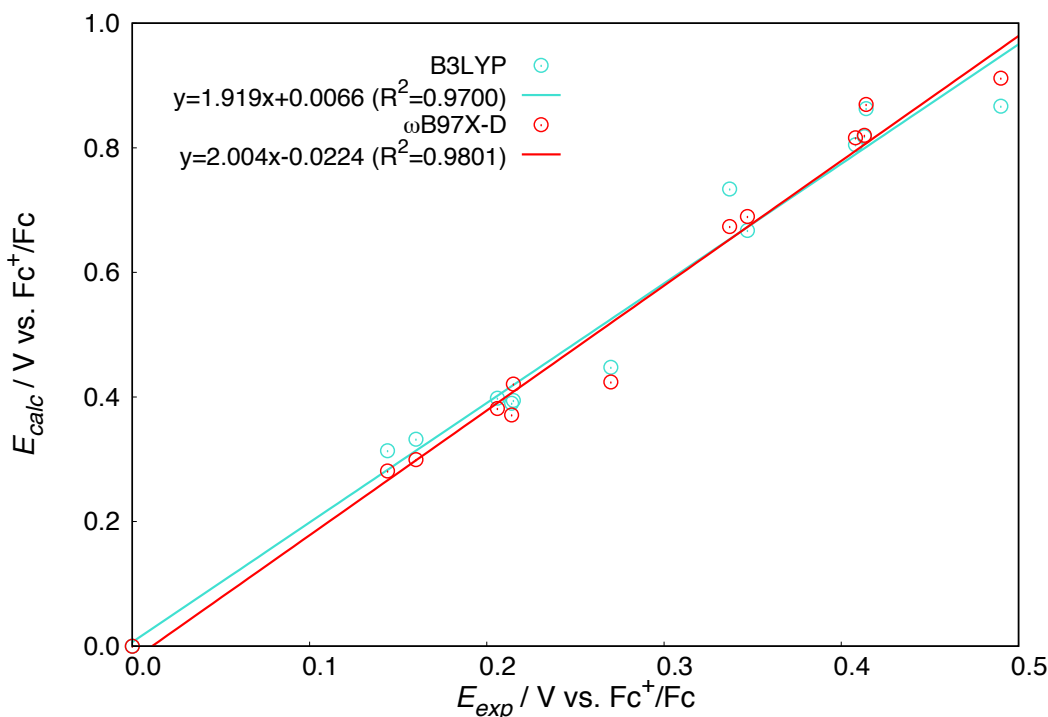


Figura 4.5.3: Correlación de potenciales redox experimentales y calculados (V vs Fc^+/Fc) en agua con B3LYP y $\omega\text{B97X-D}$ para la librería compuesta por 13 ferrocenos con distintos sustituyentes.

A pesar de que el ajuste es adecuado para ambos funcionales, debido a la sobreestimación que se tiene en el potencial calculado, se produce una pendiente distinta a la esperada de ~ 1.0 . Dado que la calibración inicial es crucial para la predicción de potenciales redox en nuevos compuestos, es necesario profundizar en el estudio de estos sistemas. Así como extender los cálculos para encontrar otras aproximaciones más adecuadas, con la finalidad de corregir la desviación observada en este tipo de sistemas.

5

Conclusiones y perspectivas

5.1 CONCLUSIONES

COMO CONCLUSIÓN A ESTE TRABAJO podemos destacar los puntos que se mencionan a continuación.

- De acuerdo con el diagnóstico realizado, tanto el sistema Fc^+/Fc como los complejos metálicos con distintas multiplicidades no presentan carácter multiconfiguracional, por lo que DFT es un buen método para la descripción de estos sistemas.
- La mayoría de los funcionales que se probaron describen correctamente los parámetros estructurales y energéticos en el sistema Fc^+/Fc . Sin embargo, no todos tienen una descripción adecuada del potencial redox.
- $\omega\text{B97X-D}$ probó ser un funcional consistente a lo largo del análisis realizado, en combinación con un conjunto de base SDD/cc-pVTZ y PCM como modelo de solvatación se obtiene un valor de potencial muy cercano al experimental (0.685 V vs SHE) para el sistema Fc^+/Fc . Usando las mismas aproximaciones para complejos del par Fe III / Fe II, se tuvo una buena correlación entre los valores calculados y experimentales con un $R^2 = 0.9843$.
- La inclusión de correcciones a largo alcance y términos de dispersión de este funcional, lo hacen favorable en la descripción de este tipo de sistemas.

- Las geometrías de los compuestos metálicos de HS y LS, calculados con TPSS, revTPSS, TPSSh, B₃LYP y ω B97X-D concuerdan adecuadamente con las experimentales obtenidas a 100 y 300 K. Entre ellos, ω B97X-D nuevamente es el que mejor describe el cambio en las distancias M–L para la transición de alto a bajo espín (Δr_{HL}).
- En el cálculo de las energías de transición de espín, ΔE_{HL}^0 , los funcionales híbridos TPSSh, B₃LYP y ω B97X-D predicen al estado de HS como estado basal, mientras que los meta-GGA TPSS y revTPSS predicen correctamente el estado de LS como estado basal.
- Al usar funcionales meta-GGA para reproducir las curvas de $\chi_M T$ vs T , se observa que éstas presentan el comportamiento adecuado, sin embargo las temperaturas de transición de espín calculadas no siguen la tendencia deseada en función del sustituyente alcoxilado (OR).
- En la calibración de ferrocenos para baterías de flujo, se observó que la calibración que mejor se ajusta tiene un coeficiente de correlación de 0.9801 con el funcional ω B97X-D. Sin embargo la pendiente no concuerda con el valor esperado. Un estudio más exhaustivo podría ayudar a mejorar esta descripción.

5.2 PERSPECTIVAS

Las perspectivas que surgen a partir del trabajo realizado en esta tesis son las siguientes.

- Respecto al cálculo de potenciales redox se abre una ventana hacia una línea de investigación enfocada principalmente al cálculo de potenciales redox para compuestos que pueden servir como electrolitos en baterías de flujo (tanto complejos con metales como orgánicos). Este es un campo de investigación de importancia, ya que debido al consumo actual de energía se requiere encontrar moléculas que optimicen el proceso de almacenamiento de energía, en donde el potencial redox juega un papel importante. Esto no solo se hace a través de una buena descripción de esta propiedad sino a través de la combinación con métodos de cribado molecular (molecular screening) y algoritmos de aprendizaje de máquinas (machine learning).
- Respecto al fenómeno de SCO, el trabajo realizado permitió la descripción de las propiedades de un material (como la temperatura de transición), a través de cálculos de moléculas aisladas. Sin embargo, el siguiente paso para una mejor descripción sería incluir condiciones periódicas para simular los efectos del material. De esta manera, obtener una mejor descripción de las propiedades para poder simular nuevos compuestos con potencial aplicación.

6

Detalles computacionales y experimentales

EN ESTE CAPÍTULO se detallan los métodos tanto computacionales como experimentales que se utilizaron en la descripción de los potenciales redox y del fenómeno de entrecruzamiento de espín.

6.1 COMPUTACIONAL

Los cálculos se llevaron a cabo empleando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) con el programa Gaussian 09 (revisión C.01 y D.01) [72, 73], con las especificaciones que se detallan a continuación.

6.1.1 DIAGNÓSTICO MULTICONFIGURACIONAL

Se evaluó el carácter multiconfiguracional de todos los sistemas mediante el diagnóstico A_λ . Para este diagnóstico se calcularon las energías de atomización totales (TAE), obtenidas de un cálculo con un funcional de intercambio y correlación DFT “puro” (XC) y un funcional híbrido que considera una fracción λ de intercambio de Hartree-Fock ($X_\lambda C$). Se consideraron tres parejas de funcionales: BLYP/B3LYP, Mo6L/Mo6 y PBE/PBEo en el caso de ferroceno ($FeCp_2$) y ferricinio ($[FeCp_2]^+$). Para los complejos $[Fe(bztpen)OR]^{2+}$ ($R = Me, Et, nPr, nBu$) se consideró únicamente la pareja BLYP/B3LYP. Se evaluaron los complejos tanto en su forma reducida de HS ($m=6$) y LS ($m=2$), como en la forma oxidada de HS ($m=5$) y LS ($m=1$).

6.1.2 FUNCIONALES

En el cálculo tanto de potenciales redox como de entrecruzamiento de espín se probaron diferentes funcionales con distintos grados de “complejidad” dentro de la escalera de Jacob. Dichos funcionales son PBE [89], TPSS [90], revTPSS [91], TPSSh [92], B3LYP [18], Mo5 [93], Mo6 [94], Mo6L [95], ω B97X [21] y ω B97X-D [21, 24]. La clasificación de estos funcionales y principales parámetros se resumen en la Tabla 6.1.1.

Tabla 6.1.1: Clasificación de los funcionales empleados en el cálculo de potenciales redox y entrecruzamiento de espín.

Funcional	Aproximación DFT	Semi-empírico	Intercambio de HF ($X\%$)	Corrección por dispersión
PBE	GGA	No	0	No
TPSS	meta-GGA	No	0	No
revTPSS	meta-GGA	No	0	No
Mo6L	meta-GGA	Si	0	No
B3LYP	híbrido GGA	Si	20	No
TPSSh	híbrido meta-GGA	Si	10	No
Mo5	híbrido meta-GGA	Si	28	No
Mo6	híbrido meta-GGA	Si	27	No
ω B97X	LC híbrido GGA	Si	SR=100, LR~22	No
ω B97X-D	LC híbrido GGA	Si	SR=100, LR~22	Si

Los funcionales utilizados en la descripción del potencial redox y del fenómeno de entrecruzamiento de espín se describen en las siguientes secciones.

6.1.3 POTENCIALES REDOX

Para el cálculo de potenciales redox se llevó a cabo una calibración previa empleando el sistema ferroceno/ferricinio (Fc^+/Fc), en donde se usaron las siguientes aproximaciones. Se probaron 8 funcionales distintos: PBE, TPSS, B3LYP, Mo5, Mo6, Mo6L, ω B97X y ω B97X-D. Se utilizaron las bases LANLo8 [96] y SDD [97] que incluyen un pseudopotencial sobre el átomo de Fe; para los átomos de C e H se consideraron las bases 6-311G* [98] y cc-pVTZ [99] para todos los electrones. Estas bases se agruparon en los conjuntos LANLo8/6-311G* y SDD/cc-pVTZ para Fe/C, H respectivamente. Además se probó la base Def2-TZVP [100] para todos electrones tanto del Fe como del anillo Cp.

Las geometrías de ferroceno (Fc) y ferricinio (Fc^+), ambos en una conformación eclipsada (\mathcal{D}_{5h}), fueron optimizadas completamente en fase gas. Para la comparación de las distancias con los valores experimentales se obtuvo un promedio ponderado de diferentes estructuras reportadas que se determinó considerando el valor del factor R de la estructura de rayos X, en donde el valor más pequeño contribuye 100 %, mientras que el más alto contribuye 50 %. En el caso de ferroceno se consideraron 8 estructuras distintas [69, 70] (Tabla (B.1.3)). Mientras que para ferricinio 4 estructuras fueron promediadas (Tabla (B.1.4)), estas se encuentran en complejos de bis(ferricinio) hexacloro-rutenio(IV) [71].

En disolución se llevaron a cabo cálculos de punto simple (SP) y optimizaciones completas (OPT) empleando los modelos de disolvente implícito PCM [101] y SMD [102] en acetonitrilo (CH_3CN), con un valor de constante dieléctrica $\epsilon = 35.688$ (valor predeterminado en Gaussian 09). Para cada estructura se realizó un análisis termoquímico a 298.15 K y 1 atm para obtener el valor de energía libre de Gibbs (G), a partir de la cual se obtienen las diferencias de energía involucradas en el ciclo de Born-Haber.

Para el cálculo de potenciales redox en la serie de complejos de $\text{Fe}^{\text{III}} [\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$) y de los complejos de $\text{Fe}^{\text{II}} [\text{Fe}(\text{bztpen})\text{X}]^{+/2+}$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{NCO}, \text{CN}$), se utilizaron únicamente las aproximaciones que tuvieron mejor desempeño en el sistema Fc/ Fc^+ . Esto es, los funcionales TPSS, B3LYP y $\omega\text{B97X-D}$, la base SDD/cc-pVTZ para Fe/C, H, O, N respectivamente y PCM como modelo de solvatación en CH_3CN . Se realizó una optimización completa de las geometrías de cada uno de los complejos tanto en fase gas como en disolución y se determinaron las energías libres de Gibbs en cada caso a través de un análisis termoquímico a 298.15 K y 1 atm.

6.1.4 ENTRECruzamiento de espín

Para describir el fenómeno de SCO en la serie de complejos de $\text{Fe}^{\text{III}} [\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$), se analizaron inicialmente las energías de transición de espín (ΔE_{HL}^0), mediante los funcionales TPSS, B3LYP y $\omega\text{B97X-D}$, que se eligieron por su buen desempeño en la descripción de potenciales redox. Además, se incluyeron los funcionales revTPSS y TPSSh que reportan valores adecuados para la descripción de esta propiedad. El conjunto de base que se usó fue SDD/cc-pVTZ para Fe/C, H, O, N respectivamente. Las geometrías de los complejos se optimizaron completamente en fase gas para los estados de bajo espín ($S=1/2$) y alto espín ($S=5/2$) en todos los casos. Para estimar el valor de las temperaturas de transición ($T_{1/2}$) se realizó un barrido

de temperaturas de 0 a 800 K, haciendo el cómputo de la energía libre de Gibbs en intervalos de 10 K. Con esto se reprodujeron las curvas de transición de espín y el valor de $T_{1/2}$ se estimó con el punto de inflexión de la curva.

6.2 EXPERIMENTAL

6.2.1 POTENCIALES REDOX

Se realizaron las mediciones del potencial redox para la serie de complejos de Fe III [Fe(bztpen)OR]²⁺ (R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu), a través de una medición de voltamperometría cíclica bajo las siguientes condiciones. Se usaron equipos CHI Instruments y Autolab PGSTAT 100. Se empleó un sistema de tres electrodos compuesto por un electrodo de carbono vítreo como electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl como referencia y un electrodo de Platino como electrodo auxiliar. Como electrolito soporte se usó una disolución 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ((TBA)PF₆) en acetonitrilo (CH₃CN). La concentración de cada uno de los complejos fue de 1.0 mM. Como referencia interna se empleó el sistema Fc⁺/Fc. Las voltamperometrías cíclicas se realizaron con una velocidad de barrido de 0.1 V/s.

6.2.2 ENTRECruzAMIENTO DE ESPÍN

Los valores experimentales para el fenómeno de entrecruzamiento de espín en la serie de complejos de Fe III [Fe(bztpen)OR]²⁺ (R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu) y las temperaturas de transición correspondientes se tomaron de las mediciones reportadas por N. Ortega-Villar et al[38].



Información complementaria al Marco Teórico

A.1 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

A pesar de que en este trabajo no se requiere tratar con métodos que vayan más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer, conviene mencionar algunos aspectos para entender mejor esta aproximación. Podemos asumir que la ecuación de Schrödinger puede separarse paramétricamente en un producto de sus contribuciones nucleares y electrónicas [103], que lleva a escribir a la función de onda como

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = \psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \chi(\{\mathbf{R}_A\}), \quad (\text{A.1})$$

en donde $\{\mathbf{r}_i\}$ denota el conjunto de todas las coordenadas electrónicas y $\{\mathbf{R}_A\}$ el conjunto de todas las coordenadas nucleares; ψ es una función asociada a resolver la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger para un cierto conjunto de coordenadas fijo; mientras que χ es la función asociada con el movimiento nuclear.

La ecuación de onda electrónica incluye todos los términos que dependen de las coordenadas electrónicas y tiene la forma

$$(\mathcal{T}_e + \mathcal{V}_{Ne} + \mathcal{V}_{ee})\psi = \mathcal{E}_{elec}(\{\mathbf{R}_A\})\psi, \quad (\text{A.2})$$

donde tanto \mathcal{E}_{elec} como ψ tienen dependencia paramétrica de las coordenadas nucleares \mathbf{R}_A . Si sustituimos la Ecuación (A.1) en la Ecuación (1.1) y utilizando la Ecuación (A.2), obtenemos

$$(\mathcal{T}_N + \mathcal{V}_{NN} + \mathcal{E}_{elec}) \psi \chi = \mathcal{E} \psi \chi. \quad (\text{A.3})$$

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en omitir la dependencia de ψ de $\{\mathbf{R}_A\}$ de forma que $\mathcal{T}_N \psi \chi = \psi \mathcal{T}_N \chi$ y podemos reescribir la Ecuación (A.3) como

$$(\mathcal{T}_N + \mathcal{V}) \chi = \mathcal{E} \chi, \quad (\text{A.4})$$

donde $\mathcal{V} = \mathcal{V}_{NN} + \mathcal{E}_{elec}$ corresponde a la superficie de energía potencial electrónica que gobierna el movimiento nuclear. Se puede tener correcciones a la aproximación de Born-Oppenheimer que surgen de la dependencia nuclear de la función de onda ψ . Algunos son términos conocidos como correcciones adiabáticas diagonales del tipo $\langle \psi | \mathcal{T}_N | \psi \rangle$ que se suman a la energía electrónica E_{elec} . Otras correcciones se dan también cuando existe un acoplamiento de la energía cinética entre dos o más estados electrónicos diferentes que da lugar a transiciones de un estado a otro mientras se presenta un movimiento de los núcleos.

A.2 DIAGRAMA DE TANABE-SUGANO

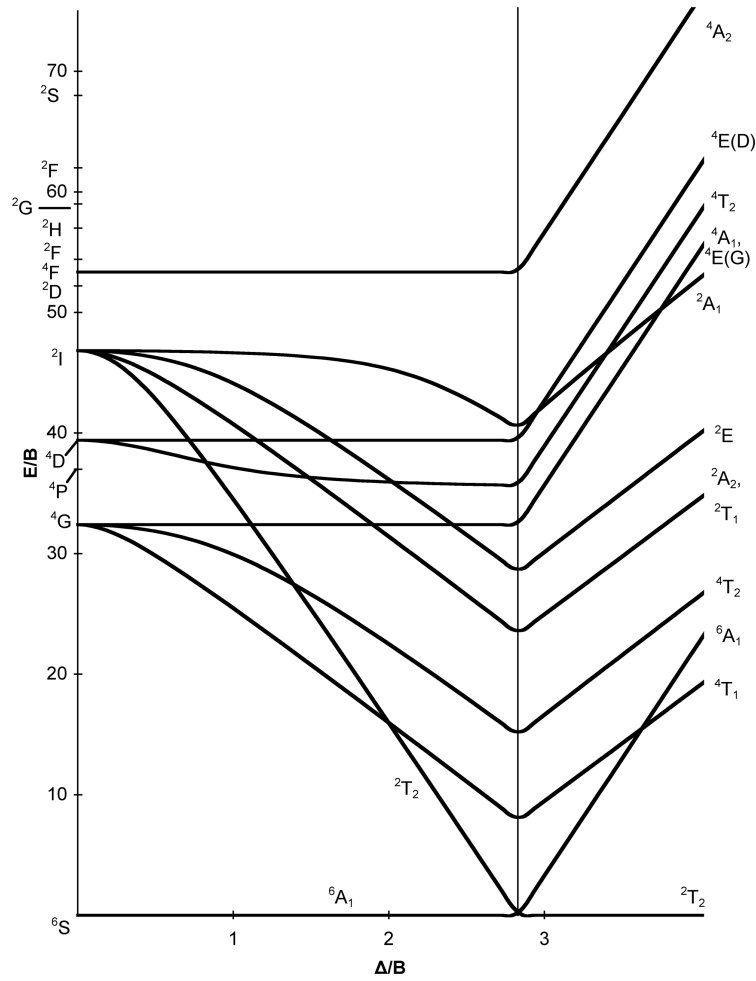


Figura A.2.1: Diagrama de Tanabe-Sugano para una configuración d^5 en una geometría octaédrica.

B

Tablas complementarias de resultados

B.1 SISTEMA FERRICINIO/FERROCENO

B.1.1 DISTANCIAS DE ENLACE TEÓRICAS Y EXPERIMENTALES

B.1.2 ENERGÍAS LIBRES Y POTENCIALES REDOX

B.2 COMPLEJOS DE HIERRO III

B.2.1 DISTANCIAS DE ENLACE LS Y HS TEÓRICAS Y EXPERIMENTALES

B.2.2 ANÁLISIS POBLACIONAL Y DENSIDADES DE ESPÍN

Tabla B.1.1: Distancias de enlace para ferroceno (Å) optimizadas para distintos funcionales y funciones de base. Comparación con valores reportados CCSD(T) y valores experimentales. Los resultados con el menor error promedio sin signo (% MUE) se muestran en negritas.

Funcional	PBE	TPSS	Mo6L	B3LYP	Mo5	Mo6	ω B97X	ω B97X-D	CCSD(T)	EXP
	LANLo8/6-311G* (SDD/cc-pVTZ) [Def2-TZVP]									
Fe-Cp	1.636 (1.643) [-]	- (1.640) [-]	1.611 (1.620) [-]	1.648 (1.691) [1.690]	1.618 (1.627) [-]	1.631 (1.643) [-]	- (1.661) [-]	1.651 (1.667) [1.664]	1.655	1.650
Fe-C	2.042 (2.046) [-]	- (2.043) [-]	2.017 (2.022) [-]	2.075 (2.079) [2.079]	2.021 (2.027) [-]	2.031 (2.038) [-]	- (2.053) [-]	2.047 (2.058) [2.056]	2.055	2.045
C-C	1.436 (1.433) [-]	- (1.432) [-]	1.426 (1.423) [-]	1.426 (1.422) [1.423]	1.424 (1.422) [-]	1.423 (1.419) [-]	- (1.419) [-]	1.422 (1.419) [1.420]	1.433	1.425

Tabla B.1.2: Distancias de enlace para ferricinio (Å) optimizadas para distintos funcionales y conjuntos de base. Comparación con valores reportados CCSD(T) y valores experimentales. Los resultados con el menor error promedio sin signo (% MUE) se muestran en negritas.

Funcional	PBE	TPSS	Mo6L	B ₃ LYP	Mo5	Mo6	ω B97X	ω B97X-D	EXP
	LANLo8/6-311G* (SDD/cc-pVTZ) [Def2-TZVP]								
Fe–Cp	1.711 (1.715) [–]	– (1.670) [–]	1.685 (1.692) [–]	1.702 (1.708) [1.712]	1.662 (1.671) [–]	1.678 (1.686) [–]	– (1.669) [–]	1.665 (1.675) [1.678]	1.650
Fe–C	2.103 (2.104) [–]	– (2.068) [–]	2.076 (2.080) [–]	2.091 (2.094) [2.097]	2.057 (2.062) [–]	2.069 (2.074) [–]	– (2.061) [–]	2.059 (2.066) [2.068]	2.045
C–C	1.433 (1.430) [–]	– (1.433) [–]	1.422 (1.419) [–]	1.428 (1.424) [1.425]	1.424 (1.422) [–]	1.424 (1.421) [–]	– (1.421) [–]	1.424 (1.421) [1.421]	1.425

Tabla B.1.3: Distancias de enlace experimentales Fe-Cp, Fe-C and C-C (Å) de diferentes estructuras de rayos X para ferroceno. Se muestra la temperatura (K) y el factor R de cada estructura, así como el promedio ponderado ^a (W. AVG.) junto con el porcentaje de desviación estándar (% σ) para cada distancia.

Distancia	Nombre	Valor										T	R
Fe-Cp	FEROCE24 ^b	1.655	1.661									98	1.9
	FEROCE16 ^c	1.648	1.650									101	1.9
	FEROCE16 ^c	1.649	1.646									101	1.9
	FEROCE17 ^c	1.648	1.651									123	2.0
	FEROCE17 ^c	1.650	1.649									123	2.0
	FEROCE18 ^c	1.647	1.650									148	2.1
	FEROCE18 ^c	1.648	1.649									148	2.1
	W. AVG.	1.650											
	% σ	0.221											
Fe-C	FEROCE24 ^b	2.063	2.051	2.055	2.051	2.063	2.052	2.052	2.054	2.062	2.054	98	1.9
	FEROCE16 ^c	2.051	2.049	2.043	2.038	2.046	2.045	2.048	2.048	2.048	2.050	101	1.9
	FEROCE16 ^c	2.048	2.046	2.041	2.045	2.053	2.048	2.045	2.042	2.044	2.046	101	1.9
	FEROCE17 ^c	2.048	2.044	2.038	2.035	2.041	2.041	2.048	2.044	2.047	2.049	123	2.0
	FEROCE17 ^c	2.046	2.040	2.035	2.043	2.050	2.048	2.042	2.038	2.045	2.042	123	2.0
	FEROCE18 ^c	2.043	2.045	2.034	2.035	2.039	2.043	2.046	2.041	2.043	2.050	148	2.1
	FEROCE18 ^c	2.045	2.036	2.027	2.039	2.052	2.046	2.043	2.034	2.046	2.043	148	2.1
	W. AVG.	2.045											
	% σ	0.321											
C-C	FEROCE24 ^b	1.432	1.432	1.437	1.436	1.437	1.423	1.422	1.423	1.423	1.422	98	1.9
	FEROCE16 ^c	1.424	1.425	1.425	1.419	1.427	1.426	1.425	1.431	1.421	1.430	101	1.9
	FEROCE16 ^c	1.425	1.428	1.424	1.423	1.428	1.429	1.429	1.427	1.422	1.424	101	1.9
	FEROCE17 ^c	1.417	1.420	1.413	1.410	1.418	1.424	1.415	1.424	1.416	1.422	123	2.0
	FEROCE17 ^c	1.421	1.418	1.410	1.417	1.418	1.429	1.420	1.416	1.417	1.412	123	2.0
	FEROCE18 ^c	1.418	1.420	1.406	1.406	1.413	1.424	1.420	1.423	1.410	1.424	148	2.1
	FEROCE18 ^c	1.413	1.415	1.413	1.410	1.419	1.427	1.414	1.422	1.408	1.413	148	2.1
	W. AVG.	1.425											
	% σ	0.560											

^a El promedio ponderado fue calculado en función del factor R, con una contribución del 100 % para la distancia con el R más bajo y 50 % para la distancia con el R más alto. ^b Obtenido de la referencia[70]. ^c Obtenido de la referencia[69].

Tabla B.1.4: Distancias de enlace experimentales Fe-Cp, Fe-C and C-C (Å) de diferentes estructuras de rayos X para ferricinio. Se muestra la temperatura (K) y el factor R de cada estructura, así como el promedio ponderado ^a (W. AVG.) junto con el porcentaje de desviación estándar (% σ) para cada distancia.

Distance	Name	Values										T	R
Fe-Cp	AYOMAC ^b	1.699	1.667									293	6.69
	AYOMAC ^b	1.659	1.717									293	6.69
	AYOLUV ^b	1.690	1.685									293	6.1
	AYOLUV ^b	1.713	1.703									293	6.1
	W. AVG.	1.692											
	% σ	1.145											
Fe-C	AYOMAC ^b	2.036	2.097	2.140	2.104	2.041	2.111	2.056	2.002	2.028	2.095	293	6.69
	AYOMAC ^b	2.044	2.051	2.063	2.056	2.047	2.004	2.113	2.205	2.147	2.023	293	6.69
	AYOLUV ^b	2.031	2.074	2.119	2.107	2.053	2.087	2.082	2.065	2.060	2.074	293	6.1
	AYOLUV ^b	2.082	2.058	2.087	2.128	2.126	2.088	2.093	2.092	2.085	2.083	293	6.1
	W. AVG.	2.079											
	% σ	1.927											
C-C	AYOMAC ^b	1.420	1.419	1.419	1.420	1.420	1.421	1.422	1.415	1.420	1.420	293	6.69
	AYOMAC ^b	1.420	1.419	1.422	1.426	1.417	1.415	1.419	1.424	1.419	1.423	293	6.69
	AYOLUV ^b	1.419	1.420	1.421	1.421	1.420	1.420	1.421	1.420	1.420	1.420	293	6.1
	AYOLUV ^b	1.419	1.419	1.420	1.420	1.421	1.420	1.420	1.420	1.421	1.420	293	6.1
	W. AVG.	1.420											
	% σ	0.133											

^a El promedio ponderado fue calculado en función del factor R, con una contribución del 100 % para la distancia con el R más bajo y 50 % para la distancia con el R más alto. ^b Obtenido de la referencia[71].

Tabla B.1.5: Diferencias de energía libre (kJ mol^{-1}) calculadas para el par Fc^+/Fc en fase gas ($\Delta G_g^{o, redox}$) y en CH_3CN ($\Delta G_{solv}^o(\text{Fc}^+)$, $\Delta G_{solv}^o(\text{Fc})$ y $\Delta G_s^{o, redox}$) calculadas con diferentes funcionales; LANL08/6-311G*, SDD/cc-pVTZ y Def2-TZVP como funciones de base y PCM como modelo de solvatación.

Funcional	LANLo8/6-311G*			
	GP-OPT	PCM-SP (PCM-OPT)		
	$\Delta G_g^{o, redox}$	$\Delta G_{solv}^o(\text{Fc}^+)$	$\Delta G_{solv}^o(\text{Fc})$	$\Delta G_s^{o, redox}$
PBE	-636.526	-181.225 (-176.672)	-14.411 (-13.408)	-469.712 (-473.262)
Mo6L	-639.519	-178.873 (-142.922)	-11.743 (-10.232)	-472.390 (-506.829)
B3LYP	-687.017	-183.189 (-184.441)	-7.898 (-13.676)	-511.726 (-516.252)
Mo5	-624.664	-185.497 (-181.467)	-7.661 (-12.379)	-446.829 (-455.577)
Mo6	-635.660	-187.148 (-177.920)	-7.386 (-11.581)	-455.897 (-469.321)
$\omega\text{B97X-D}$	-698.175	-184.812 (-181.475)	-18.512 (-15.761)	-531.876 (-532.462)
Funcional	SDD/cc-pVTZ			
	GP-OPT	PCM-SP (PCM-OPT)		
	$\Delta G_g^{o, redox}$	$\Delta G_{solv}^o(\text{Fc}^+)$	$\Delta G_{solv}^o(\text{Fc})$	$\Delta G_s^{o, redox}$
PBE	-634.793	-175.270 (-175.310)	-11.523 (-11.704)	-471.046 (-471.188)
TPSS	-676.835	-	-	-
Mo6L	-623.168	-178.820 (-183.979 (-140.483)	-10.922 (-8.761 (-8.493)	-508.937 (-447.950 (-491.178)
B3LYP	-681.834	-183.045 (-185.854)	-7.898 (-11.090)	-504.629 (-507.071)
Mo5	-613.637	-178.602 (-178.786)	-10.922 (-10.473)	-445.957 (-445.324)
Mo6	-622.755	-182.254 (-182.417)	-11.040 (-10.376)	-451.541 (-450.714)
ωB97X	-691.811	-	-	-
$\omega\text{B97X-D}$	-685.633	-179.503 (-183.746 (-181.475)	-12.264 (-15.307 (-11.644)	-524.572 (-517.195 (-509.935)
Funcional	Def2-TZVP			
	GP-OPT	PCM-SP (PCM-OPT)		
	$\Delta G_g^{o, redox}$	$\Delta G_{solv}^o(\text{Fc}^+)$	$\Delta G_{solv}^o(\text{Fc})$	$\Delta G_s^{o, redox}$
B3LYP	-679.779	-	-	-
$\omega\text{B97X-D}$	-688.059	(-178.282) (-186.941)	(-11.240) (-14.201)	(-512.736) (-515.320)

Tabla B.1.6: Diferencias de energía libre (kJ mol^{-1}) calculadas para el par Fc^+/Fc en fase gas ($\Delta G_g^{o, redox}$) y en CH_3CN ($\Delta G_{solv}^o(\text{Fc}^+)$, $\Delta G_{solv}^o(\text{Fc})$ y $\Delta G_s^{o, redox}$) calculadas con diferentes funcionales; LANL08/6-311G*, SDD/cc-pVTZ y Def2-TZVP como funciones de base y SMD como modelo de solvatación.

Funcional	LANLo8/6-311G*			
	GP-OPT	SMD-SP (SMD-OPT)		
	$\Delta G_g^{o, redox}$	$\Delta G_{solv}^o(\text{Fc}^+)$	$\Delta G_{solv}^o(\text{Fc})$	$\Delta G_s^{o, redox}$
PBE	-636.526	-230.456 (No opt)	-36.027 (-43.877)	-442.097 (-)
Mo6L	-639.519	-218.654 (No opt)	-31.580 (-34.675)	-452.444 (-)
B3LYP	-687.017	-231.157 (No opt)	-34.575 (-35.032)	-490.435 (-)
Mo5	-624.664	-230.149 (No opt)	-34.525 (-40.280)	-429.041 (-)
Mo6	-635.660	-227.188 (No opt)	-33.297 (-38.850)	-441.770 (-)
ω B97X-D	-698.175	-231.419 (-314.461)	-37.534 (-41.745)	-504.290 (-425.460)
Funcional	SDD/cc-pVTZ			
	GP-OPT	SMD-SP (SMD-OPT)		
	$\Delta G_g^{o, redox}$	$\Delta G_{solv}^o(\text{Fc}^+)$	$\Delta G_{solv}^o(\text{Fc})$	$\Delta G_s^{o, redox}$
PBE	-634.793	-229.726 (No opt)	-32.512 (-38.726)	-437.579 (-)
Mo6L	-623.168	-235.846 (No opt)	-31.516 (-32.330)	-418.838 (-)
B3LYP	-681.834	-232.572 (-228.568)	-30.653 (-37.243)	-479.915 (-490.509)
Mo5	-613.637	-227.568 (No opt)	-31.435 (-36.334)	-417.504 (-)
Mo6	-622.755	-224.696 (No opt)	-29.211 (-35.636)	-427.271 (-)
ω B97X-D	-685.633	-234.210 (No opt)	-36.678 (No opt)	-488.101 (-)

Tabla B.1.7: Potenciales redox (E^o) calculados para el sistema Fc^+/Fc en acetonitrilo (CH_3CN)^a con distintos funcionales y funciones de base con PCM como modelo de solvatación. El intervalo experimental considerado para el potencial es $E_{exp}^o(Fc^+/Fc) = 0.624$ [77] – 0.650 [76] V vs SHE en CH_3CN .

Functional	LANLo8/6-311G*		SDD/cc-pVTZ		Def2-TZVP
	GP-OPT & PCM-SP	GP-OPT & PCM-OPT	GP-OPT & PCM-SP	GP-OPT & PCM-OPT	GP-OPT & PCM-OPT
PBE	0.268	0.305	0.282	0.284	—
TPSS	—	—	—	0.675	—
Mo6L	0.296	0.653	0.043	0.491	—
B3LYP	0.704	0.751	0.630	0.655	0.714
Mo5	0.031	0.122	0.022	0.015	—
Mo6	0.125	0.264	0.080	0.071	—
ω B97X	—	—	—	0.837	—
ω B97X-D	0.913	0.919	0.760	0.685	0.741

^a Potencial absoluto para SHE, $E_{abs}^o(SHE) = 4.6$ V en CH_3CN [27].

Tabla B.1.8: Potenciales redox (E^o) calculados para el sistema Fc^+/Fc en acetonitrilo (CH_3CN)^a con distintos funcionales y funciones de base con SMD como modelo de solvatación. El intervalo experimental considerado para el potencial es $E_{exp}^o(Fc^+/Fc) = 0.624$ [77] – 0.650 [76] V vs SHE en CH_3CN .

Functional	LANLo8/6-311G*		SDD/cc-pVTZ	
	GP-OPT & SMD-SP	GP-OPT & SMD-OPT	GP-OPT & SMD-SP	GP-OPT & SMD-OPT
PBE	−0.018	—	−0.065	—
Mo6L	0.089	—	−0.259	—
B3LYP	0.483	—	0.374	0.484
Mo5	−0.153	—	−0.273	—
Mo6	−0.021	—	−0.172	—
ω B97X-D	0.627	−0.190	0.469	—

^a Potencial absoluto para SHE, $E_{abs}^o(SHE) = 4.6$ V en CH_3CN [27].

Tabla B.2.1: Distancias de enlace M–L (Å) para la reducción de Fe III a Fe II de los complejos $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ (R = Me, Et, *n*Pr, *n*Bu), calculadas con $\omega\text{B97X-D}$ y PCM en acetonitrilo.

Enlace	$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$		$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OEt}]^{2+}$		$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OPr}]^{2+}$		$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OBu}]^{2+}$	
	Fe ^{III}	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Fe ^{II}
Fe–N(1)	2.107	2.200	2.109	2.205	2.104	2.202	2.110	2.200
Fe–N(2)	2.125	2.212	2.129	2.216	2.128	2.217	2.130	2.220
Fe–N(3)	2.160	2.227	2.159	2.225	2.159	2.233	2.162	2.222
Fe–N(4)	2.273	2.374	2.274	2.372	2.272	2.372	2.276	2.379
Fe–N(5)	2.251	2.353	2.249	2.354	2.252	2.352	2.247	2.360
Fe–O	1.782	1.900	1.781	1.899	1.788	1.901	1.779	1.901

Tabla B.2.2: Distancias de enlace M–L de LS y HS (Å) para [Fe(bztpen)OMe]²⁺ experimentales y calculadas con los funcionales TPSS, revTPSS, TPSSh, B3LYP y ωB97X-D y un conjunto de base SDD/cc-pVTZ en fase gas.

Enlace	LS _{EXP}	HS _{EXP}	TPSS		revTPSS		TPSSh		B ₃ LYP		ωB ₉₇ X-D	
	(100 K)	(300 K)	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}
Fe–N(1)	1.983	2.106	1.990	2.146	1.981	2.141	1.988	2.139	2.013	2.153	1.992	2.115
Fe–N(2)	1.981	2.101	1.983	2.172	1.974	2.164	1.990	2.164	2.012	2.178	1.988	2.140
Fe–N(3)	2.004	2.136	2.002	2.197	1.993	2.189	2.005	2.186	2.037	2.200	2.017	2.167
Fe–N(4)	2.050	2.217	2.061	2.289	2.048	2.276	2.059	2.281	2.088	2.309	2.066	2.291
Fe–N(5)	2.072	2.213	2.076	2.271	2.060	2.255	2.070	2.255	2.103	2.285	2.064	2.238
Fe–O	1.790	1.789	1.807	1.790	1.804	1.787	1.797	1.779	1.795	1.780	1.779	1.773

Tabla B.2.3: Distancias de enlace M–L de LS y HS (Å) para [Fe(bztpen)OEt]²⁺ experimentales y calculadas con los funcionales TPSS, revTPSS, TPSSh, B3LYP y ωB97X-D y un conjunto de base SDD/cc-pVTZ en fase gas.

Enlace	LS _{EXP}	HS _{EXP}	TPSS		revTPSS		TPSSh		B ₃ LYP		ωB ₉₇ X-D	
	(100 K)	(300 K)	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}
Fe–N(1)	1.973	2.080	1.991	2.147	1.982	2.142	1.989	2.140	2.016	2.151	1.993	2.119
Fe–N(2)	1.975	2.092	1.982	2.181	1.974	2.172	1.990	2.172	2.012	2.184	1.987	2.141
Fe–N(3)	1.993	2.127	2.002	2.196	1.993	2.189	2.006	2.185	2.037	2.201	2.017	2.170
Fe–N(4)	2.038	2.200	2.063	2.292	2.050	2.279	2.061	2.285	2.090	2.313	2.067	2.293
Fe–N(5)	2.057	2.179	2.077	2.272	2.061	2.255	2.071	2.256	2.103	2.286	2.064	2.243
Fe–O	1.805	1.790	1.806	1.790	1.803	1.787	1.796	1.779	1.794	1.781	1.776	1.768

Tabla B.2.4: Distancias de enlace M–L de LS y HS (Å) para [Fe(bztpen)OPr]²⁺ experimentales y calculadas con los funcionales TPSS, revTPSS, TPSSh, B3LYP y ωB97X-D y un conjunto de base cc-pVTZ en fase gas.

Enlace	LS _{EXP}	HS _{EXP}	TPSS		revTPSS		TPSSh		B ₃ LYP		ωB ₉₇ X-D	
	(130 K)	(300 K)	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}
Fe–N(1)	1.971	2.083	1.991	2.146	1.981	2.143	1.989	2.142	2.016	2.150	1.992	2.112
Fe–N(2)	1.961	2.078	1.982	2.174	1.973	2.164	1.989	2.165	2.012	2.177	1.986	2.139
Fe–N(3)	1.979	2.125	2.002	2.201	1.993	2.189	2.006	2.187	2.037	2.205	2.017	2.169
Fe–N(4)	2.032	2.194	2.064	2.294	2.051	2.282	2.062	2.287	2.091	2.315	2.068	2.289
Fe–N(5)	2.042	2.172	2.077	2.275	2.077	2.265	2.071	2.265	2.104	2.289	2.063	2.245
Fe–O	1.801	1.782	1.806	1.790	1.803	1.786	1.795	1.779	1.793	1.782	1.775	1.777

Tabla B.2.5: Distancias de enlace M–L de LS y HS (Å) para [Fe(bztpen)OBu]²⁺ experimentales y calculadas con los funcionales TPSS, revTPSS, TPSSh, B3LYP y ωB97X-D y un conjunto de base cc-pVTZ en fase gas.

Enlace	LS _{EXP}	HS _{EXP}	TPSS		revTPSS		TPSSh		B ₃ LYP		ωB ₉₇ X-D	
	(130 K)	(300 K)	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}	LS _{CALC}	HS _{CALC}
Fe–N(1)	1.981	2.057	1.990	2.159	1.981	2.151	1.989	2.152	2.016	2.153	1.992	2.122
Fe–N(2)	1.962	2.045	1.982	2.175	1.973	2.166	1.989	2.167	2.012	2.185	1.986	2.141
Fe–N(3)	1.981	2.091	2.002	2.196	1.993	2.190	2.006	2.187	2.037	2.201	2.017	2.170
Fe–N(4)	2.037	2.167	2.064	2.294	2.052	2.282	2.062	2.287	2.092	2.315	2.068	2.294
Fe–N(5)	2.044	2.142	2.077	2.273	2.061	2.257	2.071	2.258	2.104	2.288	2.064	2.245
Fe–O	1.800	1.781	1.805	1.786	1.802	1.784	1.795	1.775	1.793	1.779	1.774	1.764

Tabla B.2.6: Contribuciones atómicas a los orbitales moleculares involucrados en la transición de espín (LS \rightarrow HS) para el complejo $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ obtenidas con el funcional $\omega\text{B97X-D}$ en fase gas.

LS		HS	
Orbital	Contribución	Orbital	Contribución
espín α			
LUMO+1- α (131)	Fe1 d=0.40 C58 p=0.12	HOMO- α (131)	C46 p=0.31 C41 p=0.28 C48 p=0.11
LUMO- α (130)	C12 p=0.28 N3 p=0.19 C8 p=0.13 C16 p=0.13	HOMO-1- α (130)	C59 p=0.26 C42 p=0.24 C44 p=0.23 C48 p=0.12
HOMO- α (129)	C46 p=0.28 C41 p=0.29 C44 p=0.11	HOMO-2- α (129)	O2 p=0.20 N4 p=0.18 Fe1 d=0.12
espín β			
HOMO- β (128)	C46 p=0.31 C41 p=0.29 C44 p=0.12	LUMO+1- β (128)	Fe1 d=0.74 O2 p=0.10
HOMO-1- β (127)	C42 p=0.27 C48 p=0.24 C50 p=0.23 C44 p=0.19	LUMO-1- β (127)	Fe1 d=0.79

Tabla B.2.7: Densidades de espín para los átomos en la esfera de coordinación del complejo $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ calculadas con TPSS y revTPSS en fase gas.

Átomo	TPSS			revTPSS		
	LS (S=1/2)	HS (S=5/2)	ΔS	LS (S=1/2)	HS (S=5/2)	ΔS
Fe	0.905	4.101	3.195	0.909	4.103	3.194
N(1)	-0.023	0.051	0.074	-0.022	0.053	0.075
N(2)	-0.010	0.056	0.066	-0.010	0.057	0.067
N(3)	-0.022	0.055	0.077	-0.022	0.056	0.078
N(4)	-0.019	0.051	0.070	-0.018	0.052	0.070
N(5)	-0.019	0.086	0.105	-0.019	0.084	0.103
O	0.188	0.436	0.249	0.185	0.432	0.247
Σ (densidad espín)	1.000	5.000	4.000	1.000	5.000	4.000

C

Publicaciones

COMO RESULTADO DE ESTE TRABAJO, fue posible obtener dos publicaciones. La primera respecto al trabajo descrito para el sistema Fc^+/Fc [104] y la segunda que incluye el trabajo realizado sobre los complejos $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{bztpen}$ tanto de potenciales redox como de entrecruzamiento de espín [105]. Ambas publicaciones se anexan a continuación.



Further insights in DFT calculations of redox potential for iron complexes: The ferrocenium/ferrocene system



Martha M. Flores-Leonar, Rafael Moreno-Esparza, Víctor M. Ugalde-Saldívar*, Carlos Amador-Bedolla*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, CDMX 04510, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 December 2015
Accepted 18 November 2016
Available online 19 November 2016

Keywords:

Redox potential
Ferrocenium
Ferrocene
DFT calculations

ABSTRACT

We report DFT calculations of the redox potential for the ferrocenium/ferrocene couple in acetonitrile. This system is generally used as an internal reference for non-aqueous solutions and is commonly used for redox potential determination of metal complexes. The set of functionals evaluated includes PBE, B3LYP, M05, M06, M06L and ω B97X-D along with different basis sets. Solvent effects were considered through PCM and SMD continuum models. Also, the multireference character of the system was tested. For all functionals considered structural and energetic analysis were performed in order to explain the calculated redox potentials. Results of multireference test show that a single reference treatment is adequate. A comparison between calculated and experimental parameters suggests that ω B97X-D functional in combination with SDD/cc-pVTZ basis functions and the PCM solvation model provides the best description of the redox potential and the structural and energetic parameters. Thus, a confident prediction of redox potential for the Fc^+/Fc system was obtained (0.685 V/SHE vs an experimental range of 0.624–0.650 V/SHE), which shows new insights for the widespread use of DFT calculations in the study of redox potentials for similar systems.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Transition metal compounds have redox properties that are important for application in areas such as materials science, catalysis, environmental chemistry and so on. Some coordination compounds of the Fe(III)/Fe(II) system can exhibit those properties, so the accurate determination of their redox potential (E^0) is essential.

Experimentally the redox potential allows to describe the behavior of a chemical system in solution, related to the charge transfer throughout the electrode/electrolyte interface and is controlled by the difference in energy levels of the species in the two phases at constant T and P [1]. Currently, direct measurement of the absolute potential is not possible as it requires a reference system. Thus, what can be determined are potential differences. By convention, the H^+/H_2 is the universal reference system and the adopted electrode potential scale is based on the standard hydrogen electrode (SHE) [2], for which a zero value is established. However, experimental handling of this system is complicated and although its use is satisfactory in aqueous media it becomes unreliable in non-aqueous media. In these cases, the IUPAC recom-

mends the use of the Fc^+/Fc redox pair (ferrocenium/ferrocene) as a reference system [3]. This system has been widely used in the determination of redox potential of different systems, particularly of coordination compounds. Although its value has been subject to some controversy, a selection of accepted values of 0.624 V/SHE [4] and 0.650 V/SHE [5] has been established.

Recently, the development of computational chemistry has allowed the description of several chemical properties among which the redox potential is of our interest. From the theoretical/computational viewpoint, this allows to qualify the application of different approximate methods of solution to the Schrödinger equation in the description of such properties. Wave function methods offer high precision, but the computational cost is high when dealing with relatively large systems. On the other hand, a method that has been widely accepted is based on density functional theory (DFT), since it offers the best combination of accuracy and computational cost.

Several authors have calculated the value of the redox potential in acetonitrile (CH_3CN) for the Fc^+/Fc system as well as for transition metal compounds. Roy et al. [6] report potentials calculated by DFT for the Fc^+/Fc system in CH_3CN with different functionals as BLYP, BP86, PBE, B3LYP, BH&HLYP, B3P86 and PBE0. The values obtained range from -0.24 to 0.58 V/SHE, compared with the experimental value of 0.650 V/SHE [5]. According to the authors, there is no preference on the most appropriate functional for calcu-

* Corresponding authors.

E-mail addresses: martha14@gmail.com (M.M. Flores-Leonar), moresp@unam.mx (R. Moreno-Esparza), vmus@unam.mx (V.M. Ugalde-Saldívar), carlos.amador@unam.mx (C. Amador-Bedolla).

lating the redox potential of this system. Nevertheless, when calculating the redox potential of the metal complexes with respect to the calculated potential for Fc^+/Fc a good correlation with experimental results is obtained for the B3LYP and PBE functionals.

Namazian et al. [7], estimated the absolute redox potential for Fc^+/Fc with the use of a high level wave function method, G3 (MP2) Full-TZ-Rad, in combination with COSMO-RS as solvation model. Results are very suitable since it has a value of 0.388 V/SCE (0.632 V/SHE) against an experimental value of 0.380 V/SCE (0.624 V/SHE) [4].

According to this, it is clear that a high precision calculation may be appropriate, however it is expensive when dealing with larger systems such as various metal complexes. DFT may be suitable in calculating such systems; however, given the nature of the transition metal compounds, we wonder if their possible multireference character allows for a description based on a single-reference method such as DFT. Also, it is necessary to address in more detail the search for a more appropriate functional on the evaluation of the redox potential for the Fc^+/Fc system to properly describe this property on metal complexes.

We are interested in correctly describe redox properties of various Fe(III)/Fe(II) coordination compounds [8], for which, it was observed that the relationship between structure and redox potential seems to be significant. For that purpose we require a functional able to correctly describe these properties.

Therefore, the general purpose of our study is to evaluate different DFT approaches in calculating redox potential as well as both structural and energetic parameters of the Fc^+/Fc system to find out those with the best performance. Once an adequate methodology is found, we intend to use it in further work that allows us to predict the effects of chemical variations (for example: ligand substitutions, ligand aliphatic chain length variation, the use of chelating ligands, etc.) on the calculation of redox potentials of iron complexes, with good structural predictions and relatively low computational cost.

It is worth mentioning that the structural arrangement of the Fc^+/Fc system and of most of the transition metal complexes we want to apply this methodology to, depends on non covalent interactions amongst the coordinated ligands. So a functional which includes dispersion corrections may be needed, not only for the appropriate description of the structural arrangements but, through this, of other properties of interest (e.g. magnetic properties) also observed in the iron complexes.

1.1. The redox potential

As mentioned above, experimentally it is not possible to determine an absolute potential, it is necessary to employ a reference. In this way, the redox potential (E_{redox}) is the difference of the potential between two half-reactions, the system of interest (E_{abs}) and a reference system (E_{ref}), as shown in Eqs. (1)–(3),



One method for determining the redox potential of a system is to calculate the potential of the two half-reactions and subtract them to get the redox potential of the system. This method, known as isodesmic [9], has the advantage that it is possible to minimize systematic errors as the difference between E_{ref} and E_{abs} leads to error cancellations. It is worth mentioning that this method is most commonly used when trying to determine the redox potential in non-aqueous media of transition metals compounds with Fc^+/Fc reference system as it is done experimentally. An adequate calcu-

lation of the redox potential for the Fc^+/Fc system is of importance for determining the redox potential of different metal complexes.

1.2. The Born-Haber cycle

For the calculation of redox potentials, a Born-Haber cycle has been proposed and employed by several authors [6,7,9]. This thermodynamical cycle is shown in Fig. 1; there, the quantity of interest is the standard Gibbs free energy of redox half reaction in solution $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{o, redox}}$. According to the cycle, this is obtained by calculating the change in free energy in gas phase $\Delta G_{\text{gas}}^{\text{o, redox}}$ and the solvation free energies of each of the species $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{o}}$ (Red) and $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{o}}$ (Ox). The overall balance is shown in Eq. (4),

$$\Delta G_{\text{solv}}^{\text{o, redox}} = \Delta G_{\text{gas}}^{\text{o, redox}} + \Delta G_{\text{solv}}^{\text{o}}(\text{Red}) - \Delta G_{\text{solv}}^{\text{o}}(\text{Ox}) \quad (4)$$

Finally, to calculate the redox potential of a half reaction for a single electron, Eq. (5) known as the Nernst equation is used, where F is the Faraday constant,

$$\Delta G_{\text{solv}}^{\text{o, redox}} = -FE_{\text{calc}}^{\text{o}}. \quad (5)$$

2. Computational methods

DFT calculations were performed with Gaussian 09 (version C.01) package [10] with the following specifications.

2.1. Functionals and basis sets

Six different functionals were examined. The GGA functional PBE [11]. The hybrid functional B3LYP [12]. From the Minnesota series, the hybrid functionals M05, M06 and the pure functional M06L [13–15]. Finally the long range corrected functional with dispersion corrections ω B97X-D [16]. Three basis sets of increasing size were considered. Two of them including an effective core potential for the iron atom and all electron for cyclopentadienyl (Cp) rings: LANL08 [17]/6-311G* [18] and SDD [19]/cc-pVTZ [20] for Fe/Cp. The third basis set was an all electron Def2-TZVP [21] which was employed only for the B3LYP and ω B97X-D since these were the best functionals observed.

2.2. Geometries and free energies

Geometries of ferrocene (Cp_2Fe) and ferrocenium ($[\text{Cp}_2\text{Fe}]^+$) in the eclipsed conformation (D_{5h}) were optimized in gas phase.

Solvent effects were included using the PCM and SMD methods [22,23] as implemented in Gaussian 09. In solution two geometries were calculated, the single point gas phase geometries (SP) and full optimized geometries (OPT), using acetonitrile (CH_3CN) as solvent.

The gas phase and solvation free energies of each species were evaluated through a thermochemical analysis at 298.15 K and 1 atm of the aforementioned geometries in order to obtain the free energy differences of the cycle, $\Delta G_{\text{gas}}^{\text{o, redox}}$, $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{o}}$ (Red) and $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{o}}$ (Ox).

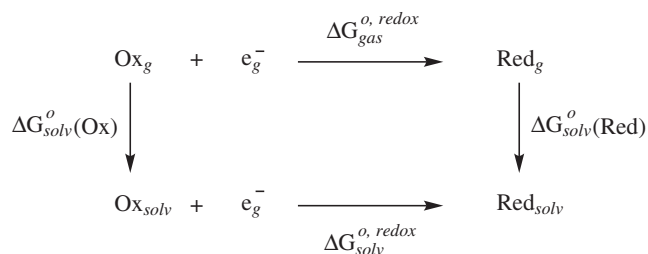


Fig. 1. The Born-Haber cycle.

2.3. Multireference calculations

In addition, the multireferential character of the system Fc^+/Fc was evaluated with the A_λ diagnostic proposed by Fogueri et al. [24].

3. Results and discussion

3.1. Multireference character

As mentioned previously, DFT properly describes several chemical systems at low computational cost. However, such systems correspond to those in which dynamic correlation effects predominate. This is due to the single-reference nature of its formulation.

Systems with transition metals, particularly 3d metals, may exhibit significant nondynamical electron correlation effects that single-referential methods do not describe well. To treat such systems a multi-referential calculation is required. However, it is known that for large systems the computational cost can be expensive.

To evaluate the multireferential character of a system, many diagnostics have been proposed. Most of them based on multi-configuration self-consistent field calculations. However, other diagnostics use DFT calculations, with the advantage of lower computational cost.

In this paper the A_λ diagnostic was evaluated. This was proposed by Fogueri et al. [24] and is a measure of the nondynamical correlation effects, which are estimated through Eq. (6),

$$A_\lambda = \left(1 - \frac{\text{TAE}[X_\lambda C]}{\text{TAE}[XC]}\right) \frac{1}{\lambda}, \quad (6)$$

where TAE is the molecular total atomization energy, XC is a pure DFT exchange correlation functional and $X_\lambda C$ is the corresponding hybrid with 100% Hartree Fock exchange. In this diagnostic, values of A_λ from 0 to 0.1 indicate that correlation is predominantly dynamic and thus of non-multireference character. Results are shown in Table 1 for three basic functionals and for the two systems involved in this paper.

The A_λ diagnostic, being a relative amount makes it an appropriate way of determining the multireferential character. Results show values within the expected range for a dynamic correlation in the case of ferrocene. For ferrocenium, the value for the PBE0/PBE couple lies in the limit for a dynamic correlation, however, for other functionals, values are within the expected range. Thus, a DFT single-reference calculation can be used in the treatment of such systems.

3.2. Geometries

Ferrocene is an organometallic compound comprising an iron II (Fe^{2+}) metal ion bonded to two cyclopentadienyl rings (Cp^-) through η^5 bonds in a “sandwich” structure. This compound may have different conformations, going from one in which the two

Cp rings are eclipsed (D_{5h}) to another in a staggered arrangement (D_{5d}). In solid state it is possible to observe these conformations in any of the three phases in which ferrocene can crystallize [25]. Among these, below 242 K, the orthorhombic phase has molecules in the eclipsed conformation. Furthermore, in gas phase, the most stable conformation of ferrocene corresponds to the eclipsed (D_{5h}), as determined by Bohn and Haaland in a gas-phase electron diffraction (GED) study [26], this was later confirmed by Coriani et al. [27] by calculations at MP2, CCSD and CCSD(T) levels of theory.

According to the above, the D_{5h} conformation was considered in this study for ferrocene and ferrocenium structures. These structures were optimized in gas phase (starting from an X-ray structure), for all different functionals with the LANL08/6-311G* and SDD/cc-pVTZ basis sets; and for B3LYP and ω B97X-D with Def2-TZVP basis. For comparison purposes three typical bond distances corresponding to the Fe—Cp, Fe—C and C—C distances were selected. Complete average distances for the ferrocene structure are available in supporting information (Table SI 1). The results are compared with CCSD(T) calculations performed by Coriani et al. [27] and experimental values obtained from a weighted average of different X-ray structures [28,29] (Table SI 3).

To observe the performance of the functionals, an analysis of the mean unsigned error percentage (% MUE) were done, showing the best functionals for the three bond distances. In Fig. 2 the % MUE for the six functionals are plotted for the ferrocene structure with different color each. The standard deviation expressed as a percentage (% σ) obtained from the weighted average of the experimental values is plotted in black as well as the %MUE of the CCSD (T) calculations in gray.

For the basis sets an improvement when going from LANL08/6-311G* to SDD/cc-pVTZ was observed for the PBE, M05, M06 and M06L functionals. However, the basis set size seems not to have a significant effect for B3LYP and ω B97X-D. In these cases, a recalculation with Def2-TZVP basis was made which slightly reduces the %MUE in the three bond distances reported. Most remarkable in the graph is that some of the functionals are found near the experimental deviation range, in particular the ω B97X-D have errors even lower than the CCSD(T) method with the LANL08/6-311G* basis for the three distances. The PBE and the M06 functionals also have a good performance. On the other hand, B3LYP functional has the largest errors for the Fe—Cp and the Fe—C distances with a SDD/cc-pVTZ basis.

For the ferrocenium ion structure, geometries were also optimized and in order to compare with experimental values, as reported for ferrocene above, a weighted average of X-ray structures was obtained (see Table SI 4). The comparison with experiment is a little more involved as crystals of ferrocenium have been prepared with different counterions. A group with hexabromo- and hexachloro-rhenium (IV) as counterion was chosen because these were the most ionic anions [30]. Comparing to ferrocene, the experimental average distance Fe—Cp slightly increases from 1.650 to 1.692 Å, in the same way the Fe—C distance increases from 2.045 to 2.079 Å, while the C—C distance shows a

Table 1

A_λ diagnostic for ferrocene and ferrocenium with B3LYP/BLYP, M06/M06L and PBE0/PBE functionals.

Functional	100% λ	Ferrocene		Ferrocenium	
		TAE (kJ/mol)	A_λ	TAE (kJ/mol)	A_λ
B3LYP	20	−9678.017	−0.011	−8994.252	0.024
BLYP	0	−9655.967		−9037.977	
M06	28	−9695.346	0.075	−9067.389	0.081
M06L	0	−9902.648		−9277.980	
PBE0	25	−9927.560	0.096	−9253.300	0.117
PBE	0	−10171.948		−9532.491	

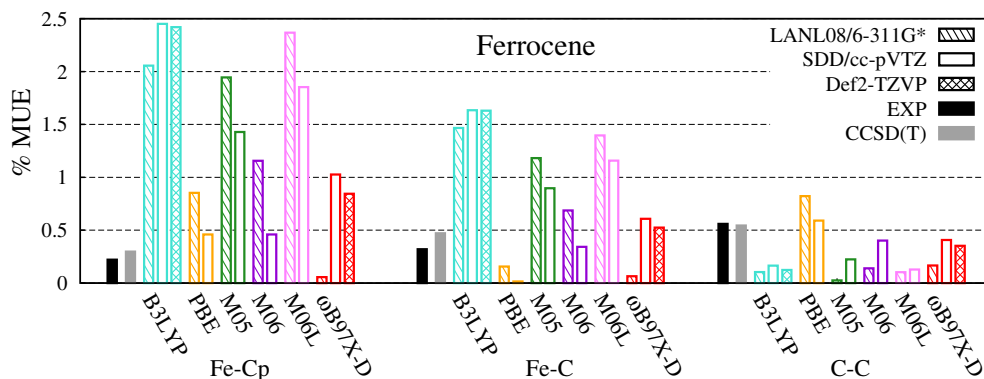


Fig. 2. Bond length mean unsigned error percentage (%MUE) for all functionals for ferrocene with LANL08/6-311G, SDD/cc-pVTZ and Def2-TZVP basis sets. Comparison with CCSD(T) calculations and the average of the experimental values, the bar corresponds to their percentage of standard deviation (σ).

reduction from 1.425 to 1.420 Å (complete distances for ferrocenium are reported in Table SI 2).

It was also observed that the percentage of standard deviation (σ) of the experimental data in the case of ferrocenium is greater than for ferrocene, as can be seen in Fig. 3. In these cases, the % MUE are comparable to the experimental σ . Improving the basis set to a SDD/cc-pVTZ is possible to appreciate a decrease in the mean errors. In this case, M06 and M06L functionals have the lowest values. Additionally, note that the ω B97X-D functional also has a good performance with a mean error lower than the experimental deviation for the three distances.

3.3. Free energies differences (ΔG)

Before obtaining the redox potential of Fc^+/Fc system, it is convenient to analyze the free energies differences involved in the Born-Haber cycle. Free energies were obtained through a thermochemical analysis as implemented in Gaussian 09. The electronic, rotational and vibrational corrections, which include the zero point energy correction, were calculated at 298.15 K. The gas phase free energy difference, $\Delta G_{\text{gas}}^{\text{redox}}$, was obtained from the optimized geometry of both ferrocene and ferrocenium ion. The $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{Ox}}$ and $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{Red}}$ were obtained in two ways, from a single point calculation using the optimized gas phase geometry (SP) and by a full geometry optimization in solution (OPT) with the PCM and SMD solvation models. The solvent employed was acetonitrile (CH_3CN , $\epsilon = 35.688$). From these three quantities $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{redox}}$ was obtained through Eq. (4).

We observed that using the SDD/cc-pVTZ basis set and PCM as solvation model the best results are obtained (see extended tables of energies in SI 5 and SI 6). Results are summarized in Table 2 for the six functionals. One can observe that the gas phase free energy differences, $\Delta G_{\text{gas}}^{\text{redox}}$, calculated with different functionals, have the largest variations. These values are compared with experimental ionization energies; the reported values vary from 636.813 to 694.706 kJ/mol (6.6 to 7.2 eV) [31], from these, the negative value was taken for comparative purposes. In this case, the functionals that are within the range of the experimental value are B3LYP and ω B97X-D with -681.834 and -685.633 kJ/mol respectively, all other functionals are above the range reported.

For the solvation free energies $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{Ox}}$ (Ox) and $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{Red}}$ (Red) corresponding to $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{Fc}^+}$ and $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{Fc}}$ respectively, the observed variation on the calculated values is less than in the gas phase. Furthermore, there is an improvement when performing a geometry optimization in solution instead of a single point calculation (see Table SI 5). For ferrocenium no experimental solvation free energies were found, $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{Fc}^+}$, these were estimated through the Born-Haber cycle using the available experimental values: $\Delta G_{\text{gas}}^{\text{redox}}$ from -636.813 to -694.706 kJ/mol [31], $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{Fc}} = -32.029$ kJ/mol [32] and $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{redox}} = -506.548$ kJ/mol, obtained from the experimental redox potential of 0.650 V/SHE [5]. We observed that calculations with PCM model are in agreement with the estimated range from -162.283 to -220.176 kJ/mol except for M06L functional which markedly overestimates this value.

For ferrocene the solvation free energy, $\Delta G_{\text{solv}}^{\text{Fc}}$, is overestimated in all cases with this combination of basis set

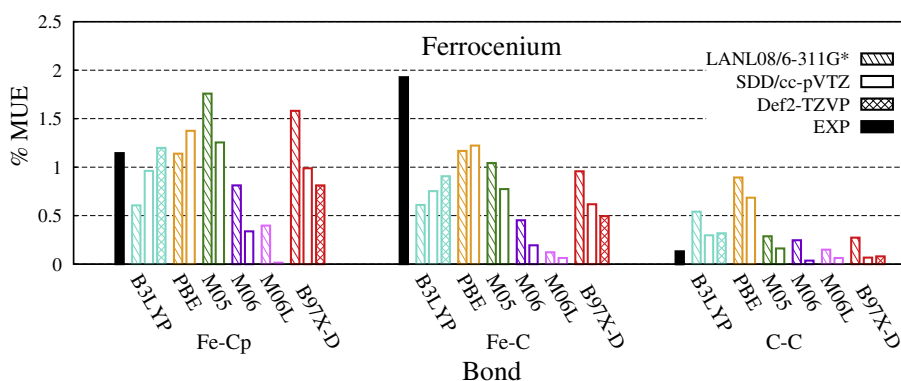


Fig. 3. Bond length mean unsigned error percentage (%MUE) for all functionals for ferrocenium with LANL08/6-311G, SDD/cc-pVTZ and Def2-TZVP basis sets. Comparison with the average of the experimental values, the bar corresponds to their percentage of standard deviation (σ).

Table 2Calculated and experimental free energies in gas phase ($\Delta G_{\text{gas}}^{\text{o, redox}}$) and in CH_3CN ($\Delta G_{\text{soln}}^{\text{o}}$ and $\Delta G_{\text{soln}}^{\text{o, redox}}$) for Fc^+/Fc pair (kJ/mol).

Functional	SDD/cc-pVTZ			
	GP-OPT	PCM-OPT		
	$\Delta G_{\text{gas}}^{\text{o, redox}}$	$\Delta G_{\text{soln}}^{\text{o}}$ (Fc^+)	$\Delta G_{\text{soln}}^{\text{o}}$ (Fc)	$\Delta G_{\text{soln}}^{\text{o, redox}}$
B3LYP	−681.834	−185.854	−11.090	−507.071
PBE	−634.793	−175.310	−11.704	−471.188
M05	−613.637	−178.786	−10.473	−445.324
M06	−622.755	−182.417	−10.376	−450.714
M06L	−623.168	−140.483	−8.493	−491.178
ω B97X-D	−685.633	−187.343	−11.644	−509.935
EXP	−636.813 ^a	−162.283 ^b	−32.029 ^c	−504.039 ^d
	−694.706 ^a	−220.176 ^b		−506.548 ^e

^a The negative value of ionization energy range reported [31].^b Calculated using the Born-Haber cycle with $\Delta G_{\text{gas}}^{\text{o, redox}}$ obtained from [31], $\Delta G_{\text{soln}}^{\text{o}}$ (Fc) obtained from [32] and $\Delta G_{\text{soln}}^{\text{o, redox}}$ from [5].^c Ref. [32].^d Calculated from the experimental redox potential value of 0.624 V/SHE [4].^e Calculated from the experimental redox potential 0.650 V/SHE [5].

(SDD/cc-pVTZ) and PCM solvation model. It was found a similar behavior for the LANL08/6-311G* and Def2-TZVP basis sets. If solvation model is changed to SMD, energies nearest to the experimental value were found, despite this improvement, values of Gibbs free energies of redox half reaction, $\Delta G_{\text{soln}}^{\text{o, redox}}$, are further away from the experimental (Table SI 6).

Finally, from the overall balance, the standard Gibbs free energy of redox half reaction in solution, $\Delta G_{\text{soln}}^{\text{o, redox}}$, is determined. Differences between the gas phase optimized values and the complete optimized ones in solution were found, in almost all cases a value closer to the experimental is obtained by performing a complete optimization (see Table SI 5). Once again the B3LYP and ω B97X-D are the most approximate to the experimental values. We believe that a major source of error lies in the calculation of the gas phase free energy, as it is the one with the largest variations.

3.4. Redox potentials (E^0)

Using the free energies of redox half reaction in solution $\Delta G_{\text{soln}}^{\text{o, redox}}$, the redox potential (E^0) is determined through Eq. (5) and the values obtained are referenced to the standard hydrogen electrode (SHE) in acetonitrile, whose absolute value is 4.6 V [1]. As previously mentioned, several different redox potentials are reported in the literature, we compare with some of the most recent and recommended values being 0.624 V/SHE [4] and 0.650 V/SHE [5].

Comparing the potentials obtained from a GP-OPT and a the potentials obtained from a complete optimization (GP-OPT & PCM-OPT), the values closer to the experimental are obtained from the latter (see Tables SI 7 and SI 8). In Table 3 results are presented for the six functionals, the basis sets and a full optimized structure in both gas phase and acetonitrile with PCM as solvation model.

It is possible to observe that increasing the basis from LANL08/Cp:6-311G* to SDD/cc-pVTZ the redox potential presents an improvement and values of 0.655 V/SHE and 0.685 V/SHE are obtained for B3LYP and ω B97X-D, however when the Def2-TZVP is used this value is overestimated in both cases. It is clear that the choice of the functional plays the most important role on the calculation of redox potentials. To better observe the performance of all functionals, values were plotted in a redox potential scale (Fig. 4), using the three basis sets and PCM as solvation model. The experimental values are shown in solid black lines.

Table 3Calculated values of E^0 (V/SHE) for Fc^+/Fc in acetonitrile (CH_3CN).^a Comparison between experimental (EXP), in italics, and calculated values for all functionals and basis sets (values closer to experimental are in bold) with PCM as solvation model.

Functional	GP-OPT & PCM-OPT		
	Fe:LANL08/Cp:6-311G*	Fe:SDD/Cp:cc-pVTZ	Def2-TZVP
B3LYP	0.751	0.655	0.714
PBE	0.305	0.284	–
M05	0.122	0.015	–
M06	0.264	0.071	–
M06L	0.653	0.491	–
ω B97X-D	0.919	0.685	0.741
EXP	0.624 [4] and 0.650 [5]		

^a SHE in CH_3CN is 4.6 V [1].

From the graph, what is most striking is the proximity of B3LYP with SDD/cc-pVTZ basis (0.655 V/SHE) to the experimental values. This is not surprising since it has been one of the most successful and perhaps the most popular functional since its introduction in 1993 by Becke [12]. However, as A. J. Cohen et al. mentioned [33], one of the challenges of DFT is to develop a functional that performs better than B3LYP. In the graph, the M06L functional in combination with LANL08/6-311G* also is very near to the experimental, however its performance with geometries and energies is not remarkable. On the other hand, ω B97X-D with SDD/cc-pVTZ basis also has an excellent performance in predicting the redox potential with a value of 0.685 V/SHE. Moreover, this functional has proved to be the most consistent throughout the analysis of geometries, energies and redox potentials made in this paper. This achievement could be attributed to the nature of the functional, as it is located on a higher rung of the DFT Jacob's ladder proposed by Perdew and Schmidt [34].

Lastly, it is noteworthy that the difference between the two of the best values obtained from calculations (B3LYP and ω B97X-D with SDD/cc-pVTZ basis), is 0.030 V/SHE. It is of the same order as the difference between two reliable experimental values, 0.026 V/SHE. Thus, this study shows that DFT approaches can adequately estimate values of redox potential, particularly the Fc^+/Fc couple, which is used as a reference system to calculate redox potentials of coordination compounds. Also, with the approximations established here, the importance of this work is to apply this methodology to calculate and predict accurate redox potentials on several iron coordination compounds as the studied in Ref. [8], and if it is possible explain other properties observed such as magnetics.

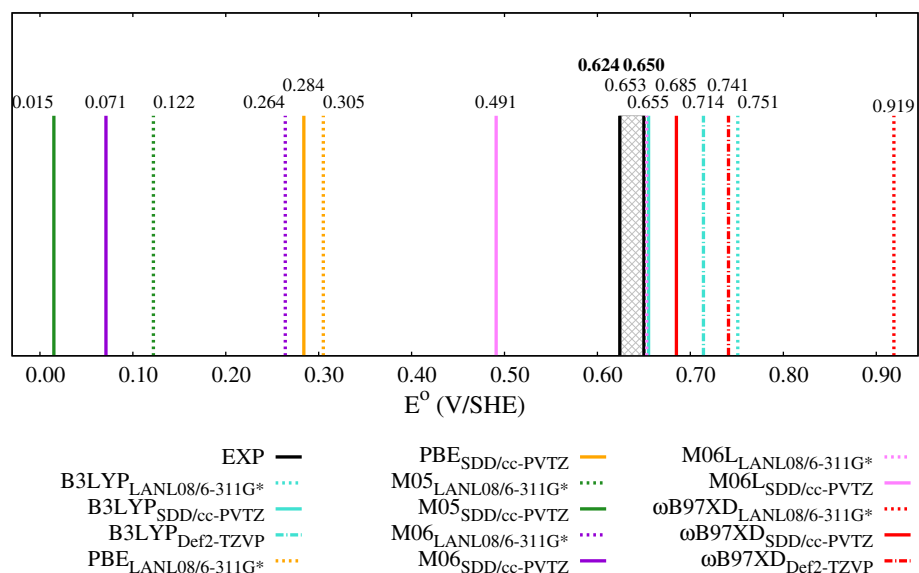


Fig. 4. Redox potential scale for Fc^+/Fc calculated vs experimental for all functionals with SDD/cc-pVTZ basis set and PCM solvation model.

4. Conclusions

It was shown that it is possible to perform adequate calculations of the redox potential for the Fc^+/Fc system within the framework of a single-reference method such as density functional theory (DFT).

Methodological analyses of structure, energy and redox potential were performed for different DFT approaches. It is observed that some functionals correctly describe structural or energetic parameters, however fail in the description of redox potential, between them, we recommend the use of $\omega\text{B97X-D}$, since it has proved to be consistent throughout the analysis and in combination with a basis set SDD and cc-pVTZ for Fe and Cp respectively and PCM solvation model, a good redox potential value is obtained for the Fc^+/Fc system (0.685 V/SHE). The inclusion of a dispersion term in $\omega\text{B97X-D}$ allowed for the calculation of its geometry in very close agreement with experimental values. Also, the fact that the difference between the best calculated values and reliable experimental values are comparable, support the calculation of redox potentials through DFT approaches.

Thereby, this work presents a new scenario into the DFT calculations of redox potential, showing that it is possible to obtain a reliable value for the Fc^+/Fc system in acetonitrile, which can be used as a reference for the calculation of redox potential of coordination compounds, particularly in order to estimate the effect of chemical variations such as ligand substitutions, ligand aliphatic chain length variation and chelating ligands which will be better described by a density functional that includes non covalent interactions.

Conflict of interest

The authors declare no competing financial interest.

Acknowledgements

We acknowledge supercomputer services provided by DGTIC-UNAM (Miztli 1538-2015). M.M.F.-L. thanks CONACYT for financial support under scholarship number 240090.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.comptc.2016.11.023>.

References

- [1] S. Trasatti, The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986), *Pure Appl. Chem.* 58 (7) (1986) 955–966.
- [2] R.W. Ramette, Outmoded terminology: the normal hydrogen electrode, *J. Chem. Educ.* 64 (10) (1987) 885.
- [3] G. Gritzner, J. Kùta, Recommendations on reporting electrode-potentials in nonaqueous solvents (Recommendations 1983), *Pure Appl. Chem.* 56 (4) (1984) 461–466.
- [4] V.V. Pavlishchuk, A.W. Addison, Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25 °C, *Inorg. Chim. Acta* 298 (2000) 97–102.
- [5] N.G. Connelly, W.E. Geiger, Chemical redox agents for organometallic chemistry, *Chem. Rev.* 96 (2) (1996) 877–910.
- [6] L.E. Roy, E. Jakubikova, M.G. Guthrie, E.R. Batista, Calculation of one-electron redox potentials revisited. Is it possible to calculate accurate potentials with density functional methods?, *J. Phys. Chem. A* 113 (24) (2009) 6745–6750.
- [7] M. Namazian, C.Y. Lin, M.L. Coote, Benchmark calculations of absolute reduction potential of ferricinium/ferrocene couple in nonaqueous solutions, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (9) (2010) 2721–2725.
- [8] N. Ortega-Villar, A.Y. Guerrero-Estrada, L. Piñeiro-López, M.C. Muñoz, M. Flores-Álamo, R. Moreno-Esparza, J.A. Real, V.M. Ugalde-Saldívar, Spin crossover behavior in a series of iron(III) alkoxide complexes, *Inorg. Chem.* 54 (7) (2015) 3413–3421.
- [9] K. Arumugam, U. Becker, Computational redox potential predictions: applications to inorganic and organic aqueous complexes, and complexes adsorbed to mineral surfaces, *Minerals* 4 (2) (2014) 345–387.
- [10] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09 Revision C.01, Gaussian Inc. Wallingford CT, 2010.
- [11] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (18) (1996) 3865–3868.
- [12] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (7) (1993) 5648.

- [13] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions, *J. Chem. Phys.* 123 (16) (2005) 161103.
- [14] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals, *Theor. Chem. Acc.* 120 (1) (2008) 215–241.
- [15] Y. Zhao, N.E. Schultz, D.G. Truhlar, Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions, *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2) (2006) 364–382.
- [16] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals, *J. Chem. Phys.* 128 (8) (2008) 084106.
- [17] L.E. Roy, P.J. Hay, R.L. Martin, Revised basis sets for the LANL effective core potentials, *J. Chem. Theory Comput.* 4 (7) (2008) 1029–1031.
- [18] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions, *J. Chem. Phys.* 72 (1) (1980) 650.
- [19] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss, Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements, *J. Chem. Phys.* 86 (2) (1987) 866.
- [20] T.H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.* 90 (2) (1989) 1007.
- [21] F. Weigend, R. Ahlrichs, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (18) (2005) 3297–3305.
- [22] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum mechanical continuum solvation models, *Chem. Rev.* 105 (8) (2005) 2999–3093.
- [23] A.V. Marenich, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions, *J. Phys. Chem. B* 113 (18) (2009) 6378–6396.
- [24] U.R. Fogueri, S. Kozuch, A. Karton, J.M.L. Martin, A simple DFT-based diagnostic for nondynamical correlation, *Theor. Chem. Acc.* 132 (1) (2012) 1291.
- [25] M. Appel, B. Frick, T.L. Spehr, B. Stühn, Molecular ring rotation in solid ferrocene revisited, *J. Chem. Phys.* 142 (11) (2015) 114503.
- [26] R.K. Bohn, A. Haaland, On the molecular structure of ferrocene, *Fe(C₅H₅)₂*, *J. Organomet. Chem.* 5 (5) (1966) 470–476.
- [27] S. Coriani, A. Haaland, T. Helgaker, P. Jørgensen, The equilibrium structure of ferrocene, *ChemPhysChem* 7 (1) (2006) 245–249.
- [28] P. Seiler, J.D. Dunitz, The structure of triclinic ferrocene at 101, 123 and 148 K, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 35 (9) (1979) 2020–2032.
- [29] P. Seiler, J.D. Dunitz, Low-temperature crystallization of orthorhombic ferrocene: structure analysis at 98 K, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 38 (6) (1982) 1741–1745.
- [30] R. González, R. Chiozzzone, C. Kremer, F. Guerra, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, Magnetic studies on hexahalorhenate(IV) salts of ferrocenium cations $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)_2][\text{ReX}_6]$ (R = H, CH₃; X = Cl, Br, I), *Inorg. Chem.* 43 (9) (2004) 3013–3019.
- [31] J.A. Martinho Simões, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Gaithersburg, MD, 20899 (Chapter Organometallic Thermochemistry Data). <<http://webbook.nist.gov>>.
- [32] A.M. Kuznetsov, A.N. Maslii, L.I. Krishtalik, Quantum chemical model of solvation for calculation of electrode potentials of redox processes involving ferrocene, cobaltocene, and their ions, *Russ. J. Electrochem.* 44 (2008) 34–42.
- [33] A.J. Cohen, P. Mori-Sánchez, W. Yang, Challenges for density functional theory, *Chem. Rev.* 112 (1) (2012) 289–320.
- [34] J.P. Perdew, K. Schmidt, Density Functional Theory and Its Applications to Materials, American Institute of Physics, Melville, NY, 2001.

Inorganic Chemistry

Correlating Properties in Iron(III) Complexes: A DFT Description of Structure, Redox Potential and Spin Crossover Phenomena

Martha M. Flores-Leonar, Rafael Moreno-Esparza, Víctor M. Ugalde-Saldívar,* and Carlos Amador-Bedolla*^[a]

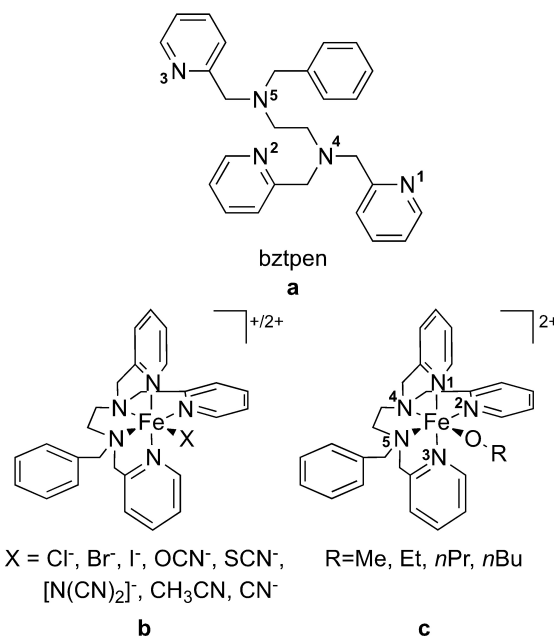
Calculations of structure, redox potential and spin transition energies were performed using DFT approximations for a series of $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+/+}$ type $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ systems ($\text{R}=\text{Me}$, Et , $n\text{Pr}$, $n\text{Bu}$), which have a temperature dependent spin crossover behavior. These compounds exhibit changes in redox and magnetic properties, related to structural variations quite important for their possible applications among which signal generator materials stand out. Functionals B3LYP, $\omega\text{B97X-D}$ and TPSS along with PCM solvation model were evaluated for redox potential, whereas for spin crossover the TPSSh functional was also included. The multireference character of these compounds was tested as well. Calculations were compared to experimental measurements, and $\omega\text{B97X-D}$ proved able to

accurately describe the geometries observed in solid state for the low spin (LS) and high spin (HS) states; moreover, it had the best correlation between calculated and experimental redox potential values. However, in the description of the spin transition energies the TPSS functional is needed to correctly describe the LS state as the observed ground state in the complexes at low temperature, which allows to calculate proper spin transition curves as a function of temperature. From these results, we obtained suitable approximations for an accurate description of redox potential and magnetic properties for the Fe^{III} coordination compounds, which can be extended to model similar systems.

Introduction

Spin crossover (SCO) behavior and redox properties in metal complexes are of interest because of their applications in several fields of chemistry such as biochemistry, catalysis, solar cells, energy storage devices, signal generator materials, among others.^[1–6] These two properties can be modulated in some Fe^{II} / Fe^{III} compounds, by judicious structural modifications of the complexes produced.

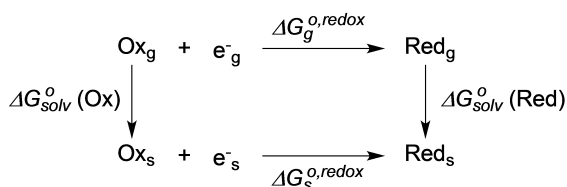
In the field of SCO phenomena, Schiff base ligands provide one of the most versatile sources of iron (III) SCO complexes. Typically, these complexes display a $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{N}_4\text{O}_2]$ coordination environment, which can be achieved by the participation of ancillary ligands.^[3] Recently, we have studied the formation of $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{X}]^{+/2+}$ complexes,^[7] where bztpen is the nitrogen pentadentate ligand *N*-Benzyl-*N,N',N'*-tris(2-pyridylmethyl) ethylenediamine and X is an anion or solvent molecule (see Scheme 1a and 1b). The stability of these complexes in acetonitrile (CH_3CN) solution towards oxidation follows the



Scheme 1. a) Structure of the *N*-Benzyl-*N,N',N'*-tris(2-pyridylmethyl) ethylenediamine (bztpen) ligand. b) Fe^{II} complexes $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{X}]^{+/2+}$ ($\text{R} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , OCN^- , SCN^- , $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, CH_3CN , CN^-). c) Fe^{III} complexes $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ ($\text{R} = \text{Me}$, Et , $n\text{Pr}$, $n\text{Bu}$).

[a] M. M. Flores-Leonar, Prof. R. Moreno-Esparza, Dr. V. M. Ugalde-Saldívar, Prof. C. Amador-Bedolla
Facultad de Química (UNAM)
Edificio B
Av. Universidad 3000, Coyoacán, Ciudad de México 04510, México
E-mail: martham14@gmail.com
moresp@unam.mx
vmus@unam.mx
carlos.amador@unam.mx

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/slct.201700547>



Scheme 2. Born-Haber cycle used to estimate redox potentials.

expected behavior considering the ligand field of the exogenous ligand X. In solid state, for halide and pseudo halide ligands $X = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , OCN^- and SCN^- , which are mainly sigma donors the resulting complexes are in a paramagnetic HS state; but when ligands are both sigma and pi donors ($X = [\text{N}(\text{CN})_2]^-$, CH_3CN , or CN^-), the complexes are in a diamagnetic LS state. This is consistent with the donor capabilities of these different exogenous ligands. Two- and one-step SCO behaviors were observed in the solid state and in solution respectively for dinuclear species $[\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})_2\}\{\mu\text{-N}(\text{CN})_2\}](\text{PF}_6)_3$.^[8]

From these works, it could be inferred that the polypyridine-like bztpen ligand stabilizes the iron(II) ion reasonably well. However, in a later study we have observed that in the absence of coordinating species the $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{bztpen}$ system is unstable in methanol (MeOH) and other ROH solvents, giving rise to the stable species $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$, where R = methyl (Me), ethyl (Et), *n*-propyl (*n*Pr) and *n*-butyl (*n*Bu) as in Scheme 1c.^[9] The reducing agent associated with this observed oxidation is not well understood. However, it may be that the acidic proton in the solvent gets reduced forming the corresponding alkoxy and molecular hydrogen. The potential peaks were measured in acetone for these complexes, and it was observed that none of these systems are reversible and that the cathodic peak associated with a $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ reduction is the only one detected. This can be attributed to the instability of the $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{OR}]^+$ complexes, implying that the obtained value of redox potential is just an approximation.

On the other hand, stable monometallic $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ complexes have a temperature-dependent spin crossover behavior in solid state. The experimentally observed arrangement of the compounds is in a pseudo-octahedral geometry and LS ($S = 1/2$) to HS ($S = 5/2$) transition is seen along with an increase of the metal-ligand (M–L) distances. Moreover, the increase in the size of the substituent R is seen to produce an increase in transition temperature ($T_{1/2}$), from 158 K for R=Me to 284 K for R=*n*Bu, suggesting a correlation between the size of the ligand and $T_{1/2}$.

From a theoretical point of view, an adequate description of these properties helps not only to understand the phenomena mentioned above but also to qualify the theoretical approaches that are used as tools in the design of new molecules with optimal properties. In this field, density functional theory (DFT) has proven to have a good accuracy-cost relationship when dealing with relatively large systems compared to wave function methods.

In this work, we evaluate magnetic and redox properties and their associated structural changes for the $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ series of complexes by using several DFT approximations to get a suitable correlation between theory and experiment. We performed an accurate description of these properties, which can be extended to design new molecules of the same type whose properties could be optimized for desired applications.

In the following section, we describe briefly the theoretical models employed to calculate the magnetic and redox properties. Subsequently, results and discussion are presented.

Determination of redox and magnetic properties

In calculating the redox potential different methodologies have been reported.^[10] The one suitable for metal complexes is based on the thermodynamic cycle shown in Scheme 2, which has been used by several authors.^[11–13]

According to this cycle, the standard Gibbs free energy of a redox half reaction in solution, $\Delta G_s^{o,redox}$, is obtained by calculating the change in free energy in gas phase, $\Delta G_g^{o,redox}$, and solvation free energies of each of the species $\Delta G_{solv}^o(\text{Red})$ and $\Delta G_{solv}^o(\text{Ox})$, as shown in Equation 1.

$$\Delta G_s^{o,redox} = \Delta G_g^{o,redox} + \Delta G_{solv}^o(\text{Red}) - \Delta G_{solv}^o(\text{Ox}) \quad (1)$$

Once $\Delta G_s^{o,redox}$ is obtained, the redox potential is calculated (E_{calc}^o) using the Nernst equation for the exchange of one electron (Equation 2).

$$\Delta G_s^{o,redox} = -FE_{calc}^o \quad (2)$$

In order to obtain accurate redox potential (E) calculations, the use of an internal reference system has been recommended to reduce the error between calculated and experimental values.^[14] For metal complexes, this internal reference corresponds to the ferrocenium/ferrocene (Fc^+/Fc) redox pair, which is also the system that is to be used experimentally according to IUPAC recommendations.^[15] Within the DFT approximations employed to calculate the redox potential, B3LYP has been one of the most widely used functionals.^[11,13,14] However in a previous work other functionals such as $\omega\text{B97X-D}$, were seen to provide more accurate results in the calculation of potential for the Fc^+/Fc system.^[16]

For the SCO phenomenon, an energy diagram along one of the M–L coordinates can be used to describe the equilibrium between the LS and HS configurations for the octahedral Fe^{III} complexes, as shown in Figure 1. In the diagram, the minima displaced both horizontally and vertically allow distinguishing two main effects of the thermal transition LS→HS. One is the change in M–L bond distances (Δr_{HL}), which is a positive quantity if an increment from LS to HS is observed. The other is the change in energy from LS to HS (ΔE_{HL}^o). A necessary condition for thermal spin transition is that the zero-point energy difference between the two states is in the range of thermally accessible energies, $\Delta E_{\text{HL}}^o = E_{\text{HS}}^o - E_{\text{LS}}^o \sim k_{\text{B}}T$ (~ 2.47 kJ

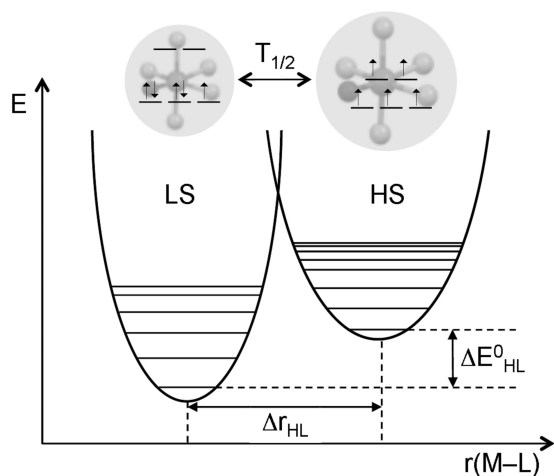


Figure 1. Energy diagram for LS and HS states in the $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ complexes.

mol^{-1}), although the actual value for $T_{1/2}$ will be determined by vibrational entropy considerations.

Some properties can be modeled well almost regardless of functionals, e.g., structures, vibration frequencies, and some energies of reactions where the electronic structure remains qualitatively unaltered, i.e., the number and types of occupied orbitals stay the same during the process. Regarding the description of geometry, it is recognized as an important parameter because of its use in assessing quality of the employed approaches and as a starting point for describing the properties of interest. Several DFT functionals such as xDH-PBE0, PBE0, M06L and ω B97X have proved to perform accurately in the description of small and medium size organic molecules with deviations between 0.003–0.008 Å.^[17] Nevertheless, for molecules containing transition metals, deviations increase with values from 0.020–0.400 Å as reported in the description of organometallic compounds of Ni, Pd, Ir and Rh,^[18] where the hybrid functional B3LYP is one of the most frequently used with relatively good performance. Additionally, the long-range functional ω B97X–D has been successful in the description of these metal complexes, probably due to the inclusion of dispersion interactions that are often present in this kind of systems. However, an adequate study of the SCO transition requires firstly a correct estimation of the electronic properties that determine the HS–LS gap and secondly, the geometry changes (Δr_{HL}) mentioned above. Once again, the B3LYP functional is one of the most widely used,^[19] despite the good results achieved by the TPSSh hybrid functional, in particular in the calculation of ΔE_{HL}^0 and its use in the determination of spin transition curves.^[20,21]

Results and Discussion

Redox Behavior

Reduction peak potentials were measured in acetonitrile solution for $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$) complexes. Cyclic voltammetry (Figure 2) reveals an irreversible signal (E_{cp})

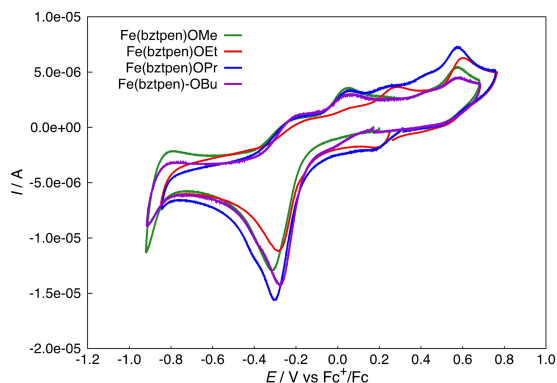


Figure 2. Cyclic voltammetry measured in CH_3CN (V vs Fc^+/Fc) for $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$) complexes.

associated with the reduction from Fe^{III} to Fe^{II} for all the compounds with values from -0.310 to -0.278 V. This behavior is similar to that previously reported in acetone,^[9] with an average shift of ~ 0.067 V toward positive values in acetonitrile.

In order to confirm the cathodic peak associated with the reduction of Fe^{III} to Fe^{II} DFT calculations of the redox potential were performed with TPSS, B3LYP and ω B97X–D functionals, which were selected based on our previous calculations in the Fc^+/Fc system.^[16] The calculated redox potentials (E_{calc}) for the $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ with respect to the Fc^+/Fc value are given in Table 1 and compared to the experimental E_{cp} values. Notice

Table 1. Experimental cathodic peak potentials and calculated redox potentials (V vs Fc^+/Fc) in CH_3CN for $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$) complexes.

OR	E_{cp}	E_{calc}		
		TPSS	B3LYP	ω B97X–D
OMe	–0.310	–0.861	–0.500	–0.411
OEt	–0.283	–0.847	–0.464	–0.397
OPr	–0.303	–0.853	–0.492	–0.452
OBu	–0.278	–0.850	–0.429	–0.364

that the peak potential is not the redox potential, which is about 30 mV below the cathodic peak potential in reversible systems, and can be even more negative for irreversible systems.^[22] Nevertheless in the present calculations, and in

order to compare the effect of different ligands, we will consider $E^0 \approx E_{cp}$.

Experimentally, it seems that there is no significant effect of the substituent R on the potential, as their values appear to be very close to each other. The functional with the closest values to the experimental one is ω B97X–D with the lowest mean absolute difference (MAD) of 0.113 V. For this functional we can also notice that calculated and experimental potentials do not appear in the same order, which is not surprising since the difference between them is below its precision. However, based on these results, an adequate description of the redox potential for the reduction process from Fe^{III} to Fe^{II} is obtained.

To achieve a more accurate and quantitative description of this property we proceed to perform calculations of other iron systems to have a broader range on redox potential values and be able to elaborate a correlation plot. Some of the Fe^{II} –bztpen previously mentioned were included; they are reversible systems with the following formula $[Fe(bztpen)X]^{+/2+}$ ($X=CH_3CN, NCO^-, CN^-$) and experimental values reported in CH_3CN .^[7] Moreover the structures of $Fe(Cp)_2$ and $Fe(Cp^*)_2$ (where Cp and Cp^* are cyclopentadienyl and 1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadienyl ligands) were included as well. Experimental and calculated values are shown in Table 2, where the cathodic

Compound	E_{exp}	E_{calc}		
		TPSS	B3LYP	ω B97X-D
$[Fe(bztpen)OR]^{2+}_{avg}$	−0.293	−0.853	−0.471	−0.406
$[Fe(bztpen)CH_3CN]^{2+}$	0.576	0.157	0.433	0.685
$[Fe(bztpen)NCO]^+$	0.145	−0.348	0.121	0.167
$[Fe(bztpen)CN]^+$	−0.074	−0.341	0.009	−0.014
$Fe(Cp^*)_2$	−0.539 ^[a]	−0.649	−0.619	−0.536
$Fe(Cp)_2$	0.0 ^[b]	0.025 ^[b]	0.005 ^[b]	0.035 ^[b]
MAD	—	0.312	0.086	0.057

[a] Taken from reference 14. [b] Referred to 0.650 V from reference 22.

peak potentials for the $[Fe(bztpen)OR]^{2+}$ ($R=Me, Et, nPr, nBu$) complexes are considered as an average since their values do not show dependence on the substituent R as mentioned above.

It can be noticed that ω B97X–D remains the best functional with a MAD=0.057 V, closest to the well-known 0.058 V (at 298.15 K), which is the experimental difference between reduction and oxidation peaks for reversible systems that exchange one electron.^[23,24] The correlation plot between calculated and experimental values is shown in Figure 3. The cathodic peak potentials for the $[Fe(bztpen)OR]^{2+}_{avg}$ are represented with their standard deviation bars in the graph. Note that the calculated value for these compounds shows greater deviation from the experimental values than the other compounds. A decrement of 100 mV in the experimental value would make the prediction similar to that observed for the other compounds. Such difference is in the range of differences between half wave and cathodic peak potential (30 mV) plus

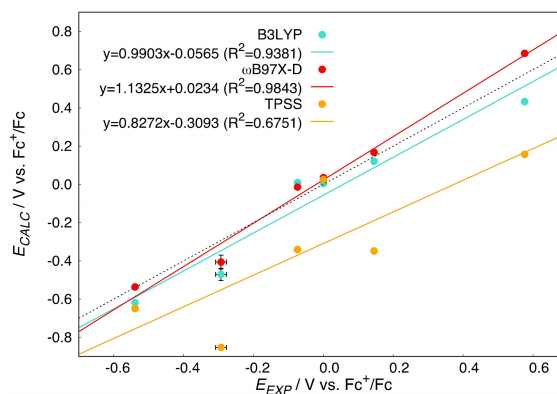


Figure 3. Correlation plot of calculated vs. experimental potential values in CH_3CN (V vs Fc^+/Fc). The $[Fe^{III}(bztpen)OR]^{2+}$ ($R=Me, Et, nPr, nBu$) complexes are represented with an average value and its standard deviation bar. For $[Fe^{II}(bztpen)X]^{+/2+}$ ($X=CH_3CN, NCO^-, CN^-$), $Fe(Cp^*)_2$ and $Fe(Cp)_2$ complexes values are represented with points.

the one expected from system irreversibility behavior.^[22] Correlation coefficients (R^2) were obtained from linear regression, with values of 0.6751, 0.9381 and 0.9843 for TPSS, B3LYP and ω B97X–D, respectively, which confirms the good performance of the latter functional in the description of this property.

Next, an analysis of the M–L bond distances in solution was performed to observe the change in geometry of alkoxide complexes $[Fe^{III}(bztpen)OR]^{2+}$ after reduction. The distances were obtained from fully optimized structures in CH_3CN with the ω B97X–D functional. This functional was selected not only for its performance in the description of the redox potential, but also because it provides, as will be discussed in the next section, an accurate description of the bond distances for the LS and HS complexes.

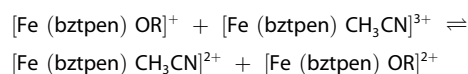
For the $[Fe^{III}(bztpen)OMe]^{2+}$ complex, an increase in all M–L bond distances can be observed when an electron is added since $\Delta r(Fe^{III} \rightarrow Fe^{II})$ has positive values (Table 3, see Table S1 for

Bond	$r(Fe^{III})$	$r(Fe^{II})$	$\Delta r(Fe^{III} \rightarrow Fe^{II})$
Fe–N(1)	2.107	2.200	0.092
Fe–N(2)	2.125	2.212	0.088
Fe–N(3)	2.160	2.227	0.066
Fe–N(4)	2.273	2.374	0.100
Fe–N(5)	2.251	2.353	0.102
Fe–O	1.782	1.900	0.117

the M–L bond distances of all the complexes of supporting information). This increase is larger in the Fe–O distance with a value of 0.117 \AA , which can suggest the possibility of this bond being broken after reduction. This may help to explain the irreversibility observed in these systems, however, addi-

tional studies should be carried out in order to confirm such electrochemical behavior.

Nonetheless we have calculated the free energy differences for the substitution of the metoxi ligand by acetonitrile according to the following reaction (see Scheme S1 for details):



Obtaining $\Delta G = -90.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, which bolsters the hypothesis of the instability of alkoxi Fe(II) complexes.

Finally, we analyzed the molecular orbitals associated with this reduction. $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ has five unpaired α -electrons whereas $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^+$ has only four, as the added electron is of β -spin. The newly occupied β molecular orbital is almost exclusively located in the reduced Fe atom and the α HOMO, distributed in several carbon atoms in the Fe^{III} complex, is also located in the Fe^{II} atom after reduction. Thus, reduction modifies MOs centered on the Fe atom affecting the Fe–L bonds (see Figure S1 for a MOs graph of Fe^{III} and Fe^{II} complexes).

Spin Crossover

As mentioned above, for the spin crossover an accurate description of structural and energetic changes (Δr_{HL} and ΔE^0_{HL}) associated with the process should be done. For this purpose a full optimization of the structures was performed in gas phase for the LS and HS states and results were compared with the experimental results reported by Ortega-Villar *et al.*^[9] The same functionals that were used for the redox potentials were tested (TPSS, B3LYP and ω B97X–D), plus the hybrid TPSSh functional that was added for its good performance in the SCO description.

Experimentally, it is observed that the ground state configuration for the $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ (R=Me, Et, *n*Pr, *n*Bu) complexes at low temperature (100 K) corresponds to LS, but when temperature is increased (300 K) the configuration corresponds to a HS state.

The change in M–L bond distances observed by X-Ray diffraction is a slight increment in the Fe–N bond lengths (numerated as in Scheme 1a), and no appreciable change in the Fe–O distance; these experimental modifications are rightly described by calculations (See Tables S2–S5 for experimental and calculated values).

This increase in bond distances when moving from LS to HS can be observed in Figure 4a and 4b for the $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ complex in black (experimental values) and colored for different functionals. It is also reflected in the Δr_{HL} values presented in Table 4. In general, for the functionals tested, this trend is seen to be properly described in all cases for both spin states. However, among these functionals again ω B97X–D has the most accurate values in the description of this property as can be observed in $\Delta r_{\text{HL}}(\text{calc})$ values in Table 4. This is also in agreement with the overlap between the experimental and calculated structures (considering only the M–L bond lengths

Table 4. Experimental and calculated Δr_{HL} (Å) for $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ complex (best results as compared to experimental ones in bold).

Bond	$\Delta r_{\text{HL}}(\text{exp})$	TPSS	$\Delta r_{\text{HL}}(\text{calc})$		
			TPSSh	B3LYP	ω B97X–D
Fe–N(1)	0.123	0.157	0.151	0.140	0.123
Fe–N(2)	0.120	0.189	0.175	0.166	0.152
Fe–N(3)	0.132	0.195	0.181	0.163	0.149
Fe–N(4)	0.167	0.228	0.222	0.221	0.224
Fe–N(5)	0.141	0.195	0.185	0.183	0.174
Fe–O	–0.001	–0.017	–0.018	–0.015	–0.006

for both spin states). We observed that ω B97X–D has the best fitting with an RMSD=0.052 Å for LS and RMSD=0.056 Å for HS as can be seen in Figures 4c and 4d, while B3LYP has RMSD=0.064 Å and 0.117 Å, TPSS has RMSD=0.072 Å and 0.122 Å and TPSSh has RMSD=0.075 Å and 0.112 Å for the LS and HS states, respectively.

Mulliken spin analysis reveals that LS state has the unpaired electron located mostly on the Fe atom (0.9) and the O atom (0.2), while the HS state has also unpaired electrons located on Fe (4.1) and O (0.4) (see Table S7 for details). The MOs involved in the transition from LS to HS (α -MOs 130 and 131 get occupied and β -MOs 127 and 128 are depopulated) are all mostly of Fe, C and N character (see Table S8 for details) with no O character, in agreement with the result that Fe–O bond remains unchanged after the transition from LS to HS.

With these analyses, we can establish that any functional (among those tested), adequately predicts the geometries observed for the LS and HS states in the $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ (R=Me, Et, *n*Pr, *n*Bu) complexes. However, if a more precise description is required ω B97X–D has the best performance, where long-range separation and dispersion corrections seem to have an effect on the geometry description for these systems.

In addition to the structural analysis, the spin transition energies (ΔE^0_{HL}) must be also adequately described. This description has been the subject of several studies using different levels of theory. The estimation of $T_{1/2}$ is reasonably close to experimental results for Fe(II) and Fe(III) compounds.^[21,25–28] (See Table S6 and Figure S2). In Table 5, the

Table 5. Calculated spin transition energies ΔE^0_{HL} (kJ mol^{-1}) for $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ (R=Me, Et, *n*Pr, *n*Bu) complexes.

OR	$\Delta E^0_{\text{HL}}(\text{calc})$			
	TPSS	TPSSh	B3LYP	ω B97X–D
OMe	17.229	–21.022	–36.127	–29.726
OEt	18.011	–20.067	–35.242	–34.160
OPr	17.685	–20.715	–36.072	–31.516
OBu	20.726	–16.945	–31.981	–30.479

calculated spin transition energies are given for all the functionals tested.

It can be noticed that the only functional that correctly describes the LS state as the ground state is TPSS, which is a

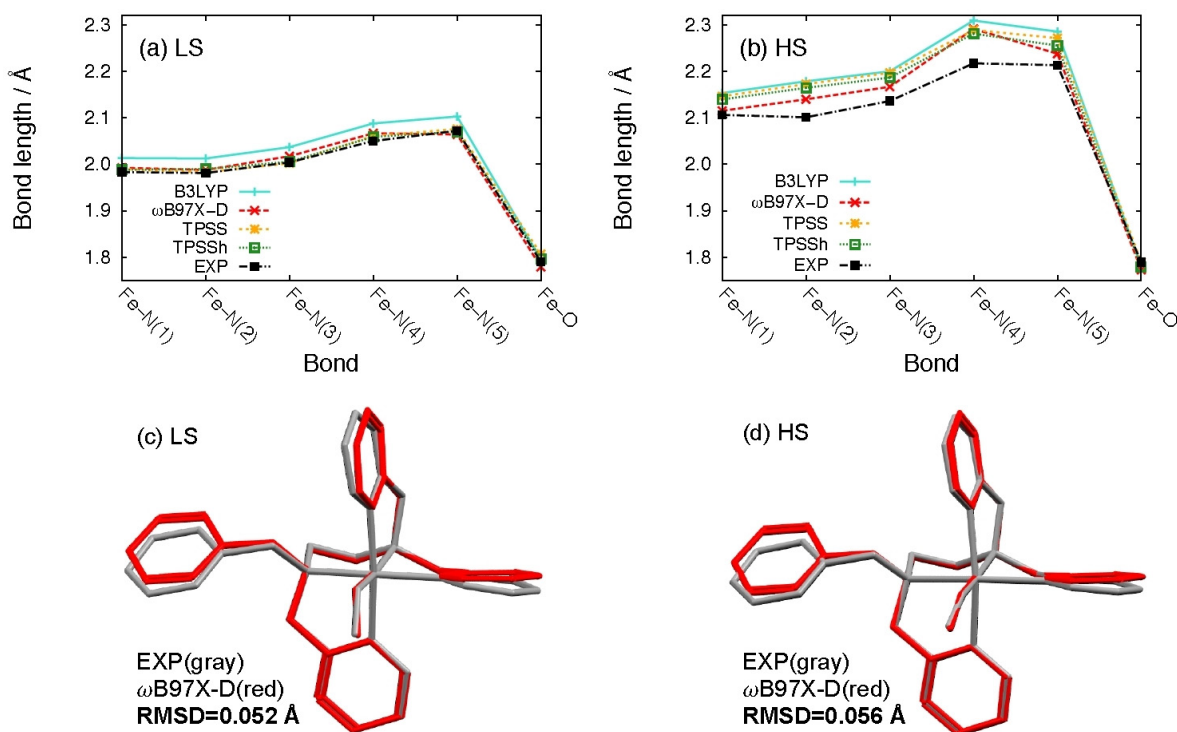


Figure 4. Calculated and experimental M–L bond lengths for the $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ complex. (a) LS state calculated with B3LYP, $\omega\text{B97X-D}$ and TPSS compared with experimental structure at 100 K. (b) HS state calculated with B3LYP, $\omega\text{B97X-D}$ and TPSS compared with experimental structure at 300 K. (c) LS state structure overlap for $\omega\text{B97X-D}$ and experimental (100 K) M–L bond lengths. (d) HS state structure overlap for $\omega\text{B97X-D}$ and experimental (300 K) M–L bond lengths.

pure meta-GGA functional. All other functionals have negative transition energies and therefore invert the spin state, even $\omega\text{B97X-D}$ that has worked properly for the redox potentials and geometries and TPSSh that has given good results in this type of calculations. In this case, the inclusion of a fraction of HF exchange seems to make unstable the LS configuration.

Classification of different functionals is based on the known result that pure GGAs are biased towards low spin, while hybrid GGAs tend to do the opposite.^[29] This is consistent with our own findings, that B3LYP and $\omega\text{B97X-D}$ predict a lower energy for high spin. Also, it has been suggested that the use of hybrid meta GGA compensates these opposed tendencies.^[29] We have made such attempt and found that in this case it overcompensates and still predicts high spin as the lower energy state. For our compounds only pure meta GGA could correctly predict low spin as the stable state. Our results deviate from experimental ones in a range that coincides with those obtained for a set of Fe compounds using different levels of theory. (See Figure S2 and Table S6.)

With an adequate description of the LS and HS states, provided by TPSS functional we proceeded to reproduce the experimental spin transition curves observed in the series of complexes. A methodology that has been used to this end by some authors^[20,21] is to treat the thermal spin crossover as a

thermodynamic equilibrium between LS and HS states. The change in Gibbs free energy between these two states (ΔG_{HL}) at a certain temperature is related to the equilibrium constant ($K_{\text{HL}} = \gamma_{\text{HS}}/\gamma_{\text{LS}}$). Thus, the HS fraction (γ_{HS}) can be obtained by Equation 3.

$$\gamma_{\text{HS}} = [1 + e^{\Delta G_{\text{HL}}(T)/RT}]^{-1} \quad (3)$$

From the HS and LS fractions (γ_{HS} and γ_{LS}), calculated at a given temperature, the effective magnetic moment ($\mu_{\text{eff}}(T)$) can be estimated through Equation 4 and finally related to the temperature and magnetic susceptibility product ($\chi_{\text{M}}T$) through Equation 5.

$$\mu_{\text{eff}}(T) = \gamma_{\text{HS}}(T)\mu_{\text{HS}}(S_{\text{HS}}) + \gamma_{\text{LS}}(T)\mu_{\text{LS}}(S_{\text{LS}}) \quad (4)$$

$$\chi_{\text{M}}T = \left(\frac{\mu_{\text{eff}}(T)}{2.8278}\right)^2 \quad (5)$$

Performing a temperature scanning from 0 to 800 K for each of the complexes we calculate the $\chi_{\text{M}}T$ product and plot the values as a function of temperature to obtain the spin transition curves. The experimental and calculated spin transition curves are compared in Figure 5. It can be distinguished

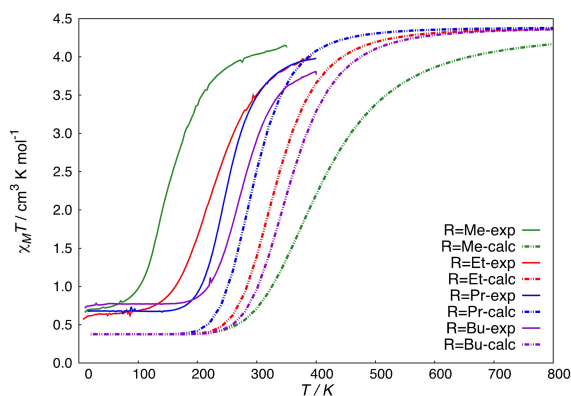


Figure 5. Spin transition curves for $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$) complexes experimental (solid lines) and calculated (dashed lines) with TPSS functional.

that the calculated spin transition curves (dashed lines) have the behavior expected for a transition from LS ($S=1/2$) to HS ($S=5/2$). However, there is a shift in the transition temperature ($T_{1/2}$) of about ~ 200 K between the calculated and experimental curves (See Table 6 for the actual values). Also, the trend of the

Compound	$T_{1/2}$ exp	$T_{1/2}$ calc
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$	158	360
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OEt}]^{2+}$	234	310
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OPr}]^{2+}$	255	280
$[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OBu}]^{2+}$	284	340

increase in $T_{1/2}$ as a function of R substituent does not agree well with the experimental results.

Solid state interactions may modify magnetic properties, as shown in a previous study of similar compounds for which a solvent molecule included in the unit cell caused big changes for intermolecular interactions.^[30] This is also the case found by Brehm *et al.*^[31] in a compound in which the LS and HS have different geometries. Our compounds on the other hand, not only have the same geometry in LS and HS states, but also the same space group upon changes in the ligand. A careful analysis of the intermolecular interactions carried out by Ortega-Villar *et al.*^[9] revealed that for different complexes these interactions are mainly the same.

Despite this, the difference in temperatures between the calculated and experimental values is estimated to be around ~ 0.6 kcal mol⁻¹, which is acceptable for a theoretical calculation considering that chemical precision is estimated at ~ 1.0 kcal mol⁻¹. The small differences observed between R substituents

remain as a challenge for DFT and the search for the universal functional.

Conclusions

In this work, DFT calculations were performed of the redox potential, spin crossover phenomena and the structural changes observed in the Fe^{III} series of $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$ complexes where $\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, n\text{Pr}, n\text{Bu}$. The TPSS, B3LYP and $\omega\text{B97X-D}$ functionals were tested for the redox potentials. For the SCO, TPSSh functional was added.

It was found that $\omega\text{B97X-D}$ correctly describes the redox potential in Fe^{III}/Fe^{II} systems with a correlation coefficient $R^2=0.9843$. The geometry of the complexes is also well described for the LS and HS states with this functional with RMSD of 0.052 and 0.056 Å, respectively.

For the SCO phenomena, according to the energy difference between low spin and high spin states, ΔE_{HL}^0 , TPSS is the functional that describes the correct spin state (LS) at low temperature. With this functional it was possible to reproduce the spin transition curves, where a difference of ~ 200 K between the calculated and experimental curves is observed. However, this displacement (~ 0.6 kcal mol⁻¹) is within the order of what is considered chemical precision (~ 1.0 kcal mol⁻¹). To correctly reproduce the experimentally observed trend of the increase in $T_{1/2}$ as a function of R greater precision is required. Current functionals are not capable of this kind of precision. Most demanding functionals are near 2 kcal mol⁻¹ precision, whereas functionals used in this work are near 3–5 kcal mol⁻¹ in similar cases when applied to organic molecules.^[17]

Our results show that very different properties (redox potentials, minute structural changes and temperature dependent magnetic transitions), observed experimentally with the precision characteristic of each technique, can be described with reasonable accuracy by the current state of the art density functionals, providing further evidence that contributes to the understanding of the chemistry of these complex compounds. However, despite the good performance of the functionals for different properties, the existence of a universal functional that correctly describes all properties is still a challenge that is expected to be satisfied by further advances in the field of density functional theory.

Supporting Information Summary

Experimental Methods and Computational Details. Table S1, calculated Fe^{III} and Fe^{II} bond lengths for $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+/+}$. Tables S2–S5, experimental and calculated LS and HS bond lengths for $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OR}]^{2+}$. Table S6, experimental and calculated transition temperatures for selected Fe complexes. Table S7, Mulliken spin analysis for atoms in the coordination sphere of $[\text{Fe}(\text{bztpen})\text{OMe}]^{2+}$ complex. Table S8 and Figure S1, MOs involved in the spin transition from LS to HS. Figure S2, comparison of experimental and calculated transition temperatures for a set of Fe complexes. Scheme S1, free energy differences for the substitution of methoxide by acetonitrile ligands.

Acknowledgements

We acknowledge supercomputer services provided by DGTIC-UNAM (Miztli SC16-1-IG-37). M.M.F.-L. thanks CONACYT for financial support under scholarship number 240090. R.M.-E., V.M.U.-S. and C.A.-B. acknowledge support from FQ-PAIP.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: Chemical structure changes · DFT calculations · Iron complexes · Redox potential · SCO behaviour

- [1] A. W. Munro, H. M. Girvan, K. J. McLean, *Nat. Prod. Rep.* **2007**, *24*, 585–609.
- [2] P. G. Gildner, T. J. Colacot, *Organometallics* **2015**, *34*, 5497–5508.
- [3] D. J. Harding, P. Harding, W. Phonsri, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *313*, 38–61.
- [4] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, *4*, 145–153.
- [5] F. Pan, Q. Wang, *Molecules* **2015**, *20*, 20499–20517.
- [6] K. Lin, Q. Chen, M. R. Gerhart, L. Tong, S. B. Kim, L. Eisenach, A. W. Valle, D. Hardee, R. G. Gordon, M. J. Aziz, M. P. Marshak, *Science* **2015**, *349*, 1529–1532.
- [7] N. Ortega-Villar, V. M. Ugalde-Saldívar, M. C. Muñoz, L. A. Ortiz-Frade, J. G. Alvarado-Rodríguez, J. A. Real, R. Moreno-Esparza, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7285–7293.
- [8] N. Ortega-Villar, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, V. M. Ugalde-Saldívar, A. E. Goeta, R. Moreno-Esparza, J. A. Real, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5721–5734.
- [9] N. Ortega-Villar, A. Y. Guerrero-Estrada, L. Piñeiro-López, M. C. Muñoz, M. Flores-Álamo, R. Moreno-Esparza, J. A. Real, V. M. Ugalde-Saldívar, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3413–3421.
- [10] K. Arumugam, U. Becker, *Minerals* **2014**, *4*, 345–387.
- [11] L. E. Roy, E. Jakubikova, M. G. Guthrie, E. R. Batista, *J. Phys. Chem.* **2009**, *24*, 6745–6750.
- [12] M. Namazian, C. Y. Lin, M. L. Coote, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *9*, 2721–2725.
- [13] H. Kim, J. Park, Y. S. Lee, *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 2233–2241.
- [14] S. J. Konezny, M. D. Doherty, O. R. Luca, R. H. Crabtree, G. L. Soloveichik, V. S. Batista, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6349–6356.
- [15] G. Gritzner, J. Kúta, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461–466.
- [16] M. M. Flores-Leonar, R. Moreno-Esparza, V. M. Ugalde-Saldívar, C. Amador-Bedolla, *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1099C*, 167–173.
- [17] E. Brémond, M. Savarese, N. Q. Su, A. J. Pérez-Jiménez, X. Xu, J. C. Sancho-García, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 459–465.
- [18] T. Sperger, I. A. Sanhueza, I. Kalvet, F. Schoenebeck, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9532–9586.
- [19] H. Paulsen, V. Schünemann, J. A. Wolny, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 628–641.
- [20] M. Kaneko, S. Tokinobu, S. Nakashima, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1432–1434.
- [21] L. Piñeiro-López, N. Ortega-Villar, M. C. Muñoz, G. Mohlnár, J. Cirera, R. Moreno-Esparza, V. M. Ugalde-Saldívar, A. Bousseksou, E. Ruiz, J. A. Real, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12741–12751.
- [22] M. C. McCormick, K. Keijzer, A. Polavarapu, F. A. Schultz, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8992–9000.
- [23] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877–910.
- [24] A. J. Bard, L. R. Faulkner in *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications* (Eds.: D. Harris, E. Swain, C. Robey, E. Aiello), John Wiley & Sons, Inc., USA, **2001**.
- [25] J. Cirera, F. Paesani, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8194–8201.
- [26] J. Cirera, E. Ruiz, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7954–7961.
- [27] A. Rudavskiy, C. Sousa, C. de Graaf, R. W. A. Havenith, R. Broer, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 184318 (1-8).
- [28] A. Slimani, X. Yu, A. Muraoka, K. Boukheddaden, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 9005–9012.
- [29] E. I. Ioannidis, H. J. Kulik, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 874–884.
- [30] N. Ortega-Villar, A. L. Thompson, M. C. Muñoz, V. M. Ugalde-Saldívar, A. E. Goeta, R. Moreno-Esparza, J. A. Real, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5721–5734.
- [31] G. Brehm, M. Reiher, S. Schneider, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12024–12034.

Submitted: March 16, 2017

Revised: May 25, 2017

Accepted: May 30, 2017

Referencias

- [1] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. John Wiley & Sons, 2nd edition, 2004.
- [2] G. E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 38:114–117, 1965.
- [3] Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Transistor_count.
- [4] Roser, M. <https://ourworldindata.org/technological-progress/>, 2016.
- [5] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover, 1996.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136:B864–B871, 1964.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [8] W. Koch and M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, 2nd edition, 2001.
- [9] R. Parr and W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford Science Publications, 1989.
- [10] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23:542–548, 1927.
- [11] E. Fermi. Un metodo statistice per la determinazione di alcune proprieta dell'atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6:602–607, 1927.
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, 1980.
- [13] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58:1200–1211, 1980.

-
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, 1992.
- [15] A. D. Becke. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *J. Chem. Phys.*, 140:18A301, 2014.
- [16] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, 1988.
- [17] R. Colle and O. Salvetti. Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells. *Theor. Chim. Acta*, 37:329–334, 1975.
- [18] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98:5648–5652, 1993.
- [19] A. D. Boese and J. M. L. Martin. Development of density functionals for thermochemical kinetics. *J. Chem. Phys.*, 121:3405–3416, 2004.
- [20] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, 1988.
- [21] J-D. Chai and M. Head-Gordon. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *J. Chem. Phys.*, 128:084106, 2008.
- [22] J. Klimeš and A. Michaelides. Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 137:120901, 2012.
- [23] Q. Wu and W. Yang. Empirical correction to density functional theory for van der waals interactions. *J. Chem. Phys.*, 116:515–524, 2002.
- [24] J-D. Chai and M. Head-Gordon. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:6615–6620, 2008.
- [25] J. P. Perdew. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In V. van Doren, C. van Alsenoy, and P. Geerlings, editors, *Density functional theory and its application to materials*, págs. 1–20. AIP, January 2001.
- [26] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons Inc, 2001.
- [27] S. Trasatti. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986). *Pure Appl. Chem.*, 58:955–966, 1986.
- [28] R. W. Ramette. Outmoded terminology: The normal hydrogen electrode. *J. Chem. Educ.*, 64:885, 1987.
- [29] G. Gritzner and J. Kuta. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents. *Pure appl. Chem.*, 56:461–466, 1984.
-

- [30] P. Gütllich and H. A. Goodwin. *Spin Crossover—An Overall Perspective*, págs. 1–47. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004.
- [31] L. Cambi and Szegö L. *Chem. Ber. Dtsch. Ges.*, 64:2591–2598, 1931.
- [32] O. Kahn and C. J. Martinez. Spin-transition polymers: From molecular materials toward memory devices. *Science*, 279:44–48, 1998.
- [33] J. A. Real, A. B. Gaspar, and M. C. Muñoz. Thermal, pressure and light switchable spin-crossover materials. *Dalton Trans.*, 0:2062–2079, 2005.
- [34] J-F. Létard, P. Guionneau, and L. Goux-Capes. *Towards Spin Crossover Applications*, págs. 221–249. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2004.
- [35] H. Bethe. Termaufspaltung in kristallen. *Ann. Phys.*, 395:133–208, 1929.
- [36] J. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter. *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. Oxford University Press, 4a edition, 1997.
- [37] O. Kahn. *Molecular Magnetism*. VCH Publishers, 1st edition, 1993.
- [38] N. Ortega-Villar, A. Y. Guerrero-Estrada, L. Piñeiro-López, M. C. Muñoz, M. Flores-Álamo, R. Moreno-Esparza, J. A. Real, and V. M. Ugalde-Saldívar. Spin crossover behavior in a series of iron(III) alkoxide complexes. *Inorg. Chem.*, 54:3413–3421, 2015.
- [39] N. A. Ortega-Villar, M. C. Muñoz, and J. A. Real. [FeIII(bztpen)(OCH₃)](PF₆)₂: Stable Methoxide-Iron(III) Complex Exhibiting Spin Crossover Behavior in the Solid State. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010:5563–5567, 2010.
- [40] N. Ortega-Villar, V. M. Ugalde-Saldívar, M. C. Muñoz, L. A. Ortiz-Frade, J. G. Alvarado-Rodríguez, J. A. Real, and R. Moreno-Esparza. Synthesis and relative stability of a series of compounds of type [Fe(II)(bztpen)X]⁺, where bztpen=pentadentate ligand, N₅, and X⁻=monodentate anion. *Inorg. Chem.*, 46:7285–7293, 2007.
- [41] L. Salmon, G. Molnar, D. Zitouni, C. Quintero, C. Bergaud, J-C. Micheau, and A. Bousseksou. A novel approach for fluorescent thermometry and thermal imaging purposes using spin crossover nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, 20:5499–5503, 2010.
- [42] M. Namazian, C. Y. Lin, and M. L. Coote. Benchmark Calculations of Absolute Reduction Potential of Ferricinium/Ferrocene Couple in Nonaqueous Solutions. *J. Chem. Theory Comput.*, 6:2721–2725, 2010.
- [43] L. E. Roy, E. Jakubikova, M. G. Guthrie, and E. R. Batista. Calculation of one-electron redox potentials revisited. Is it possible to calculate accurate potentials with density functional methods? *J. Phys. Chem. A*, 113:6745–6750, 2009.

- [44] S. J. Konezny, M. D. Doherty, O. R. Luca, R. H. Crabtree, G. L. Soloveichik, and V. S. Batista. Reduction of Systematic Uncertainty in DFT Redox Potentials of Transition-Metal Complexes. *J. Phys. Chem. C*, 116:6349–6356, 2012.
- [45] E. Brémond, M. Savarese, N. Q. Su, A. José Pérez-Jiménez, X. Xu, J. C. Sancho-García, and C. Adamo. Benchmarking Density Functionals on Structural Parameters of Small-/Medium-Sized Organic Molecules. *J. Chem. Theory Comput.*, 12:459–465, 2016.
- [46] T. Sperger, I. A. Sanhueza, I. Kalvet, and F. Schoenebeck. Computational Studies of Synthetically Relevant Homogeneous Organometallic Catalysis Involving Ni, Pd, Ir, and Rh: An Overview of Commonly Employed DFT Methods and Mechanistic Insights. *Chem. Rev.*, 115:9532–9586, 2015.
- [47] G. Brehm, M. Reiher, and S. Schneider. Estimation of the Vibrational Contribution to the Entropy Change Associated with the Low- to High-Spin Transition in $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ Complexes: Results Obtained by IR and Raman Spectroscopy and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. A*, 106:12024–12034, 2002.
- [48] J. Cirera and F. Paesani. Theoretical prediction of spin-crossover temperatures in ligand-driven light-induced spin change systems. *Inorg. Chem.*, 51:8194–8201, 2012.
- [49] H. Paulsen, V. Schünemann, and J. A. Wolny. Progress in Electronic Structure Calculations on Spin-Crossover Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013:628–641, 2013.
- [50] M. Kaneko, S. Tokinobu, and S. Nakashima. Density Functional Study on Spin-crossover Phenomena of Assembled Complexes, $[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{bpa})_2]_n$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{and } \text{BH}_3$; bpa: 1,2-bis(4-pyridyl)ethane). *Chem. Lett.*, 42:1432–1434, 2013.
- [51] L. Piñeiro-López, N. Ortega-Villar, M. C. Muñoz, G. Molnár, J. Cirera, R. Moreno-Esparza, V. M. Ugalde-Saldívar, A. Bousseksou, E. Ruiz, and J. A. Real. Electronic Structure Modulation in an Exceptionally Stable Non-Heme Nitrosyl Iron(II) Spin-Crossover Complex. *Chem. Eur. J.*, 22:12741–12751, 2016.
- [52] J. Cirera and E. Ruiz. Theoretical modeling of two-step spin-crossover transitions in Fe II dinuclear systems. *J. Mater. Chem. C*, 3:7954–7961, 2015.
- [53] E. I. Ioannidis and H. J. Kulik. Ligand-Field-Dependent Behavior of Meta-GGA Exchange in Transition-Metal Complex Spin-State Ordering. *J. Phys. Chem. A*, 121:874–884, 2017.
- [54] A. Rudavskiy, C. Sousa, C. de Graaf, R. W. A. Havenith, and R. Broer. Computational approach to the study of thermal spin crossover phenomena. *J. Chem. Phys.*, 140:184318, 2014.
- [55] A. Slimani, X. Yu, A. Muraoka, K. Boukheddaden, and K. Yamashita. Reparametrization approach of DFT functionals based on the equilibrium temperature of spin-crossover compounds. *J. Phys. Chem. A*, 118:9005–9012, 2014.

- [56] T. J. Lee and P. R. Taylor. A Diagnostic for Determining the Quality of Single-Reference Electron Correlation Methods. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, S23:199–207, 1898.
- [57] T. J. Lee, J. E. Rice, G. E. Scuseria, and H. F. Schaefer. Theoretical investigations of molecules composed only of fluorine, oxygen and nitrogen: determination of the equilibrium structures of FOOF, (NO)₂ and FNNF and the transition state structure for the FNNF *cis-trans* isomerization. *Theor. Chim. Acta*, 75:81–98, 1989.
- [58] C. L. Janssen and I. M. B. Nielsen. New diagnostics for coupled-cluster and Moller-Plesset perturbation theory. *Chem. Phys. Lett.*, 290:423–430, 1998.
- [59] M. L. Leininger, I. M. B. Nielsen, T. D. Crawford, and C. L. Janssen. A new diagnostic for open-shell coupled-cluster theory. *Chem. Phys. Lett.*, 328:431–436, 2000.
- [60] T. J. Lee. Comparison of the T₁ and D₁ diagnostics for electronic structure theory: a new definition for the open-shell D₁ diagnostic. *Chem. Phys. Lett.*, 372:362–367, 2003.
- [61] Y. Zhao, O. Tishchenko, J. R. Gour, W. Li, J. J. Lutz, P. Piecuch, and D. G. Truhlar. Thermochemical kinetics for multireference systems: addition reactions of ozone. *J. Phys. Chem. A*, 113:5786–5799, 2009.
- [62] U. R. Fogueri, S. Kozuch, A. Karton, and J. M. L. Martin. A simple DFT-based diagnostic for nondynamical correlation. *Theor. Chem. Acc.*, 132:1291, 2012.
- [63] P. Ziesche, O. Gunnarsson, W. John, and H. Beck. Two-site hubbard model, the bardeen-cooper-schrieffer model, and the concept of correlation entropy. *Phys. Rev. B*, 55:10270–10277, 1997.
- [64] A. Karton, E. Rabinovich, J. M. L. Martin, and B. Ruscic. W₄ theory for computational thermochemistry: In pursuit of confident sub-kj/mol predictions. *J. Chem. Phys.*, 125:144108, 2006.
- [65] A. Karton, S. Daon, and J. M. L. Martin. W₄₋₁₁: A high-confidence benchmark dataset for computational thermochemistry derived from first-principles w₄ data. *Chem. Phys. Lett.*, 510:165–178, 2011.
- [66] M. Appel, B. Frick, T. L. Spehr, and B. Stühn. Molecular ring rotation in solid ferrocene revisited. *J. Chem. Phys.*, 142:114503, 2015.
- [67] R. K. Bohn and A. Haaland. On the molecular structure of ferrocene, Fe(C₅H₅)₂. *J. Organomet. Chem.*, 5:470–476, 1966.
- [68] S. Coriani, A. Haaland, T. Helgaker, and P. Jørgensen. The equilibrium structure of ferrocene. *ChemPhysChem*, 7:245–249, 2006.
- [69] P. Seiler and J. D. Dunitz. The structure of triclinic ferrocene at 101, 123 and 148 K. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 35:2020–2032, 1979.

- [70] P. Seiler and J. D. Dunitz. Low-temperature crystallization of orthorhombic ferrocene: structure analysis at 98 K. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 38:1741–1745, 1982.
- [71] R. González, R. Chiozzone, C. Kremer, F. Guerra, G. De Munno, F. Lloret, M. Julve, and J. Faus. Magnetic Studies on Hexahalorhenate(IV) Salts of Ferrocenium Cations $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)_2]_2[\text{ReX}_6]$ (R = H, CH₃; X = Cl, Br, I). *Inorg. Chem.*, 43:3013–3019, 2004.
- [72] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, Jr. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09, Revision C.01, 2010. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- [73] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, Jr. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09, Revision D.01, 2013. Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- [74] J. A. Martinho Simões. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, chapter Organometallic Thermochemistry Data. Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>.
- [75] A. M. Kuznetsov, A. N. Maslii, and L. I. Krishtalik. Quantum chemical model of solvation for calculation of electrode potentials of redox processes involving ferrocene, cobaltocene, and their ions. *Russ. J. Electrochem.*, 44:34–42, 2008.
- [76] N. G. Connelly and W. E. Geiger. Chemical redox agents for organometallic chemistry. *Chem. Rev.*, 96:877–910, 1996.

- [77] V. V. Pavlishchuk and A. W. Addison. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25 C. *Inorg. Chim. Acta*, 298:97–102, 2000.
- [78] A. J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang. Challenges for Density Functional Theory. *Chem. Rev.*, 112:289–320, 2012.
- [79] F. Pan and Q. Wang. Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review. *Molecules*, 20:20499–20517, 2015.
- [80] D. Larcher and J. M. Tarascon. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nat. Chem.*, 7:19–29, 2015.
- [81] N. S. Lewis. Powering the planet. *MRS Bull.*, 32:808–820, 2007.
- [82] Y. W. D. Chen, K. Santhanam, and A. J. Bard. Solution Redox Couples for Electrochemical Energy Storage I. Iron(III)-Iron(II) Complexes with O-Phenanthroline and Related Ligands. *J. Electrochem. Soc.*, 128:1460–1467, 1981.
- [83] B. Huskinson, M. P. Marshak, C. Suh, S. Er, M. R. Gerhardt, C. J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, and M. J. Aziz. A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery. *Nature*, 505:195–198, 2014.
- [84] K. Lin, Q. Chen, M. R. Gerhardt, L. Tong, S. B. Kim, L. Eisenach, A. W. Valle, D. Hardee, R. G. Gordon, M. J. Aziz, and M. P. Marshak. Alkaline quinone flow battery. *Science*, 349:1529–1532, 2015.
- [85] K. Lin, R. Gómez-Bombarelli, E. S. Beh, L. Tong, Q. Chen, A. Valle, A. Aspuru-Guzik, M. J. Aziz, and R. G. Gordon. A redox-flow battery with an alloxazine-based organic electrolyte. *Nat. Energy*, 1:16102, 2016.
- [86] E. S. Beh, D. De Porcellinis, R. L. Gracia, K. T. Xia, R. G. Gordon, and M. J. Aziz. A Neutral pH Aqueous Organic–Organometallic Redox Flow Battery with Extremely High Capacity Retention. *ACS Energy Lett.*, 2:639–644, 2017.
- [87] S. Er, C. Suh, M. P. Marshak, and A. Aspuru-Guzik. Computational design of molecules for an all-quinone redox flow battery. *Chem. Sci.*, 6:885–893, 2015.
- [88] G. J. Tustin, V. G. H. Lafitte, C. E. Banks, T. G. J. Jones, R. B. Smith, J. Davis, and N. S. Lawrence. Synthesis and characterisation of water soluble ferrocenes: Molecular tuning of redox potentials. *J. Organomet. Chem.*, 692:5173–5182, 2007.
- [89] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- [90] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta–Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys. Rev. Lett.*, 91:146401, 2003.

-
- [91] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, L. A. Constantin, and J. Sun. Workhorse Semilocal Density Functional for Condensed Matter Physics and Quantum Chemistry. *Phys. Rev. Lett.*, 103:026403, 2009.
- [92] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, and J. P. Perdew. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. *J. Chem. Phys.*, 119:12129–12137, 2003.
- [93] Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar. Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions. *J. Chem. Phys.*, 123:161103, 2005.
- [94] Y. Zhao and D. G. Truhlar. The Mo6 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four Mo6-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.*, 120:215–241, 2008.
- [95] Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar. Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Theory Comput.*, 2:364–382, 2006.
- [96] L. E. Roy, P. J. Hay, and R. L. Martin. Revised Basis Sets for the LANL Effective Core Potentials. *J. Chem. Theory Comput.*, 4:1029–1031, 2008.
- [97] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, and H. Preuss. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the first row transition elements. *J. Chem. Phys.*, 86:866–872, 1987.
- [98] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, 72:650–654, 1980.
- [99] T. H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90:1007–1023, 1989.
- [100] F. Weigend and R. Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys Chem Chem Phys*, 7:3297–3305, 2005.
- [101] J. Tomasi, B. Mennucci, and R. Cammi. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem. Rev.*, 105:2999–3093, 2005.
- [102] A. V. Marenich, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J. Phys. Chem. B*, 113:6378–6396, 2009.
- [103] G. C. Schatz and M. A. Ratner. *Quantum Mechanics in Chemistry*. Dover, 2002.
-

-
- [104] M. M. Flores-Leonar, R. Moreno-Esparza, V. M. Ugalde-Saldívar, and C. Amador-Bedolla. Further insights in DFT calculations of redox potential for iron complexes: The ferrocenium/ferrocene system. *Comput. Theor. Chem.*, 1099:167–173, 2017.
- [105] M. M. Flores-Leonar, R. Moreno-Esparza, V. M. Ugalde-Saldívar, and C. Amador-Bedolla. Correlating Properties in Iron(III) Complexes: A DFT Description of Structure, Redox Potential and Spin Crossover Phenomena. *ChemistrySelect*, 2:4717–4724, 2017.