



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio teórico de cúmulos de hierro como catalizadores en síntesis de materiales de carbono

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Patricio Rodrigo Rosales Limón

Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez
Facultad de Química

Ciudad de México, diciembre de 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradezco a:

La UNAM y a mi tutor, Dr. Miguel Castro Martínez; el apoyo financiero al proyecto **PAPITT IN-114619**, con título “Cúmulos de Metales de Transición y su interacción con Moléculas de Importancia Biológica” de DGAPA-UNAM. También se agradece a DGTIC por las facilidades de súper cómputo bajo el proyecto de investigación: LANCAD-UNAM-DGTIC-063.

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

A mis sinodales por sus observaciones.

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

Lugar donde se desarrolló la tesis:

Departamento de física y química teórica, Unidad de Posgrado, Edificio B,
Facultad de Química. Ciudad Universitaria.

Simposio donde se presentó el proyecto:

Frontiers in Computational Chemistry, proyecto: “CO dissociation, using clusters of iron atoms”.

Publicaciones:

- P. Limon, A. Miralrio, M. Castro. “Adsorption and dissociation of carbón monoxide on iron and iron-carbon clusters: $\text{Fe}_n + 2\text{CO}$ and $\text{Fe}_n\text{C} + 2\text{CO}$, $n = 4$ and 7 . A theoretical study”. Computational and Theoretical Chemistry. 1129 (2018) 37 – 47.
- P. Limon, A. Miralrio, M. Castro. “Small binary iron-carbon clusters with persistent high magnetic moments. A theoretical Characterization.” International Journal of Quantum Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. (2018) 35 – 53. (For Peer Review)

Índice

1. Introducción.....	1
1.1.Hipótesis.....	6
1.2.Objetivo General	6
1.2.1. Objetivos específicos.....	6
2. Fundamento teórico.....	8
2.1.Teoremas de Hohenberg y Khon.....	8
2.2.Método de Kohn Sham.....	10
2.3.Funcional BPW91.....	11
3. Método.....	14
4. Validación del método.....	17
5. Mecanismo de adsorción del CO y su conversión sobre la superficie de los cúmulos de Fe ₄ , Fe ₇ , Fe ₄ C y Fe ₇ C.....	27
5.1.El monóxido de carbono y la reacción de Boudouard.....	29
5.2.Los cúmulos de átomos de hierro, Fe _n (n=4, 7).....	33
5.2.1. Fe ₄	33
5.2.2. Fe ₇	36
5.3.La adsorción de la molécula CO sobre los cúmulos Fe ₄ y Fe ₇	39
5.3.1. El complejo Fe ₄ CO.....	39
5.3.2. El complejo Fe ₇ CO.....	42
5.4.Interacción del complejo Fe _n CO con una segunda molécula de CO.....	44
5.4.1. El complejo Fe ₄ (CO) ₂	44
5.4.2. El complejo Fe ₇ (CO) ₂	47
5.5.Productos y barreras de energía.....	49
5.5.1. La reacción Fe ₄ + 2CO → Fe ₄ C + CO ₂	49
5.5.2. La reacción Fe ₇ + 2CO → Fe ₇ C + CO ₂	52
5.5.3. La reacción Fe ₄ C + 2CO → Fe ₄ C ₂ + CO ₂	54
5.5.4. La reacción Fe ₇ C + 2CO → Fe ₇ C ₂ + CO ₂	55
6. Estudio teórico de las estructuras Fe ₆ C _m , donde m ≤ 9.....	58
6.1. Análisis estructural de los sistemas Fe ₆ C _m , donde m ≤ 9.....	58
6.2.Estabilidad de los sistemas Fe ₆ C _m , donde m ≤ 9.....	63
6.3.Propiedades energéticas y electrónicas de los sistemas Fe ₆ C _m , m ≤ 9.....	64
6.4. Comportamiento magnético de los sistemas Fe ₆ C _m , donde m ≤ 9.....	68
7. Conclusiones.....	71

Resumen

Se ha demostrado que los cúmulos de átomos de metales de transición catalizan la conversión de moléculas contaminantes. En este contexto, los cúmulos pequeños de átomos de hierro se pueden considerar como una alternativa a otros catalizadores nano-estructurados de alto costo. En este trabajo se estudia la conversión de moléculas de monóxido de carbono en dióxido de carbono catalizada por cúmulos de átomos de hierro neutros y cargados, Fe_4 y Fe_7 , por medio de las reacciones, en fase gaseosa, $\text{Fe}_{4,7}^{0, \pm 1} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{4,7}\text{C}^{0, \pm 1} + \text{CO}_2$. Mediante cálculos hechos basados en la Teoría de los Funcionales de la Densidad, se determinó que la energía de activación $E_a = 140 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para la reacción de Boudouard, $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, se reduce considerablemente, hasta 33.57 y $58.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, cuando los cúmulos $\text{Fe}_{4,7}$ neutros actúan, respectivamente, como catalizadores. El papel principal de los cúmulos de átomos de hierro, $\text{Fe}_{4,7}$, es disminuir las barreras de energía para la disociación de la molécula de CO. Las moléculas de CO adicionales reaccionan con los productos neutros formados en las primeras reacciones: es decir, los cúmulos de hierro-carbono Fe_4C y Fe_7C . Se obtiene que para el proceso $\text{Fe}_4\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C}_2 + \text{CO}_2$, la energía de activación aumenta hasta $44.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Mientras que se observa una mejora en el comportamiento catalítico de la reacción correspondiente al cúmulo binario Fe_7C , respecto a la reacción hecha con el cúmulo sin carbono, Fe_7 , ya que produce una barrera de energía más pequeña, $44.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. También se hizo la caracterización completa de los cúmulos de Fe_4 y Fe_7 neutros y cargados que interactúan con las moléculas de CO. A la vez que se realizó el estudio de los sistemas Fe_6C_m , $m \leq 9$; para los que se caracterizaron sus propiedades estructurales, electrónicas, magnéticas y vibracionales. Se encontró que la formación de anillos de 5 y 6 miembros de átomos de carbono sobre la superficie del cúmulo no son las geometrías energéticamente más estables. Sin embargo, el espín del cúmulo de seis átomos de hierro se afecta muy poco al ir agregando las cadenas de átomos de carbono. Se observa, principalmente, la formación de dímeros de átomos de carbono, como unidades básicas estructurales, para los sistemas Fe_6C_2 , Fe_6C_3 y Fe_6C_4 . En Fe_6C_5 , se observa la formación de un trímero y un dímero, y la formación de cadenas de 5 miembros de carbono a partir de Fe_6C_6 . Con excepción de Fe_6C_9 en donde se observa una cadena C_4 , una C_3 y un dímero C_2 .

Abstract

Transition metal clusters have proved to catalyze the conversion of environmental hazardous molecules. In that context, small iron clusters can be considered as an alternative to other high-cost nanostructured catalyst. In this work is studied the conversion of carbon monoxide molecules to carbon dioxide catalyzed by neutral and charged iron clusters, Fe_4 and Fe_7 , by means of the reactions in the gas phase $\text{Fe}_{4,7}^{0, \pm 1} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{4,7}\text{C}^{0, \pm 1} + \text{CO}_2$. It was found through all-electron density functional theory calculations that the activation energy, $E_a = 140 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, for the Boudouard reaction $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ is considerably reduced, up to 33.57 and 58.2 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, when the neutral Fe_4 and Fe_7 clusters acts as catalysts, respectively. Therefore, the primary role of the bare iron clusters, $\text{Fe}_{4,7}$ is to decrease the energy barriers for the dissociation of the CO molecule. For additional CO molecules reacting with the neutral products formed in the first reactions: namely, the iron-carbon clusters, Fe_4C and Fe_7C , results reveal that for the process $\text{Fe}_4\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C}_2 + \text{CO}_2$, the activation energy increases up to 44.7 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. While an improvement in the catalytic behavior of the binary cluster Fe_7C occurs for its correspondent reaction, as it yields a smaller energy barrier, estimated as 44.8 $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Moreover, the low-lying states of the neutral and charged Fe_4 and Fe_7 clusters interacting with multiple CO molecules are fully characterized. At the same time the Fe_6C_m systems were studied, $m \leq 9$; for which its structural, electronic, magnetic and vibrational properties were characterized. It was found that the formation of rings of 5 and 6 members of carbon atoms on the surface of the cluster are not the energetically more stable geometries. However, the spin of the cluster of six iron atoms is affected very little when adding the chains of carbon atoms. It is observed, mainly, the formation of dimers of carbon atoms, as basic structural unities, for the Fe_6C_2 , Fe_6C_3 and Fe_6C_4 systems. In Fe_6C_5 the formation of a trimer and a dimer is observed, and the formation of chains of five carbon members from Fe_6C_6 . Except for Fe_6C_9 where a C_4 and a C_3 chains, and a C_2 dimer are observed.

Capítulo 1

Introducción

Los cúmulos pequeños de metales de transición (Transition Metal), TM_n , así como su interacción con especies moleculares, cobraron importancia a finales de la década de 1970, debido al desarrollo de técnicas de haces moleculares que permiten la síntesis de estos cúmulos de tamaño definido.¹ Se encontró que estas partículas presentan propiedades electrónicas y magnéticas inusuales y únicas. En particular, algunos cúmulos poseen la capacidad de actuar como catalizadores en la síntesis de materiales usados en nanotecnología. Estos avances hicieron posible, además de la síntesis, la caracterización de los cúmulos TM_n .² Wang y colaboradores caracterizaron estos cúmulos usando espectroscopia fotoelectrónica a tres diferentes longitudes de onda.³ Encontraron que, para los cúmulos con veinticinco átomos de hierro, las propiedades electrónicas comienzan a ser parecidas a las del bulto. Estos resultados permitieron determinar la afinidad electrónica, el potencial de ionización y la reactividad química. Particularmente, los cúmulos de hierro han sido importantes debido a que exhiben momentos magnéticos más altos que los del sólido, dando lugar al fenómeno de súperparamagnetismo. Los sistemas Fe_n , $7 \leq n \leq 20$ fueron estudiados por Gutsev y colaboradores por métodos teóricos.⁴

Por otra parte, los materiales de carbono llevan una larga trayectoria. En la segunda mitad del siglo XX, se realizó el estudio de diversas estructuras de carbono. En 1976 se obtiene evidencia de filamentos tubulares de carbono,¹ en donde Oberlin, Endo y Koyama los prepararon por pirólisis de una mezcla de benceno y de hidrógeno a altas temperaturas, ≈ 1100 °C. Estos filamentos fueron estudiados por microscopía electrónica de alta resolución y se descubrió que tienen diferentes formas externas y contienen un tubo hueco con un diámetro que varía de 20 a más de 500 Å a lo largo del eje de la fibra. Se componen de pilas de capas de carbono, paralelo al eje de la fibra, y dispuestos en hojas concéntricas. Estas fibras tienen dos texturas resultantes de los distintos procesos de crecimiento. Las regiones centrales, hechas de largas,

rectas y paralelas capas de carbono, se forman principalmente por efecto del catalizador. Las regiones externas corresponden a un depósito pirolítico ocurrido durante el proceso de crecimiento de engrosamiento secundario. Se identificaron cristales muy pequeños de cementita, de aproximadamente 100 Å de diámetro, por técnicas de campo oscuro en la punta del tubo central de cada fibra. Desde ese momento ellos ya habían establecido un modelo de crecimiento de la fibra relacionado con una difusión superficial de las especies de carbono en la partícula del catalizador. En 1985, se descubren los fullerenos por Kroto, Curl y Smalley,⁵ al vaporizar grafito por irradiación láser, produciendo un cúmulo notablemente estable que consta de 60 átomos de carbono. En cuanto a la cuestión ¿a qué tipo de geometría súper estable da lugar el arreglo de 60 átomos de carbono? Sugirieron un icosaedro truncado, un polígono con 60 vértices y 32 caras, 12 de las cuales son pentagonales y 20 hexagonales. La molécula C₆₀ que se produce cuando un átomo de carbono se coloca en cada vértice de la estructura, que tiene todas las valencias satisfechas por dos enlaces sencillos y un doble enlace; tiene muchas estructuras de resonancia, y parece ser aromática. En 1991, Ijima descubre los nanotubos de carbono,⁶ donde utiliza el método de vaporización por arco de descarga, similar al de la preparación de los recientes fullerenos obtenidos seis años antes, en donde las agujas crecen al final del electrodo negativo usado para la descarga de arco. La microscopía electrónica revela que cada aguja comprende tubos coaxiales de hojas gráficas que van, en número, desde dos hasta alrededor de cincuenta. Sobre cada tubo, los hexágonos son dispuestos en forma helicoidal alrededor del eje de la aguja. El paso helicoidal varía de aguja a aguja y de tubo a tubo dentro de una sola aguja. Parece que esta estructura helicoidal puede ayudar al proceso de crecimiento. La formación de estas agujas, que van de pocos a unas cuantas decenas de nanómetros en diámetro, sugiere: debería ser posible la ingeniería de estas estructuras de carbono, en escalas considerablemente más grandes que las más relevantes para los fullerenos. En 2004, se descubre el grafeno,⁷ donde Novoselov *et al.* describen películas de grafito monocristalino, con unos pocos átomos de espesor, pero que son estables en

condiciones ambientales, son metálicas, y de muy alta calidad. Las películas son semimetales de dos dimensiones, con un pequeño solapamiento entre bandas de valencia y de conducción, y que exhiben un fuerte efecto de campo eléctrico ambipolar de tal manera que los electrones y los agujeros en concentraciones de hasta 10^{11} por centímetro cuadrado tienen movilidades, a temperatura ambiente, que pueden ser inducidas mediante la aplicación de una tensión de entrada.

Desde entonces se han intentado caracterizar las propiedades físicas y químicas de estos materiales de carbono, así como su forma de obtención. En 1996 Smalley y colaboradores quienes, a partir de una técnica de vaporización láser, produjeron nanotubos de carbono de pared simple (o SWNTs por sus siglas en inglés) por la descomposición de monóxido de carbono a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, catalizados por nanopartículas de molibdeno. Obtienen tubos con diámetros que van desde 1 hasta 5 nm, cercanamente correlacionados con el tamaño de la nanopartícula encontrada adjunta al final del nanotubo, y donde este resultado representó la primera evidencia de SWNTs producidos por una partícula catalítica preformada.² En este trabajo, Samlley *et al.* proponen un mecanismo de reacción en donde, a partir de la descomposición de las fuentes de carbono (el gas usado y los mismos compuestos de coordinación de Mo) y la formación *in situ* de cúmulos metálicos, que funcionan como semilla para la nucleación de los átomos de carbono, comienza la formación de una capa (o hemifullereno) que posteriormente crecerá en forma de nanotubo de carbono de pared simple. A este mecanismo le llaman mecanismo de *yarmulke* (palabra yidis para casquete, gorro o kipá), debido a la forma del hemifullereno en la fase posterior a la nucleación. También ya habían empleado cúmulos de Ni y Co, que catalizan aproximadamente el 50 % del carbono vaporizado.⁸ Sin embargo, se obtienen rendimientos más altos usando $\text{Fe}(\text{CO})_5$, como fuente de átomos de Fe (los cuales se combinan *in situ* para formar cúmulos de hierro), y una corriente caliente de CO.⁹

Por otra parte, la nucleación de los nanotubos de carbono (CNTs) en la superficie de nanopartículas de metales, particularmente en níquel, además de la formación de manojos de estos nanotubos por interacciones de van der Waals fue demostrada por Fan *et al.*,¹⁰ quienes usaron la aproximación de densidad local de la teoría de los funcionales de la densidad. Demuestran que se forman pentágonos desde la fase inicial de la nucleación, la energía requerida para la formación de estos pentágonos es compensada por la formación de enlaces colgantes en la periferia del núcleo. La formación de un "tubo tapado" es la geometría energéticamente más favorable, sobre la de fullereno, hoja de grafeno o tubo abierto. El diámetro del tubo está determinado por restricciones cinéticas. Como se ha visto, la formación de nanotubos de carbono catalizada por nanopartículas de metales de transición, en la actualidad es una de las técnicas más usadas, y estudiadas debido a su alto potencial en la síntesis a granel de nanotubos de carbono. En 2008, Yoshida y colaboradores mediante la observación del crecimiento de nanotubos de carbono, por microscopía electrónica de transmisión *in-situ*, observan el proceso de nucleación y crecimiento de los nanotubos de carbono (CNTs) sobre nanopartículas de carburo de hierro, al hacer la deposición química del vapor de C₂H₂. En este estudio descartan el mecanismo de *yarmulke*, viéndolo como un mecanismo muy simplificado, y proponen, además de la nucleación, la difusión de los átomos de carbono sobre la superficie y hacia el interior del material por fluctuaciones de las nanopartículas de carburo de hierro de donde, posteriormente, los CNTs son expulsados. Además de que el crecimiento del tubo, como un tubo y no como una expansión infinita hacia los lados, depende de factores cinéticos tales como: la concentración de la fuente de carbono, además del "molde nanopartícula de metal de transición".¹¹ En el año 2009, Morokuma¹² simuló el crecimiento de los nanotubos de carbono de pared simple en superficies de SiC, usando el método SCC-DFTB (*self-consistent-charge-functional tight-binding*), para el cálculo del potencial cuántico y así demostrar que se puede dar lugar a tal crecimiento. Posteriormente, usando el mismo método, simularon con éxito el crecimiento continuo de los nanotubos sobre superficies de Fe, comenzando con Fe₃₈ y una capa de C₂₀, debido

a que la superficie del cúmulo metálico debe ser más grande que la superficie en donde se forman los enlaces Fe-C para el crecimiento del nanotubo de carbono. También se simuló el crecimiento de los nanotubos sobre cúmulos de átomos hierro con impurezas de carbono en su interior, debido a la probable difusión de los átomos de carbono hacia dentro y sobre la superficie del cúmulo de átomos de hierro. En general, y en todos los casos, se observa que el crecimiento de este último es factible, pasando por 3 etapas de crecimiento: 1. la nucleación de los átomos de carbono, sobre la semilla (cúmulo metálico); 2. la formación de la capa de átomos de carbono sobre el cúmulo metálico y 3. el crecimiento continuo del nanotubo de carbono. Morokuma eligió este último para modelar debido a la suposición de que debe ser la fase más rápida, a una tasa de 2 átomos de carbono/ps durante la simulación, lo cual es un resultado más veloz que el observado experimentalmente. Si se disminuye la tasa de suministro de carbono, se obtiene más reparación en los nanotubos, que además son más regulares. Durante la nucleación se forman, preferiblemente, anillos de 5 miembros, resultando en la posterior formación de las paredes en crecimiento continuo. En la interfase se observa la adición de C, y C₂ y cadenas de poliacetileno más grandes. Se obtiene un amplio número de defectos que disminuyen al disminuir la tasa de crecimiento. La temperatura óptima es de 1500 K.

Se han hecho grandes avances en el estudio de la síntesis de nanotubos de carbono, gracias a la experimentación y a la simulación por métodos computacionales en aquellas áreas que resultan difíciles de entender a nivel experimental. Sin embargo, aún quedan cuestiones por resolver en este sentido;¹³ por ejemplo, si las especies carburo metálicas son precursores necesarios para la nucleación. También debería ser posible demostrar procesos, como la disminución de barreras energéticas en los primeros pasos, o la formación de anillos durante las primeras etapas de la nucleación; esto a niveles más altos de teoría y, de esta forma, contribuir al mejor entendimiento de estos procesos.

1.1. Hipótesis

Se esperaría que el nivel de teoría utilizado explique adecuadamente, la disminución de la barrera energética de la reacción teórica $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ (obtenida con el mismo método), al usar los cúmulos pequeños de hierro, $\text{Fe}_{4,7}$, como catalizadores. El cúmulo mixto Fe_nC podría disminuir la barrera de energía requerida para el rompimiento del enlace de la molécula de CO, la cual tiene una energía de unión grande (259 ± 2 kcal/mol),¹⁴ mayor incluso que la del nitrógeno molecular, N_2 (244 ± 2 kcal/mol),¹⁴ ya que se han observado las propiedades catalíticas de estos cúmulos binarios.¹¹ Dado que experimentalmente, los átomos de carbono sufren nucleación en la superficie del cúmulo, Fe_n , dando lugar a la formación de anillos de carbono de 5 miembros,¹¹ se esperaría obtener la formación de este tipo de anillos en la superficie de los cúmulos más pequeños.

1.2. Objetivo general

Estudiar y demostrar, a nivel teórico, la función de los cúmulos pequeños de átomos de hierro, y carburo de hierro, como catalizadores en la descomposición del monóxido de carbono; disminuyendo la barrera energética de la reacción $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$. Así como estudiar los estados de mínima energía de la acumulación de átomos de carbono sobre la superficie de este tipo de cúmulos de átomos de hierro.

1.2.1. Objetivos específicos

- a. Caracterizar a nivel teórico las interacciones entre cúmulos de hierro, $\text{Fe}_{4,7}$, y carburos de estos cúmulos, $\text{Fe}_{4,7}\text{C}$, con moléculas de monóxido de carbono, incluidos sus estados de transición: $\text{Fe}_n - \text{CO}$, $\text{Fe}_n\text{CO} - \text{CO}$, $\text{Fe}_n\text{C} + \text{CO}_2$, Fe_nC , $\text{Fe}_n\text{C} - \text{CO}$, $\text{Fe}_n\text{C-CO} - \text{CO}$ y $\text{Fe}_n\text{C}_2 + \text{CO}_2$, donde $n = 4, 7$.
- b. Estudiar el papel que tienen como catalizadores los pequeños cúmulos de átomo de hierro en los procesos: a) $\text{Fe}_n\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_n\text{C} + \text{CO}_2$ y b) $\text{Fe}_n\text{C-CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_n\text{C}_2 + \text{CO}_2$, donde $n = 4, 7$.

- c. Describir las propiedades estructurales, energéticas, electrónicas, vibracionales y magnéticas de la acumulación de átomos de carbono sobre la superficie del cúmulo de seis átomos de hierro: $\text{Fe}_6\text{-C}_m$, donde $m = 1 - 9$.

Capítulo 2

Fundamento teórico

Este trabajo se desarrolló bajo el marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Esta teoría es un procedimiento que relaciona la distribución de la densidad electrónica con la energía total del sistema para obtener el estado fundamental,^{15, 16} en donde se usa la densidad electrónica, $\rho_0(\mathbf{r})$, para así obtener la energía del estado basal, la función de onda y demás propiedades electrónicas. Un funcional es una regla que, a modo de función, su dominio es otra función y su contradominio es un valor numérico; los funcionales de la densidad son la relación entre la energía del sistema (valor numérico) y la función de densidad electrónica,¹⁷ por lo que se puede decir que la energía del estado basal es funcional de la densidad electrónica, $E_0 = E_0[\rho_0]$.

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

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

y

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

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

2.1. Teoremas de Hohenberg y Kohn

Teorema 1 *El potencial externo $v(r)$ es determinado por la densidad $\rho(r)$*

En 1963 Hohenberg y Kohn¹⁵ demostraron que la energía del estado basal E_0 es un funcional de la densidad electrónica $E_0[\rho_0]$.

Sea:

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

donde:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Teorema 2 Para una densidad de prueba $\rho(r)$ tal que $\rho(r) \geq 0$ y $\int \rho(r) dr = N$,

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

Se puede calcular la energía sin que se requiera el cálculo de la función de onda; sin embargo, los teoremas de Hohenberg y Kohn no indica cómo calcular E_0 a partir solamente de ρ_0 , cuando se conoce el funcional $E[\rho]$.

2.2. Método de Kohn y Sham

Cada potencial externo produce una densidad única por eso se puede conocer el potencial externo si se conoce la densidad. Kohn y Sham en 1965 propusieron un método para encontrar ρ_0 y a partir de ella E_0 .

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

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

Y tienen un hamiltoniano de la forma siguiente:

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

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

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

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

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

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

donde ΔT es la diferencia entre la energía cinética electrónica de la molécula real y la del sistema de referencia.

De la misma manera se establece la diferencia siguiente:

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

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

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

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

donde los términos ΔT y ΔV_{ee} no se conocen y se incluyen en el funcional de energía de correlación e intercambio:

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

Por lo tanto, es posible determinar E_0 a partir de la densidad, siempre y cuando se puedan encontrar los orbitales de Kohn y Sham y se conozca el funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$, que contiene los términos para la energía de correlación cinética, la energía de intercambio (que se origina en el requerimiento de antisimetría) y la energía de correlación coulombica.

Aún con estas aproximaciones no se conoce el funcional de intercambio y correlación E_{xc} . Por eso se desarrollaron diferentes métodos dentro de la teoría como *LDA (Local Density Approximation)* y *GGA (General Gradient Approximation)*. La primera supone que en cada punto la energía de correlación e intercambio dependen sólo de ese punto y la segunda es un poco más sofisticada, ya que considera en cada punto el valor de la densidad y de sus gradientes.¹⁵

2.3. Funcional BPW91

Los diferentes tratamientos en la teoría de los funcionales de la densidad consisten en utilizar el funcional de intercambio y correlación que describa mejor al sistema en estudio. BPW91 es un funcional puro, de gradiente generalizado. Se compone de los funcionales de intercambio B88¹⁸ y de correlación PW91.¹⁹

$$E_{xc}^{BPW91} = E_x^{B88} + E_c^{PW91} \dots (16)$$

el intercambio de Becke, B88, está dado por

$$E_x^{B88} = -\frac{3}{2} \left[\frac{3}{4\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} d^3r - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3r \dots (17)$$

B se determinó por un ajuste de mínimos cuadrados de las energías de intercambio exactas de Hartree-Fock (HF) de seis átomos de gases nobles, desde helio hasta radón.

La energía de correlación del funcional BPW91 es:

$$E_c^{PW91}[n \uparrow, n \downarrow] = \int d^3r n [\epsilon_c(r_s, \zeta) + H(t, r_s, \zeta)] \dots (18)$$

donde

$$t = \frac{|\nabla n|}{2gk_s n} \dots (19)$$

es otro gradiente de densidad escalado,

$$g = \frac{1}{2} [(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}] \dots (20)$$

y

$$k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2} \dots (21)$$

es el vector de onda de filtrado local. La función H es igual a $H_0 + H_1$, donde

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \dots (22)$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{\frac{-2\alpha\epsilon_c(r_s\zeta)}{g^3\beta^2}} - 1} \dots (23)$$

$$H_1 = v[C_c(r_s) - C_c(0) - \frac{3C_x}{7}]g^3 t^2 e^{[-100g^4 \left(\frac{k_S^2}{k_F^2}\right)t^2]}$$

donde $\alpha = 0.09, \beta = vC_c(0), v = \left(\frac{16}{\pi}\right)(3\pi^2)^{1/3}, C_c(0) = 0.004235, C_x = -0.001667.$

Capítulo 3

Método

Los estados fundamentales (GS) de los cúmulos de átomos de hierro, $\text{Fe}_n^{0, \pm 1}$ ($n = 4, 7$), y su interacción con una y dos moléculas de CO, así como los cúmulos de hierro dopados con uno y dos átomos de C, y su interacción con las mismas moléculas ya mencionadas, se determinaron mediante cálculos *all electrons*, usando el funcional BPW91.^{18,19} Se usaron los conjuntos de bases gaussianas 6-311++G(2d,2p) para los distintos tipos de átomos: C (6s2p)/[4s2p], O (12s6p2d)/[5s4p2d] y Fe (15s11p6d2f)/[10s7p4d2f].²⁰⁻²⁴ Los cálculos se realizaron usando la versión D.01 del programa *Gaussian09*.²⁵ Se propusieron diferentes geometrías y multiplicidades M ($M = 2S + 1$, donde S es el espín total) que se probaron para la optimización de la geometría de las especies neutras y cargadas, $\text{Fe}_n^{0, \pm 1}$ -CO. Para cada mínimo local identificado de los cúmulos neutros $\text{Fe}_{4,7}$, se estudiaron los estados con multiplicidades de $M \pm 1$ tanto para los aniones como para los cationes. La optimización se llevó a cabo sin imponer restricciones de simetría. Los mínimos locales se confirmaron determinando las vibraciones normales dentro de la aproximación armónica. Utilizando una red de integración ultrafina, se usó un criterio de convergencia estricto para la energía total, minimizada hasta 10^{-8} u.a. Todas las estructuras se relajaron con el criterio 10^{-5} u.a. de umbral, para las fuerzas RMS. Los estados fundamentales son mínimos absolutos en la superficie de potencial, con todas sus frecuencias vibracionales reales. Debido a que hay estados cercanos al GS, en un rango por debajo de las 10 kcal/mol, es necesario hacer los cálculos con mayor precisión. También se encontraron los estados de transición (TS) a través del método *synchronous transit-guided quasi-Newton*, tal como se implementó en el programa y, al igual que para los estados fundamentales, posteriormente se caracterizaron sus frecuencias vibracionales. Se realizó el análisis de población *Natural bond order* (NBO) para cada estado fundamental,²⁶ y de esta

forma, poder realizar el estudio de la distribución de carga, por átomo, para la caracterización cualitativa de los efectos de transferencia de carga a lo largo de las reacciones.

Gutsev y Bauschlicher, estudiando cúmulos de átomos de hierro, concluyeron que la aproximación de gradiente generalizada (GGA), BPW91 da una buena descripción de la interacción metal-metal de estos sistemas, que además concuerda con las mediciones experimentales.²⁷ Con el fin de determinar la precisión del funcional ya mencionado, Tabla 3.1, se realizaron los cálculos para la energía disociación (D_0), potencial de ionización (EI) y afinidad electrónica (AE) adiabáticas para los cúmulos de dos y cuatro átomos de hierro, Fe_2 y Fe_4 , dado que el primero es la representación más sencilla de enlace entre átomos de hierro y la EI del segundo ha representado un reto, a diferentes niveles de teoría.

Para realizar este pequeño estudio, se utilizaron cuatro funcionales diferentes y, posteriormente, se compararon con algunas mediciones experimentales.²⁸⁻³⁰ Se puede apreciar la buena concordancia que hay entre los resultados teóricos obtenidos con BPW91, y los experimentos.

Como ya se mencionó, las superficies de energía potencial de los cúmulos Fe_4 y Fe_7 se escanearon para diferentes multiplicidades, teniendo en cuenta las informadas previamente por Gutsev y Bauchlicher²⁷ y por Castro.³³ Las contribuciones al momento magnético total de cada átomo de los sistemas en estudio se obtuvieron calculando la densidad de espín. Una forma de medirlos experimentalmente es por resonancia de espín electrónico,¹⁸⁻²³ y también por difracción de neutrones, que permite la asignación directa de la densidad de espín en el espacio tridimensional.²⁶ En todos los casos, para los estados basales y excitados de los cúmulos Fe_n neutros y cargados, la contaminación de espín fue inferior al 1% de S^2 .

Tabla 3.1. Comparación de la energía de ionización EI y de la afinidad electrónica AE adiabáticas, calculada con diferentes funcionales y comparada con los resultados experimentales para el cúmulo Fe₄.^a

Funcional	Fe ₂ -D ₀ (kcal/mol)	Fe ₂ -EI (eV)	Fe ₂ -AE (eV)	Fe ₂ - D ₀ %Error	Fe ₂ -EI %Error	Fe ₂ -AE %Error	Fe ₄ -D ₀ (Fe ₄ →Fe ₃ +Fe) (kcal/mol)	Fe ₄ -EI (eV)	Fe ₄ -AE (eV)	Fe ₄ - D ₀ %Error	Fe ₄ -EI %Error	Fe ₄ -AE %Error
BPW91	51	6.68	0.96	89	6	6	71	5.72	-1.77	42	16	1
B97D	88	2.68	-2.08	226	58	131	81	5.44	-1.55	61	20	12
M11L	31	6.62	1.10	15	5	22	49	5.54	-1.51	3	18	14
PBE0	21	6.13	0.99	20	3	10	67	5.94	-1.22	34	12	30
Exp	27 ± 3 ³⁰	6.30 ± 0.01 ³¹	0.902 ± 0.008 ³²	-	-	-	50 ± 3 ³⁰	6.78 ± 0.36 ²³	-1.75 ± 0.03 ²⁴	-	-	-

^a Valores calculados utilizando el conjunto de funciones de base 6-311++G (2d,2p), para todos los funcionales.

Capítulo 4

Propiedades de los sistemas Fe_n y Fe_nCO , $n = 1 - 7, 13, 15, 18, 20$

Es de interés el efecto de los cúmulos de átomos de hierro, en la reacción: $CO + CO \rightarrow C + CO_2$. Para esto, se calcularon las propiedades de los sistemas Fe_n , Tabla 4.1, y Fe_nCO , $n = 1 - 7, 13, 15, 18, 20$, Figuras 4.1 – 4.6, con 4 geometrías y multiplicidades diferentes, con el fin de observar cómo es que el tamaño del cúmulo afecta al enlace del monóxido de carbono, referente a la distancia, polarización de la carga en los átomos que se involucran en el enlace y la misma fuerza del enlace, a través de sus distintas frecuencias vibracionales. La multiplicidad, como es de esperar, aumenta al aumentar el tamaño del cúmulo; el momento dipolo, se puede ver que es 0 para las moléculas con un punto de inversión en su simetría: Fe_2 , Fe_6 y Fe_{13} , lineal, octaedro e icosaedro respectivamente; en el caso de Fe_4 , un tetraedro, no se obtiene cero debido a que está ligeramente distorsionado; el momento magnético oscila pero tiende a disminuir; la distancia promedio también aumenta al aumentar el tamaño del cúmulo y la fuerza de enlace entre hierros tiende a disminuir, como se observa en los números de onda promedio.

Cúmulo	Multiplicidad	Momento dipolo (D)	Momento magnético (μ_B)	Distancia promedio Fe-Fe (Å)	ν (cm^{-1})
Fe	5				
Fe_2	7	0.00	3.00	2.01	400
Fe_3	11	0.51	3.33	2.24	72
Fe_4	15	0.00	3.50	2.35	207
Fe_5	19	0.17	3.60	2.39	252
Fe_6	21	0.00	3.33	2.40	254
Fe_7	23	0.29	3.14	2.42	296
Fe_{13}	43	0.00	3.23	2.47	357
Fe_{18}	57	0.32	3.10	2.46	183
Fe_{20}	61	0.00	3.00	2.52	166

Tabla 4.1. Propiedades de espín, electrónicas, magnéticas, estructurales y vibracionales de los sistemas Fe_n , $n = 1 - 7, 13, 18$ y 20 .

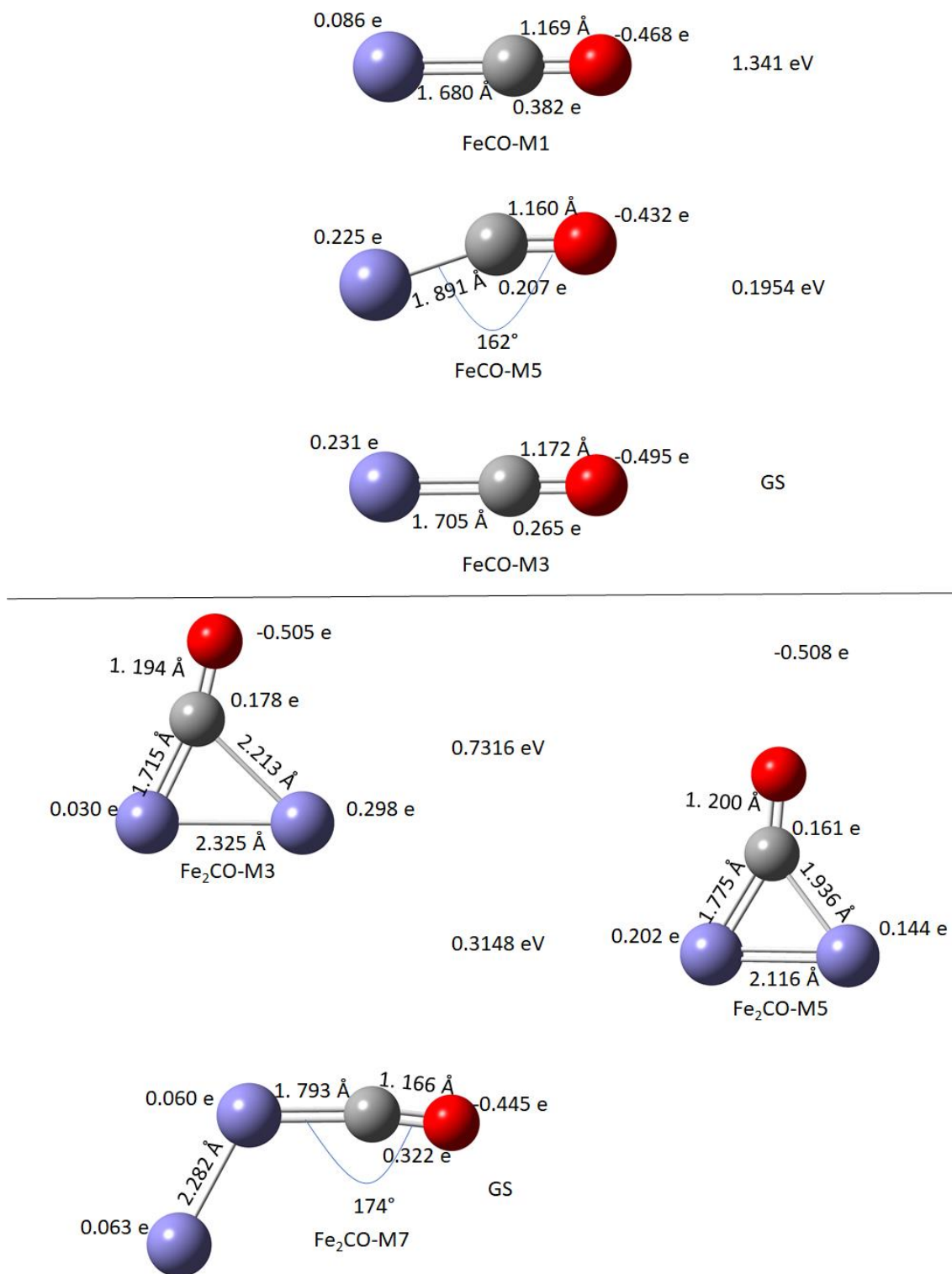


Figura 4.1. Ilustración del estado basal y dos estados excitados de los sistemas Fe_nCO , $n = 1$ y 2 , y sus propiedades electrónicas y estructurales.

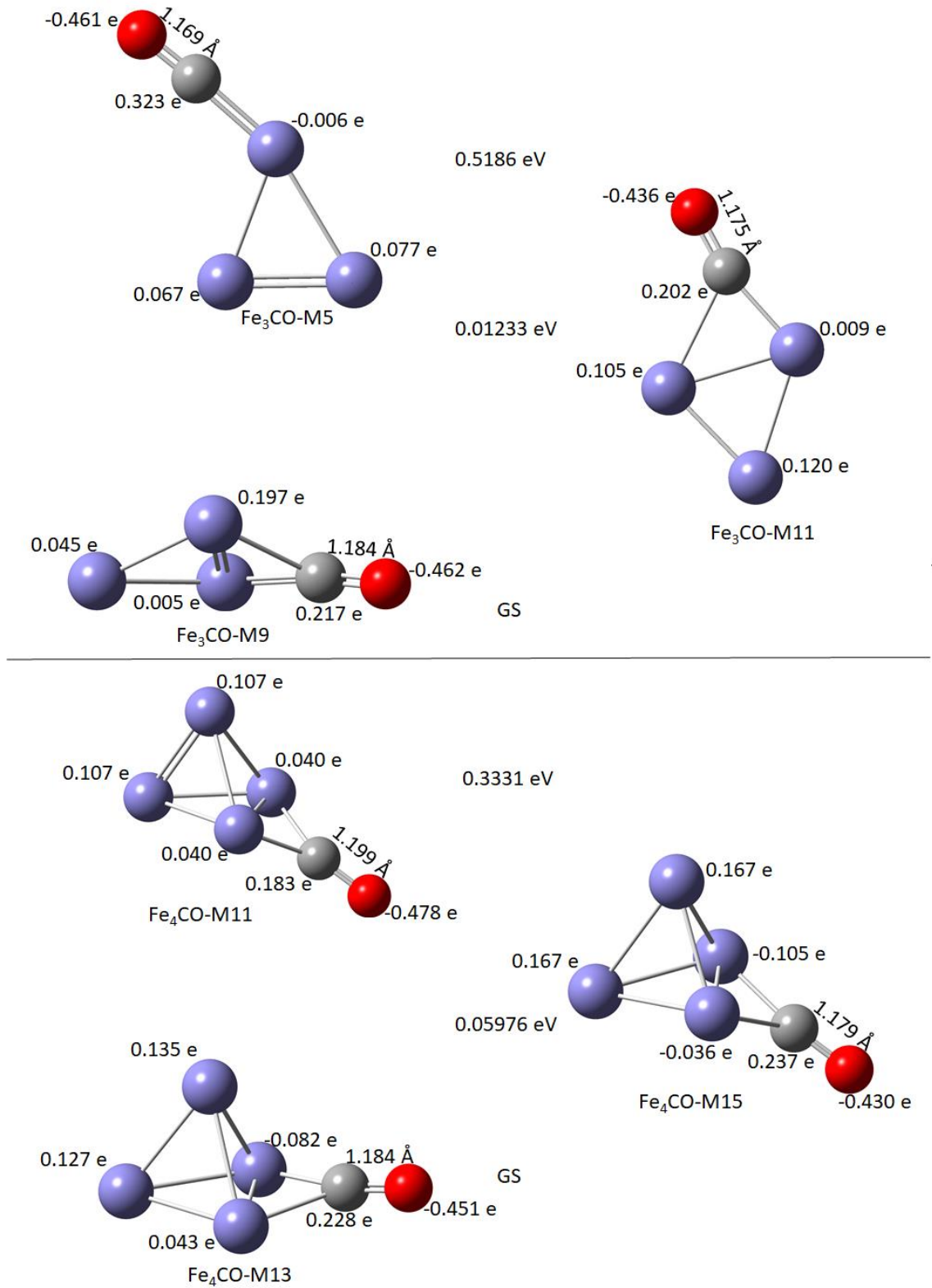


Figura 4.2. Ilustración del estado basal y dos estados excitados de los sistemas Fe_nCO, n = 3 y 4, y sus propiedades electrónicas y estructurales.

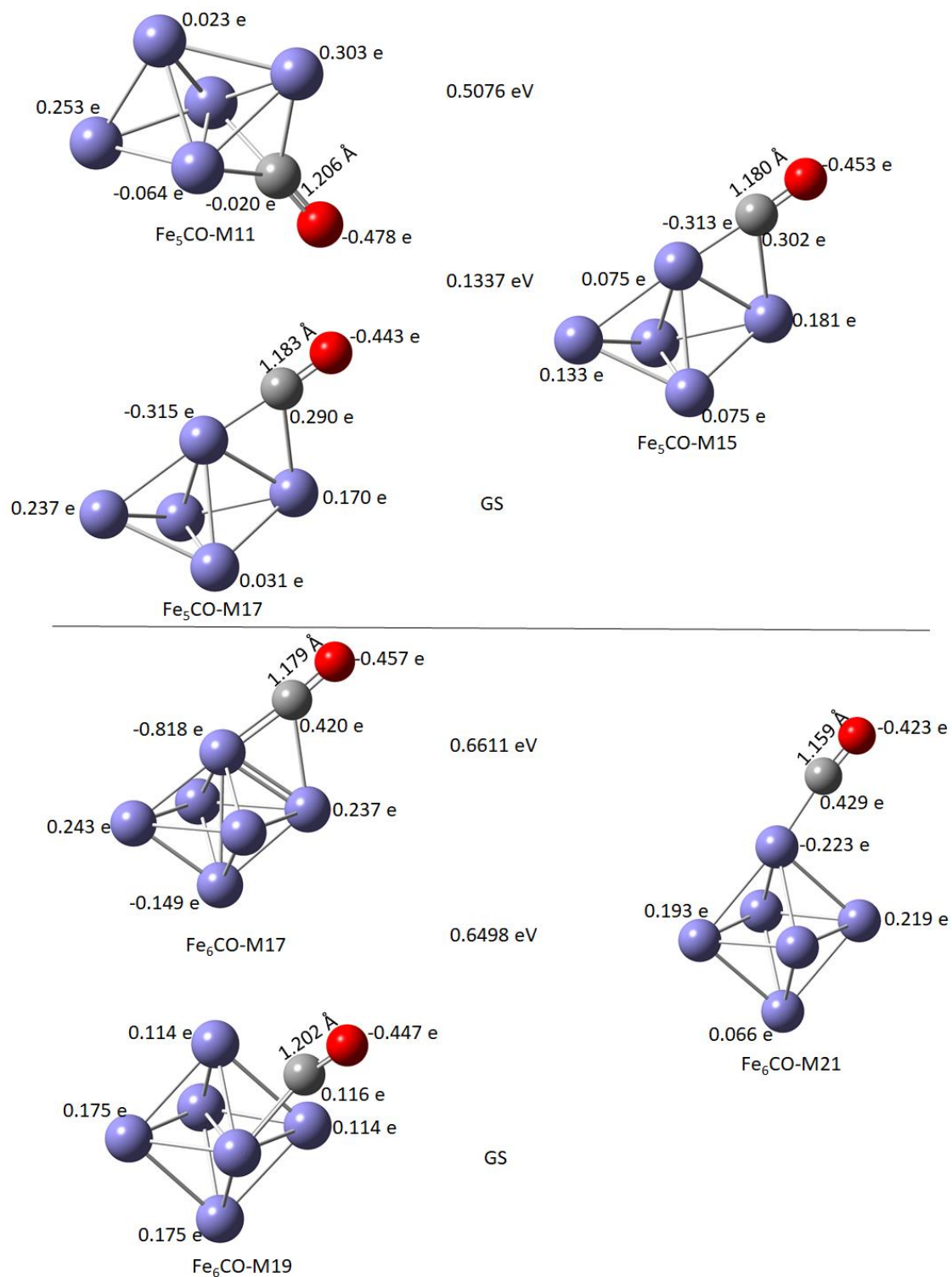


Figura 4.3. Ilustración del estado basal y dos estados excitados de los sistemas Fe_nCO, n = 5 y 6, y sus propiedades electrónicas y estructurales.

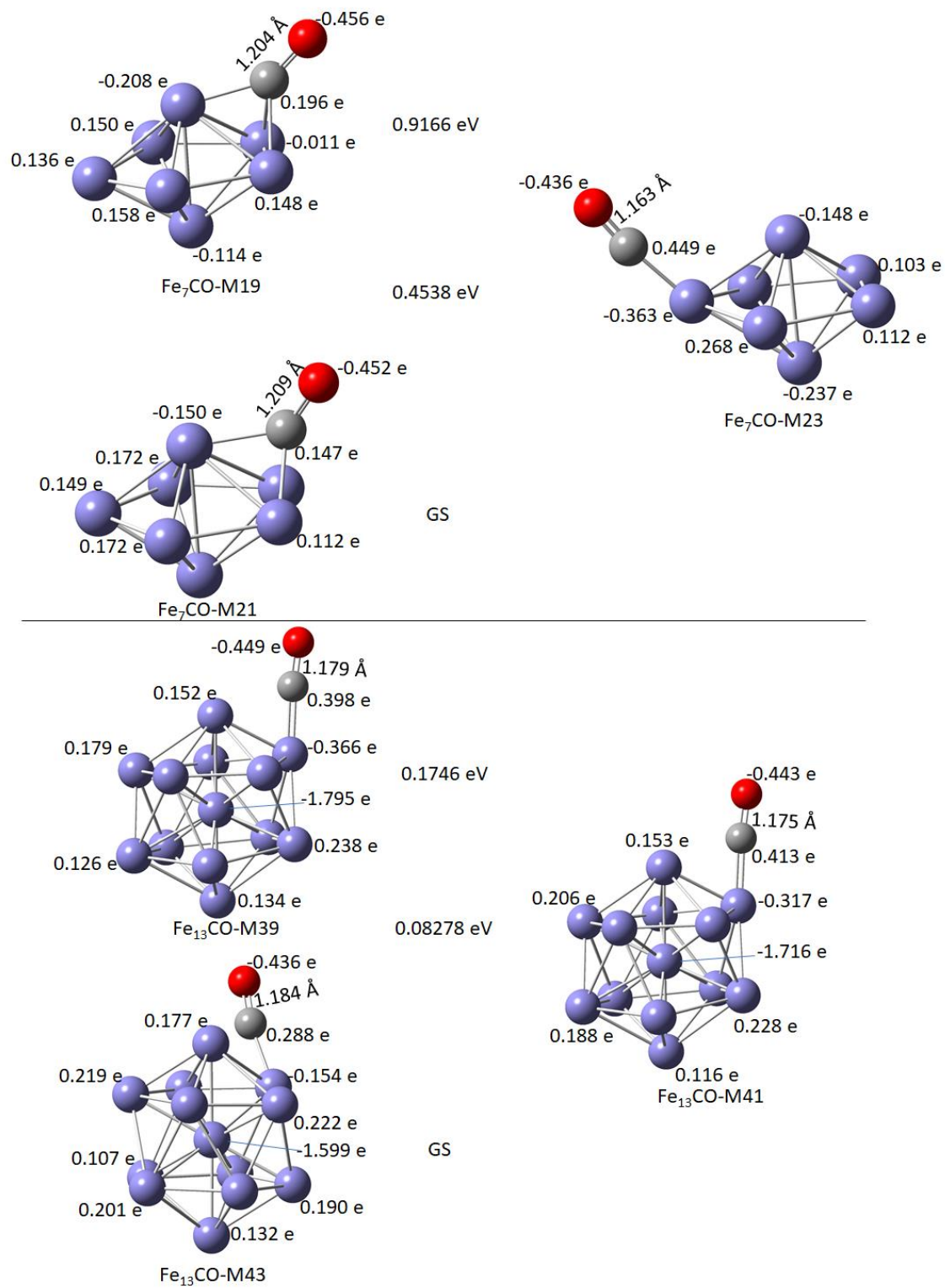


Figura 4.4. Ilustración del estado basal y dos estados excitados de los sistemas Fe_nCO, n = 7 y 13, y sus propiedades electrónicas y estructurales.

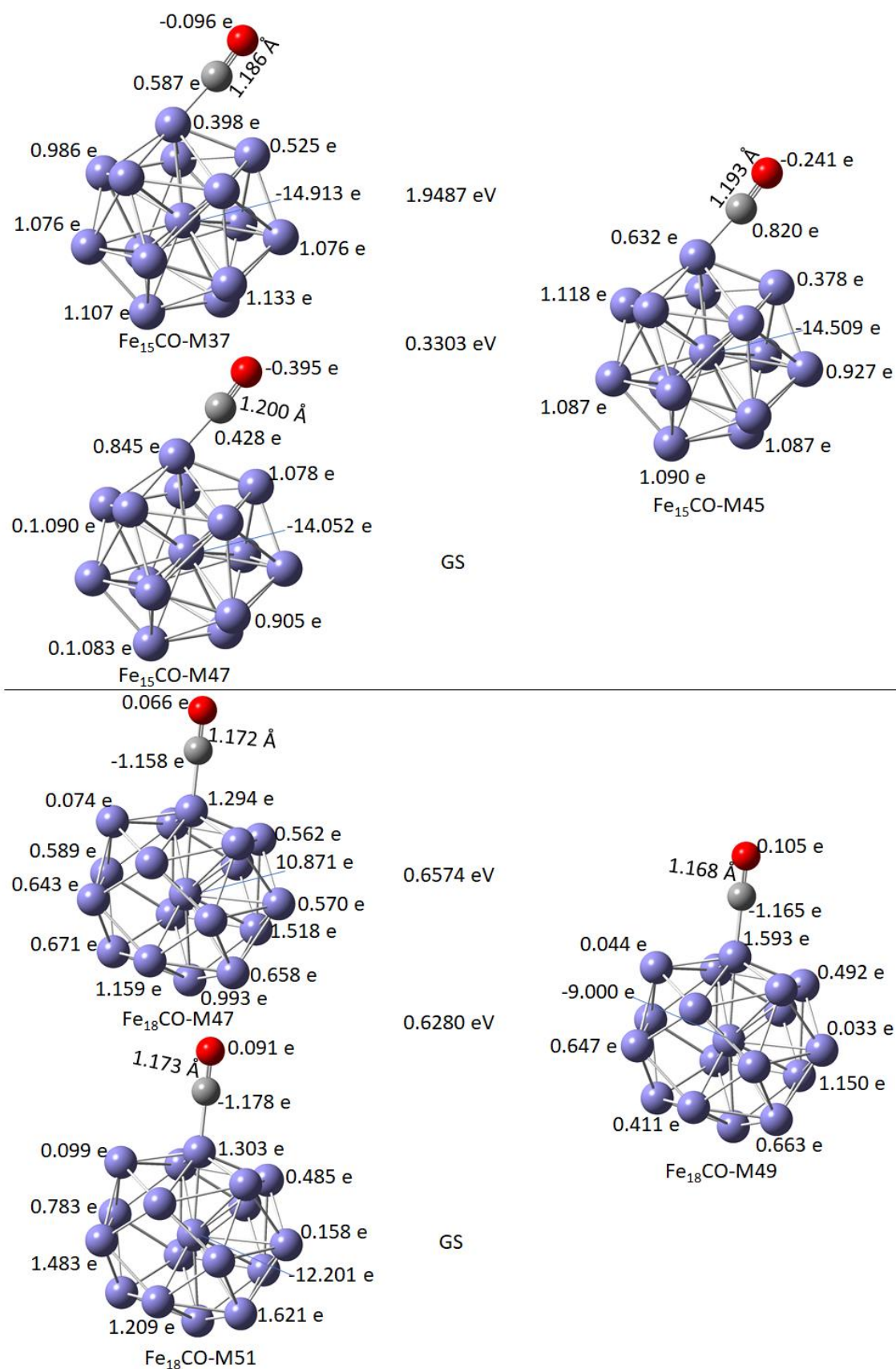


Figura 4.5. Ilustración del estado basal y dos estados excitados de los sistemas Fe_nCO , $n = 15$ y 18 , y sus propiedades electrónicas y estructurales.

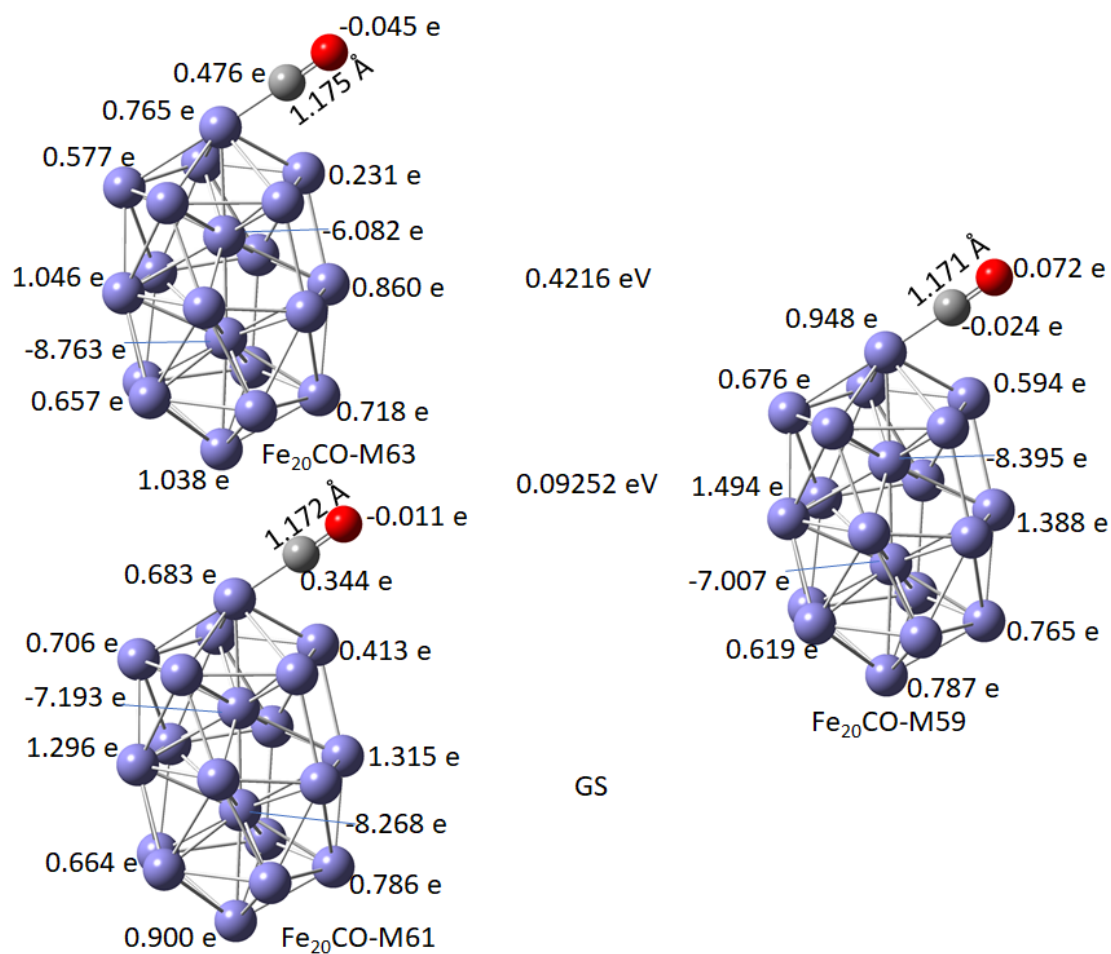


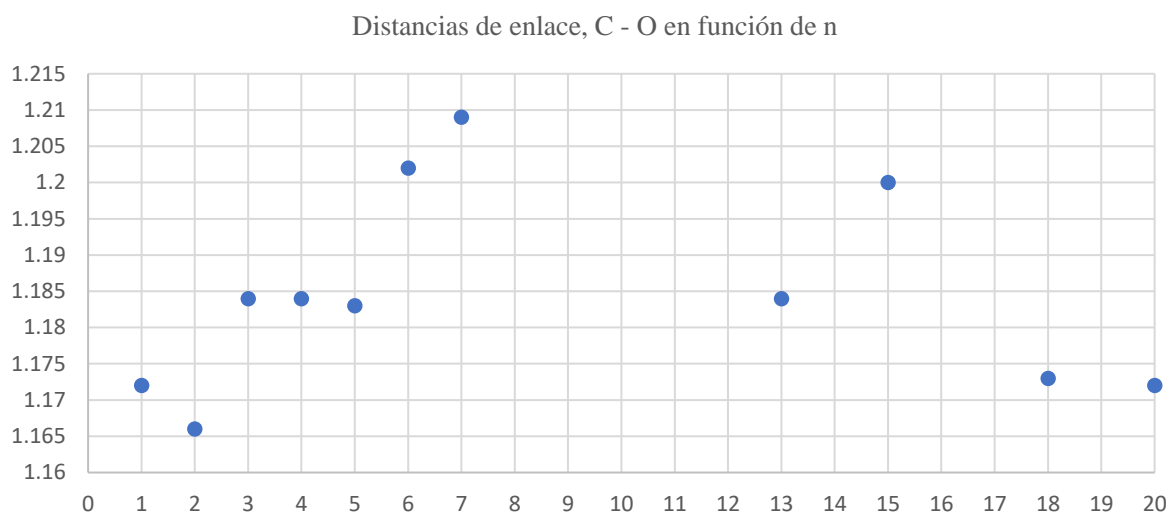
Figura 4.6. Ilustración del estado basal y dos estados excitados de los sistemas Fe_{20}CO , y sus propiedades electrónicas y estructurales.

Las interacciones Fe_nCO nos permiten observar qué cúmulo, al adsorber la molécula de CO, genera más debilitamiento en el enlace de esta molécula; esto se indica por la elongación del enlace de la molécula diatómica, C – O. En la Tabla 4.4, se puede observar que el cúmulo de 7 hierros provoca un mayor distanciamiento C – O, lo que también se puede observar en el desplazamiento hacia el rojo, de la banda que se debe a este estiramiento.

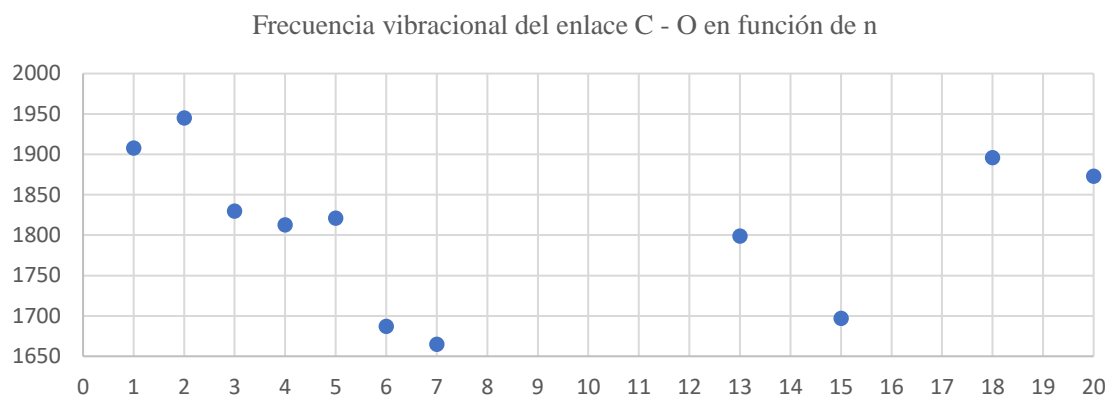
Cúmulo	$M = 2S + 1$	Distancia de enlace C – O (Å)	Número de onda (cm ⁻¹)
Fe ₁ CO	3	1.172	1908
Fe ₂ CO	7	1.166	1945
Fe ₃ CO	9	1.184	1830
Fe ₄ CO	13	1.184	1813
Fe ₅ CO	17	1.183	1821
Fe ₆ CO	19	1.202	1687
Fe₇CO	21	1.209	1665
Fe ₁₃ CO	43	1.184	1799
Fe ₁₅ CO	47	1.200	1697
Fe ₁₈ CO	51	1.173	1896
Fe ₂₀ CO	61	1.172	1873

Tabla 4.4. Distancia y fuerza de enlace C – O, en función de n.

Además, todos los sistemas generan un distanciamiento considerable en la molécula CO. El espín aumenta al aumentar el tamaño del cúmulo, sin embargo, sí se ve una disminución de éste cuando el cúmulo interacciona con la molécula de monóxido de carbono. No se observa una tendencia en la distancia de enlace, al aumentar el número de átomos de hierro; tampoco se observa una tendencia en la distancia de la molécula, ni en su fuerza del enlace, gráficas 4.1 y 4.2.



Gráfica 4.1. Tendencia de la distancia de enlace C – O, al aumentar el número de átomos de hierro en el cúmulo.



Gráfica 4.2. Tendencia de la frecuencia del enlace C – O, al aumentar el número de átomos de hierro en el cúmulo.

Los cúmulos metálicos disminuyen de manera significativa la energía necesaria para la adsorción de la molécula de monóxido de carbono, así como de la reacción $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, Tabla 4.5. La especie que más disminuye la energía del proceso completo (comenzando por la adsorción de la molécula de CO, seguida de la reacción de interés) es el átomo de hierro, debido a que la absorción de CO sobre éste es muy favorable energéticamente; posteriormente, es en los cúmulos de 4, 5 y 13.

Reacción	Energía de adsorción (kcal/mol)	Reacción	Energía de la reacción (kcal/mol)
		$\text{E}(\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2)$	122
$\text{E}(\text{Fe} + \text{CO} \rightarrow \text{FeCO})$	-102.6	$\text{E}(\text{FeCO} + \text{CO} \rightarrow \text{FeC} + \text{CO}_2)$	38.8
$\text{E}(\text{Fe}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{CO})$	-30.8	$\text{E}(\text{Fe}_2\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{C} + \text{CO}_2)$	29.1
$\text{E}(\text{Fe}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{CO})$	-41.1	$\text{E}(\text{Fe}_3\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \text{CO}_2)$	11.2
$\text{E}(\text{Fe}_4 + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{CO})$	-41.0	$\text{E}(\text{Fe}_4\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C} + \text{CO}_2)$	-1.50
$\text{E}(\text{Fe}_5 + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_5\text{CO})$	-38.8	$\text{E}(\text{Fe}_5\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_5\text{C} + \text{CO}_2)$	-1.46
$\text{E}(\text{Fe}_6 + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_6\text{CO})$	-30.2	$\text{E}(\text{Fe}_6\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_6\text{C} + \text{CO}_2)$	0.52
$\text{E}(\text{Fe}_7 + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{CO})$	-17.1	$\text{E}(\text{Fe}_7\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C} + \text{CO}_2)$	-4.65
$\text{E}(\text{Fe}_{13} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{13}\text{CO})$	-36.1	$\text{E}(\text{Fe}_{13}\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{13}\text{C} + \text{CO}_2)$	-7.49
$\text{E}(\text{Fe}_{18} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{18}\text{CO})$	-30.3	$\text{E}(\text{Fe}_{18}\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{18}\text{C} + \text{CO}_2)$	
$\text{E}(\text{Fe}_{20} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{20}\text{CO})$	-32.1	$\text{E}(\text{Fe}_{20}\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{20}\text{C} + \text{CO}_2)$	-4.52

Tabla 4.5. Energías en la reacción $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ en función del tamaño del cúmulo.

Para permitir la formación de la capa, se necesitan de especies más grandes, ya que el diámetro de un SWNT es de alrededor de 7.11 Å. Usando el cúmulo de 20 hierros se liberan 36.7 kcal/mol durante la reacción $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, comenzando por la adsorción del CO sobre el cúmulo, lo que puede indicar que el aumento en el tamaño del cúmulo es favorable para este evento. Sin embargo, se necesita el cálculo de estructuras más grandes, a niveles de teoría similares al utilizado en este trabajo, para determinar si esto favorece la reacción de disociación del CO y la acumulación de átomos de carbono alrededor.

Capítulo 5

Mecanismo de adsorción del CO y su conversión sobre la superficie de los cúmulos de Fe₄, Fe₇, Fe₄C y Fe₇C

El monóxido de carbono es uno de los contaminantes tóxicos del ambiente gaseoso más prominentes, siendo producido masivamente por las actividades humanas. Debido a su alta tendencia a interaccionar con la hemoglobina, es muy tóxico tanto para los seres humanos como para los animales. En ese contexto, es imperativo encontrar nuevas formas de transformarlo en especies menos dañinas. Se han propuesto cúmulos de átomos metálicos puros³⁴⁻³⁷ y dopados^{38,39} como catalizadores en la conversión de monóxido de carbono en dióxido de carbono, que son alternativas a los catalizadores a granel ampliamente estudiados, hechos de metales de transición. A pesar de ser costosos, los cúmulos de rodio y platino han sido los más utilizados debido a sus notables propiedades catalíticas para la conversión del monóxido de carbono, así como para la descomposición de otras moléculas peligrosas, como el óxido nítrico^{34,35,40} y el dióxido de nitrógeno⁴¹. Otra posibilidad menos explorada es el uso de metales más baratos, como es el caso del hierro. Los compuestos químicos: monóxido de carbono y pentacarbonil-hierro, Fe(CO)₅, fueron utilizadas por Smalley *et al.* para la síntesis de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT), en reacciones catalíticas en fase gas.^{2,8,9} Éste es uno de los métodos probados para producirlos (los SWCNT), por la descomposición de moléculas que contienen carbono soportado en partículas de hierro de tamaño nanométrico, que sirven como catalizadores para el crecimiento de estos (SWCNT). En el proceso de Smalley, a presiones y temperaturas relativamente altas, 1 - 10 atm y 800 - 1200 °C respectivamente, surgen tres características principales: 1) Los cúmulos de átomos de hierro se forman *in situ* después de la descomposición de Fe(CO)₅, 2) Los cúmulos pequeños del metal actúan como catalizadores para promover la ruptura del CO, y 3) los cúmulos de átomos de hierro promueven el crecimiento catalítico de los SWCNTs. Además, utilizando la técnica de vaporización láser para producir

SWCNT, también se probó la disociación del monóxido de carbono catalizado por nanopartículas de molibdeno, así como por cúmulos de átomos de níquel y cobalto.^{2,8} Mientras tanto, se propuso un mecanismo para la formación de SWCNTs, conocido como mecanismo de *yarmulke*, descrito anteriormente.² En la parte teórica, los cúmulos de átomos de hierro presentan un desafío para el estado actual de las herramientas computacionales.^{4,27,42,43} Esto se debe a la gran variedad de estados electrónicos posibles para cada cúmulo y a la formación de varios isómeros con diferente geometría y multiplicidad, que se encuentran dentro de un intervalo muy estrecho de energía. A pesar de eso, se ha demostrado que la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) permite un estudio adecuado de estos cúmulos de átomos de hierro, Fe_n .^{4,27,33,44,45} Recientemente, Jedidi *et al.*⁴² estudiaron teóricamente la disociación de monóxido de carbono en Fe_n ($n = 1 - 65$), usando los funcionales de intercambio PW91 y correlación PW91, centrándose en la dependencia del tamaño en el marco de la etapa inicial de la reacción de Fischer-Tropsch. Los resultados muestran que la disociación de CO se vuelve más fácil para los grupos de Fe_n más grandes.⁴² Además, otro trabajo sobre Fe_{55} revela que este cúmulo tiene un momento magnético muy alto, siendo ferromagnético el estado de energía más bajo.⁴³ Gutsev y Bauschlicher realizaron un extenso estudio⁴⁶ de los sistemas $Fe_nCO + CO$ ($n = 1 - 6$). Utilizaron varios funcionales de correlación y de intercambio, demostrando que el BPW91 es el que describe con mayor precisión estos sistemas. En el presente trabajo, utilizando también el funcional BPW91 y con un conjunto grande de bases gaussianas, se procedió al estudio de los procesos $Fe_4CO + CO \rightarrow Fe_4C + CO_2$ y $Fe_7CO + CO \rightarrow Fe_7C + CO_2$. En primera instancia, centrándose en los estados de energía más bajos de los complejos Fe_4CO y Fe_7CO , así como interaccionando con una molécula adicional de monóxido de carbono. Al tratar de estudiar el efecto de la carga, se estudiaron las reacciones mencionadas anteriormente también para las especies cargadas, $Fe_{4,7}CO^{\pm 1} + CO \rightarrow Fe_{4,7}C + CO_2$. También se inspeccionó la interacción de moléculas de CO adicionales con los

productos neutros formados en la reacción anterior: $\text{Fe}_{4,7}\text{C-CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{4,7}\text{C}_2 + \text{CO}_2$.

5.1. El monóxido de carbono y el equilibrio de Boudouard

Se estudió el papel de los cúmulos de átomos de hierro, como tercer cuerpo en el equilibrio de Boudouard⁴⁷ para la disociación de CO y, por lo tanto, el desplazamiento hacia la derecha de dicho equilibrio, $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$. El estado fundamental de la molécula de monóxido de carbono, obtenido con el nivel de teoría BPW91/6-311++G(2d,2p), tiene una longitud de enlace de 1.137 Å, que es comparable a la medición experimental, 1.128 (14) Å.⁴⁸ La corta longitud entre los átomos de la molécula, $R_e = 1.128\text{Å}$ se explica por la formación de triple enlace, a través de los orbitales tipo σ y π . Esta molécula tiene un momento dipolo pequeño, de 0.187 D, el cual es bastante cercano al valor medido por transición de radiofrecuencia en CO, 0.122 D; así como al obtenido al realizar cálculos *ab initio* CCSD(T), con los que se obtuvo el valor 0.125 D.⁴⁹ La molécula de CO tiene diez electrones de valencia, donde tres de los cuales se usan para la formación del triple enlace C – O, por lo que dos pares de electrones quedan libres, uno en el carbono y otro en el oxígeno. La reactividad de esta molécula respecto a otra de la misma especie se debe a la presencia del dipolo en la misma, con la carga desplazada principalmente hacia el oxígeno que posteriormente se dona al orbital p_z libre en el carbono de la segunda molécula.

Con respecto a las especies cargadas, una eliminación de un solo electrón del orbital del enlace σ produce un acortamiento en la distancia de enlace, lo que da como resultado una longitud de enlace, R_e , de 1.222 Å para el catión CO^+ . La diferencia entre las energías totales, de la molécula neutra y su correspondiente catión, calculadas al optimizar sus geometrías, indica una energía de ionización adiabática de 13.880 eV, muy cercana al valor medido por *resonantly enhanced multiphoton ionization* (REMPI), 14.0142 ± 0.0003 eV⁵⁰. El nivel de teoría utilizado subestima ligeramente el proceso de adición de electrones, ya que el cálculo de afinidad

electrónica adiabática, 1.120 eV, es razonablemente cercano al valor obtenido mediante procesos de colisión endógena ion molécula de iones negativos, 1.326 eV.⁵¹ Y gracias a los resultados obtenidos de AE y PI es posible determinar el potencial químico del CO y, por lo tanto, determinar su reactividad. Usando un conjunto más amplio de bases gaussianas, 6-311++ G(3df, 3pd), se obtiene una AE de 1.0 eV, subestimando aún más el valor de esta propiedad.

En el caso del CO-anión, el alargamiento de la longitud del enlace $R_e = 1.192 \text{ \AA}$, es producido por el electrón adicional añadido en el orbital molecular π^* , lo que debilita el enlace. Debido a esto, la disociación de las moléculas de CO por los catalizadores debe suministrar electrones en esta clase de orbitales π^* .

Utilizando los valores experimentales de AE y potencial de ionización (PI) para la molécula de CO, se obtuvo un potencial químico (μ) con un valor de 7.67 eV y una dureza de 6.34 eV. Estos parámetros definen aproximadamente la alta reactividad del CO, que generalmente presenta un comportamiento nucleofílico en las reacciones con sistemas que contienen átomos metálicos. Por ejemplo, la reacción del CO con el centro de hierro de la hemoglobina.^{52,53}

Los valores experimentales de AE, $0.164 \pm 0.035 \text{ eV}$,⁵⁴ y PI, 7.87 eV,⁵⁵ del átomo de hierro aislado, dan un potencial químico de 4.017 eV. Asimismo, se determinaron los valores de μ , 3.60 y 4.27 eV para las especies Fe_2 y Fe_4 con una AE de $0.902(8)\text{eV}$ ²⁷, PI de $6.30(5)\text{eV}$ ²⁷ y EA de $1.75(3) \text{ eV}$,²⁹ PI de $6.78(36) \text{ eV}$ ²⁸, respectivamente. En consecuencia, en los primeros pasos de reacción de la molécula de CO con pequeños cúmulos de átomos de hierro, se espera que la transferencia de electrones se produzca desde el monóxido de carbono, con un mayor potencial químico, hacia los cúmulos Fe_n .

Una molécula de monóxido de carbono puede reaccionar con otra de la misma especie mediante el ataque de un par de electrones del átomo de oxígeno, al orbital p_z vacío en el carbono de la segunda. Esto debido a que, como se explicó previamente, el oxígeno en ambas moléculas tiene carga parcial negativa, mientras

que el carbono tiene carga parcial positiva, por lo que este último puede recibir el par de electrones donados por el átomo de oxígeno de la primera molécula (Figura 5.1). La energía de activación E_a , predicha por el nivel de teoría utilizado, necesaria para la reacción $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, en fase gaseosa sin catalizador alguno es alta, de aproximadamente 140 kcal/mol (Figura 5.1). El papel de los cúmulos de átomos de hierro es la disminución de la barrera de energía para el proceso de disociación de CO.

Al utilizar hierro como catalizador y CO como fuente de carbono, cabría esperar la formación de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ debido a que, a temperatura ambiente y un bar de presión, el hierro, totalmente puro, reacciona con la molécula de monóxido de carbono para dar lugar a este compuesto. Sin embargo, la reacción que aquí se estudia es posible. En el proceso de Smalley *et al.*, la reacción de *yarmulke* (partiendo de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y CO gas, a presiones de entre 1 y 10 atm y temperaturas de 800 a 1200 °C) por ejemplo, la reacción comienza por la rápida descomposición del complejo, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, a 250 °C, y la posterior formación de cúmulos de átomos de hierro, Fe_n , en donde se adsorben las moléculas de monóxido de carbono que reaccionan con las moléculas de CO de la segunda esfera de coordinación, dando como resultado la formación de CO_2 y cúmulos binarios, Fe_nC . En donde, a su vez, en estos cúmulos binarios, también se acumulan más moléculas de monóxido de carbono, permitiendo así la formación de estructuras de carbono en la superficie de estas especies.

En el primer paso de la reacción de monóxido de carbono, sin catalizadores, está la formación de un estado “prerreactivo” de $\text{CO} + \text{CO}$, o bien del dímero $(\text{CO})_2$, que tiene una separación intermolecular C – O de 4.628 Å y una energía de enlace muy pequeña, 0.07 kcal/mol (Figura 5.1). En cuanto al estado de transición, se produjo una pequeña transferencia de carga en el dímero $(\text{CO})_2$, de tal manera que la distancia C – C se redujo drásticamente respecto a la encontrada en el paso anterior y el enlace C – O se debilitó considerablemente, tomando en cuenta la longitud de enlace de

1.310 Å (Figura 5.1), que es mayor al valor encontrado para el estado basal, de 1.137 Å.

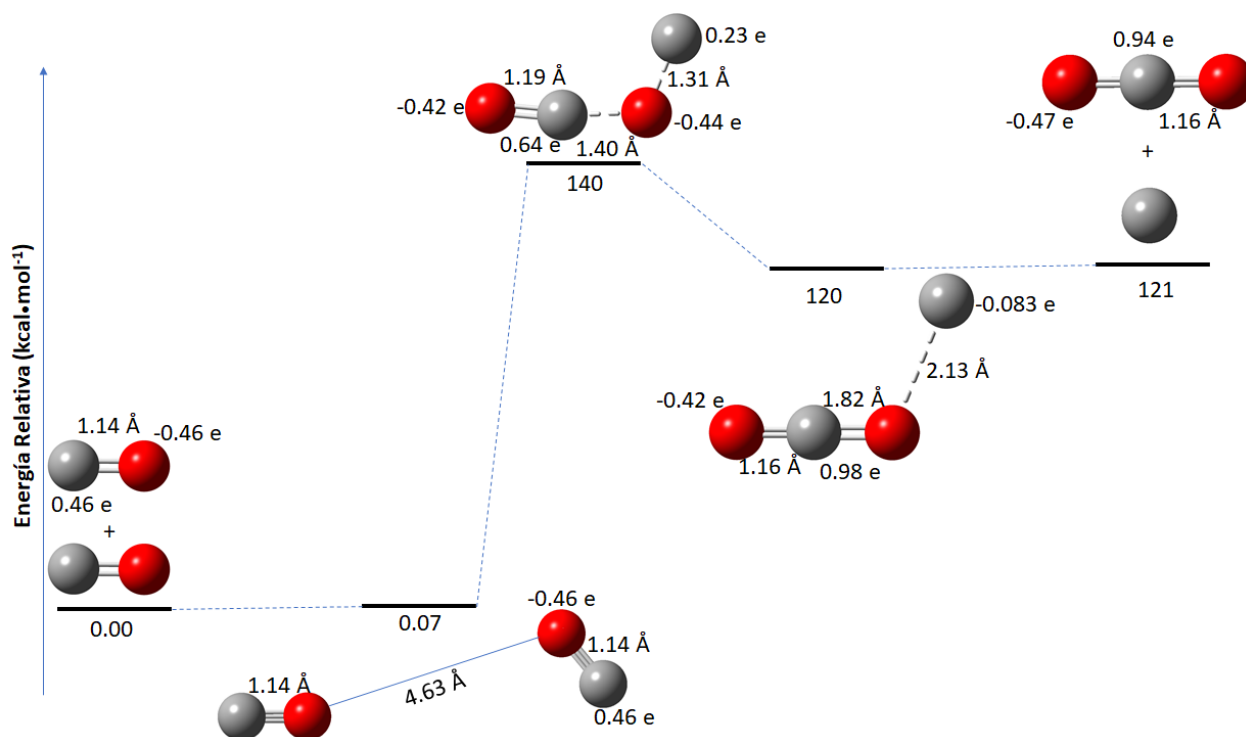


Figura 5.1. Camino de reacción y barrera de energía para la reacción $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$. Distancias de enlace y cargas NBO. Energía relativa en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Cuando llega otra molécula de CO al sitio de reacción, es posible formar dióxido de carbono dejando un átomo de carbono en la superficie del cúmulo. Para que esto se haga, el cúmulo de átomos de hierro debe disminuir la fuerza de enlace del CO y la barrera de energía. Por lo tanto, los cúmulos de átomos de hierro deberían minimizar este requerimiento energético. El monóxido de carbono, una molécula diatómica, solo tiene un modo vibracional; en fase gaseosa y en condiciones normales, la banda debida a éste está a $2099.2 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$.^{48,56} El modo obtenido con el nivel de teoría con el que se trabajó es de 2125 cm^{-1} , que concuerda con los resultados experimentales.

5.2. Los cúmulos de átomos de hierro, Fe_n ($n = 4, 7$)

5.2.1. Fe_4

Es bien conocida la posibilidad de obtener varias estructuras para cúmulos de metales formados con la misma cantidad de átomos. Todos ellos en un intervalo estrecho de energía. Para dilucidar los estados basales de las estructuras Fe_4 y Fe_7 , neutras y cargadas, se realizó la búsqueda a través de sus isómeros en base a las estructuras informadas previamente para los cúmulos de átomos de hierro puros^{27,33}.

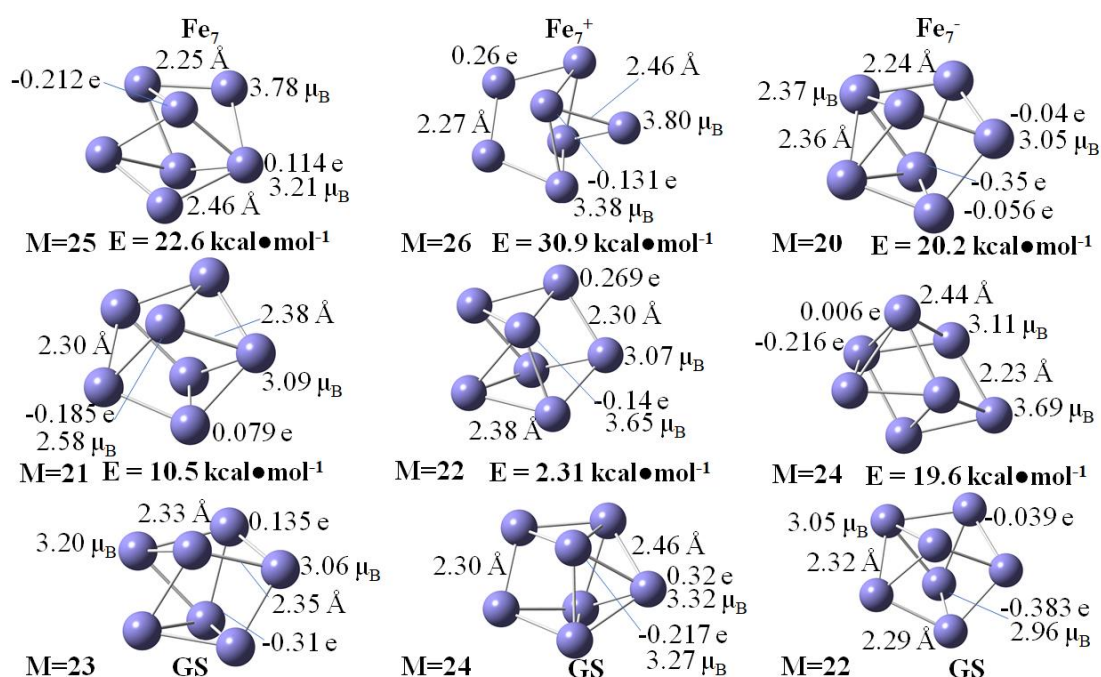


Figura 5.2. Estructuras de mínima energía del cúmulo Fe_4 , neutro y cargado. Multiplicidad M y energía relativa ΔE a los estados más bajos en energía GS, longitudes de enlace Fe – Fe, cargas y momento magnético por átomo.

En la Figura 5.2 se muestran los tres isómeros más bajos en energía que se encontraron para Fe_4 neutro. Se encontró un isómero bidimensional (2D), a 6.96 kcal/mol por encima del GS y con $M = 2S + 1 = 13$ (Figura 5.2), donde S es el espín total. El isómero energéticamente más cercano al GS es una estructura tridimensional (3D), también con alto spin ($M = 13$), quedando a 2.03 kcal / mol sobre el GS (Figura 5.2). Esta pequeña diferencia de energía entre sus estructuras permite que los

cúmulos de Fe_4 muestren ambos isómeros, cuya abundancia relativa depende de la temperatura.

El estado basal GS de Fe_4 , muestra una geometría 3D, tipo tetraedro distorsionado, que se muestra en la Figura 5.2, con multiplicidad $M = 15$ y con grupo de simetría D_{2d} , sólo hay un tipo de hierro, y cuatro enlaces Fe – Fe, todos con 2.26 Å de longitud de enlace (Figura 5.2) formados a través de la superposición de sus electrones de valencia $3d$. Cada sitio atómico contribuye con 3.5 electrones desapareados al momento magnético total. La distorsión de *Jahn-Teller* puede observarse en ambos estados 3D, más claramente en el caso del GS, donde las longitudes de enlace Fe – Fe son más cortas (2.257 Å) que las distancias interatómicas entre los hierros no enlazados (2.544 Å), mientras que para $M = 13$ los enlaces son de 2.212 y 2.337 Å (Figura 5.2). Sin embargo, estos dos estados de energía que tienen el mismo grupo de simetría D_{2d} . El isómero restante, la estructura 2D, y la más alta en energía, muestra una simetría mayor: con C_{2h} como grupo puntual, también se observan dos tipos de átomos de hierro diferentes en esta geometría.

Todo lo anterior es consistente con la geometría distorsionada del tetraedro encontrada por Gutsev y Bauschlicher²⁷ con el nivel de teoría BPW91/6-311+G*; ellos también obtuvieron 3.5 magnetones de Bohr (μ_B) por átomo y longitudes de enlace similares. Además, se informaron resultados comparables al de los estados de alta energía. Experimentalmente, a través de mediciones Stern-Gerlach, se observó que los pequeños cúmulos de átomos de hierro presentan superparamagnetismo,^{57,58} con momentos magnéticos de $3.0 \mu_B$ por átomo, considerablemente más grandes que el valor total del bulto, $2.2 \mu_B$.

Se encontraron varias estructuras para el catión Fe_4^+ después de hacer la optimización adiabática para esta especie. Los tres estados resultantes de energía más baja se muestran en la Figura 5.2. Se puede observar que el orden obtenido para la especie neutra se alteró y en este caso, la geometría tipo mariposa, con $M = 14$, no es el estado basal, estando a 8.92 kcal/mol por encima (Figura 5.2). La última

estructura energéticamente más estable que se muestra en la figura es una 2D con multiplicidad $M = 14$, a 16.12 kcal/mol por encima del GS (Figura 5.2). Además, la geometría del GS para el catión Fe_4^+ es un tetraedro perfecto con una longitud de enlace Fe – Fe de 2.290 Å (Figura 5.2) y un grupo puntual de simetría alto, T_d , permitiendo la degeneración, y el reacomodo, de sus orbitales moleculares. Estos niveles de energía surgen de la eliminación de un electrón del orbital doblemente degenerado HOMO \uparrow del cúmulo Fe_4 neutro, que produce la relajación del GS para dar lugar al catión Fe_4^+ , permitiendo, además, el apareamiento de un segundo electrón. Debido a esto, su multiplicidad ($M = 12$) es menor que la esperada por la regla $\Delta M = 1$. En este caso, cada átomo contribuye con 2.75 magnetones de Bohr (Figura 5.2).

Al agregar un electrón al Fe_4 se obtuvieron varias estructuras después de la optimización adiabática, los tres estados energéticamente más bajos se informan en la Figura 5.2. En este caso, la geometría del rombo (2D) con multiplicidad $M = 14$ es la más cercana al estado basal, a 9.11 kcal/mol (Figura 5.2). Este estado es seguido de cerca por otra estructura tetraédrica distorsionada, a 9.43 kcal/mol del GS, también con multiplicidad $M = 14$. El estado base del anión Fe_4^- tiene una geometría tetraédrica ligeramente distorsionada, con la longitud de enlace de 2.391 Å y momento magnético por átomo de 3.45 μ_B , más alto que los obtenidos para Fe_4 y Fe_4^+ (Figura 5.2), con un grupo puntual de simetría D_{2d} (Figura 5.2). Teniendo en cuenta que cuando se elimina un electrón y se obtiene el catión Fe_4^+ , la multiplicidad disminuye, si la estructura gana un electrón y se obtiene el anión Fe_4^- , la multiplicidad aumenta.

El desprendimiento de un electrón del estado basal de Fe_4 , $M = 15$ produce, después de la relajación estructural para Fe_4^+ , $M = 12$ GS, un potencial de ionización (PI) adiabático de 5.73 eV, que difiere, significativamente, del valor experimental 6.78 ± 0.36 eV.²⁸ Utilizando también BPW91 pero con una base gaussiana más pequeña, 6-311+G*, Gutsev y Bauschlicher²⁷ obtuvieron un PI de 5.71 eV para Fe_4 . Esta gran

desviación del potencial de ionización puede indicar que los verdaderos GS de Fe_4 o Fe_4^+ no se han caracterizado correctamente a nivel teórico. Por ejemplo, la diferencia de las energías totales para las estructuras 2D del rombo de Fe_4 y Fe_4^+ da un PI de 6.13 eV, que es más cercano al valor experimental. Por lo tanto, las estructuras 3D y 2D de Fe_4 y Fe_4^+ , que difieren en aproximadamente 7 y 16 kcal/mol, respectivamente, se pueden encontrar en los cúmulos obtenidos en fase gas. En el caso de la afinidad electrónica (AE) adiabática calculada para Fe_4 , es de 1.77 eV, lo que coincide con el valor experimental, $1.78 \pm 0.06 \text{ eV}^{29}$ y con 1.76 eV^{27} , este último calculado con el nivel de teoría BPW91/6-311+G*. Es clara la importancia de la caracterización del espín y de las geometrías precisas, para la descripción precisa de estas propiedades.

5.2.2. Fe_7

En el caso del cúmulo neutro de siete átomos de hierro Fe_7 , los tres isómeros más bajos en energía son bipirámides pentagonales distorsionadas (Figura 5.3). El estado fundamental tiene una multiplicidad alta, $M=23$ y está distorsionado. El más cercano al GS está a 10.50 kcal/mol, con multiplicidad $M = 21$ y con grupo puntual de simetría C_1 (Figura 5.3). El siguiente isómero Fe_7 está a 22.60 kcal/mol del GS y posee un alto estado de espín $M = 25$ y con un grupo puntual de simetría C_{2v} (Figura 5.3). El cúmulo Rh_7 es otro que ha sido propuesto⁴⁰ para la catálisis de la conversión de moléculas de óxido nítrico (las cuales son un importante contaminante para la atmósfera debido a su alta capacidad para almacenar energía en forma de calor y ser muy tóxico para el ser humano), que también tiene un alto estado de espín y geometría de bipirámide pentagonal.

El GS de Fe_7 se muestra en la Figura 5.3, de alta multiplicidad $M = 23$ y grupo puntual C_s , teniendo sólo un plano de simetría; ésta, como la falta de simetría del isómero que la sigue en energía, pueden estar relacionadas con distorsiones de tipo *Jahn – Teller*. Las longitudes de enlace en el GS van desde 2.280 Å a 2.370 Å (Figura 5.3). Anteriormente, mediante el código deMon con un método basado en DFT que utiliza una combinación lineal de orbitales de tipo gaussianos, Castro encontró una

estructura de octaedro capeado para el GS del cúmulo Fe_7 , con un grupo puntual C_3 y $M = 23$.³³ Hay entre 3.06 y 3.20 electrones desapareados en cada sitio atómico (Figura 5.3). Los momentos magnéticos por átomo son muy altos en las tres estructuras debido al alto número de electrones desapareados y, en consecuencia, a las altas multiplicidades. Los resultados de DFT son consistentes con los hallazgos experimentales. Por ejemplo, la estructura electrónica de la capa de valencia reproduce bastante bien el experimento fotoelectrónico determinado experimentalmente.²⁹

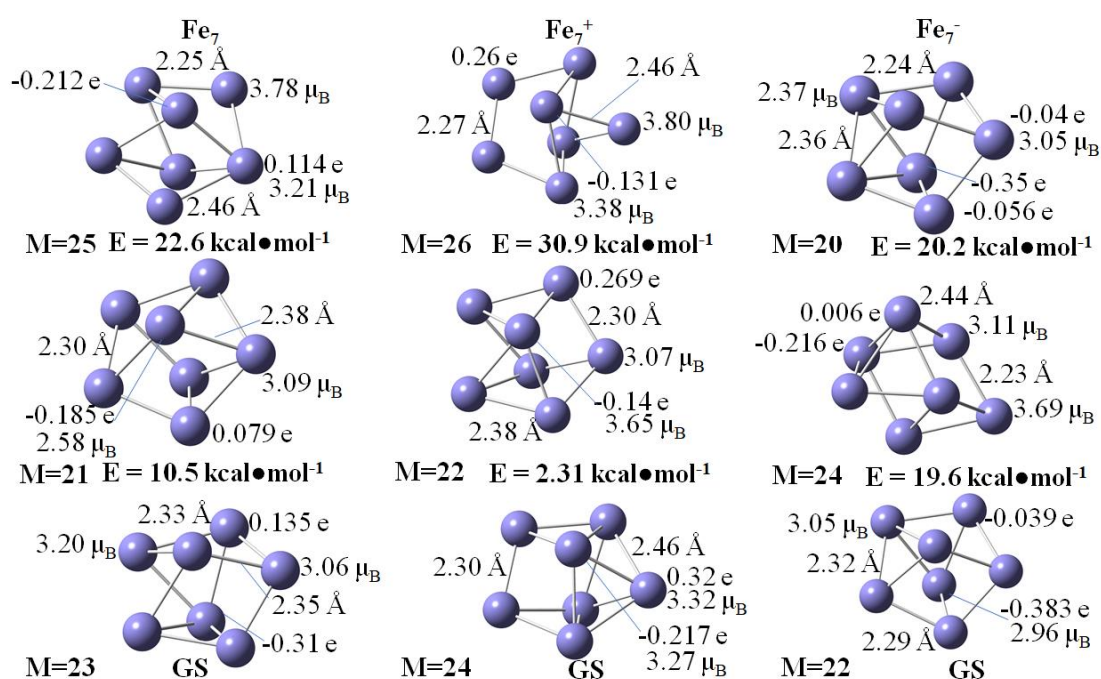


Figura 5.3. Estructuras de mínima energía del cúmulo Fe_7 , neutro y cargado. Multiplicidad M y energía relativa ΔE a los estados más bajos en energía GS, longitudes de enlace Fe – Fe, cargas y momento magnético por átomo.

En el caso del catión Fe_7^+ , también muestra bpirámides pentagonales en los tres isómeros más bajos en energía (Figura 5.3). El estado más cercano al GS está a 2.31 kcal/mol, con multiplicidad $M = 22$, el siguiente estado está significativamente más lejos en energía, a 30.90 kcal/mol y con un estado de espín realmente alto $M = 26$ (Figura 5.3). En el estado fundamental, la geometría de Fe_7^+ solo tiene un plano de simetría, lo que lleva a su grupo puntual C_s . También es notable el alargamiento encontrado en sus longitudes de enlace Fe – Fe, que van desde 2.30 Å a 2.46 Å. Esta

estructura surge al quitar un electrón del nivel HOMO- β doblemente degenerado del Fe_7 neutro, produciendo la relajación del GS para el ion Fe_7^+ , en este caso se obtiene una multiplicidad más alta $M = 24$, contrario a lo que sucede para los cúmulos de cuatro átomos de hierro. Los momentos magnéticos por átomo van desde 3.27 hasta 3.32 μ_B (Figura 5.3).

Los estados más bajos en energía en el caso del anión Fe_7^- incluyen un prisma triangular con un átomo de Fe unido a una cara, o bien, octaedro capeado, siendo éste el isómero más cercano en energía al GS, a 19.60 kcal/mol y con multiplicidad $M = 24$ (Figura 5.3). Este estado es seguido de cerca, energéticamente hablando, por una bipirámide pentagonal distorsionada con $M = 20$ y 20.20 kcal/mol por encima del GS (Figura 5.3). El estado fundamental como en casos anteriores es una bipirámide pentagonal ligeramente distorsionada. La estructura muestra longitudes de enlace Fe – Fe que van desde 2.29 hasta 2.32 Å (Figura 5.3), ligeramente por debajo de las obtenidas para el cúmulo Fe_7 neutro, con grupo puntual C_s . Además, con multiplicidad $M = 22$, cada átomo de Fe contribuye al momento magnético total en un intervalo de 2.96 a 3.05 μ_B , este cúmulo tiene estado de espín inferior en comparación con el obtenido para el Fe_7 neutro. En consecuencia, cuando se pierde un electrón, la multiplicidad aumenta, cuando la estructura gana un electrón, la multiplicidad disminuye. En todos los casos, para los estados basales y excitados de las estructuras neutras, aniones y cationes de los cúmulos Fe_7 , la contaminación de espín fue inferior al 0.4% de S^2 .

El desprendimiento de electrones del GS de Fe_7 produce un PI adiabático de 5.98 eV, que cae dentro del intervalo experimental, 5.97 ± 0.39 eV.²⁸ Además, cuando el cúmulo Fe_7 gana un electrón, produce una AE adiabática con un valor de 1.58 eV que también está cerca del valor obtenido experimentalmente 1.50 ± 0.06 eV y revela nuevamente la capacidad de estos pequeños cúmulos de átomos de hierro para absorber y estabilizar electrones extra.²⁹ El método DFT utilizado, reproduce correctamente la información experimental disponible.

5.3. Adsorción del monóxido de carbono, CO, sobre la superficie de los cúmulos Fe₄ y Fe₇.

5.3.1. El complejo Fe₄CO

La adsorción de la molécula de CO sobre el cúmulo Fe₄ produce varios estados, en un rango estrecho de energía. El GS es seguido por otro estado a sólo 0.52 kcal/mol (Figura 5.4), ambos disminuyen sus multiplicidades, con M = 15 para el Fe₄ puro y M = 13 para el complejo, Fe₄CO. Además, el siguiente estado está a tan sólo 1.35 kcal/mol por encima del GS, con M = 15 (Tabla 5.2).

Sistema	M	ΔE (kcal·mol ⁻¹)
Fe ₄ CO	13	0.00
Fe ₄ CO	13	0.52
Fe ₄ CO	15	1.35
Fe ₄ CO ⁺	12	0.00
Fe ₄ CO ⁺	14	9.55
Fe ₄ CO ⁺	10	18.26
Fe ₄ CO ⁻	14	0.00
Fe ₄ CO ⁻	12	12.73
Fe ₄ CO ⁻	16	19.53
Fe ₇ CO	21	0.00
Fe ₇ CO	23	8.99
Fe ₇ CO	17	16.07
Fe ₇ CO ⁺	22	0.00
Fe ₇ CO ⁺	22	4.20
Fe ₇ CO ⁺	20	13.70
Fe ₇ CO ⁻	22	0.00
Fe ₇ CO ⁻	20	2.54
Fe ₇ CO ⁻	20	6.36

Tabla 5.2. Propiedades de los estados de mínima energía para los complejos Fe₄CO^{0, ±1} y Fe₇CO^{0, ±1}. Multiplicidad (M) y energía relativa (ΔE).

Esas pequeñas diferencias de energía dificultan la correcta determinación del GS. Por consistencia, sólo se analizó el estado de mínima energía, a pesar de la posibilidad de coexistencia entre varios estados.

Como se mencionó anteriormente, la adsorción de CO reduce el espín. De hecho, una distribución desigual de momentos magnéticos aparece en Fe₄CO, los átomos de

hierro unidos al CO tienen momentos magnéticos más bajos, $2.56 \mu_B$ y $2.95 \mu_B$ (Figura 5.4), en comparación con aquellos que no participan directamente en la unión con el CO. La disminución del espín se debe esencialmente a la formación del enlace químico metal – ligante, que conlleva un apareamiento de electrones. La adsorción de CO es energéticamente favorable para las especies neutras: Fe_4CO es 39.60 kcal/mol más estable que las especies separadas (Tabla 5.3). La molécula de CO se adsorbe en una posición *bridge* (donde el carbono se enlaza a dos de los hierros del cúmulo metálico) y de manera similar para los sistemas cargados (Figura 5.4).

Sistema	M	Symm	Q(CO) (e)	δ_{CO} (e)	d_{CO} (Å)	ν_{CO} (cm ⁻¹)	E_{ads} (kcal·mol ⁻¹)
Fe_4CO	13	C_1	-0.200	-0.718	1.186	1798	-39.60
Fe_4CO^+	12	C_s	-0.060	-0.674	1.168	1899	-31.70
Fe_4CO^-	12	C_2	-0.369	-0.749	1.210	1648	-30.60
Fe_7CO	21	C_s	-0.293	-0.639	1.209	1661	-33.60
Fe_7CO^+	22	C_s	-0.201	-0.551	1.193	1736	-34.60
Fe_7CO^-	22	C_1	-0.061	-0.977	1.181	1822	-34.00

Tabla 5.3. Propiedades de los estados fundamentales de $Fe_{4,7}CO^{0, \pm 1}$. Multiplicidad (M), grupos puntuales de simetría, carga total Q (CO), polarización δ_{CO} , longitud de enlace d_{CO} y energía de adsorción E_{ads} de la molécula de CO.

En la Figura 5.4 se muestran las cargas atómicas calculadas para el sistema Fe_4CO , la polarización en el CO que interactúa con Fe_4 es $\delta_{CO} = -0.718$ e (Tabla 5.3), mientras que la polarización del CO aislado fue $\delta_{CO} = -0.922$ e. La polarización más grande en el CO libre se debe al orbital solitario ubicado en el átomo de C, que se reduce en el complejo de Fe_4CO , principalmente debido a la unión del átomo de C al cúmulo metálico. En Fe_4CO hay una transferencia de carga de ~ 0.20 e (Tabla 5.3), de Fe_4 a CO, que puebla a los orbitales moleculares antienlazantes π^* en el CO, debilitando su enlace como lo indica el alargamiento de la longitud de enlace C – O, 1.186 Å, (Figura 5.4), más grande en comparación con la longitud de enlace (1.137 Å) encontrado para el CO libre. Hay transferencia de carga de los átomos de hierro que se encuentran lejos del CO en los átomos de hierro más cercanos a la molécula. Además, la adsorción reduce la simetría del cúmulo a C_1 .

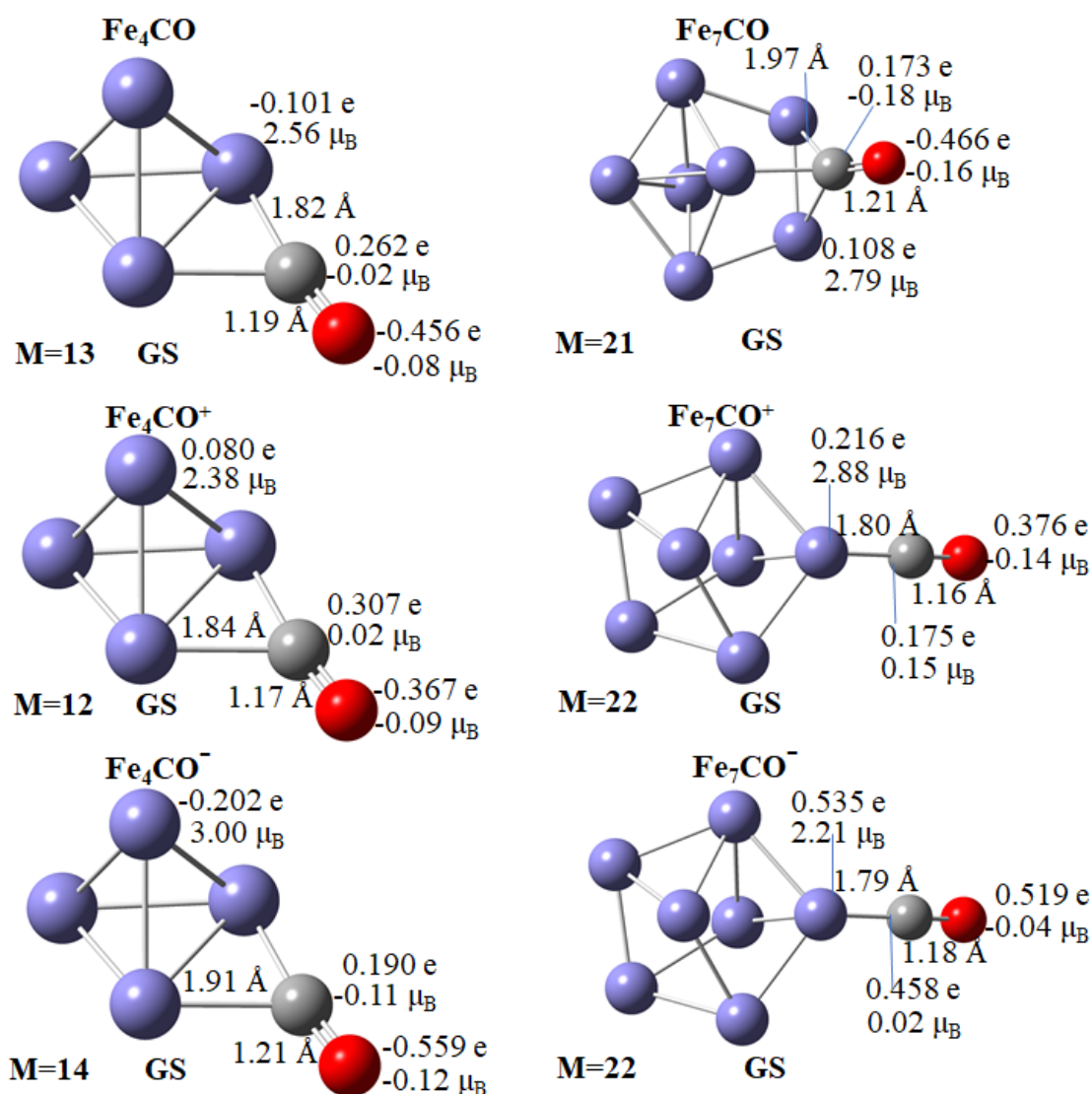


Figura 5.4. Estructuras de baja energía para los complejos Fe_4CO , neutros (abajo), cationes (en medio) y aniones (arriba). Multiplicidad (M), longitudes de enlace, cargas y momento magnético por átomo.

En el caso del catión Fe_4CO^+ , el GS está bastante alejado de los otros dos estados obtenidos, a 9.55 kcal/mol y 18.26 kcal/mol respectivamente (Tabla 5.2). En su GS, Fe_4CO^+ tiene el grupo puntual C_s , más alto que su contraparte neutra. La reacción también es energéticamente favorable debido a su energía de adsorción de -31.70 kcal/mol, ligeramente inferior a la obtenida en el caso neutro. Además, la multiplicidad también (al igual que para el cúmulo sin CO) se redujo a $M = 12$, así como la polarización del CO que interacciona con Fe_4^+ , $\delta_{\text{CO}} = -0.674$ e (Tabla 5.3). Lo que resulta en una longitud de enlace C – O ligeramente más corta, 1.168 Å (Tabla 5.3).

En cuanto al anión Fe_4CO^- , la diferencia de energía entre los estados más bajos se incrementó y el GS es seguido por los estados con multiplicidades $M = 12$ y 16 , con energía relativa de 12.7 y 19.5 kcal/mol respectivamente (Tabla 5.2). En el GS, la reacción también es energéticamente favorable, con -30.6 kcal/mol de energía de adsorción (Tabla 5.3). En este caso, el grupo puntual de simetría aproximado para Fe_4CO^- es mayor (C_{2v}) que el C_1 obtenido para el cúmulo Fe_4 . Además, la polarización en el CO que interacciona con Fe_4^- es la mayor polarización entre las especies $\text{Fe}_4\text{CO}^{0,\pm 1}$, con un valor de $\delta_{\text{CO}} = -0.749$ e (Tabla 5.3). También la distancia C – O es la más grande, 1.210 Å (Tabla 5.3). Por lo tanto, la carga transferida desde el cúmulo a través del par de átomos de Fe unidos al CO debilitó más ese enlace, alargándolo, al igual que para el cúmulo neutro y catiónico. El efecto de la carga electrónica en la activación del CO queda claramente ilustrado por estas estructuras: el anión, Fe_4^- , tiene mayor capacidad para debilitar el enlace C – O, que es muy fuerte.

El efecto en los modos vibracionales de CO, cuando el cúmulo Fe_4 lo absorbe, es un corrimiento hacia el rojo, obtenido a 1798 cm^{-1} .

5.3.2. El complejo Fe_7CO

A diferencia de la interacción anterior, Fe_7CO neutro tiene isómeros energéticamente más separados entre ellos. Por encima del GS existen dos isómeros con multiplicidades $M = 23$ y 17 , más altos en energía, a 8.99 y 16.07 kcal/mol (Tabla 5.2), respectivamente. El GS de Fe_7CO redujo su multiplicidad a $M = 21$, en relación con la multiplicidad, $M=23$, encontrada para el Fe_7 en su GS. Los átomos de hierro unidos al CO contribuyen menos al momento magnético total, con solo 2.58 μ_{B} cada uno (Figura 5.4). Otros átomos de Fe contribuyen de 2.91 a 3.13 μ_{B} (Figura 5.4). En este caso, el grupo puntual de simetría fue C_s (Figura 5.4). El plano de simetría corta la molécula de CO. La longitud de enlace C – O correspondiente se alargó considerablemente a 1.21 Å y la polarización del CO que interacciona con Fe_7 es $\delta_{\text{CO}} = -0.639$ e (Tabla 5.3), la carga se redistribuyó de manera diferente en cada átomo

de hierro, los átomos de Fe que se unieron al carbono de CO disminuyeron sus cargas y adquieren una carga positiva de 0.293 e. Como en los casos anteriores, la adsorción es energéticamente favorable, -33.60 kcal/mol (Tabla 5.3). Como en los sistemas $\text{Fe}_4^{0,\pm 1}$, la forma preferida de adsorción es en puente, tanto para el cúmulo neutro como para el catión Fe_7CO^+ .

En el caso del catión Fe_7CO^+ , los isómeros están ligeramente más cercanos en energía, siendo estados con multiplicidades $M = 22$ y 20 , a 4.20 y 13.70 kcal/mol respectivamente (Tabla 5.2). En el GS, Fe_7CO^+ tiene $M = 22$ (Tabla 5.2), más alto que el obtenido para la especie neutra. Como en el caso anterior, el momento magnético atómico es menor en el par de átomos de Fe unidos al CO, con valores de 2.71 y 2.88 μ_B (Figura 5.4), respectivamente. Los átomos de Fe restantes contribuyen con momentos magnéticos que van desde 3.04 hasta 3.32 μ_B . De forma similar a la especie anterior, el grupo puntual es C_s ; sin embargo, la distancia C – O se alargó a 1.193 Å (Tabla 5.3), en relación con la longitud del enlace del monóxido de carbono aislado. En este caso, la polarización es considerablemente menor, $\delta_{\text{CO}} = -0.551$ e (Tabla 5.3). La formación de Fe_7CO^+ también es energéticamente favorable, con energía de adsorción de -34.6 kcal/mol (Tabla 5.3).

Por último, el anión Fe_7CO^- tiene isómeros energéticamente más cercanos, con estados a 2.54 y 6.36 kcal/mol por encima del GS, ambos con multiplicidad $M = 20$ (Tabla 5.2). El GS tiene $M = 22$ (Tabla 5.2), más alto que el encontrado para la especie neutra. A diferencia del Fe_4CO , la adición o eliminación de electrones en el Fe_7CO aumenta el momento magnético total. Además, el CO está unido a un solo átomo de Fe, que tiene la menor contribución a éste, con 2.21 μ_B . Los otros átomos de Fe van desde 2.97 hasta 3.25 μ_B (Figura 5.4). En este caso, el grupo de puntual obtenido fue C_1 , por lo que la simetría se rompió por completo. Además, el C – O se alarga a 1.181 Å con una gran polarización, $\delta_{\text{CO}} = -0.977$ e (Tabla 5.3), que es más alta que las de las otras especies. Además, la formación del catión también es energéticamente favorable, con una energía de adsorción de -34.00 kcal/mol (Tabla

5.3). A diferencia de los sistemas anteriores, el sitio de adsorción en este caso es en la punta de la bipirámide pentagonal (Figura 5.4).

El monóxido de carbono tiene una banda de absorción infrarroja a $2099.2 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$, en este estudio se obtiene a 2125 cm^{-1} con la base $6311++G(2d,2p)$ o 2132 cm^{-1} con la base $611++G(3df,3pd)$. Cuando la molécula de CO es adsorbida por Fe_4 , esta banda se desplaza a 1798 cm^{-1} ; y hasta 1661 cm^{-1} cuando es adsorbida por el cúmulo Fe_7 .

5.4. Interacción del complejo Fe_nCO con una segunda molécula de CO

5.4.1. El complejo $\text{Fe}_4(\text{CO})_2$

Cuando se agrega una molécula de CO adicional al complejo Fe_4CO , la geometría del $\text{Fe}_4(\text{CO})_2$ resultante cambia significativamente. Los isómeros encontrados con multiplicidades $M = 13$ y 15 también son cercanos en energía, estando separados a 3.00 kcal/mol (Tabla 5.4), siendo el estado con $M = 15$, el GS (Tabla 5.4). El estado con multiplicidad $M = 17$ está a 43.12 kcal/mol de diferencia con el GS (Tabla 5.4). En el estado fundamental, la geometría y la multiplicidad se ven afectadas por la adición de la segunda molécula de CO; la multiplicidad en este caso ($M = 15$) es mayor que la obtenida para Fe_4CO ; las distancias entre el átomo de Fe en la punta del cúmulo y los átomos de Fe unidos al átomo de carbono se igualaron; de la misma manera con las distancias entre el carbono y los hierros enlazados a la molécula de CO, la distancia entre esta molécula y el cúmulo Fe_4 es claramente mayor que la distancia correspondiente en el Fe_4CO . También la longitud del enlace C – O (Tabla 5.5) está ligeramente alargada (1.200 \AA) con respecto a la de la especie Fe_4CO , con una polarización de $\delta_{\text{CO}} = -0.481 \text{ e}$ (Tabla 5.5). La segunda molécula de CO está lejos del resto del sistema, con una distancia O – O de 4.55 \AA (Figura 5.5). La reacción, $\text{Fe}_4\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4(\text{CO})_2$, es energéticamente favorable, pero sólo por -2.46 kcal/mol . El sitio de adsorción más favorable es sobre una cara del cúmulo. Como en los casos

anteriores, los átomos de Fe unidos a la molécula de CO contribuyen menos ($3.55 \mu_B$) al momento magnético total (Figura 5.5). Las frecuencias de vibración debido al estiramiento entre C – O se corren hacia el rojo, 1704 cm^{-1} ; y el enlace se vuelve más débil que en el complejo Fe_4CO .

Sistema	M	ΔE ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2$	15	0.00
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2$	13	3.00
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2$	15	43.12
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2^+$	12	0.00
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2^+$	10	12.18
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2^+$	14	14.11
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2^-$	14	0.00
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2^-$	12	12.43
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2^-$	10	24.68
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2$	15	0.00
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2$	17	28.83
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2$	13	38.51
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2^+$	22	0.00
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2^+$	24	3.99
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2^+$	18	8.03
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2^-$	20	0.00
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2^-$	22	8.37
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2^-$	18	15.17

Tabla 5.4. Propiedades de los estados de mínima energía para los complejos $\text{Fe}_{4,7}(\text{CO})_2^{0, \pm 1}$. Multiplicidad (M) y energía relativa (ΔE) al estado basal.

En el caso del catión, hay una interacción directa; ambas moléculas de CO están unidas al mismo hierro en el cúmulo, en todos los isómeros. El GS es seguido por los estados a 12.18 y 14.11 kcal/mol, con multiplicidades $M = 10$ y 14, respectivamente (Tabla 5.4). En el GS, con multiplicidad $M = 12$ (la misma que para el GS de Fe_4CO) (Tabla 5.4), el átomo de Fe unido al par de moléculas de CO casi no contribuye al momento magnético total, con una contribución de solo $0.050 \mu_B$ (Figura 5.5). El resto de los átomos de Fe contribuyen en un rango de 3.02 a $3.55 \mu_B$ (Figura 5.5). Además, debido al grupo puntual C_s , ambas longitudes de enlace C – O son iguales, con un valor de 1.162 \AA (Tabla 5.5), más corto que el obtenido para la molécula de CO aislada. Además, su polarización es $\delta_{\text{CO}} = -0.793 e$ (Tabla 5.5). Como en el caso neutro, la formación de $\text{Fe}_4(\text{CO})_2^+$ es energéticamente favorable, a

-35.3 kcal/mol (Tabla 5.5). Además, el sitio del puente es el lugar donde se adsorbió el CO al cúmulo de átomos de hierro. Las frecuencias vibracionales más intensas se deben al estiramiento simétrico y asimétrico entre C y O. El estiramiento asimétrico es el más intenso, a 1917 cm^{-1} , seguido del estiramiento simétrico, a 1946 cm^{-1} .

Sistema	M	Symm	Q(CO) (e)	δ_{CO} (e)	d _{CO} (Å)	ν_{CO} (cm^{-1})	E _{ads} ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Fe ₄ (CO) ₂	15	C _I	-0.439 (-0.004)	-0.481 (-0.920)	1.200 (1.137)	1704 (2126)	-2.46
Fe ₄ (CO) ₂ ⁺	12	C _s	0.093 (0.093)	-0.793 (-0.793)	1.162 (1.162)	1917 (1946)	-35.30
Fe ₄ (CO) ₂ ⁻	14	C _s	-0.379 (-0.012)	-0.755 (-0.940)	1.211 (1.139)	1662 (2096)	-0.74
Fe ₇ (CO) ₂	15	C _I	0.157 (0.000)	-1.035 (-0.882)	1.167 (1.167)	1904 (1927)	-12.70
Fe ₇ (CO) ₂ ⁺	22	C _I	-0.458 (0.001)	-0.388 (-0.933)	1.217 (1.133)	1596 (2151)	15.40
Fe ₇ (CO) ₂ ⁻	20	C _s	-0.359 (-0.009)	-0.753 (0.941)	1.225 (1.139)	1574 (2096)	5.93

Tabla 5.5. Propiedades de Fe_{4,7}(CO)₂^{0,±1} estados fundamentales. Multiplicidad (M), grupos puntuales de simetría, carga total Q (CO), polarización δ_{CO} , longitud de enlace d_{CO} y energía de adsorción E_{ads} de la molécula de CO enlazada al cúmulo. Entre paréntesis, valores para la molécula de CO interactuante no enlazada.

Por último, para el anión Fe₄(CO)₂⁻, los estados con M = 12 y 10 están a 12.43 y 24.68 kcal/mol por encima del GS (Tabla 5.4). En ambos iones la multiplicidad se redujo, con M = 14 para el GS del anión Fe₄(CO)₂⁻ (Tabla 5.4). Solo un CO está conectado al cúmulo de átomos de hierro y la distancia O – C entre ellos es 3.30 Å. Como en los casos anteriores, los átomos de Fe unidos al CO contribuyen menos (2.98 μ_{B}) al momento magnético total en comparación con los demás átomos de Fe (Figura 5.5). En este caso, la longitud del enlace C – O se alargó a 1.211 Å (Tabla 5.5). Con una polarización de $\delta_{\text{CO}} = -0.755$ e (Tabla 5.5). Además, el grupo puntual es C_s y el plano de simetría corta ambas moléculas de CO. Enérgicamente, la formación del sistema Fe₄(CO)₂⁻ se ve favorecida en -0.74 kcal/mol (Tabla 5.5). En el catión, el sitio del puente es el lugar favorable para adsorber la molécula de CO. La frecuencia vibratoria más intensa, está a 1662 cm^{-1} , se debe al estiramiento entre la pareja de átomos del CO unidos al cúmulo. El que sigue, está a 2096 cm^{-1} y se

debe al estiramiento en el CO no adsorbido. Se puede ver un desplazamiento hacia el rojo en la molécula adsorbida cuando el sistema Fe_4CO interacciona con una segunda molécula de CO, o bien, un debilitamiento del enlace C – O, este efecto se observa también, en menor medida, para la segunda molécula de CO.

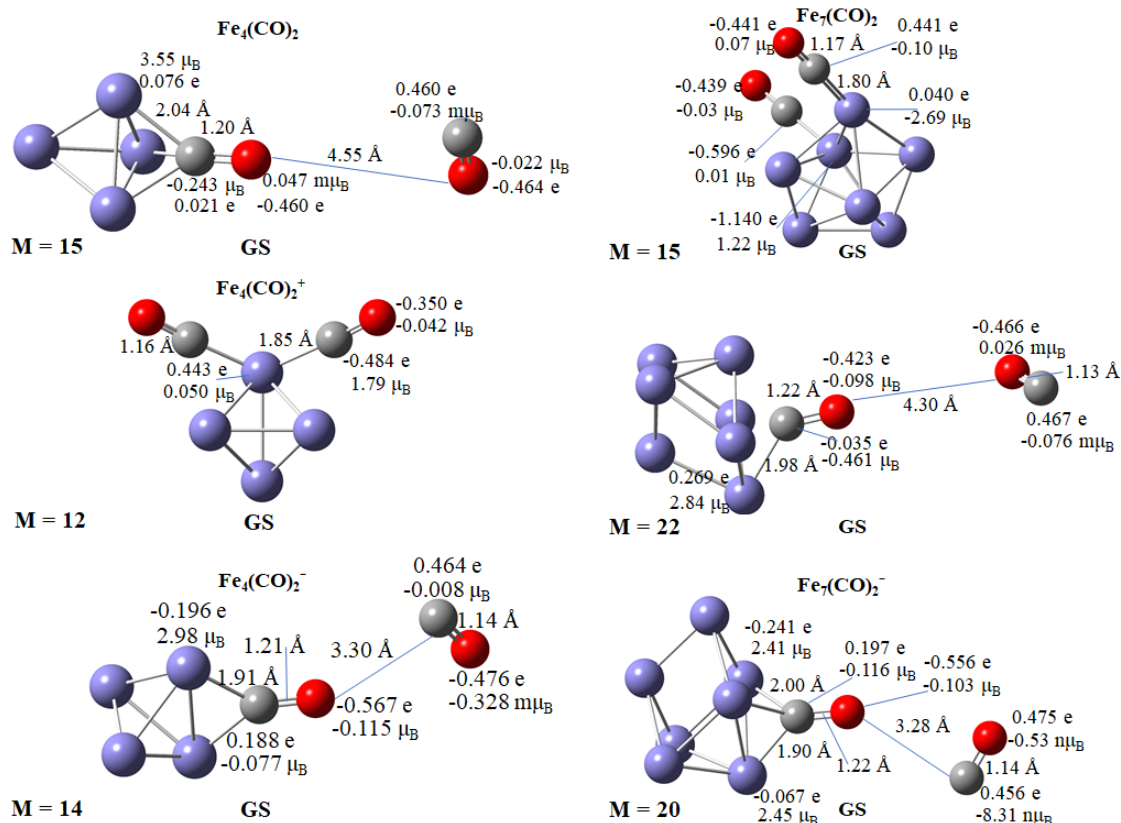


Figura 5.5. Estructuras de mínima energía para los complejos de $\text{Fe}_{4,7}(\text{CO})_2$, neutros (abajo), cationes (en medio) y aniones (arriba). Multiplicidad (M), longitudes de enlace, cargas y momento magnético por átomo.

5.4.2. El complejo $\text{Fe}_7(\text{CO})_2$

El comportamiento en el caso de las estructuras $\text{Fe}_7(\text{CO})_2$ varía mucho de las especies neutras a las cargadas. Para el $\text{Fe}_7(\text{CO})_2$ neutro, las tres estructuras más bajas en energía están considerablemente separadas. Los estados con multiplicidades $M = 17$ y 13 están a 28.83 y 38.51 kcal/mol por encima del GS (Tabla 5.4). Todas las estructuras, incluido el GS, muestran bipirámides pentagonales distorsionadas con al menos una molécula de CO adsorbida sobre la superficie del cúmulo de átomos de hierro. En el caso del GS, el complejo muestra ambas moléculas de CO unidas a

diferentes átomos de Fe (Figura 5.5) una en un sitio superior y la otra en una punta, cada una con una longitud de enlace C – O de 1.167 Å (Tabla 5.5). Con polarizaciones de $\delta_{\text{CO}} = -1.035$ y -0.882 (Tabla 5.5). A pesar de esto, la estructura carece de simetría, con grupo puntual C_1 . La formación de $\text{Fe}_7(\text{CO})_2$ es favorable por la energía de adsorción -12.70 kcal/mol (Tabla 5.5). Como en los casos anteriores, los átomos de Fe unidos a la pareja de moléculas de CO contribuyen menos ($2.68\mu_{\text{B}}$) al momento magnético total en comparación con los otros átomos de hierro (Figura 5.5).

En el caso del catión, el $\text{Fe}_7(\text{CO})_2^+$, también se muestran bipirámides pentagonales altamente distorsionadas, los estados con multiplicidades 24 y 18 están a 3.99 y 8.03 kcal/mol más altos en energía que el GS (Tabla 5.4). En el GS, el $\text{Fe}_7(\text{CO})_2$ se forma con sólo un CO unido al cúmulo metálico (Figura 5.5) en *bridge*, el segundo CO está lejos del resto de la estructura, con una distancia O – O de 4.30 Å (Figura 5.5). El CO unido al grupo de hierro tiene una polarización $\delta_{\text{CO}} = -0.388$ y una longitud de enlace C – O de 1.217 Å (Tabla 5.5). La formación del compuesto no es energéticamente favorable de acuerdo con su energía de adsorción positiva, 15.40 kcal/mol y no posee simetría, con un grupo puntual C_1 (Tabla 5.5). En el espectro de IR, la banda más intensa se debe al estiramiento entre el C y el O del CO unido al cúmulo y la segunda banda más intensa, a 1596 cm^{-1} , es debida a los estiramientos de la otra molécula de CO.

Finalmente, el $\text{Fe}_7(\text{CO})_2^-$ tiene isómeros bastante separados entre ellos, los estados con multiplicidades $M = 22$ y 18 están a 8.37 y 15.17 kcal/mol sobre el GS, respectivamente (Tabla 5.4). El estado fundamental tiene $M = 20$ y como en todos los sistemas anteriores, los átomos de Fe unidos al CO contribuyen menos que los otros al momento magnético total, con valores de 2.41 y $2.45\mu_{\text{B}}$, respectivamente (Figura 5.5). Además, solo un CO está unido al cúmulo de átomos de hierro en *bridge*, que no se parece a una bipirámide pentagonal distorsionada. Su grupo puntual es C_s y ambas moléculas de CO están contenidas en el mismo plano de

simetría. La polarización del CO unido al cúmulo es $\delta_{\text{CO}} = -0.753$ e con una longitud de enlace de 1.225 Å (Tabla 5.5). Además, como en el caso del catión, el $\text{Fe}_7(\text{CO})_2^-$ no es energéticamente favorable debido a su energía de adsorción positiva de 5.93 kcal/mol (Tabla 5.5). En el espectro IR, la banda más intensa, a 1574 cm^{-1} , se debe al estiramiento entre el C y el O, del CO unido al cúmulo. La que sigue, a 2096 cm^{-1} , se debe al estiramiento entre los átomos del CO que está más alejado de la estructura. En este caso, también hay un debilitamiento en el enlace de ambas moléculas de CO.

5.5. Productos y barreras de energía

5.5.1. La reacción $\text{Fe}_4 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C} + \text{CO}_2$

El perfil de energía de este proceso, así como la barrera de energía para alcanzar el estado de transición se muestran en la Figura 5.6. El reactivo tiene un grupo puntual C_1 mientras que el grupo puntual del TS es C_s (Tabla 5.6) y su multiplicidad $M = 13$, la simetría del complejo aumenta cuando se alcanza el TS. En este caso, se puede observar que la energía de la barrera disminuye cuando se agrega el cúmulo de átomos de hierro, en relación con el valor calculado sin el cúmulo, ya que disminuye a 33.57 kcal/mol. Los productos obtenidos son un cúmulo de Fe_4C que interacciona con una molécula de CO_2 , este sistema también tiene multiplicidad $M = 13$ (Tabla 5.6). Hay una transferencia de carga del CO adsorbido en los reactivos $\text{Fe}_4(\text{CO})_2$, que pasa de -0.439 e a -0.478 e (Tabla 5.5) en el estado de transición $\text{Fe}_4\text{C} + \text{CO}_2$, para finalmente liberar un CO_2 casi neutro (Tabla 5.6), también los reactivos tienen la polarización más baja. El sistema rompe por completo la simetría según su grupo puntual C_1 (Tabla 5.6). Además, la diferencia de energía entre productos y reactivos también disminuye, a 1.83 kcal/mol.

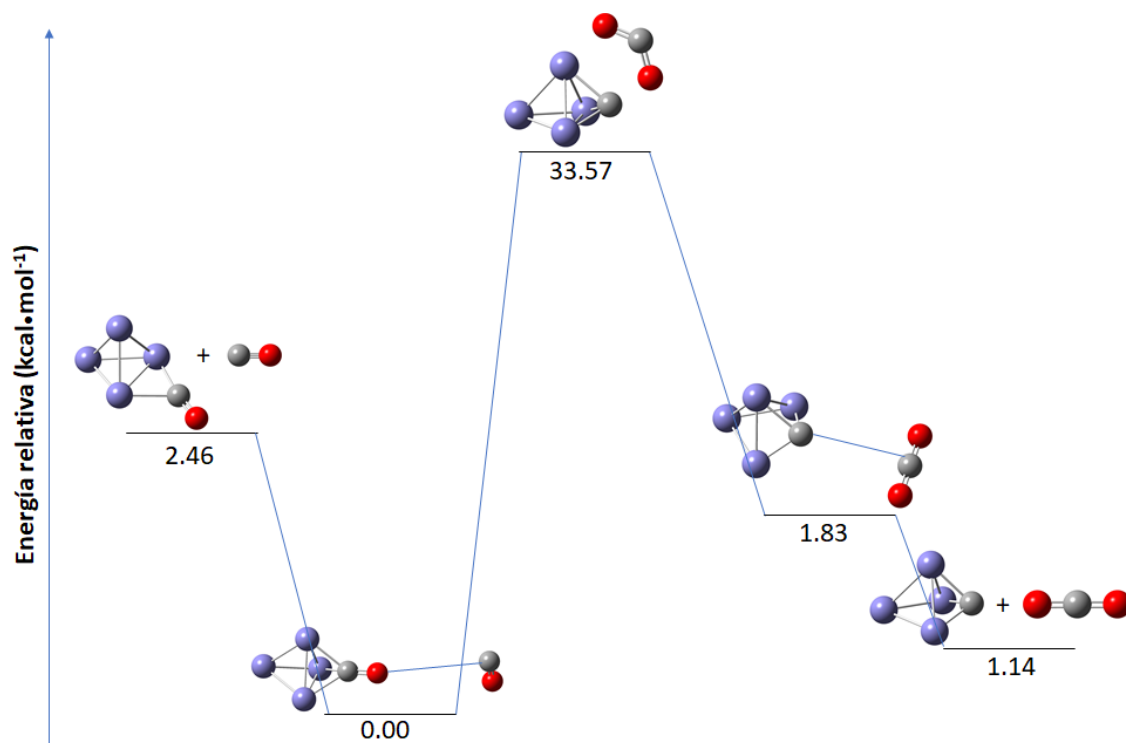


Figura 5.6. Camino de reacción y barreras de energía para el proceso $\text{Fe}_4\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C} + \text{CO}_2$. Energías relativas en $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En el caso del catión, cuando se alcanza el TS, la simetría disminuye y el estado de espín se mantiene ($M = 12$) debido a que el reactivo tiene un grupo puntual de C_s mientras que el estado de transición tiene C_1 . En este caso, se puede observar que la barrera de energía disminuye cuando se agrega el cúmulo de átomos de hierro, y la diferencia de energía entre los productos y los reactivos también disminuye. La energía de la barrera se calculó como 78.8 kcal/mol y la diferencia entre los productos y los reactivos para el catión sigue siendo muy amplia, alrededor de 14.5 kcal/mol . En los productos, la multiplicidad también es $M = 12$. La carga no se transfirió de la misma manera que para en el caso de los sistemas neutros, en los reactivos $\text{Fe}_4(\text{CO})_2^+$ ambas moléculas de CO tienen cargas positivas (0.093 e) (Tabla 5.5) y cuando se alcanza el TS, la molécula de CO_2 se carga negativamente (-0.363 e) para finalmente liberarse quedando con carga similar (-0.352 e) (Tabla 5.6).

System	M	Symm	Q(CO ₂) (e)	Q(C) (e)	ν_{CO} (cm ⁻¹)
Fe ₄ C + CO ₂ (TS)	13	C _s	-0.478	-0.445	1122(1499)
Fe ₄ C + CO ₂ (GS)	13	C ₁	0.002	-0.693	
Fe ₄ C ⁺ + CO ₂ (TS)	12	C ₁	-0.363	-0.136	1021(1432)
Fe ₄ C ⁺ + CO ₂ (GS)	12	C ₁	-0.352	-0.173	
Fe ₄ C ⁻ + CO ₂ (TS)	12	C ₁	-0.363	-0.136	955(1663)
Fe ₄ C ⁻ + CO ₂ (GS)	12	C ₁	-0.352	-0.173	
Fe ₇ C + CO ₂ (TS)	19	C ₁	-0.651	-0.008	1092(1516)
Fe ₇ C + CO ₂ (GS)	17	C ₁	-0.362	-0.453	
Fe ₇ C ⁺ + CO ₂ (TS)	20	C ₁	-0.498	-0.074	1088(1519)
Fe ₇ C ⁺ + CO ₂ (GS)	20	C ₁	0.112	-0.586	
Fe ₇ C ⁻ + CO ₂ (TS)	22	C ₁	-0.074	-0.732	1184(2214)
Fe ₇ C ⁻ + CO ₂ (GS)	22	C ₁	0.002	-0.822	

Tabla 5.6. Propiedades de los sistemas Fe_{4,7}C + CO₂^{0,±1}, estados de transición y estados basales. Multiplicidad (M) y grupo puntual del complejo. Cargas totales Q (CO₂) y Q (C) de la molécula de CO₂ formada y del átomo de C unido al cúmulo de átomos de hierro.

Para el anión, también se rompe la simetría cuando se alcanza el TS (grupo puntual C₁) y se mantiene la multiplicidad (M = 12) (Tabla 5.6). En este caso también se reduce la barrera de energía a 49.6 kcal/mol. Los productos obtenidos son el anión Fe₄C y la molécula de CO₂, la multiplicidad de los productos es M = 12 (Tabla 5.6) y la diferencia de energía entre los reactivos y los productos es de 29.6 kcal/mol. En este caso los reactivos tienen la molécula de CO adsorbida cargada negativamente, con carga -0.379 e (Tabla 5.5), que se reduce ligeramente cuando se forma el CO₂ (-0.363 e) en el TS y cuando se libera adquiere un valor de -0.352 e (Tabla 5.6). Es notable que los Fe₄(CO)₂^{±1} cargados tienen polarizaciones considerablemente más altas (de -0.755 a -0.793 e) y barreras de energía en comparación con las especies neutras (Tabla 5.5). En el espectro IR para los productos, se observa una banda

intensa a 1315 cm^{-1} que se debe al estiramiento entre los átomos de CO y otra a 981 cm^{-1} debido al estiramiento simétrico del C con ambos oxígenos de la molécula de CO_2 . En los estados de transición hay dos bandas a 1122 cm^{-1} y a 1499 cm^{-1} . Lo que indica un decremento en la fuerza de enlace de ambas moléculas de CO.

5.5.2. La reacción $\text{Fe}_7 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C} + \text{CO}_2$

La barrera de energía para lograr el estado de transición del sistema neutro, en el proceso $\text{Fe}_7 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C} + \text{CO}_2$, se redujo a 58.2 kcal/mol (Figura 5.7). De forma similar a los reactivos, el estado de transición tiene grupo puntual C_1 y una multiplicidad $M = 19$ (Tabla 5.6). Los reactivos y productos están separados por 15.4 kcal/mol . En los productos, permanece una interacción entre el carbono del CO_2 y un átomo de hierro del complejo Fe_7C , la multiplicidad disminuye a $M = 17$ y el grupo puntual C_1 permanece (Tabla 5.6). Para liberar completamente el CO_2 , se necesitan 8.2 kcal/mol adicionales, el sistema completo ($\text{Fe}_7\text{C} - \text{CO}_2$) tiene multiplicidad $M = 20$ (Tabla 5.6).

En el caso de la reacción con el catión, la energía de los productos es menor que los reactivos, con una energía de activación de 26.8 kcal/mol , la más baja de todas las vías de reacción realizadas en este trabajo. La diferencia energética entre productos y reactivos para el sistema de cationes sigue siendo muy amplia, alrededor de 21.3 kcal/mol . Los productos, en el caso del sistema de cationes, son el cúmulo Fe_7C^+ que interacciona con el CO_2 , el sistema completo tiene $M = 20$ (Tabla 5.6). En los reactivos, el CO adsorbido es el que tiene la carga más negativa, con un valor de -0.458 e , también es la menos polarizada con -0.388 e (Tabla 5.5). En comparación, la molécula de CO_2 producida es ligeramente más negativa en el TS (-0.498 e) y positiva cuando se alcanza el GS de los productos (0.112 e) (Tabla 5.6). Por lo tanto, el menor valor obtenido para la energía de activación debería producirse debido a la mayor cantidad de carga transferida al CO, pero que, a su vez, no produce una alta polarización sobre éste.

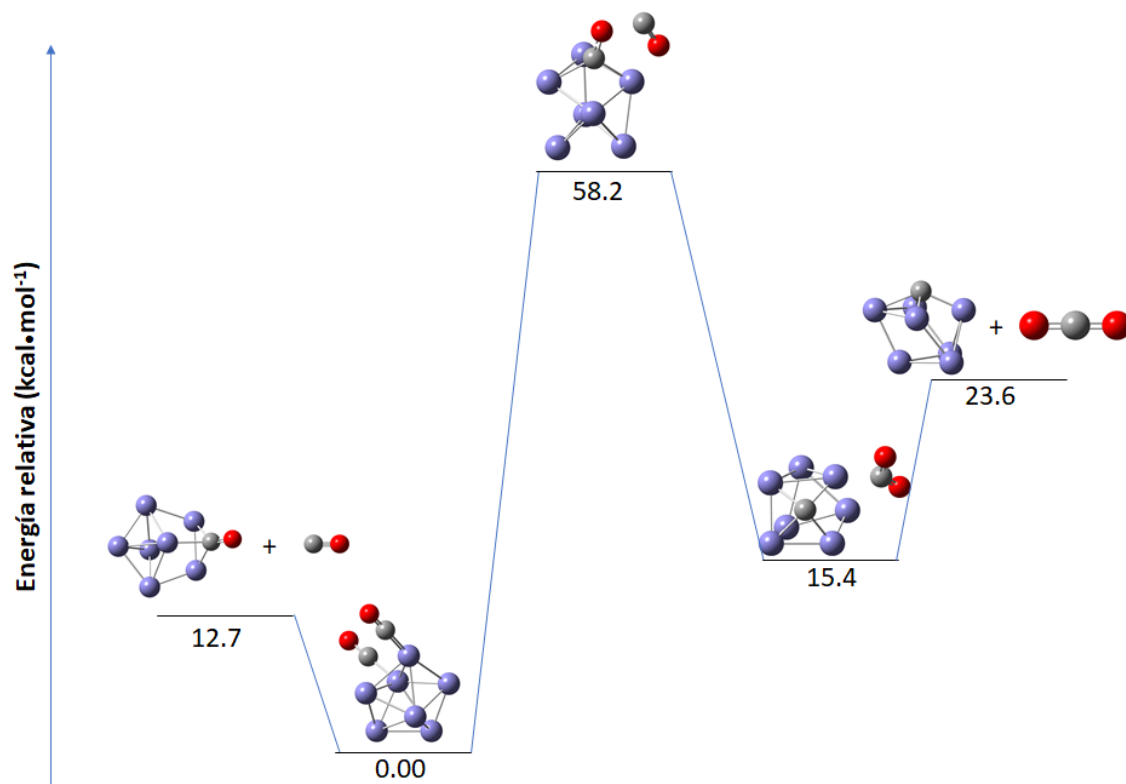


Figura 5.7. Camino de reacción y barreras de energía para el proceso $\text{Fe}_7\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C} + \text{CO}_2$. Energías relativas en $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Para el anión, el estado de transición tiene una gran diferencia de energía respecto al reactivo, de acuerdo con la energía de activación calculada, 45 kcal/mol. En el TS se rompe la simetría C_s , teniendo este último un grupo puntual C_1 (Tabla 5.6). La multiplicidad para el TS es $M = 22$. Los productos, en el caso del anión, tiene multiplicidad $M = 22$ (Tabla 5.6). Energicamente, los reactivos y los productos están separados a 12.5 kcal/mol. Además, en los productos todavía hay una interacción débil entre Fe_7C y el CO_2 . El primer CO adsorbido se cargó negativamente en los reactivos (-0.359 e) (Tabla 5.5), pero la carga en la molécula de CO_2 formada posteriormente disminuye rápidamente, de -0.074 en el TS a 0.002 e en el GS (Tabla 5.6). Además, la polarización del CO adsorbido en los reactivos es -0.753 e. En el espectro de IR para los productos, se observa una banda intensa a 1140 cm^{-1} que se debe al estiramiento simétrico del O con ambos carbonos en la molécula de CO_2 y a 1641 cm^{-1} debido al estiramiento asimétrico entre los mismos átomos. En los estados de transición, hay dos bandas a 1092 cm^{-1} y a 1519 cm^{-1} , en donde se observa claramente una disminución en la fuerza de unión para ambas moléculas de CO.

5.5.3. La reacción $\text{Fe}_4\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C}_2 + \text{CO}_2$

Se estudió la interacción de los cúmulos hierro-carbono, $\text{Fe}_{4,7}\text{C}$, producidos en los procesos anteriores, con moléculas adicionales de monóxido de carbono: $\text{Fe}_{4,7}\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{4,7}\text{C}_2 + \text{CO}_2$. La adición de dos moléculas de CO al Fe_4C neutro libera 1.2 kcal/mol de energía, lo que lleva a un estado “preactivado” con un complejo de $\text{Fe}_4\text{C}_2\text{O}$ que interacciona con una molécula de CO (Figura 5.8). Este reactivo tiene multiplicidad $M = 13$ (Tabla 5.7) y la energía de activación para alcanzar el estado de transición es 44.8 kcal/mol, considerablemente menor que la obtenida para la reacción de CO sin catalizador. Al igual que en los sistemas anteriores, el CO_2 tiene carga negativa en el TS (-0.697 e) y esa carga se reduce cuando se alcanza el GS (-0.409 e) (Tabla 5.7). Los productos finales son el complejo Fe_4C_2 con una interacción débil con la molécula de CO_2 , con multiplicidad $M = 13$ (Tabla 5.7). Al final, los productos están a 18.3 kcal/mol de los reactivos y, por lo tanto, la reacción es energéticamente favorable (Figura 5.8). A lo largo de toda la reacción, la simetría permanece con el grupo de puntual C_1 (Tabla 5.7).

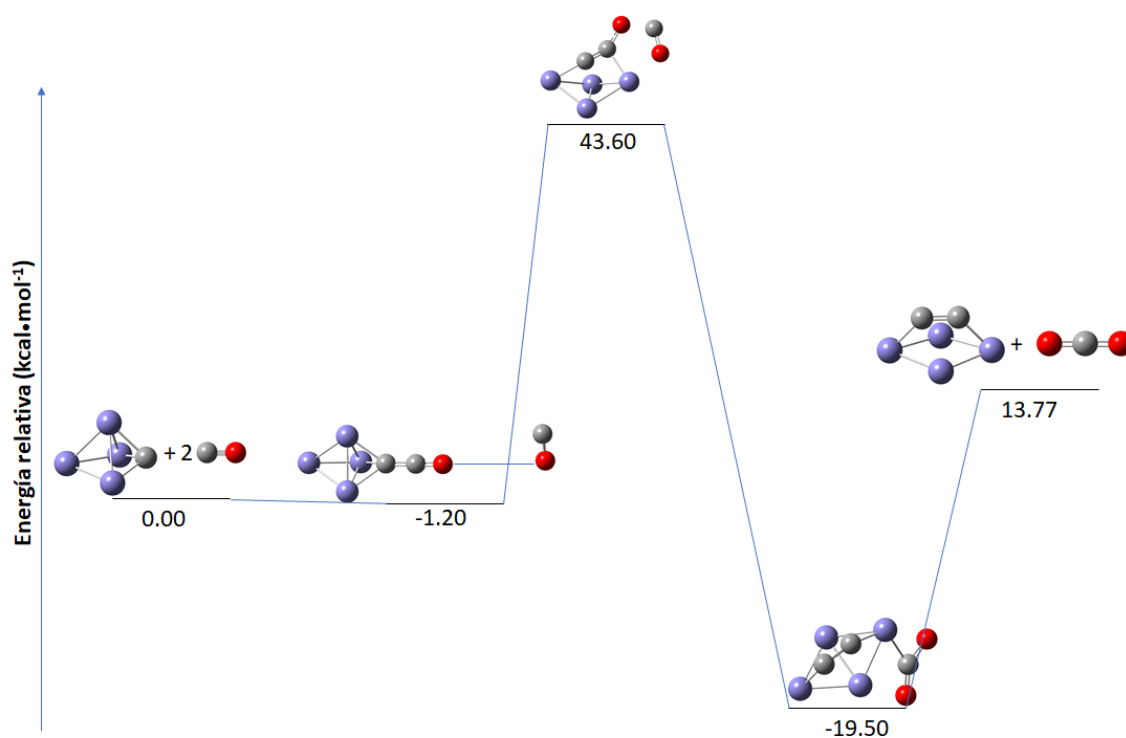


Figura 5.8. Camino de reacción y barreras de energía para el proceso $\text{Fe}_4\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C}_2 + \text{CO}_2$. Energías relativas en kcal · mol⁻¹.

Cuando la molécula de CO interacciona con las especies Fe₄C, hay dos bandas importantes a observar en el espectro de infrarrojo: a 1265 cm⁻¹ debido al estiramiento simétrico de los enlaces Fe₄C-C-O y otra a 2046 cm⁻¹ debido al estiramiento asimétrico entre los mismos átomos. Cuando este sistema interacciona con otra molécula de CO, el estiramiento simétrico se ubica a 1267 cm⁻¹, más o menos en la misma región que la especie anterior; y a 2045 cm⁻¹ debido al estiramiento asimétrico; la banda debido al CO libre está a 2126 cm⁻¹. En el TS hay tres bandas principales, a 1421 cm⁻¹ debido al estiramiento simétrico de ambas moléculas de CO y a 1464 cm⁻¹ debido al estiramiento asimétrico, el estiramiento del CO unido al cúmulo de Fe₄C está a 916 cm⁻¹, se observa un mayor debilitamiento en esta unión. Las bandas más importantes en los productos están a 1145 cm⁻¹ debido al estiramiento simétrico del CO₂, a 1480 cm⁻¹ debido al estiramiento entre los carbonos unidos al cúmulo y a 1674 cm⁻¹ debido al estiramiento asimétrico de la molécula de CO₂.

System	M	Symm	Q(CO ₂) (e)	Q(C ₂) (e)	ν _{CO} (cm ⁻¹)
Fe ₄ C ₂ + CO ₂ (TS)	13	C ₁	-0.697	-0.492	1421(1464)
Fe ₄ C ₂ + CO ₂ (GS)	13	C ₁	-0.409	-0.922	
Fe ₇ C ₂ + CO ₂ (TS)	23	C ₁	-0.460	0.355	1350(1493)
Fe ₇ C ₂ + CO ₂ (GS)	23	C _s	0.068	-0.938	

Tabla 5.7. Propiedades de Fe_{4,7}C₂ + CO₂^{0, ±1} transición y estados basales. Multiplicidad (M) y grupo puntual del complejo. Cargas totales, Q (CO₂) y Q (C₂), de la molécula de CO₂ formada y el C₂ unido al cúmulo de átomos de hierro.

5.5.4. La reacción Fe₇C + 2CO → Fe₇C₂ + CO₂

En este caso, los reactivos son, el complejo Fe₇C₂O que interacciona débilmente con una molécula de CO, 46.2 kcal/mol más profunda en energía que las moléculas separadas, Fe₇C + 2CO (Figura 5.9). Este estado “preactivado” tiene multiplicidad M = 23 (Tabla 5.7). En este caso, la barrera energética se redujo a 45.8 kcal/mol (Figura 5.9). Como en los otros casos, la energía de activación se redujo, por lo que

el cúmulo de carbono-hierro Fe_7C también sirve como catalizador. La energía de activación es ligeramente más alta y puede estar relacionada con la menor cantidad de carga transferida al CO en el estado de transición (-0.460 e) en comparación con la reacción previamente discutida (Tabla 5.7). El estado de transición también tiene $M = 23$ (Tabla 5.7). Los productos son energéticamente más altos que los reactivos, por 5.43 kcal/mol (Figura 5.9).

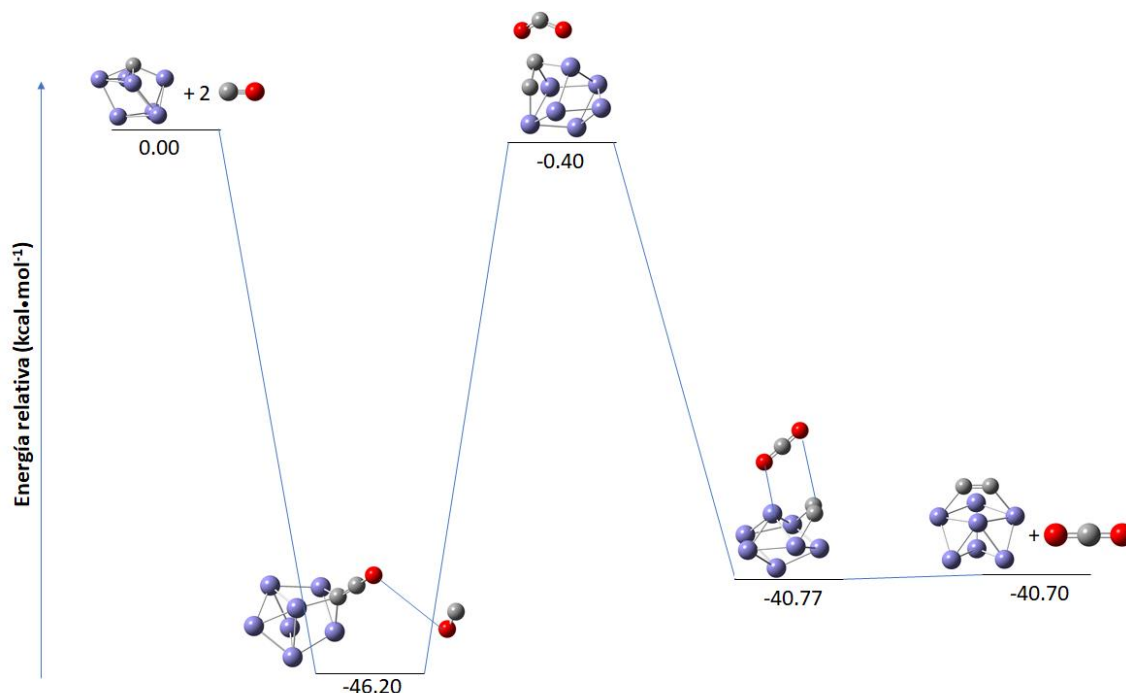


Figura 5.9. Camino de reacción y barreras de energía para el proceso $\text{Fe}_7\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C}_2 + \text{CO}_2$. Energías relativas en kcal · mol⁻¹.

No se observa simetría en las especies a lo largo de la reacción, con el grupo puntual C_1 en cada una (Tabla 5.7). Hay dos bandas importantes a observar en el espectro infrarrojo cuando la especie Fe_7C interacciona con una molécula de CO: 1271 cm^{-1} es debido al estiramiento simétrico de los enlaces $\text{Fe}_7\text{C}-\text{C}-\text{O}$, y a 2058 cm^{-1} debido al estiramiento asimétrico entre los mismos átomos. Cuando este sistema interacciona con otra molécula de CO, el estiramiento simétrico se ubica a 1271 cm^{-1} , en la misma región que la especie anterior; y a 2058 cm^{-1} debido al estiramiento asimétrico; la banda debido al CO libre se encuentra a 2124 cm^{-1} . En el TS hay tres bandas: a 1114 cm^{-1} debido al estiramiento simétrico de la molécula de CO_2 , a 1350 cm^{-1} debido al estiramiento entre los carbonos unidos al cúmulo Fe_7 , y al estiramiento asimétrico

de la molécula de CO_2 a 1493 cm^{-1} . En los productos también hay tres bandas: a 1308 cm^{-1} debido al estiramiento simétrico de la molécula de CO_2 , a 1488 cm^{-1} debido al estiramiento entre los carbonos unidos al cúmulo Fe_7 , y a 2339 cm^{-1} debida al estiramiento asimétrico de la molécula de CO_2 .

Finalmente, es de remarcar que los cúmulos $\text{Fe}_{4,7}$, así como sus carburos metálicos, $\text{Fe}_{4,7}\text{C}$, disminuyen de manera significativa la barrera energética de la reacción $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, lo que hace evidente el papel catalizador de estas especies.

Capítulo 6

Estudio teórico de las estructuras Fe_6C_m , donde $m \leq 9$

Con el fin de observar si es posible la formación de anillos de cinco o seis átomos de carbono sobre la superficie de cúmulos pequeños de hierro, ya que, como se mencionó anteriormente, la formación de estos anillos se observa sobre superficies grandes,¹⁰⁻¹² cúmulos de 38 átomos de hierro o más, se realizaron los cálculos para diferentes geometrías y multiplicidades para los sistemas $\text{Fe}_6\text{C}_m^{0,\pm 1}$, donde $m \leq 9$, y de esta forma, además de observar si es posible la formación de tales anillos, caracterizar a estos sistemas, obtener sus geometrías energéticamente más estables y las multiplicidades de éstas.

6.1. Análisis estructural de los sistemas Fe_6C_m , donde $m \leq 9$

En las figuras 6.1 y 6.2 es posible observar la multiplicidad más estable para el sistema neutro, el catiónico y el aniónico de Fe_6 , con $M=19, 20, 20$ respectivamente, con sus correspondientes interacciones con diferentes cantidades de átomos de carbono, Fe_6C_m , donde $m \leq 4$, Figura 6.1 y $5 \leq m \leq 9$, Figura 6.2.

En $\text{Fe}_6\text{C}^{0,\pm 1}$, el carbono se enlaza con cuatro de los átomos de hierro de la estructura y la multiplicidad pasa a $M=17, 18$ y 20 respectivamente. En el caso de $\text{Fe}_6\text{C}_2^{0,\pm 1}$, hay un doble enlace entre los carbonos y las multiplicidades en este caso son $M=19, 20, 20$ para la estructura neutra, para el catión y para el anión, respectivamente; en este caso, la multiplicidad de la estructura neutra, varía menos que para $\text{Fe}_6\text{C}^{0,+1}$, y para el anión la multiplicidad se mantiene en el mismo lugar que su contraparte sin carbono, Fe_6^- . En el caso de las estructuras $\text{Fe}_6\text{C}_3^{0,+1}$, la multiplicidad decrece de la misma forma que para los sistemas $\text{Fe}_6\text{C}^{0,+1}$, pero el anión también disminuye su multiplicidad, a $M=18$. $\text{Fe}_6\text{C}_4^{0,+1}$ tienen una multiplicidad $M=19, 18$ y 20 para el neutro, el catión y el anión, respectivamente. Estructuralmente, en $\text{Fe}_6\text{C}_4^{0,+1}$ es la primera vez que se observan diferentes geometrías por especie: la estructura neutra

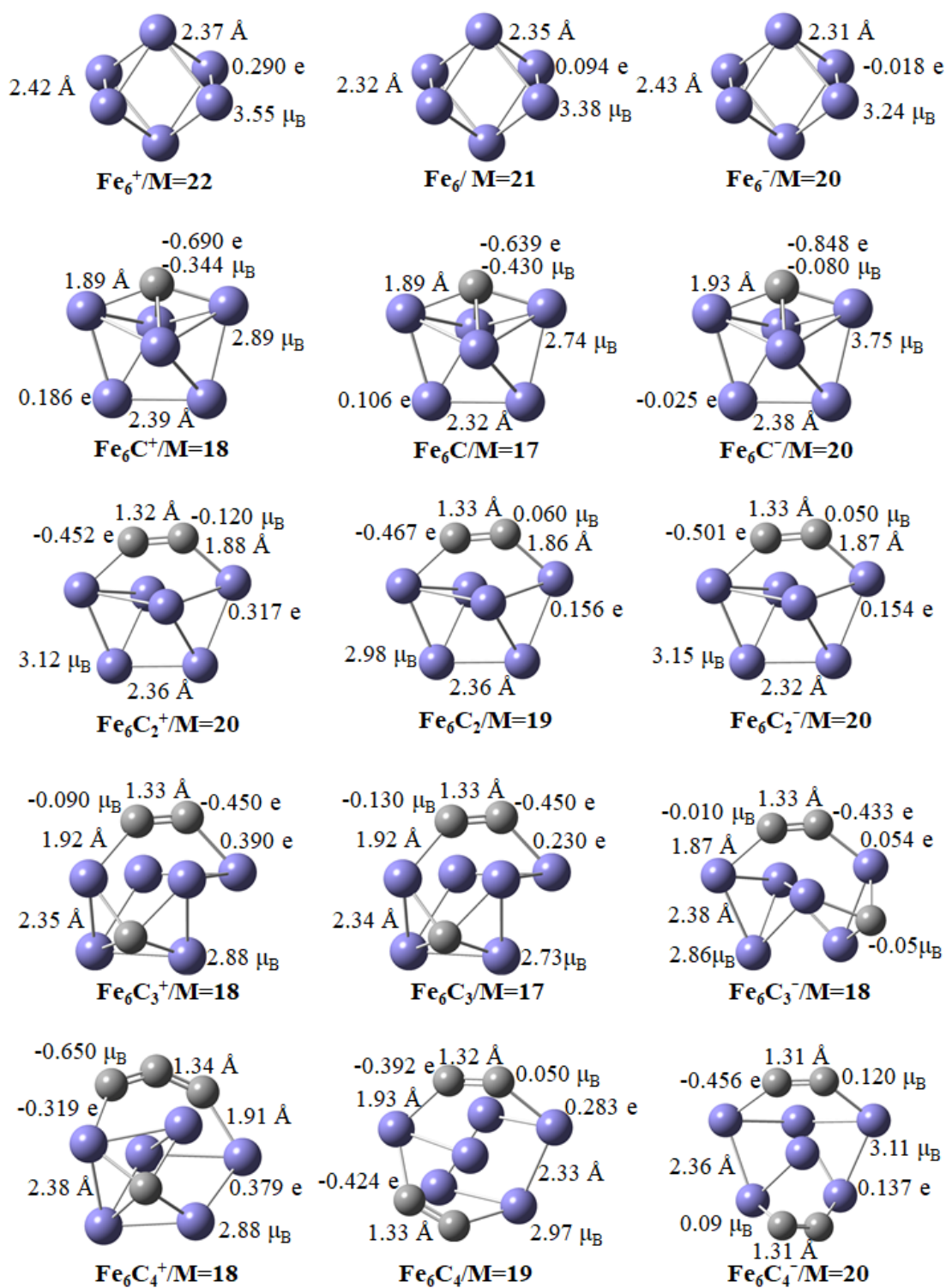


Figura 6.1

Fe_6C_4 , M=19 tiene dos pares de carbonos enlazados al cúmulo en diferentes posiciones, ambos pares tienen enlaces dobles entre carbonos; Fe_6C_4^+ , con M = 18 tienen una cadena C_3 y un átomo de carbono en otro lugar de la estructura, la cadena tiene dos enlaces dobles, y Fe_6C_4^- M = 20, como la estructura neutra, tienen dos pares

de átomos de carbono pero la disposición de la estructura es diferente al catión y al cúmulo neutro, Figura 6.1.

En los cúmulos $\text{Fe}_6\text{C}_5^{0,+1}$, se tiene una cadena de tres átomos de carbono y un par C_2 en diferentes posiciones de las diferentes estructuras, la disposición de los átomos es diferente según la carga eléctrica pero el patrón en los carbonos sigue siendo el mismo, C_3 y C_2 .

Hasta estas especies, $\text{Fe}_6\text{C}_5^{0,+1}$, las estructuras parecen seguir una tendencia en cuanto al acomodo de los átomos de carbono, principalmente en las neutras: se adsorbe el primer átomo de carbono, que posteriormente se enlaza al segundo átomo de carbono; el tercero llega por otro lado del cúmulo de hierros y se enlaza a éste, y el cuarto átomo de carbono se enlaza al tercero, que no se había enlazado con los dos primeros. En cambio, al llegar al cúmulo de 6 átomos de carbono, $\text{Fe}_6\text{C}_6^{0,+1}$, el patrón es una cadena de cinco átomos de carbono, C_5 , y un carbono solo, C , en otro lado de la estructura.

Para $\text{Fe}_6\text{C}_7^{0,+1}$, se regresa a la tendencia en el patrón seguido hasta la estructura con cinco hierros, pero sólo en la estructura neutra, donde se tienen dos pares de átomos de carbono, C_2 , y una cadena C_3 ; en el caso de los cationes y aniones, se continúa con la cadena C_5 y un par de átomos, C_2 , aparte. En $\text{Fe}_6\text{C}_8^{0,+1}$ y $\text{Fe}_6\text{C}_9^{+1}$ se tiene la cadena C_5 , un par C_2 y el átomo de C para $\text{Fe}_6\text{C}_8^{+1}$, la cadena C_5 y otra C_3 para Fe_6C_8 y la cadena C_5 , un par C_2 y otro par C_2 en $\text{Fe}_6\text{C}_9^{+1}$. Sin embargo, tenemos que el patrón que se comenzó en las primeras estructuras continúa para Fe_6C_9 , donde tenemos C_4 , C_3 y C_2 , Figura 6.2.

Los patrones de átomos de carbono en cada uno de los cúmulos se describen en las Tablas 6.1, 6.2 y 6.3. La simetría de los cúmulos disminuye considerablemente al adsorber los átomos de carbono, tanto para el cúmulo de seis átomos de hierro neutro como para el catión y el anión; estos, al tener geometría octaédrica, tienen grupos puntuales de simetría D_{2h} . Cuando el cúmulo neutro adsorbe un átomo de carbono, su grupo puntual degenera a C_1 , mientras que el catión y el anión conservan un plano

y un eje de simetría, este último conserva sus geometrías al hacer rotar las estructuras por 180° , y sus grupos puntuales son C_{2v} para cada una, tablas 6.1, 6.2 y 6.3.

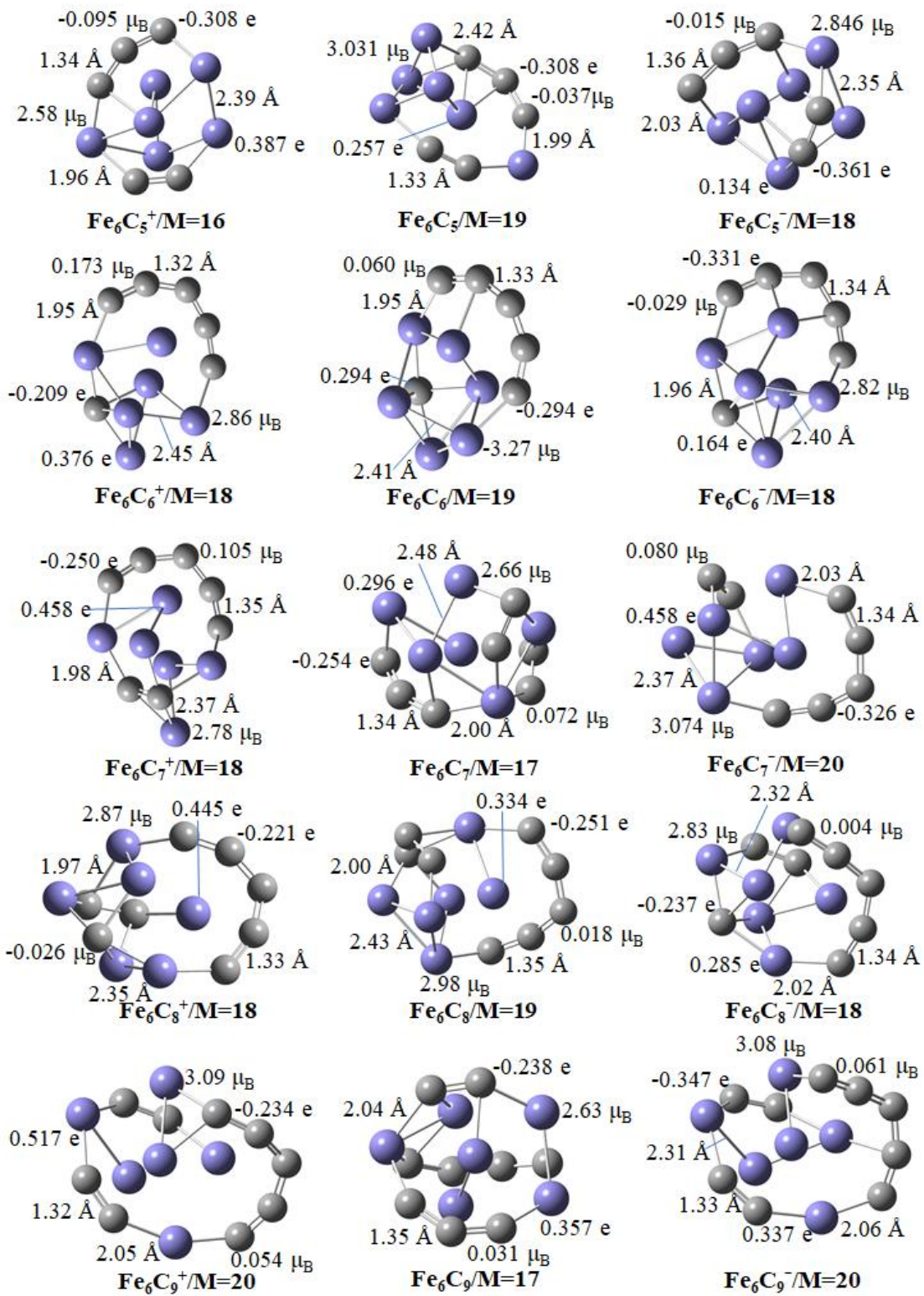


Figura 6.2

Todas las demás estructuras, $\text{Fe}_6\text{C}_{1-9}$ y $\text{Fe}_6\text{C}_{2-9}^{\pm 1}$, tiene los mismos grupos puntuales de simetría, C_1 . Tablas 6.1, 6.2 y 6.3.

Fe_6C_m ($n =$)	Simetría	\bar{d}_{FeFe} (Å)	\bar{d}_{FeC} (Å)	\bar{d}_{CC} (Å)	ν_{max} (cm^{-1})	Patrón de C	Canal
0	D_{2h}	2.26	-	-	254	-	-
1	C_1	2.32	1.89	-	545	1	$\text{Fe}_6\text{C} \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}$
2	C_1	2.36	1.86	1.33	1410	2	$\text{Fe}_6\text{C}_2 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_2$
3	C_1	2.34	1.92	1.33	1439	21	$\text{Fe}_6\text{C}_3 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_2 + \text{C}$
4	C_1	2.33	1.93	1.33	1437	22	$\text{Fe}_6\text{C}_4 \rightarrow \text{Fe}_6 + 2\text{C}_2$
5	C_1	2.42	2.00	1.34	1520	32	$\text{Fe}_6\text{C}_5 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_3 + \text{C}_2$
6	C_1	2.41	1.95	1.33	980	51	$\text{Fe}_6\text{C}_6 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_5 + \text{C}$
7	C_1	2.48	1.99	1.34	1396	322	$\text{Fe}_6\text{C}_7 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_3 + 2\text{C}_2$
8	C_1	2.43	2.00	1.35	1737	53	$\text{Fe}_6\text{C}_8 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_5 + \text{C}_3$
9	C_1	2.52	2.04	1.35	1163	432	$\text{Fe}_6\text{C}_9 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_4 + \text{C}_3 + \text{C}_2$

Tabla 6.1

Las distancias entre átomos de hierro, en el caso de las estructuras neutras, en promedio van desde 2.29 Å para Fe_6 , hasta 2.52 Å para Fe_6C_9 , están entre 2.35 Å para Fe_6C_2^+ y 2.56 Å para Fe_6C_9^+ en el caso de los cationes y entre 2.31 Å para Fe_6C_9^- y 2.49 Å para Fe_6C_8^- en el caso de los aniones. Es bastante claro, a excepción de los aniones, que éstas van en aumento al aumentar el número de átomos de carbono adsorbidos en el cúmulo, las distancias Fe – C también aumentan al aumentar el número de carbonos, con un mínimo en Fe_6C_2 , 1.88 Å y una máxima para Fe_6C_9 , con 2.05 Å para los neutros, un mínimo en Fe_6C_2^+ con 1.88 Å y un máximo en Fe_6C_9^+ con 2.05 Å para los cationes y un mínimo en $\text{Fe}_6\text{C}_{2,3}^-$ con 1.87 Å y un máximo para Fe_6C_9^- con 2.06 Å para los aniones; sin embargo, la distancia entre carbonos se mantiene oscilando entre 1.33 y 1.35 Å, tanto para neutros como para cationes y para aniones. Tablas 6.1, 6.2 y 6.3.

Fe_6C_m^+ ($n =$)	Simetría	\bar{d}_{FeFe} (Å)	\bar{d}_{FeC} (Å)	\bar{d}_{CC} (Å)	ν_{max} (cm^{-1})	Patrón de C	Canal
0	D_{2h}	2.38	-	-	267	-	-
1	C_{2v}	2.39	1.89	-	586	1	$\text{Fe}_6\text{C}^+ \rightarrow \text{Fe}_6^+ + \text{C}$
2	C_1	2.36	1.88	1.32	1532	2	$\text{Fe}_6\text{C}_2^+ \rightarrow \text{Fe}_6^+ + \text{C}_2$
3	C_1	2.35	1.92	1.33	1563	21	$\text{Fe}_6\text{C}_3^+ \rightarrow \text{Fe}_6^+ + \text{C}_2 + \text{C}$
4	C_1	2.38	1.91	1.34	1205	31	$\text{Fe}_6\text{C}_4^+ \rightarrow \text{Fe}_6^+ + \text{C}_3 + \text{C}$
5	C_1	2.39	1.96	1.34	1390	32	$\text{Fe}_6\text{C}_5^+ \rightarrow \text{Fe}_6^+ + \text{C}_3 + \text{C}_2$
6	C_1	2.45	1.95	1.32	1623	51	$\text{Fe}_6\text{C}_6^+ \rightarrow \text{Fe}_6^+ + \text{C}_5 + \text{C}$
7	C_1	2.37	1.98	1.35	1666	52	$\text{Fe}_6\text{C}_7^+ \rightarrow \text{Fe}_6^+ + \text{C}_5 + \text{C}_2$
8	C_1	2.35	1.98	1.32	1724	521	$\text{Fe}_6\text{C}_8^+ \rightarrow \text{Fe}_6^+ + \text{C}_5 + \text{C}_2 + \text{C}$
9	C_1	2.56	2.05	1.32	1496	522	$\text{Fe}_6\text{C}_9^+ \rightarrow \text{Fe}_6^+ + \text{C}_5 + 2\text{C}_2$

Tabla 6.2

Respecto a sus modos vibracionales, la banda de mayor intensidad en el espectro, que tiende a ser la que se debe al estiramiento entre enlaces C – C, en la mayoría de los casos, oscila entre 254 cm⁻¹ para Fe₆ y 1737 cm⁻¹ para Fe₆C₈ cm⁻¹, moviéndose hacia la región azul, cuando la estructura de los átomos de carbono aumenta, hablando sobre el fortalecimiento de los enlaces en los cúmulos a medida que

Fe ₆ C _m (n =)	Simetría	\bar{d}_{FeFe} (Å)	\bar{d}_{FeC} (Å)	\bar{d}_{CC} (Å)	ν_{max} (cm ⁻¹)	Patrón de C	Canal
0	D _{2h}	2.31	-	-	260	-	-
1	C _{2v}	2.38	1.93	-	537	1	Fe ₆ C ⁻ → Fe ₆ ⁻ + C
2	C ₁	2.32	1.87	1.33	484	2	Fe ₆ C ₂ ⁻ → Fe ₆ ⁻ + C ₂
3	C ₁	2.38	1.87	1.33	1460	21	Fe ₆ C ₃ ⁻ → Fe ₆ ⁻ + C ₂ + C
4	C ₁	2.36	1.94	1.31	1530	22	Fe ₆ C ₄ ⁻ → Fe ₆ ⁻ + 2C ₂
5	C ₁	2.35	2.03	1.36	1418	32	Fe ₆ C ₅ ⁻ → Fe ₆ ⁻ + C ₃ + C ₂
6	C ₁	2.40	1.96	1.34	959	51	Fe ₆ C ₆ ⁻ → Fe ₆ ⁻ + C ₅ + C
7	C ₁	2.37	2.03	1.34	1597	52	Fe ₆ C ₇ ⁻ → Fe ₆ ⁻ + C ₅ + C ₂
8	C ₁	2.32	1.95	1.34	1660	521	Fe ₆ C ₈ ⁻ → Fe ₆ ⁻ + C ₅ + C ₂ + C
9	C ₁	2.31	2.06	1.33	1662	522	Fe ₆ C ₉ ⁻ → Fe ₆ ⁻ + C ₅ + 2C ₂

Tabla 6.3

6.2. Estabilidad de los sistemas Fe₆C_m, donde m ≤ 9

En la Tabla 6.4 se pueden apreciar las energías de enlace de los sistemas en estudio, tendientes a las energías con estado fundamental. Las tendencias se calcularon agregando carbono por carbono en el cúmulo, Fe₆C_{m-1} + C, agregando las estructuras de carbono completas sobre la superficie del cúmulo, Fe₆ + C_m, y teniendo en cuenta los fragmentos en los que es posible romper las interacciones de Fe₆C_m, Fe₆ + ΣC_i.

Fe ₆ C _m (n =)	Fe ₆ +C _m (kcal/mol)	Fe ₆ C _{m-1} +C (kcal/mol)	Fe ₆ +ΣC _i (kcal/mol)	Canal
0	-	-	-	-
1	-151.29	-151.29	-151.29	Fe ₆ C → Fe ₆ + C
2	-150.16	-149.43	-150.16	Fe ₆ C ₂ → Fe ₆ + C ₂
3	-133.61	-160.66	-310.82	Fe ₆ C ₃ → Fe ₆ + C ₂ + C
4	-166.60	-162.32	-322.56	Fe ₆ C ₄ → Fe ₆ + 2C ₂
5	-134.70	-139.51	-284.87	Fe ₆ C ₅ → Fe ₆ + C ₃ + C ₂
6	-152.23	-148.18	-282.88	Fe ₆ C ₆ → Fe ₆ + C ₅ + C
7	-130.56	-147.43	-429.91	Fe ₆ C ₇ → Fe ₆ + C ₃ + 2C ₂
8	-124.66	-131.66	-234.20	Fe ₆ C ₈ → Fe ₆ + C ₅ + C ₃
9	-174.32	-213.03	-468.06	Fe ₆ C ₉ → Fe ₆ + C ₄ + C ₃ + C ₂

Tabla 6.4

En las estructuras optimizadas las tendencias son ligeramente similares, pero cuando se alcanza una estructura con nueve carbonos, las energías de unión, en el caso de agregar fragmentos, la energía es considerablemente más favorable que cuando

crecemos la estructura agregando carbono por carbono o cuando agregamos la cadena total de átomos de carbono.

6.3. Propiedades energéticas y electrónicas de los sistemas Fe_6C_m , donde $m \leq 9$

El potencial de ionización de los cúmulos Fe_6C_m está en el intervalo entre 5.083 y 6.991 eV, tabla 6.5. Las afinidades electrónicas están entre -1.441 y -3.919 eV, tabla 6.5.

Fe_6C_m ($n =$)	M	$\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ (μ_B)	$\bar{\mu}_{\text{C}}$ (μ_B)	$Q(\text{C}_m)$ (e)	\bar{q}_{Fe} (e)	\bar{q}_{C} (e)	Electric dipole (D)	IP (eV)	EA (eV)	HOMO- LUMO Gap (eV)	Spin pollution (%)
0	21	3.33	-	-	0.000	-	0.00	6.150	- 1.604	0.441	0.151
1	17	2.74	- 0.43	-0.639	0.106	- 0.639	0.70	5.397	- 1.441	0.301	0.421
2	19	2.98	0.06	-0.934	0.156	- 0.467	1.69	5.794	- 1.671	0.336	0.409
3	17	2.73	- 0.13	-1.350	0.230	-0.45	2.36	6.035	- 1.640	0.385	0.424
4	19	2.97	0.05	-1.696	0.283	- 0.424	1.90	6.991	- 1.466	0.396	0.365
5	19	3.03	- 0.04	-1.540	0.239	- 0.239	1.42	6.499	- 2.092	0.242	0.358
6	19	3.27	0.06	-1.764	0.294	- 0.294	4.17	6.283	- 2.225	0.209	0.342
7	17	2.66	0.07	-1.778	0.296	- 0.254	3.27	6.473	- 2.232	0.442	0.530
8	19	2.98	0.02	-2.008	0.334	- 0.251	4.13	5.083	- 3.919	0.287	0.466
9	17	2.63	0.03	-2.142	0.357	- 0.238	1.43	6.802	- 2.302	0.440	0.564

Table 6.5

Fe_6C_m^+ ($n =$)	M	$\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ (μ_B)	$\bar{\mu}_{\text{C}}$ (μ_B)	$Q(\text{C}_m)$ (e)	\bar{q}_{Fe} (e)	\bar{q}_{C} (e)	Electric dipole (D)	HOMO- LUMO Gap (eV)	Spin pollution (%)
0	22	3.50	-	-	0.167	-	0.08	0.396	0.117
1	18	2.89	-0.34	-0.690	0.186	-0.690	1.49	0.723	0.341
2	20	3.12	0.12	-0.904	0.317	-0.452	2.44	0.672	0.275
3	18	2.88	-0.09	-1.341	0.390	-0.447	2.98	0.564	0.389
4	18	2.88	-0.07	-1.276	0.379	-0.319	2.46	0.306	0.373
5	16	2.58	-0.10	-1.320	0.387	-0.264	7.69	0.359	0.937
6	18	2.86	0.17	-1.254	0.376	-0.209	2.68	0.283	0.394
7	18	2.78	0.11	-1.750	0.458	-0.250	2.98	0.411	0.400
8	18	2.87	-0.03	-1.767	0.461	-0.221	2.40	0.348	0.441
9	20	3.09	0.05	-2.106	0.517	-0.234	2.84	0.455	0.324

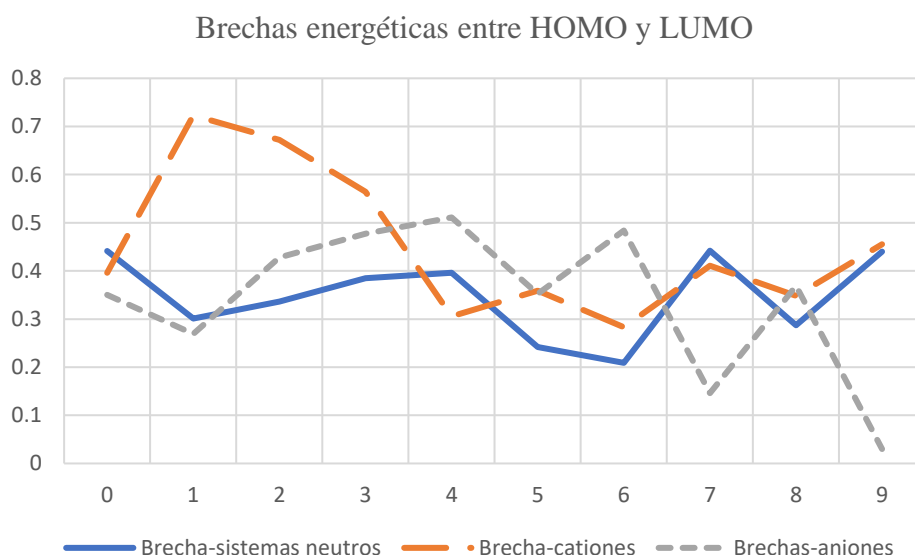
Table 6.6

Los huecos electrónicos, las brechas electrónicas, la diferencia entre el HOMO y el LUMO, tabla 6.5, están entre 0.209 eV y 0.442 eV, para neutros, entre 0.283 eV y 0.723 eV para cationes, tabla 6.6 y entre 0.030 eV y 0.511 eV para aniones, tabla 6.7.

Fe_6C_m^- (n =)	M	$\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ (μ_B)	$\bar{\mu}_{\text{C}}$ (μ_B)	Q(C _m) (e)	\bar{q}_{Fe} (e)	\bar{q}_{C} (e)	Electric dipole (D)	HOMO-LUMO Gap (eV)	Spin pollution (%)
0	20	3.17	-		-0.167	-	0.08	0.350	0.194
1	20	3.15	-0.34	-0.848	-0.025	-0.848	1.07	0.269	0.231
2	20	3.15	0.05	-1.002	0.001	-0.501	0.11	0.428	0.234
3	18	2.86	-0.05	-1.299	0.054	-0.433	1.45	0.477	0.424
4	20	3.11	0.09	-1.824	0.137	-0.456	9.77	0.511	0.253
5	18	2.85	-0.02	-1.805	0.134	-0.361	4.15	0.352	0.400
6	18	2.82	-0.03	-1.986	0.164	-0.331	5.37	0.484	0.396
7	20	3.07	0.08	-2.128	0.458	-0.304	5.25	0.146	0.271
8	18	2.83	0.00	-2.709	0.285	-0.339	5.80	0.369	0.388
9	20	3.08	0.06	-3.024	0.337	-0.336	6.38	0.030	0.267

Table 6.7

Las tendencias se pueden ver en la gráfica 6.1. Estos resultados muestran un comportamiento de tipo “conductor” en todos los casos. Para las especies neutras, la brecha oscila y no se observa una tendencia clara, con un coeficiente de determinación, R^2 , al hacer la regresión lineal, de 0.0031; alcanzando un máximo para los cationes, con 0.2550, y 0.1947 para los aniones.



Gráfica 6.1. Tendencias de las brechas energéticas entre HOMO y LUMO de los sistemas neutros (línea azul, continua), cationes (línea naranja, discontinua) y aniones (línea gris, punteada).

El HOMO- β del sistema Fe_6C es un orbital de no enlace entre el cúmulo y el átomo de carbono, pero el HOMO- α es un orbital σ de unión entre el carbono y el cúmulo, una interacción del orbital p del carbono, con los orbitales d_{z^2} de los cuatro átomos de hierro con los que se enlaza. Además, el LUMO- β , es un orbital π de enlace, formado por el orbital s del carbono con los orbitales d de los hierros. Y el LUMO- α es un orbital de no enlace entre el carbono y los hierros más cercanos, pero es un orbital π de enlace entre el orbital s del átomo de carbono y los orbitales d de los otros dos hierros, dejando un orbital vacío en contraposición del átomo de carbono. El HOMO- β de Fe_6C_2 es un orbital π de enlace entre el C_2 y el cúmulo Fe_6 , el LUMO- α , un orbital de no enlace entre C_2 y Fe_6 . Cuando esta estructura gana un electrón, éste entra al LUMO- α , como un electrón desapareado, $M = 20$, y el LUMO, un orbital de no enlace entre C_2 y Fe_6 , se convierte en un HOMO- α , pero el HOMO en el anión, como en la estructura neutra, es un HOMO- β . El HOMO- β de Fe_6C_3 es un orbital π de enlace entre dos de los carbonos y el cúmulo Fe_6 , y el LUMO- β de Fe_6C_3 también es un orbital σ de enlace entre dos de los carbonos, y un orbital σ de enlace entre el carbono solitario y el cúmulo. Cuando el cúmulo pierde un electrón, el HOMO de la estructura neutra se convierte en el LUMO de la especie catiónica. Y cuando la estructura gana un electrón, éste ingresa al LUMO- β , el cual termina siendo el HOMO del anión. Para Fe_6C_4 tenemos al HOMO como HOMO- β , el cual es un orbital π de enlace entre dos de los cuatro carbonos y σ de enlace entre los mismos carbonos con el cúmulo de seis hierros, en el caso de los otros dos carbonos es de antienlace respecto al cúmulo y de no enlace entre ellos; el LUMO- β en cambio es un orbital π de enlace entre los otros dos de los cuatro carbonos y un σ de enlace entre estos mismos carbonos con el cúmulo de seis hierros, en el caso de los otros dos carbonos, los primeros que mencionamos para el HOMO es de antienlace respecto al cúmulo, en este caso, y de no enlace entre ellos. En el caso de Fe_6C_5 tenemos un HOMO- β , el cual es un orbital π de enlace entre dos de los cinco carbonos con el cúmulo de hierros y entre ellos mismos, y también es π de enlace entre uno de los carbonos con el cúmulo, es de no enlace entre los últimos dos

carbonos y el cúmulo. El LUMO- β , es un π de enlace entre los carbonos y el cúmulo, y de antienlace entre los mismos carbonos. En el caso de Fe_6C_6 tenemos un HOMO- α que es principalmente interacciones π de enlace entre los carbonos de la cadena C_5 , de estos con el cúmulo y del átomo de carbono solitario con el cúmulo, el LUMO- β sólo enlaza los extremos de la cadena C_5 con el cúmulo, en interacciones π y también con interacciones π al carbono solitario con el cúmulo. Para Fe_6C_7 se tiene que tanto el HOMO como el LUMO son β , ambas son interacciones de enlace, principalmente. Fe_6C_8 tiene un HOMO- α y un LUMO- β , ambas interacciones son principalmente interacciones de enlace entre los carbonos y el cúmulo; tanto al perder como al ganar un electrón los orbitales HOMO y LUMO tanto del catión como del anión son orbitales tipo α . Los cúmulos Fe_6C_9 tienen HOMO y LUMO tipo β , que son principalmente interacciones de enlace entre el cúmulo de átomos de hierro y las cadenas de carbono.

La distribución de cargas en los hierros se vuelve más positiva al aumentar el número de carbonos, pero tiende más hacia los valores positivos en los carbonos, al aumentar el número de estos, esto es debido a que la carga se va distribuyendo más homogéneamente en la estructura de carbonos conforme ésta crece, tanto para neutros como para cationes y aniones. El dipolo eléctrico tiende a incrementar conforme se aumenta el número de carbonos, esto es debido a que las geometrías se van distorsionando cada vez más.

La densidad de estados (DOS) caracteriza el número de estados en un sistema físico por intervalo de energía. En el caso de los sistemas $\text{Fe}_6\text{C}_m^{0,\pm 1}$, $m \leq 9$, se observa que en los sistemas neutros la densidad comienza a disminuir al aumentar el número de átomos de carbono, aunque de manera despreciable. El hecho de que disminuya tan poco, al aumentar el número de átomos de carbono en el cúmulo, demuestra el importante efecto de alto espín de los átomos de hierro en estos sistemas. En los cúmulos neutros, con intervalos de multiplicidad $M=17 - 21$, se observa una mayor densidad alrededor de los 6 eV; en los cationes, con intervalos de multiplicidad

M=18 – 22, la mayor densidad se observa a mayor energía, alrededor de los 10 eV; y en los aniones, con intervalos de multiplicidad M=18 – 20, en cambio, la mayor densidad se observa a menor energía que en los sistemas neutros, alrededor de 1 eV.

6.4. Comportamiento magnético de los sistemas Fe_6C_m , donde $m \leq 9$

El estado basal para el sistema neutro, el catión y el anión de Fe_6 fueron $M = 21, 22, 20$ respectivamente, con $M = 3$ para el átomo de carbono, este último con $1s^2 2s^2 2p^2$ como configuración electrónica, ambos electrones en el orbital $2p$, están desapareados; de este modo, se cumple la regla de la máxima multiplicidad, de Hund.⁵⁹ Cuando el carbono interacciona con el cúmulo Fe_6 , éste forma cuatro enlaces con el cúmulo, lo que significa que cuatro electrones desapareados en el cúmulo se aparean con cuatro electrones en el carbono, alcanzando una multiplicidad de $M=17$, mientras que el cúmulo sin carbono tiene una multiplicidad de $M=21$, en su estado basal. Sucede de la misma forma en el caso del catión pasando de $M=22$, en Fe_6 a $M=18$, en Fe_6C^+ . En el caso del anión, la multiplicidad se mantiene, $M=22$, este caso se explica debido a que mientras Fe_6C^- tiene también cuatro enlaces entre el carbono y el cúmulo, cuando un electrón del carbono se aparea con otro del cúmulo, otro electrón se desaparea en el mismo cúmulo, conservando la multiplicidad. Las multiplicidades de los cúmulos con altos momentos magnéticos todavía son un reto para la química teórica actual. Se puede apreciar cómo la cantidad de átomos de carbono adsorbidos en el cúmulo afecta, aunque muy poco, la multiplicidad de éste.

Cuando Fe_6C pierde un electrón, este electrón deja un orbital α , desapareando un nuevo electrón y aumentando la multiplicidad, de $M = 17$ a $M = 18$. Por otro lado, cuando se gana un electrón, éste entra a un orbital α y otro electrón se desaparea aumentando la multiplicidad a $M = 20$. Es posible ver cómo se ven afectadas las multiplicidades, en el caso de $\text{Fe}_6\text{C}_2^{0,\pm 1}$, son $M = 19, 20, 20$ para la estructura neutra, catión y anión respectivamente. Cuando esta estructura pierde un electrón, éste deja

un electrón desapareado y con una multiplicidad de $M = 20$, a partir de la $M = 19$ de la especie neutra. Cuando esta estructura gana un electrón, éste entra al LUMO- α , como un electrón desapareado, $M = 20$, también, en este caso, la multiplicidad de la estructura neutra varía menos que para $\text{Fe}_6\text{C}^{0,\pm 1}$, y para el anión la multiplicidad se mantiene en el mismo lugar que su contraparte Fe_6^- . En el caso de las estructuras $\text{Fe}_6\text{C}_3^{0,\pm 1}$, la multiplicidad pasa de $M=17$ para el sistema neutro a $M = 18$ tanto para el catión como para el anión. $\text{Fe}_6\text{C}_4^{0,\pm 1}$ tiene una multiplicidad de $M = 19, 18$ y 20 para el neutro, el catión y el anión respectivamente; al perder un electrón, éste sale del HOMO que se convierte en el LUMO, disminuyendo la multiplicidad, de $M=19$ a $M=18$, y por el contrario, al ganar un electrón, éste entra en el LUMO, el cual se convierte en HOMO y aumenta la multiplicidad a $M=20$. Cuando el cúmulo Fe_6C_5 $M = 19$ pierde un electrón, el electrón que sale es un electrón desapareado y a la vez se aparean otros dos electrones, dejando al cúmulo con $M=16$; cuando Fe_6C_5 gana un electrón, éste entra y se aparea con uno de los electrones desapareados, dejando al cúmulo con multiplicidad $M=18$. En Fe_6C_6 , si la estructura pierde un electrón, éste sale del HOMO y la estructura se queda con multiplicidad $M=18$, en cambio cuando gana un electrón, éste entra al LUMO, apareándose con otro electrón y quedando, también con multiplicidad $M=18$. Cuando Fe_6C_7 pierde un electrón, éste sale del HOMO dejando a la estructura con una multiplicidad $M= 18$, la multiplicidad aumenta ya que la estructura neutra tiene $M=17$, por lo que se pierde un electrón apareado; al ganar un electrón, éste entra al LUMO, al entrar éste desaparea otro electrón dejando a la estructura con $M=20$. En Fe_6C_8 tanto al ganar como al perder un electrón la multiplicidad disminuye, a $M=18$, por lo que, en el caso del catión, el electrón que sale es un electrón desapareado y en el caso del anión, el electrón que entra se aparea con otro de los electrones de la estructura. Cuando el cúmulo Fe_6C_9 pierde un electrón, éste deja otro electrón desapareado, pero también la geometría se modifica dejando otros dos electrones desapareados y pasando de $M=17$ a $M=20$; al ganar un electrón, éste también queda desapareado y la estructura también se

modifica dejando otros dos electrones también desapareados quedando también con $M=20$.

Cuando se tiene un número impar de carbonos en casos neutros, con excepción de Fe_6C_5 , la multiplicidad de toda la estructura es $M = 17$ y $M = 19$ cuando tenemos un número par de átomos de carbono.

El momento magnético promedio, en los hierros, tiende a disminuir ligeramente a medida que aumenta el número de átomos de carbono; sin embargo, en los carbonos permanece oscilando entre $-0.43 \mu_B$ para Fe_6C y $0.17 \mu_B$ para Fe_6C_6^+ , aunque tiende a aumentar ligeramente al aumentar el número de átomos de carbono, en todos los casos, tablas 6.5 a 6.7.

Es importante señalar que la acumulación de átomos de carbono sobre la superficie del cúmulo de seis átomos de hierro es energéticamente favorable, sin mencionar la gran estabilidad de estas especies. Esto es a pesar de que, a estos tamaños de superficie, Fe_6 , no se observa la formación del anillo de cinco miembros de átomos de carbono.

Capítulo 7

Conclusiones

- En este trabajo, se ha demostrado que los cúmulos de átomos de hierro, Fe_4 y Fe_7 , neutros y cargados, adsorben moléculas de monóxido de carbono.
- Además, estas especies sirven como catalizadores en su conversión a dióxido de carbono por medio de las reacciones $\text{Fe}_4^{0,\pm 1} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C}^{0,\pm 1} + \text{CO}_2$ y $\text{Fe}_7^{0,\pm 1} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C}^{0,\pm 1} + \text{CO}_2$.
- En general, las energías de activación calculadas son menores que las obtenidas para la reacción de Boudouard, $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, sin catalizador ($E_a = 140 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- Los cúmulos de hierro neutros Fe_4 y Fe_7 reducen la energía de activación hasta 33.57 y $58.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.
- Las especies cargadas reducen, en mayor o menor medida, la energía de activación. La barrera de energía más baja, de entre todos los sistemas estudiados, fue la calculada para el catión Fe_7^+ ($E_a = 26.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- Además, los cúmulos de hierro-carbono producidos en las reacciones anteriores también mostraron propiedades catalíticas, por lo que también se estudiaron las reacciones $\text{Fe}_4\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C}_2 + \text{CO}_2$ y $\text{Fe}_7\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C}_2 + \text{CO}_2$.
- Las energías de activación obtenidas con estos catalizadores fueron comparables a las obtenidas con los cúmulos puros Fe_4 y Fe_7 .
- Es importante destacar que las barreras energéticas calculadas con los cúmulos hierro-carbono fueron menores a las obtenidas con los cúmulos puros, como es el caso del valor $44.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ obtenido con el Fe_7C como catalizador.
- La adsorción sucesiva de átomos de carbono en la superficie de los cúmulos de hierro mostró que la formación de los anillos de cinco y seis átomos de carbono sobre el cúmulo de átomos de hierro es posible. Sin embargo, estas no son las geometrías

energéticamente más estables, ya que las cadenas de cinco, cuatro, tres o dos átomos de carbono son más favorecidas al adsorberse en el $\text{Fe}_6^{0,\pm 1}$.

- Al crecer las estructuras de carbono sobre el cúmulo de seis átomos de hierro, Fe_6C_m , ($m \leq 13$) tanto para cationes como para aniones, se observan diferentes tendencias en las propiedades estructurales, energéticas, electrónicas y magnéticas de estas especies.
- Estructuralmente, el cúmulo puro, Fe_6 , tiene una alta simetría, con un grupo puntual D_{2h} . Esa simetría degenera al momento en el que el cúmulo adsorbe un átomo de carbono. El grupo puntual baja hasta C_1 en el caso neutro Fe_6 y C_{2v} en los casos cargados FeC^\pm , tanto catión como anión. En este último caso, se conserva un plano de simetría que pasa por la mitad de los cúmulos $\text{Fe}_6\text{C}^{\pm 1}$ y también por el átomo de carbono. En todos los otros sistemas, el grupo de simetría que se obtiene es C_1 .
- Se observa que las distancias promedio entre átomos de hierro como las distancias promedio en los enlaces Fe – C aumentan a medida que ‘m’ crece. Sin embargo, la distancia C – C dentro del cúmulo se mantiene relativamente constante.
- Hablando del estado energético basal de las estructuras neutras, hay un patrón de crecimiento claro al aumentar el número de átomos de carbono, obteniendo un dímero C – C para Fe_6C_2 , y se observa que el dímero obtenido en esta última estructura se conserva en Fe_6C_3 ; en Fe_6C_4 se forma, además, otro dímero C – C en otra cara del cúmulo. En el cúmulo Fe_6C_5 , el siguiente átomo de carbono “ataca” a uno de estos dímeros y se obtiene un trímero C_3 y un dímero C_2 . En la estructura con seis átomos de carbono, se obtiene un patrón de C_5 y un carbono solo. Para los cúmulos con siete, ocho y nueve átomos de carbono, se obtiene un C_3 y dos C_2 en Fe_6C_7 ; C_5 y C_3 para Fe_6C_8 , y C_4 , C_3 y C_2 en Fe_6C_9 . Gracias a los patrones, se puede observar una tendencia en la estructura, que se adquiere al ir añadiendo los átomos de carbono para $\text{Fe}_6\text{C}_{1,2,3,4,5,7,9}$ y otra diferente para los cúmulos $\text{Fe}_6\text{C}_{6,8}$.
- También se observa un corrimiento hacia el azul en la banda de mayor intensidad en el espectro IR, lo que denota un fortalecimiento en los enlaces de los cúmulos a medida que se aumenta el número de átomos de carbono.

- Esto último también se confirma mediante las energías de disociación de estas especies, que en todos los casos se observa una tendencia a aumentar, tanto atomizando carbono por carbono al cúmulo, $\text{Fe}_6\text{C}_{m-1}+\text{C}$, como si quitamos la estructura de carbonos completa, Fe_6+C_m , o si se fragmenta el cúmulo por patrones de estructuras de carbono, $\text{Fe}_6+\Sigma\text{C}_i$, como los descritos anteriormente.
- La alta estabilidad, tanto de los cúmulos puros, Fe_n , como de los carburos metálicos, Fe_nC_m , podría explicar la tendencia hacia la formación de estas especies a condiciones altas de presión, 1 – 10 atm, y temperatura, 800 – 1200 °C, sobre la del complejo $\text{Fe}(\text{CO})_5$, que comienza a descomponerse rápidamente a 250 °C.
- A medida que aumenta el número de átomos de carbono se observa una menor cantidad de carga en cada uno de estos, si se observan individualmente. Sin embargo, la carga eléctrica total en las estructuras de carbono, en su conjunto, es mayor que en el cúmulo de hierro.
- Tanto el potencial de ionización como la afinidad electrónica oscilan y no se observa ninguna tendencia, a medida que ‘m’ aumenta, al igual que la brecha energética HOMO – LUMO.
- Es destacable que la multiplicidad en los cúmulos de hierro-carbono se mantiene alta, entre 17 (para $m=1, 3, 7$ y 9) y 19 (para $m=2, 4, 5, 6$ y 8), partiendo de $M = 21$ en Fe_6 , a pesar de aumentar el número de átomos de carbono y, con esto, el número de enlaces que se forman, debido a que el momento magnético se mantiene alto, en promedio, en los átomos de hierro.

Referencias

1. A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama. *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*, *J. Cryst. Growth.* 32, **1976**, 335 – 349.
2. H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide*, *Chem. Phys. Lett.* 260, **1996**, 471–475.
3. L.S. Wang, X. Li, H.F. Zhang. *Probing the electronic structure of iron cluster using photoelectron spectroscopy*, *Chem. Phys.* 262, **2000**, 53 – 63.
4. G.L. Gutsev, C.A. Weatherford, P. Jena, E. Johnson, B.R. Ramachandran. *Structure and properties of Fe_n , Fe_n^- , and Fe_n^+ clusters, $n = 7-20$* , *J. Phys. Chem. A.* 116, **2012**, 10218–10228.
5. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. *C_{60} : Buckminsterfullerene*, *Nature.* 318, **1985**, 162 – 163.
6. S. Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*, *Nature.* 354, **1991**, 56 – 58.
7. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, *Science.* 306, **2004**, 666 – 669.
8. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*, *Chem. Phys. Lett.* 243, **1995**, 49–54.
9. P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K. Smith, R.E. Smalley. *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*, *Chem. Phys. Lett.* 313, **1999**, 91–97.
10. X. Fan, R. Buczko, A.A. Puretzky, D.B. Geohegan, J.Y. Howe, S.T. Pantelides, S.J. Pennycook. *Nucleation of Single-Walled Carbon Nanotubes*, *Phys Rev Lett.* 90, **2003**, 145501-1 – 145501-4.
11. H. Yoshida, S. Takeda, T. Uchiyama, H. Kohno, Y. Homma. *Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles*, *Nano Letters.* 8, 7, **2008**, 2082 – 2086.
12. K. Morokuma. *Theoretical studies of structure, function and reactivity of molecules – A personal account*, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* 85. **2009**, 167 – 182.
13. A.J. Page, Y. Ohta, S. Irlle, K. Morokuma. *Mechanisms of single-walled carbon nanotubes*

- nucleation, growth, and healing determined using QM/MD method, Accounts of Chemical Research*. Vol.43. No. 10, **2010**, 1375 – 1385.
14. L. Pauling, W. Sheehan. *The dissociation energy of carbon monoxide and the heat of sublimation of graphite. Chemistry*. Vol. 35, **1949**, 359-363.
 15. G. Cuevas, F. Cortés. *Introducción a la química computacional. Fondo de cultura económica*. **2003**, 23.
 16. I. Valencia, M. Castro. *Theoretical Study of the Structural and Electronic Properties of the Fen_n, (C₆H₆)_m, n ≤ 2; m ≤ 2 Complexes. Physical Chemistry Chemistry Physics*, v. 12, No. 27, **2010**, 7545-7554.
 17. M. Hazewinkel. *Functional, Encyclopedia of Mathematics*, Springer ed. (2001), **1994**.
 18. A.D. Becke. “Density-Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior.” *Phys. Rev. A*. 38, **1988**, 3098-3100.
 19. J. P. Perdew, Y. Wang. *Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron Gas Correlation Energy. Phys. Rev. B*. **1992**, 45, 13244-13249.
 20. K. Raghavachari, G.W. Trucks. *Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc–Cu, J. Chem. Phys.* 91, **1989**, 1062–1065.
 21. W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople. *Self-Consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, J. Chem. Phys.* 56, **1972**, 2257–2261.
 22. M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley. *Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets, J. Chem. Phys.* 80, **1984**, 3265–3269.
 23. 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, **1980**, 650–654.
 24. M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople. *Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements, J. Chem. Phys.* 77, **1982**, 3654–3665.
 25. M. 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. *Gaussian 09, revision D. 01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009*.

26. A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold. *Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint*, *Chem. Rev.* 88, **1988**, 899–926.
27. G.L. Gutsev, C.W. Bauschlicher. *Electron affinities, ionization energies, and fragmentation energies of Fe_n clusters ($n=2-6$): A density functional theory study*, *J. Phys. Chem. A.* 107, **2003**.
28. E.K. Parks, T.D. Klots, S.J. Riley. *Chemical probes of metal cluster ionization potentials*, *J. Chem. Phys.* 92, **1990**, 3813–3826.
29. L.S. Wang, X. Li, H.F. Zhang. *Probing the electronic structure of iron clusters using photoelectron spectroscopy*, *Chem. Phys.* 262, **2000**, 53–63.
30. A. Zheludev, V. Barone, M. Bonnet, B. Delley, A. Grand, E. Ressouche, P. Rey, R. Subra, J. Schweizer. *Spin density in a nitronyl nitroxide free radical. Polarized neutron diffraction investigation and ab initio calculations*, *J. Am. Chem. Soc.* 116, **1994**, 2019–2027.
31. P. B. Armentrout. *Reactions and thermochemistry of small transition metal ions*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, 52, 423-61.
32. E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor. *Photoionization spectra and electronic structure of small iron clusters*. *The Journal of Chemical Physics.* 81, **1984**, 3846.
33. M. Castro. *The role of the Jahn-Teller distortions on the structural, binding, and magnetic properties of small Fe_n clusters, $n \leq 7$* , *Int. J. Quantum Chem.* 64, **1997**, 223–230.
34. U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.D. Schneider. *Catalytic oxidation of carbon monoxide on monodispersed platinum clusters: Each atom counts*, *J. Am. Chem. Soc.* 121, **1999**, 3214–3217.
35. S.D. Baruah, N.K. Gour, P.J. Sarma, R.C. Deka. *DFT insight on oxygen adsorbed platinum trimer cluster (Pt_3) for CO oxidation*, *Comput. Theor. Chem.* 1114, **2017**, 1–7.
36. S. Yin, E.R. Bernstein. *Gas phase chemistry of neutral metal clusters: Distribution, reactivity and catalysis*, *Int. J. Mass Spectrom.* 321–322, **2012**, 49–65.
37. M. Castro. *On the bonfing of methane with magnetic Fe_4 clusters*. *Chem. Phys. Lett.* 446, **2007**, 333 – 338.
38. K. Koizumi, K. Nobusada, M. Boero. *Reaction pathway and free energy landscape of catalytic oxidation of carbon monoxide operated by a novel supported gold–copper alloy cluster*, *J. Phys. Chem. C.* 119, **2015**, 15421–15427.
39. U. Landman, B. Yoon, C. Zhang, U. Heiz, M. Arenz. *Factors in gold nanocatalysis: oxidation of*

- CO in the non-scalable size regime, Top. Catal.* 44, **2007**, 145–158. doi:10.1007/s11244-007-0288-6.
40. H. Xie, M. Ren, Q. Lei, W. Fang. *Nitric oxide adsorption and reduction reaction mechanism on the Rh₇⁺ Cluster: A density functional theory study, J. Phys. Chem. A.* 115, **2011**, 14203–14208.
41. A.C. Hermes, S.M. Hamilton, W.S. Hopkins, D.J. Harding, C. Kerpál, G. Meijer, A. Fielicke, S.R. Mackenzie. *Effects of coadsorbed oxygen on the infrared driven decomposition of N₂O on isolated Rh₅⁺ clusters, J. Phys. Chem. Lett.* 2, **2011**, 3053–3057.
42. A. Jedidi, A. Markovits, C. Minot, M. Abderrabba, M.A. Van Hove. *CO dissociation on magnetic Fe_n clusters, Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, **2014**, 20703–20713.
43. A. Jedidi, A. Markovits, C. Minot, M. Abderrabba. *Core restructuring for magnetic Fe₅₅ icosahedral nanoparticles, Chem. Phys. Lett.* 541, **2012**, 101–104.
44. M. Castro, C. Jamorski, D.R. Salahub. *Structure, bonding, and magnetism of small Fe_n, Co_n, and Ni_n clusters, n ≤ 5, Chem. Phys. Lett.* 271, **1997**, 133–142.
45. M. Castro. *On the interaction of magnetic iron clusters with hydrocarbons: Fe₄-propane. Chem. Phys. Lett.*, 435, **2007**, 322 – 326.
46. G.L. Gutsev, C.W. Bauschlicher, L. Andrews. *Structure of neutral and charged Fe_nCO clusters (n=1–6) and energetics of the Fe_nCO+CO→Fe_nC+CO₂ reaction, J. Chem. Phys.* 119, **2003**, 3681–3690.
47. J. Hunt, A. Ferrari, A. Lita, M. Crosswhite, B. Ashley, A.E. Stiegman. *Microwave-Specific Enhancement of the Carbon–Carbon Dioxide (Boudouard) Reaction, J. Phys. Chem. C.* 117, **2013**, 26871–26880.
48. O.R. Gilliam, C.M. Johnson, W. Gordy. *Microwave Spectroscopy in the Region from Two to Three Millimeters, Phys. Rev.* 78, **1950**, 140–144.
49. G.E. Scuseria, M.D. Miller, F. Jensen, J. Geertsen. *The dipole moment of carbon monoxide, J. Chem. Phys.* 94, **1991**, 6660–6663.
50. P. Erman, A. Karawajczyk, E. Rachlew-Källne, C. Strömholm, J. Larsson, A. Persson, R. Zerne. *Direct determination of the ionization potential of CO by resonantly enhanced multiphoton ionization mass spectroscopy, Chem. Phys. Lett.* 215, **1993**, 173–178.
51. K.M.A. Refaey, J.L. Franklin. *Endoergic ion–molecule-collision processes of negative ions. III.*

Collisions of I⁻ on O₂, CO, and CO₂, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 20, **1976**, 19–32.

52. S. Yoshikawa, M.G. Choc, M.C. O'Toole, W.S. Caughey. *An infrared study of CO binding to heart cytochrome c oxidase and hemoglobin A. Implications re O₂ reactions.*, *J. Biol. Chem.* 252, **1977**, 5498–5508.
53. L.D. Prockop, R.I. Chichkova. *Carbon monoxide intoxication: An updated review*, *J. Neurol. Sci.* 262, **2007**, 122–130.
54. P.C. Engelking, W.C. Lineberger. *Laser photoelectron spectrometry of Fe⁻ : The electron affinity of iron and the “nonstatistical” fine-structure detachment intensities at 488 nm*, *Phys. Rev. A.* 19, **1979**, 149–155.
55. E.F. Worden, B. Comaskey, J. Densberger, J. Christensen, T.M. McAfee, T.A. Paisner, J.G. Conway. *The ionization potential of neutral iron, Fe I, by multistep laser spectroscopy*, *J. Opt. Soc. Am. B.* 1, **1984**, 314.
56. A. L. Smith. *El libro de escritorio de la sociedad Coblenz de espectros infrarrojos del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología.* **2009**.
57. D.M. Cox, D.J. Trevor, R.L. Whetten, E.A. Rohlfing, A. Kaldor. *Magnetic behavior of free-iron and iron oxide clusters*, *Phys. Rev. B.* 32, **1985**, 7290–7298.
58. I.M.L. Billas, A. Chatelain, W.A. de Heer. *Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters*, *Science.* 265, **1994**, 1682–1684.
59. I.N. Levine. *Quantum Chemistry (Prentice Hall, 4th edn)*, **1991**, pp. 303-304.



Adsorption and dissociation of carbon monoxide on iron and iron-carbon clusters: $\text{Fe}_n + 2\text{CO}$ and $\text{Fe}_n\text{C} + 2\text{CO}$, $n = 4$ and 7 . A theoretical study

Patricio Limon, Alan Miralrio, Miguel Castro*

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd de México 04510, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 February 2018

Received in revised form 27 February 2018

Accepted 27 February 2018

Keywords:

Catalysis

Iron clusters

Carbon monoxide reduction

Mixed FeC clusters

ABSTRACT

In this work is studied the adsorption and reduction of carbon monoxide, CO, catalyzed by neutral and charged iron clusters, through the $\text{Fe}_n^{0, \pm 1} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_n\text{C}^{0, \pm 1} + \text{CO}_2$ ($n = 4, 7$) reactions in the gas phase. It was found, by means of all-electron density functional theory calculations, that the activation energy, $E_a = 140$ kcal/mol, for the Boudouard reaction, $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, is considerably reduced, up to 33.6 and 58.2 kcal/mol, when the neutral Fe_4 and Fe_7 magnetic clusters acts as catalysts, respectively. Therefore, a primary role of Fe_n clusters is to decrease the barriers for dissociation of the CO molecule. For additional CO molecules reacting with the neutral products formed in the first reactions: the iron-carbon clusters Fe_4C and Fe_7C , results reveal that for the $\text{Fe}_4\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C}_2 + \text{CO}_2$ process, the activation energy increases up to 44.7 kcal/mol. Notably, improvement in the catalytic behavior occurs for Fe_7C since, for its correspondent reaction, it yields a smaller barrier, estimated as 44.8 kcal/mol. Low-lying states of charged Fe_4 and Fe_7 clusters interacting with CO molecules were characterized also. Overall, the neutral iron clusters produce smaller barrier energies than the charged $\text{Fe}_{4,7}^{\pm 1}$ species.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Carbon monoxide, CO, is one of the most prominent gaseous environment pollutants, being massively produced by human activities. Due to its high tendency to interact with hemoglobin, it is very toxic for humans as well as for animals. In this context, it is imperative to find novel ways to transform this molecule into less harmful species. Free standing [1–3] and supported metal clusters [4,5] have been proposed as catalyst for the conversion of carbon monoxide to carbon dioxide, CO_2 , being alternatives to the widely studied bulk catalysts made of transition metals. Despite being expensive, rhodium and platinum clusters have been the most used due to their remarkable catalytic properties for CO conversion as well as the decomposition of other hazard molecules, as the nitric oxide [1,2,6] and nitrogen dioxide [7]. Another less explored possibility is the use of iron, which is a less expensive metal. Carbon monoxide and pentacarbonyl iron, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, species were used by Smalley et al. for the synthesis of *single-walled carbon nanotubes* (SWCNTs), in gas-phase catalytic reactions [8–10]. This is one of the methods proved for producing SWCNTs by the decomposition of molecules having carbon supported on nanometer-sized iron particles, which serve as catalysts for growth of the

SWCNTs. In Smalley's process, at high pressures, 1–10 atm, and temperatures, 800–1200 °C, two main features emerge: (1) Iron clusters form *in situ* after the $\text{Fe}(\text{CO})_5$ decomposition, (2) Small metal clusters act as catalysts in the rupture of CO, and (3) Iron clusters promote the catalytic grow of SWCNTs [8]. Moreover, using laser vaporization techniques to produce SWCNTs, the dissociation of CO catalyzed by molybdenum particles also was tried as well as by clusters of nickel and cobalt [9,10]. Meanwhile, a mechanism was proposed for the SWCNTs formation, known as Yarmulke mechanism, in which the catalysis in the formation of iron clusters is observed and, from these, the rupture of CO produces a hemifullerene as starting point of the carbon nanotube growth on the surface of the iron cluster [9].

On the theoretical part, iron clusters present a challenge for the current state-of-the-art of the quantum computational tools [11–14]. Which is due to the many low-lying electronic states possible for each cluster and to the formation of several isomers with different geometry and multiplicity, lying within a narrow energy range. Despite that, it has been shown that *density functional theory* (DFT) methods allow a proper study of Fe_n clusters [11,12,15,16]. Recently, Jedidi et al. [13] studied the dissociation of CO on Fe_n ($n = 1–65$) clusters through the exchange–correlation (XC) functional PW91, focusing on the cluster size dependence in the frame of the initial step of the Fischer-Tropsch reaction for iron clusters interacting with CO

* Corresponding author.

E-mail address: castro@quetzal.pquim.unam.mx (M. Castro).

molecules. Results show that CO dissociation becomes easier for larger Fe_n clusters [13]. Another work shows that Fe_{55} has large magnetic moment, being the ground state the ferromagnetic one [14]. Gutsev and Bauschlicher did an extensive study on $\text{Fe}_n\text{CO} + \text{CO}$ ($n \leq 6$). They used several functionals and demonstrated that BPW91 is the one that more accurately describes these systems [17].

In the present work, also using the BPW91 functional and a large basis set, we proceeded to the study of $\text{Fe}_4 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C} + \text{CO}_2$ and $\text{Fe}_7 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C} + \text{CO}_2$ processes. In first instance, focusing in the low-lying states of the Fe_4CO and Fe_7CO complexes as well as interacting with an additional CO unit. Trying to study the effect of the charge, the reactions previously mentioned were addressed also for the charged $\text{Fe}_{4,7}^{\pm 1}$ species. Likewise, it was inspected the interaction of additional CO molecules with the neutral products, Fe_nC , formed in the prior reaction: $\text{Fe}_{4,7}\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{4,7}\text{C}_2 + \text{CO}_2$.

2. Computational details

The ground states, GS, of the iron clusters, $\text{Fe}_n^{0,\pm 1}$ ($n = 4, 7$), interacting with multiple CO molecules as well as doped with one and two C atoms were determined by means of all-electron calculations carried out with the BPW91 method [18,19]. The 6-311++G(2d,2p) basis sets were used for the C (6s2p)/[4s2p], O (12s6p2d)/[5s4p2d] and Fe (15s11p6d2f)/[10s7p4d2f] atoms [20–24]. Calculations were performed using the Gaussian 09 D.01 program [25]. Several structures were proposed, different geometries and multiplicities ($M = 2S + 1$, where S is the total spin) were tried for geometry optimization of the neutral and charged $\text{Fe}_n^{0,\pm 1}$ and $\text{Fe}_n^{0,\pm 1}\text{-CO}$ systems. For example, for Fe_4 it was tried the $M = 15$ GS, as reported previously [11], and by spin flipping it was searched the $M = 17, 13, 11, \dots, 3, 1$ states. For each identified local minimum of the neutral clusters $\text{Fe}_{4,7}$, lower and higher $M = \pm 1, \pm 2$ spin states for anions and cations were studied. Optimization was done without imposing symmetry constraints. True local minima were confirmed by determining the normal vibrations within the harmonic approximation. Using an ultra-fine integration grid, strict convergence for the total energy, minimized up to 10^{-8} a.u., was required. All structures were relaxed with a 10^{-5} a.u. threshold for the RMS forces. In this way, the lowest energy states are true minima with all real vibrational frequencies. Also transition states (TS) were found through the *synchronous transit-guided quasi-Newton* (STQN) method QST2 as implemented in the Gaussian code, subsequently characterized through their vibrational frequencies. The QST2 calculations were done taking the GS structures of reactants and products. Also, the search of others transition states were carried out with the 'TS' routine, as implemented in Gaussian, which optimizes structures to transition states using Berny algorithm, using distorted geometries of reactants, products and the TS found through QST2 calculations as starting points. *Natural bond order* (NBO) population analyses were done for each GS [26] and its atomic charge distribution was used for a qualitative understanding of the charge transfer effects along the reactions.

In a study of iron clusters it was concluded that the generalized gradient approximation, as in BPW91, describes well enough the metal-metal interaction of Fe_n to be in agreement with experimental results [11]. Table 1 contains our results for the *adiabatic ionization energy* (IE) and *adiabatic electron affinity* (EA) for Fe_4 ; using four different functionals and comparing with the experimental data available [27,28]. It can be seen the good agreement found among the BPW91 results and the experiments. Thus, the potential energy surfaces of Fe_4 and Fe_7 were scanned at different multiplicities, taking into account those previously found by Gutsev and

Bauchlicher [11] and Castro [15]. In addition, higher and lower multiplicities were scanned as well. Similar analyses were done for complexes with C and CO ligands. Contributions to the total magnetic moment of each atom in the systems under study were found by the Mulliken spin density. One way of measuring them experimentally is electron spin resonance [29–34]. Also, neutron diffraction allows direct assignment of the spin density in three-dimensional space [35].

3. Results and discussion

3.1. CO and CO + CO

In order to study how an iron cluster serves as the third body for the Boudouard reaction [36] in the CO dissociation, the $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ reaction was firstly addressed. The GS of the CO molecule, found at the BPW91/6-311++G(2d,2p) level, has a bond length of 1.137 Å, which is comparable to the experimental value, 1.128 (14) Å [37]. This quite short distance is accounted by a triple bond formation, through σ and π bonding orbitals, in the CO molecule. We estimated a small dipole moment, of 0.187 D, being in agreement with both, the observed [38] value, of 0.122 D, measured by means of radio frequency transition in CO and with a high level CCSD(T) *ab initio* calculation, yielding 0.125 D [38].

Regarding to the charged species, one electron deletion from the bonding σ orbital indicates a shorter bond length, $R_e = 1.222$ Å for the CO^+ ion. The difference of total energies yields adiabatic ionization energy, 13.88 eV, which is near to the value 14.0142 ± 0.0003 eV [39] measured by means of *resonantly enhanced multiphoton ionization* mass spectroscopy. We found that BPW91 underestimates the electron attachment, as the computed electron affinity, 1.120 eV, differs from the experimental value, using endo-ergic ion-molecule-collision processes of negative ions, 1.326 eV [40]. Using the larger 6-311++G(3df,3pd) basis set produces an EA of 1.0 eV, which is in worst accord with the experiment.

In case of the CO^- anion, the lengthening of the bond length $R_e = 1.192$ Å, is produced by the extra electron added in the π^* molecular orbital which weakens the bond. Due to that, dissociation of CO molecules by catalysts must supply electrons into the π^* antibonding molecular orbitals.

The experimental EA and IE for CO, indicates a chemical potential μ of -7.670 eV; the calculated value is of -7.50 eV. These properties roughly define the reactivity of CO, which usually has nucleophilic behavior in reactions with systems containing metal cations, i.e. the iron center of hemoglobin [41,42].

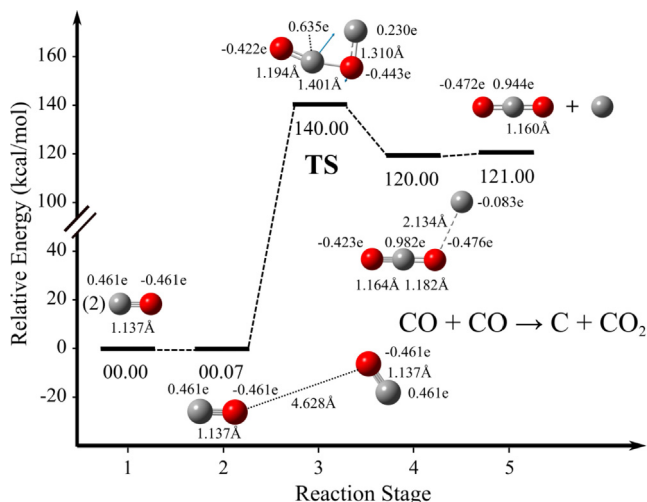
The experimental values of EA, 0.164 ± 0.035 eV [43], and IP, 7.87 eV [44], of the isolated iron atom, gives -4.017 eV for its chemical potential. Likewise, -3.60 eV was found for the μ of Fe_2 , which has an EA of 0.902(8) eV [17] and an IP of 6.30(5) eV [17]. Then, in the earlier steps of the $\text{Fe}_n + \text{CO}$ reactions, transfer of electrons is expected to occur from neutral Fe_n , with higher μ , to the CO molecule.

A CO molecule may react with another one through the attack of the lone-pair on the C atom, to the O atom on the second one, with positive and negative charges respectively. The activation energy E_a needed for the $\text{CO} + \text{CO}$ reaction in the gas phase without catalysts is high, of 140 kcal/mol (Fig. 1). Thus, the role of the iron clusters in the Smalley process is to decrease the E_a for the CO rupture.

In the first step of the CO reaction without catalysts, occurs the formation of a $\text{CO} + \text{CO}$ pre-reactive state, which can be viewed as a $(\text{CO})_2$ dimer. Our results show a C–O inter-molecular separation of 4.628 Å and a small binding energy, of 0.07 kcal/mol, relative to the non interacting pair of CO molecules in their GS (Fig. 1). Regarding to the $(\text{CO})_2^*$ transition state, a small charge transfer took place in

Table 1Comparison of adiabatic ionization energy IE and adiabatic electron affinity EA, calculated with different functionals and experimental results for the Fe₄ cluster^a.

Functional	IE (eV)	EA (eV)	IE Error%	EA Error%
BPW91	5.72	-1.772	16	1.3
B97D	5.442	-1.545	20	12
M11L	5.536	-1.51	18	14
PBE0	5.939	-1.22	12	30
Exp	6.78 ± 0.36 [27]	-1.75 ± 0.03 [28]	-	-

^a Values calculated using the basis set 6-311+G(2d,2p) for all functionals.**Fig. 1.** Reaction path and energy barriers for CO + CO → C + CO₂ reaction. Bond lengths, NBO charges, relative energies in kcal/mol and displacement vectors for the TS are indicated.

this l-shape system, see Fig. 1; where the C–O distance, 1.401 Å, is reduced from that found in the previous step and a C–O bond was weakened greatly according to its bond length, of 1.310 Å, which is larger than that for the GS of CO. Lastly, the reaction between two CO molecules to produce CO₂ and a single C atom, CO + CO → C + CO₂, predicted at the level of theory used, was achieved by 140 kcal/mol. Iron clusters can help to reduce that energy, forming Fe_nC complexes interacting with a CO₂ molecule as products in the right side of the reaction. That is, Fe_n clusters of different sizes can adsorb a CO molecule and if another one arrives to the reaction site it is possible to form CO₂, leaving a C atom on the cluster surface. For this to be done, iron cluster must decrease the CO bond strength or decrease the energy barrier. Thus, iron clusters must allow minimizing these energetic requirements. Carbon monoxide has only a stretching vibrational mode, in gas phase and normal conditions; it appears at 2099.2 ± 4 cm⁻¹. Consistently with this value, our calculated vibrational mode is found at 2125 cm⁻¹. For the preactivated (CO)₂ dimer the CO frequencies are of 2124 and 2125 cm⁻¹ for asymmetric and symmetric stretching modes, respectively. For the (CO)₂* TS they appear at lower values, 1218 and 1859 cm⁻¹. That red-shift is consistent with the weakening of the C–O bonding reached at the TS.

3.2. Fe_n clusters, (n = 4, 7)

3.2.1. Fe₄

To elucidate the low-lying states for Fe₄ and Fe₇, neutral and charged, a search through their isomers was done based on the reported shapes for these clusters (Supplementary Information) [11,15]. Three-dimensional (3D) and 2D structures, Fig. 2, appear for the states of Fe₄ within a sharp energy range, of 6.96 kcal/mol. The GS of Fe₄ has a 3D butterfly type geometry of high spin

(M = 15), and due to its high-order point group of symmetry D_{2d} there is only one type of iron but two different bond lengths. Each atom has a magnetic moment of 3.5 magneton bohrs (μ_B). Jahn-Teller distortions occur in the 3D states. The 2D isomer has higher symmetry, C_{2h}; despite of that it has two different types of Fe atoms.

All the above is consistent with the distorted tetrahedron geometry found by Gutsev and Bauschlicher [11] using the BPW91/6-311+G* method, who also obtained 3.5 μ_B per atom and similar bond lengths. Experimentally, Stern–Gerlach measurements reveal super-paramagnetism in small iron clusters [45,46], as they have magnetic moments, of 3.0 μ_B per atom, much bigger than the bulk value, 2.2 μ_B.

The GS of Fe₄⁺ is a perfect tetrahedron, having M = 12, T_d symmetry, and unique bond lengths. Whereas the butterfly geometry, with M = 14, is no longer the GS, as it is placed 8.92 kcal/mol above and the 2D isomer lies at a largely higher energy. In Fe₄⁺ each atom has a magnetic moment of 2.75 μ_B. The GS of the Fe₄⁻ anion has a distorted tetrahedron of D_{2d} symmetry, with larger bond lengths and higher magnetic moment per atom than those found for Fe₄ and Fe₄⁺ (Fig. 2). For Fe₄⁺ the multiplicity decreases, while it increase for Fe₄⁻. In all cases, the spin contaminant was lower than 0.4% of S².

The computed adiabatic IE, 5.73 eV, for the Fe₄ GS differs from the experiment: 6.78 ± 0.36 eV [27]. Using BPW91 with a 6-311+G* basis set, an IE of 5.71 eV was found for Fe₄ by Gutsev and Bauschlicher [11]. That large IE deviation reflects the complexity for the GS assignment of Fe₄ and Fe₄⁺. For instance, the difference of total energies for the rhombus of Fe₄ and Fe₄⁺ gives an IE of 6.13 eV, which is closer to the experiment. Thus, 3D and 2D forms of Fe₄ and Fe₄⁺, differing by 7 and 16 kcal/mol, respectively, may appear in the synthesis of the Fe₄ species in the gas phase. The calculated adiabatic EA for Fe₄, 1.77 eV, matches the measurement of 1.78 ± 0.06 eV [28] and the calculated value of 1.76 eV [11]. These calculated IE and EA gives a μ of -3.75 eV for Fe₄, being near to the experiment, of -4.28 eV [27,28], and it is higher than the estimated (-7.50 eV) or experimental (-7.67 eV) μ for CO. Thus a charge transfer may occur from Fe₄ towards CO that may start the activation of the CO molecule.

3.2.2. Fe₇

The GS of Fe₇ is a pentagonal-bipyramid (PBP) of high multiplicity and point group C_s, see Fig. 3. These results, bond lengths and atomic magnetic moments, are consistent with experimental findings [28] and with other theoretical results [11,15]. The GS of the Fe₇⁺ ion is also of low symmetry, C_s, with larger bond lengths. This GS emerges by one electron deletion from the two fold degenerate HOMO-β level of neutral Fe₇, producing an Fe₇⁺ GS of higher multiplicity with atomic magnetic moment of 3.27–3.32 μ_B; see Fig. 3. The GS of the Fe₇⁻ anion is also a C_s PBP of lower multiplicity and shorter bond lengths (Fig. 3) than Fe₇.

In Fe₇, electron deletion (attachment) increases (decreases) the multiplicity. In the GS and excited states of the Fe₇^{0,±1} clusters, the spin contamination is of about 0.4% of S². Electron deletion from the Fe₇ GS yields an adiabatic IE of 5.98 eV, inside the range of

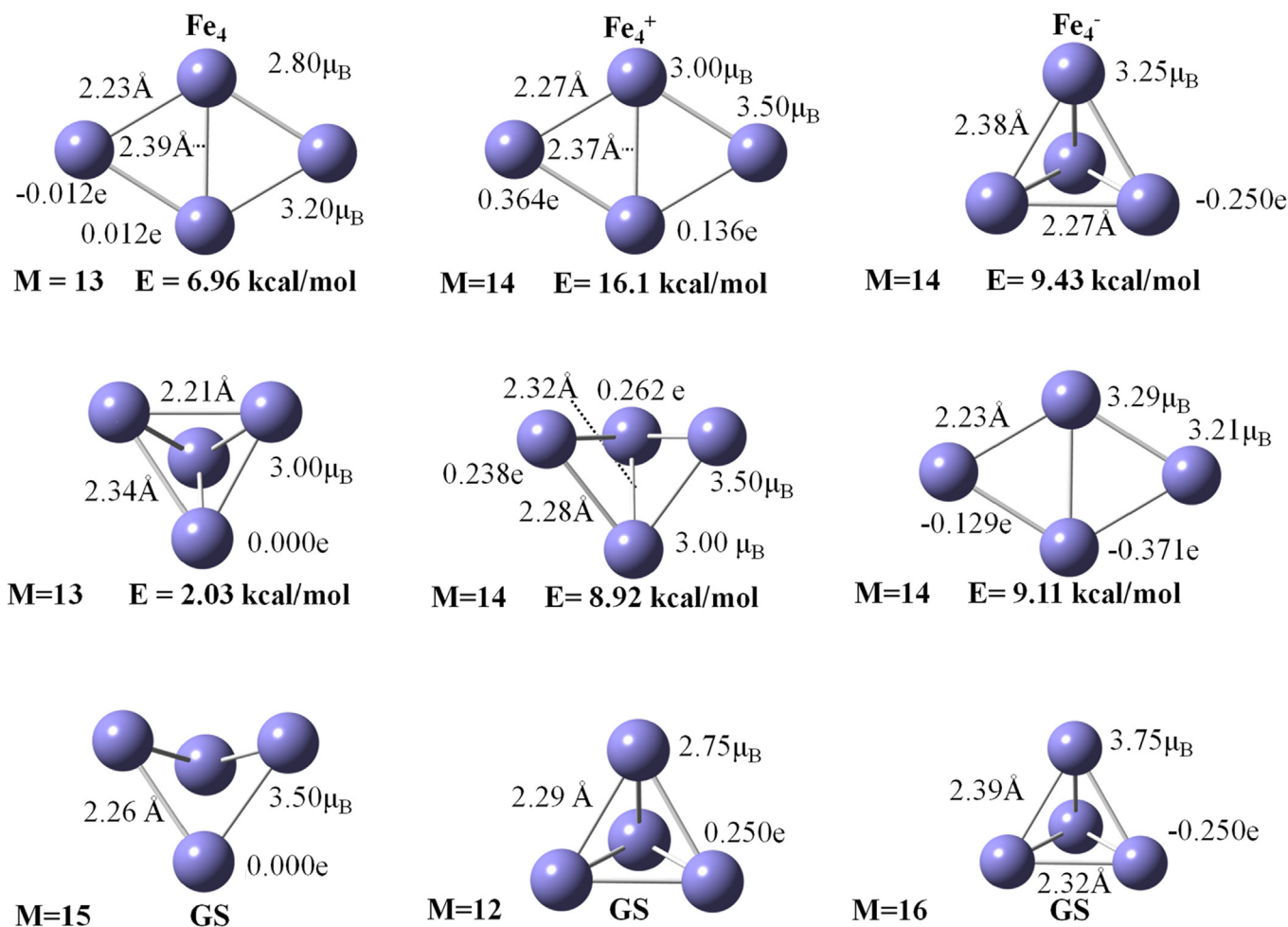


Fig. 2. Ground state structures for neutral and charged Fe_4 clusters. Multiplicity M, relative energy ΔE , maximum and minimum values for: Fe–Fe bond lengths, charges and magnetic moments per atom are indicated. Positive and negative magnetic moment values indicate spin up and down, respectively.

the experimental value, 5.97 ± 0.39 eV [27]. Electron addition yields an adiabatic EA (1.58 eV) which is close to the measured value 1.50 ± 0.06 eV, confirming the ability of Fe_n clusters to absorb and stabilize extra added electrons [28]. That is, the BPW91 method describes well the IE and EA of Fe_7 . The calculated μ for Fe_7 (-3.78 eV) is near to the experimental value (-3.735 eV). These μ values are higher than the experimental value, -4.28 eV, for Fe_4 , and they are also higher than the computed, -7.50 eV, and experimental, -7.67 eV, μ for CO. Thus, transference of electrons may occur from Fe_7 towards the CO molecule.

3.3. Adsorption of a CO molecule on $\text{Fe}_{4,7}$ clusters

3.3.1. Fe_4CO complex

The adsorption of CO on the Fe_4 cluster produces several low-lying states in a sharp energy range. In the GS of Fe_4CO the multiplicity is reduced to $M = 13$ and the iron atom bonded to CO has lower magnetic moment, $2.56 \mu_B$, than those not involved directly in the bonding with CO, see Fig. 4. The addition of CO reduces the spin multiplicity by the electrons paired to form the Fe–C bond. It is for this reason that reductions of spin multiplicity are expected to occur along the reactions analyzed as carbon atoms are added to iron clusters. The CO adsorption is energetically favorable for the neutral species: Fe_4CO is 39.60 kcal/mol more stable than the separated species (Table 3). The CO molecule is adsorbed on a bridge site and similarly for all the charged systems (Fig. 4). The polarization in the CO interacting with Fe_4 is $\delta_{\text{CO}} = -0.718$ e (Table 3), while

the polarization of isolated CO is $\delta_{\text{CO}} = -0.922$ e. The large polarization in bare CO is due to the lone pair lying on the C atom, being reduced in Fe_4CO , mainly due to the Fe–C bonding effects. There is a transference of charge, 0.20 e (Table 3), from Fe_4 to CO, which populate its π^* antibonding orbital, weakening its bond as it is implied by the C–O distance, 1.186 Å, larger than that of free CO.

The GS of the Fe_4CO^+ ion is farther from other low-lying states, by 9.55 and 18.26 kcal/mol (Table 2). This charged complex also is energetically favorable due to its adsorption energy of -31.70 kcal/mol. The multiplicity was reduced to $M = 12$ and the polarization of the CO unit is reduced to $\delta_{\text{CO}} = -0.674$ e (Table 3). Which results in a slightly shorter C–O distance (Table 3). Regarding to the GS of the Fe_4CO^- anion, the adsorption is favorable too, with E_{ads} of -30.6 kcal/mol. The symmetry point group of Fe_4CO^- is higher (C_{2v}) than that for the bare Fe_4^- cluster. The polarization on the CO interacting with Fe_4^- is the largest one ($\delta_{\text{CO}} = -0.749$ e) among the $\text{Fe}_4\text{CO}^{0,\pm 1}$ species. Also the bond length of CO is the largest one, (Table 3); consistently, the stretching frequency, 1648 cm^{-1} , of the adsorbed CO is shifted to the red.

3.3.2. Fe_7CO complex

Unlike the previous CO–cluster interaction, neutral Fe_7CO have isomers considerably more separated among them. Above the GS exist two isomers with $M = 23$ and 17 and with higher in energies (Table 2). The GS of Fe_7CO has lower multiplicity, $M = 21$, than that found for the GS of Fe_7 . Iron atoms bonded to CO contribute less to the total magnetic moment, each one with $2.58 \mu_B$ (Fig. 4). Other Fe

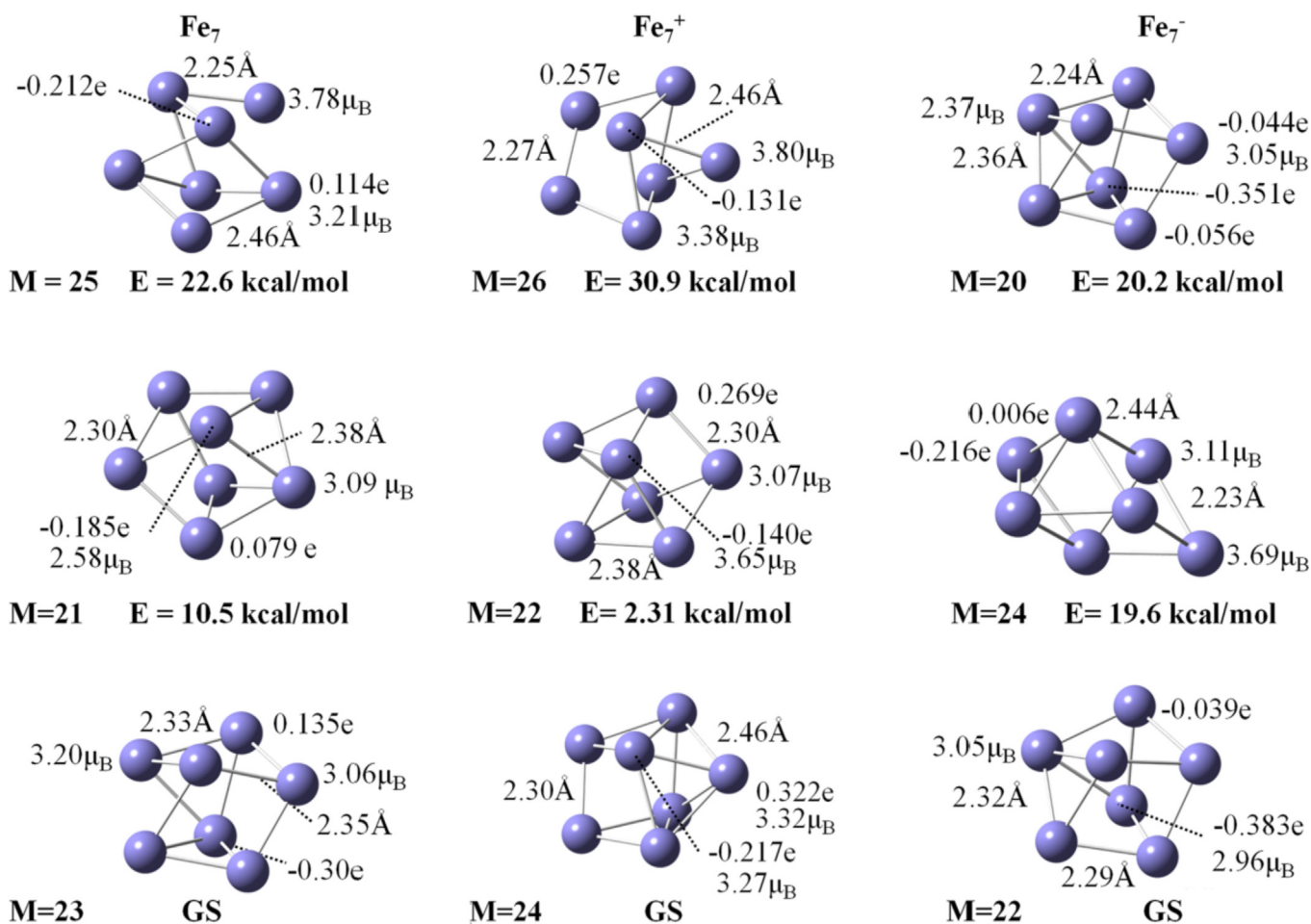


Fig. 3. Ground state structures for neutral and charged Fe₇ clusters. Multiplicity M, relative energy ΔE, maximum and minimum values for: Fe–Fe bond lengths, charges and magnetic moments per atom are indicated. Positive and negative magnetic moment values indicate spin up and down, respectively.

atoms contribute from 2.91 to 3.13 μ_B (Fig. 4). In Fe₇CO the symmetry point group is C_s (Fig. 4). The symmetry plane cuts the CO molecule. The correspondent R_e of CO is lengthened to 1.21 Å and the polarization of the CO molecule is δ_{CO} = −0.639 e (Table 3), charge was redistributed on each iron atom, Fe atoms bonded to the C atom diminished their charges and acquire positive charge, +0.293 e. The E_{ads}, −33.60 kcal/mol (Table 3), indicates stability for Fe₇CO, where the adsorption site is also the bridge.

About the Fe₇CO⁺ cation, it can be said that the isomers are slightly closer in energy, being states with multiplicities M = 22 and 20 higher in energy, see Table 2. In the GS, Fe₇CO⁺ has M = 22 (Table 2), higher than that obtained for the neutral species. As in the previous case, the atomic magnetic moment is lower on the couple of Fe atoms bonded to CO, with values 2.71 and 2.88 μ_B (Fig. 4), respectively. The remaining Fe sites contribute from 3.04 to 3.32 μ_B. The point group of Fe₇CO⁺ is C_s and the C–O distance is lengthened to 1.193 Å. In this case the polarization is much lower, δ_{CO} = −0.551 e (Table 3). The formation of Fe₇CO⁺ is energetically favorable, with adsorption energy of −34.6 kcal/mol.

Lastly, from neutral and charged species, the anion Fe₇CO⁻ has isomers energetically closer (Table 2). The GS has M = 22, higher than those of the neutral species. In contrast to Fe₄CO, addition or deletion of electrons on Fe₇CO increases the total magnetic moment. Also, the CO is bonded to a single Fe atom, which has the lowest magnetic moment, of 2.21 μ_B (Fig. 4). The point group of Fe₇CO⁻ is C₁, thus the symmetry was broken. As well, the C–O is elongated to 1.181 Å with a larger polarization, of δ_{CO} = −0.97

7 e (Table 3). Unlike the previous systems, the adsorption site in Fe₇CO⁻ is a tip of the pentagonal bipyramid (Fig. 4), but showing a similar E_{ads}, −34.00 kcal/mol, as those found for the bridges. In normal conditions, carbon monoxide has an infrared absorption band at 2099.2 ± 4 cm⁻¹, when CO is adsorbed on Fe₄, this band is shifted to 1798 cm⁻¹ and towards 1661 cm⁻¹ when it is adsorbed on Fe₇. Thus, the bond of CO is weakened when it is attached on the surface of the Fe₄ and Fe₇ clusters.

3.4. Interaction of Fe_nCO complex with a second CO molecule

3.4.1. Fe₄(CO)₂ complex

When an additional CO molecule is added to the Fe₄CO complex, the geometry of the resultant Fe₄(CO)₂ is highly changed. The isomers found also are close in energy, states with multiplicities of 13 and 15 are separated only by 3.00 kcal/mol (Table 4). Being the state with M = 15 the GS (Table 4). Farther is a state with M = 17 at 43.12 kcal/mol. In the GS, the geometry and multiplicity are affected by the addition of a second CO molecule. Indeed, in Fe₄(CO)₂ the multiplicity is higher than that of Fe₄CO; Lacking of symmetry, distances between the Fe atom on the tip of the cluster and the Fe atoms bonded with the carbon atom became equal. The Fe–C bond lengths in Fe₄(CO)₂ are larger than that of Fe₄CO. Also the R_e of CO is slightly elongated (1.200 Å) with respect to that of Fe₄CO, with a polarization of δ_{CO} = −0.481 e (Table 5). The second CO molecule is far from the rest of the system, with O–O distance of 4.55 Å (Fig. 5). The reaction is energetically favorable, but only

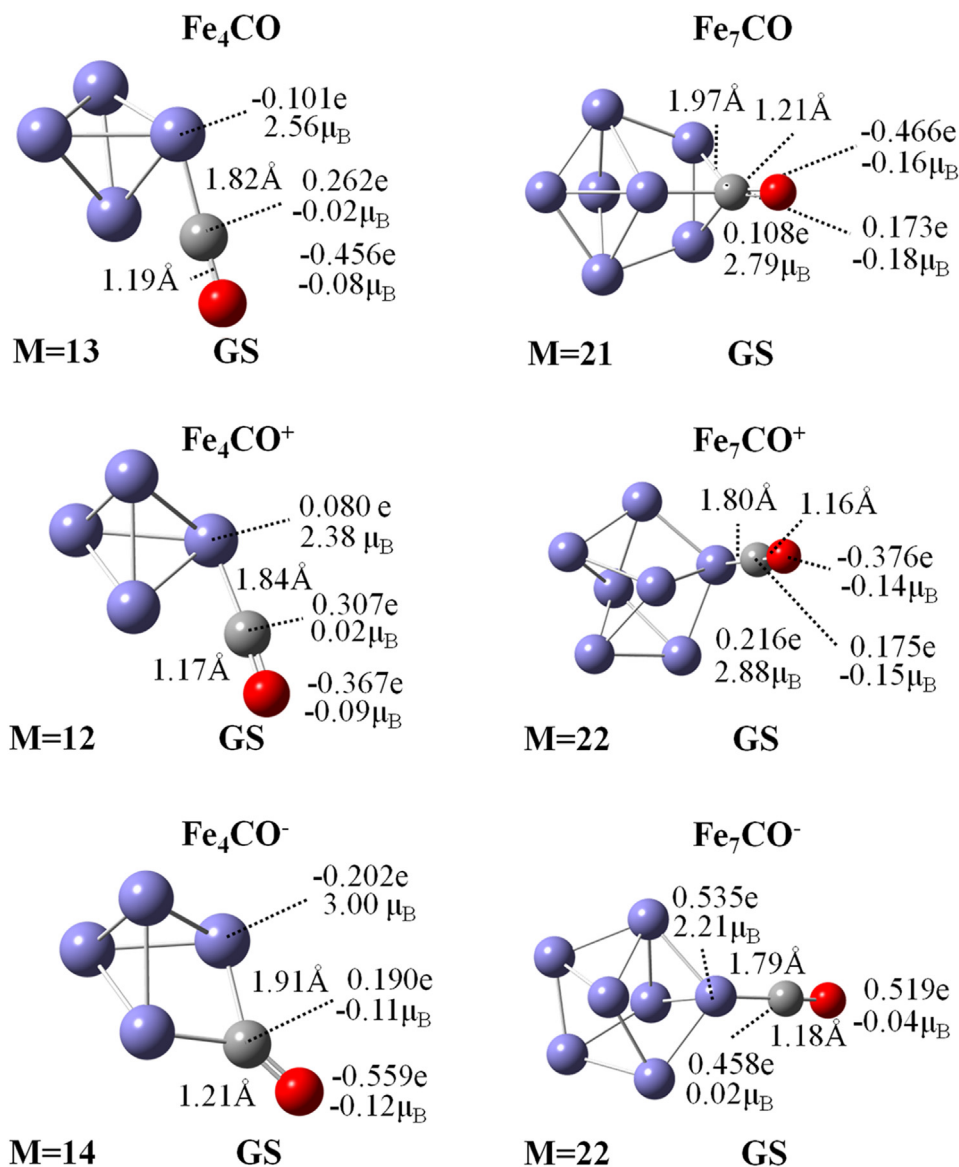


Fig. 4. Ground state geometries for neutral and charged Fe_{4,7}CO species. Bond lengths, charges and magnetic moments are shown for CO and Fe atoms bonded to it. Positive and negative magnetic moment values indicate spin up and down, respectively.

Table 3
 Properties of Fe_{4,7}CO^{0,±1} ground states. Multiplicity M, point group, total charge Q(CO), polarization δ_{CO}, bond length d_{CO}, vibrational frequency ν_{CO} and adsorption energy E_{ads} of the adsorbed CO molecule.

System	M	Symm	Q(CO) (e)	δ _{CO} (e)	d _{CO} (Å)	ν _{CO} (cm ⁻¹)	E _{ads} (kcal/mol)
Fe ₄ CO	13	C ₁	-0.200	-0.718	1.186	1798	-39.60
Fe ₄ CO ⁺	12	C _s	-0.060	-0.674	1.168	1899	-31.70
Fe ₄ CO ⁻	14	C ₂	-0.369	-0.749	1.210	1648	-30.60
Fe ₇ CO	21	C _s	-0.293	-0.639	1.209	1661	-33.60
Fe ₇ CO ⁺	22	C _s	-0.201	-0.551	1.193	1736	-34.60
Fe ₇ CO ⁻	22	C ₁	-0.061	-0.977	1.181	1822	-34.00

by -2.46 kcal/mol. The most favorable adsorption site is a face of Fe₄. As in the previous cases, the Fe atoms bonded to the CO molecule contribute less (3.55 μ_B) to the total magnetic moment (Fig. 5). Vibration frequencies from the C–O stretching, 1704 cm⁻¹, moves to the red region; the CO bond becomes weaker than in Fe₄CO.

In the Fe₄(CO)₂[±] cation, both CO molecules are bonded to the cluster in the same iron on all isomers. The GS of Fe₄(CO)₂[±] has the same multiplicity (12) as that of Fe₄CO[±]. Other states appear

at higher energies, Table 4. The Fe atom bonded to the CO molecules has a small magnetic moment, Fig. 5. The rest of Fe atoms contribute from 3.02 to 3.55 μ_B (Fig. 5). Besides, due to the C_s point group, both C–O bond lengths, 1.162 Å, are equal (Table 5), closer to that for the isolated CO molecule. As well, their polarizations, δ_{CO} = -0.793 e (Table 5). As the neutral case, the Fe₄(CO)₂[±] formation is favorable, by -35.3 kcal/mol. Also, a bridge is the place where the CO was adsorbed on the iron cluster. The most intense

Table 2

Properties of low-lying states for the $\text{Fe}_{4,7}\text{CO}^{0,\pm 1}$ complexes. Multiplicity M and relative energy ΔE to the lowest energy state.

System	M	ΔE (kcal/mol)
Fe_4CO	13	0.00
Fe_4CO	13	0.52
Fe_4CO	15	1.35
Fe_4CO^+	12	0.00
Fe_4CO^+	14	9.55
Fe_4CO^+	10	18.26
Fe_4CO	14	0.00
Fe_4CO^-	12	12.73
Fe_4CO	16	19.53
Fe_7CO	21	0.00
Fe_7CO	23	8.99
Fe_7CO	17	16.07
Fe_7CO^+	22	0.00
Fe_7CO^+	22	4.20
Fe_7CO^+	20	13.70
Fe_7CO	22	0.00
Fe_7CO^-	20	2.54
Fe_7CO	20	6.36

Table 4

Properties of low-lying states for the $\text{Fe}_{4,7}(\text{CO})_2^{0,\pm 1}$ complexes. Multiplicity M and relative energy ΔE to the lowest energy state.

System	M	ΔE (kcal/mol)
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2$	15	0.00
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2$	13	3.00
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2$	17	43.12
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2^+$	12	0.00
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2^+$	10	12.18
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2^+$	14	14.11
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2$	14	0.00
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2$	12	12.43
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2$	10	24.68
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2$	15	0.00
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2$	17	28.83
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2$	13	38.51
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2^+$	22	0.00
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2^+$	24	3.99
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2^+$	18	8.03
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2$	20	0.00
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2$	22	8.37
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2$	18	15.17

vibrational frequencies are due to the stretching symmetric and asymmetric between C and O. The asymmetric stretching is the most intense, lying at 1917 cm^{-1} , followed by the symmetric one, at 1946 cm^{-1} , those values are in agreement with the weakening of the correspondent C—O bond.

The GS of the $\text{Fe}_4(\text{CO})_2^-$ anion has $M = 14$, and only a CO molecule is attached to the iron cluster. The O—C separation between the CO units is large (3.30 \AA). Other states appear at higher energies, Fig. 5. In $\text{Fe}_4(\text{CO})_2^-$ the Fe atoms bonded to CO has a smaller magnetic moment ($2.98\ \mu_B$) than the other atoms; while the C—O bond length was elongated to 1.211 \AA , with a polarization of $\delta_{\text{CO}} = -0.755\text{ e}$ (Table 5). Moreover, the point group is C_s and the symmetry plane cuts both CO molecules. Energetically, the

Table 5

Properties for the GS of $\text{Fe}_{4,7}(\text{CO})_2^{0,\pm 1}$. Multiplicity, M, point group, total charge, Q, polarization, δ_{CO} , bond length, d_{CO} , vibrational frequency, ν_{CO} , and adsorption energy E_{ads} of adsorbed CO. Values in brackets are for the non-adsorbed but interacting CO fragment.

System	M	Symm	Q(CO) (e)	δ_{CO} (e)	d_{CO} (Å)	ν_{CO} (cm^{-1})	E_{ads} (kcal/mol)
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2$	15	C_i	-0.439 (-0.004)	-0.481 (-0.920)	1.200 (1.137)	1704 (2126)	-2.46
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2^+$	12	C_s	0.093 (0.093)	-0.793 (-0.793)	1.162 (1.162)	1917 (1946)	-35.30
$\text{Fe}_4(\text{CO})_2^-$	14	C_s	-0.379 (-0.012)	-0.755 (-0.940)	1.211 (1.139)	1662 (2096)	-0.74
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2$	15	C_i	0.157 (0.000)	-1.035 (-0.882)	1.167 (1.167)	1904 (1927)	-12.70
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2^+$	22	C_i	-0.458 (0.001)	-0.388 (-0.933)	1.217 (1.133)	1596 (2151)	15.40
$\text{Fe}_7(\text{CO})_2^-$	20	C_s	-0.359 (-0.009)	-0.753 (0.941)	1.225 (1.139)	1574 (2096)	5.93

formation of the $\text{Fe}_4(\text{CO})_2^-$ system is favored only by the pretty small amount -0.74 kcal/mol (Table 5). The bridge is the favorable place for the CO adsorption. The most intense vibrational band, at 1662 cm^{-1} , is due to the stretching between the couple of atoms of the CO bonded to Fe_4 and the red-shift reveals its bond weakening. The band which follows, at 2096 cm^{-1} , is due to the stretch on the CO not adsorbed.

3.4.2. $\text{Fe}_7(\text{CO})_2$ complex

The identified structures for $\text{Fe}_7(\text{CO})_2$ varies greatly from the neutral species to the charged ones. For neutral $\text{Fe}_7(\text{CO})_2$, the three low-lying structures, with $M = 17, 17$ and 23 , are energetically far; Table 4. All isomers, including the GS shows distorted PBPs with at least a CO molecule adsorbed onto the cluster surface. In the GS, the complex has both CO molecules bonded to different Fe atoms (Fig. 5) one at a top site and the other one to a tip, each one with C—O bond lengths of 1.167 \AA . Despite of that, the whole system lacks of symmetry according to its point group C_i . With polarizations of $\delta_{\text{CO}} = -1.035$ and -0.882 . The formation of $\text{Fe}_7(\text{CO})_2$ is favorable, as it has E_{ads} of -12.70 kcal/mol (Table 5). The Fe atoms bonded to the CO molecules have smaller magnetic moments ($2.68\ \mu_B$) than the others (Fig. 5).

The GS of $\text{Fe}_7(\text{CO})_2^+$ has a highly distorted PBP, with $M = 22$ and only a CO bonded to Fe_7 on a bridge site, the second CO is far from the rest of the compound, with a O—O distance of 4.30 \AA (Fig. 5). The unique CO bonded to the iron cluster has an elongated C—O bond length of 1.217 \AA (Table 5). The formation of $\text{Fe}_7(\text{CO})_2^+$ is not energetically favorable according with its positive E_{ads} of 15.40 kcal/mol and does not possess symmetry (Table 5). The Fe atom closest to the CO contributes with $2.84\ \mu_B$ to the total magnetic moment. In the IR spectrum, the most intense band is due to the stretch between C and O of the CO bonded to the cluster and other intense band at 1596 cm^{-1} is due to other CO stretching.

The GS of $\text{Fe}_7(\text{CO})_2^-$, which does not resemble a distorted PBP, has $M = 20$ and only a CO is attached to Fe_7^- on a bridge site; see Fig. 5. Note that both CO units are contained in the symmetry plane. The polarization of the CO bonded to Fe_7^- is $\delta_{\text{CO}} = -0.753\text{ e}$ with an R_e enlarged up to 1.225 \AA . Formation of $\text{Fe}_7(\text{CO})_2^-$ is not favorable, Table 5. In the IR spectrum, the most intense bands, at 1574 cm^{-1} and 2096 cm^{-1} , are due to the C—O stretching of the bonded CO and non-bonded CO molecules, respectively.

3.5. Products and energy barriers

3.5.1. $\text{Fe}_4 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C} + \text{CO}_2$ reaction

The energy profile of that process and the energy barrier to reach the transition state is shown in Fig. 6. As the reactant has point group C_i while that for TS is C_s (Table 6) with $M = 13$. Thus, the symmetry of the complex increases when the TS is achieved. It can be seen that the barrier energy (33.57 kcal/mol) decreases, when the Fe_4 cluster is added, relative to that found without the cluster (140.00 kcal/mol). The products are a Fe_4C cluster interacting with a CO_2 molecule, that system also has $M = 13$ (Table 6). The -0.439 e transferred to the adsorbed CO of the reactants $\text{Fe}_4(\text{CO})_2$ (Table 5) increases up to -0.478 e in the $\text{Fe}_4\text{C} + \text{CO}_2$ TS, to finally

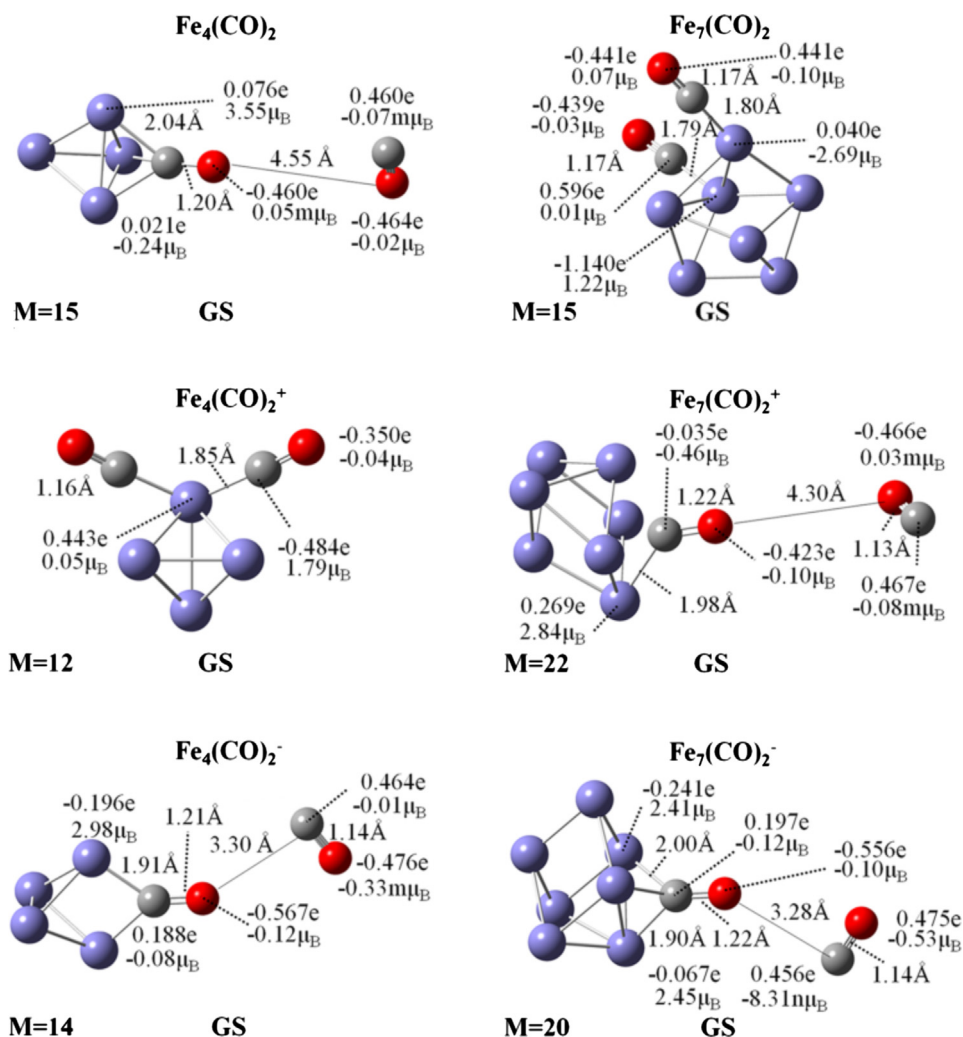


Fig. 5. Ground state geometries for neutral and charged $\text{Fe}_{4,7}(\text{CO})_2$ species. Bond lengths, charges and magnetic moments are shown for CO molecules and Fe atoms bonded to them. Positive and negative magnetic moment values indicate spin up and down, respectively.

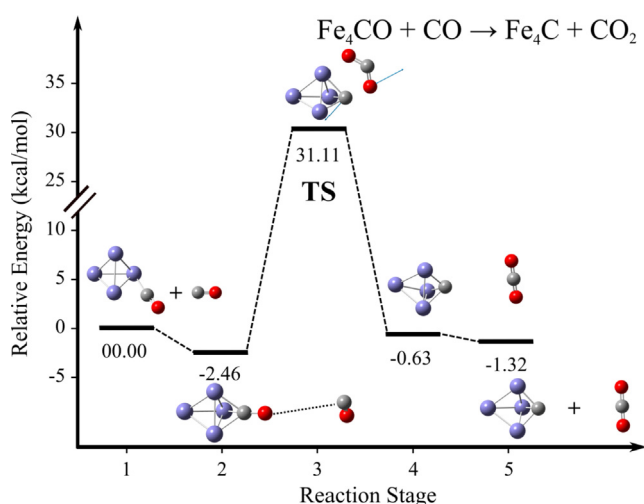


Fig. 6. Reaction path and energy barriers for $\text{Fe}_4\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C} + \text{CO}_2$. Relative energies in kcal/mol and displacement vectors for the TS are indicated.

release an almost neutral CO_2 (Table 6), also reactants has one of the lowest polarization. The system breaks completely its symmetry according to its C_1 group (Table 6). Besides, the energy

difference between products and reactants diminishes too, up to only 1.83 kcal/mol. In the IR spectrum for products (stage 4), an intense band at 1315 cm^{-1} is due to the asymmetric stretching between CO atoms; another one at 981 cm^{-1} is due to the symmetric mode. In the TS there are two bands, at 1122 cm^{-1} and 1499 cm^{-1} , indicating a decrease in the bonding for both CO molecules.

For $\text{Fe}_4\text{C}^+ + \text{CO}_2$, when the TS is reached, the symmetry decreases and the spin state is kept ($M = 12$) since the reactant has a C_s point group, while the TS has C_1 . It can be observed that the energy barrier and the energy difference (ΔE between products and reactants) decreases when the iron cluster is added. A barrier of 78.8 kcal/mol was found and the ΔE for this cationic system still is wide, ≈ 14.5 kcal/mol. Those products have also $M = 12$. The charge was not transferred in the same way as in the previous pathway. In the reactants $\text{Fe}_4(\text{CO})_2^+$ both CO molecules have positive charges (0.093 e), Table 5; while in the TS the CO_2 is negatively charged (-0.363 e) to finally be released with a similar charge (Table 6).

For the anion, also the symmetry is broken when the TS is reached (point group C_1) and the multiplicity is maintained ($M = 12$) (Table 6). In this case also the E_a is reduced and is computed as 49.6 kcal/mol. The products, with $M = 12$, are the Fe_4C^- anion and CO_2 (Table 6). The ΔE between reactants and products is 29.6 kcal/mol. In this case the reactants have a CO adsorbed

Table 6

Properties for the TS and GS of $\text{Fe}_{4,7}\text{C} + \text{CO}_2^{\pm 1}$. Multiplicity, M, point group, total charges, Q, of the formed CO_2 molecule and the C atom attached to the iron cluster. Vibrational frequencies ν_{CO} of the CO fragments in the TS, are shown. Values in brackets are for the non-adsorbed but interacting CO fragment.

System	M	Symm	Q(CO_2) (e)	Q(C) (e)	ν_{CO} (cm^{-1})
$\text{Fe}_4\text{C} + \text{CO}_2$ (TS)	13	C_s	-0.478	-0.445	1122 (1499)
$\text{Fe}_4\text{C} + \text{CO}_2$ (GS)	13	C_1	0.002	-0.693	
$\text{Fe}_4\text{C}^+ + \text{CO}_2$ (TS)	12	C_1	-0.363	-0.136	1021 (1432)
$\text{Fe}_4\text{C}^+ + \text{CO}_2$ (GS)	12	C_1	-0.352	-0.173	
$\text{Fe}_4\text{C}^- + \text{CO}_2$ (TS)	12	C_1	-0.363	-0.136	955 (1663)
$\text{Fe}_4\text{C}^- + \text{CO}_2$ (GS)	12	C_1	-0.352	-0.173	
$\text{Fe}_7\text{C} + \text{CO}_2$ (TS)	19	C_1	-0.651	-0.008	1092 (1516)
$\text{Fe}_7\text{C} + \text{CO}_2$ (GS)	17	C_1	-0.362	-0.453	
$\text{Fe}_7\text{C}^+ + \text{CO}_2$ (TS)	20	C_1	-0.498	-0.074	1088 (1519)
$\text{Fe}_7\text{C}^+ + \text{CO}_2$ (GS)	20	C_1	0.112	-0.586	
$\text{Fe}_7\text{C}^- + \text{CO}_2$ (TS)	22	C_1	-0.074	-0.732	1184 (2214)
$\text{Fe}_7\text{C}^- + \text{CO}_2$ (GS)	22	C_1	0.002	-0.822	

negatively, -0.379 e (Table 5), being slightly reduced when the CO_2 (-0.363 e) is formed in the TS and up to its release, with -0.352 e. Note that $\text{Fe}_4(\text{CO})_2^{\pm 1}$ have higher polarization (≈ -0.793 e) and similar E_a s as the neutral (Table 5).

3.5.2. $\text{Fe}_7 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C} + \text{CO}_2$ reaction

The energy barrier to achieve the TS of the neutral $\text{Fe}_7 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C} + \text{CO}_2$ process was reduced to 58.2 kcal/mol (Fig. 7). Similarly to the reactants, the TS has point group C_1 and $M = 19$ (Table 6). Reactants and products are separated by 15.4 kcal/mol. In products, remains an interaction between the carbon on the CO_2 and an iron atom of the Fe_7C complex, multiplicity decreases to $M = 17$ and the point group C_1 still remains (Table 6). To completely release the CO_2 , additional 8.2 kcal/mol is necessary, the whole system has multiplicity $M = 20$ (Table 6). In the IR spectrum for products, an intense band at 1140 cm^{-1} is due to symmetric stretch of O with both carbons in CO_2 . The band at 1641 cm^{-1} is due to the asymmetric stretch between the same atoms. In the transition state there are two bands at 1092 cm^{-1} and at 1519 cm^{-1} , as a consequence of the decrease in the bonding strength of both CO molecules.

In the $\text{Fe}_7^{\pm} + 2\text{CO}$ reaction pathway, the energy of the products is lower than the reactants, with an E_a of 26.8 kcal/mol. The ΔE between products and reactants for this path is still wide, around 21.3 kcal/mol. Products are the Fe_7C^+ cluster interacting with the

CO_2 , the whole system has $M = 20$ (Table 6). In the reactants, the adsorbed CO is the most negatively charged, with -0.458 e, and the less polarized with -0.388 e (Table 5). In comparison, the produced CO_2 molecule is more negative in the TS (-0.498 e) and it is positive in the GS (0.112 e) (Table 6). Thus, the lower value for the activation energy is rooted to the larger amount of charge transferred to the CO, without producing a high polarization on it.

For the anion, the TS has a great energy difference with the reactant according with the estimated E_a of 45 kcal/mol. TS broke the C_s symmetry found for the reactants according with its point group C_1 (Table 6). The multiplicity for the TS is $M = 22$. The products, in this anion system has $M = 22$ (Table 6). Reactants and products are separated by 12.5 kcal/mol. On the products there are still weak interactions between Fe_7C^- and CO_2 . The first CO adsorbed is negatively charged in the reactants (-0.359 e) (Table 5), but the charge on the subsequently formed CO_2 molecule decreases rapidly, from -0.074 e in the TS to 0.002 e in the GS (Table 6). Also, polarization of the adsorbed CO in the reactants is in the middle term (-0.753 e) as well as the activation energy.

3.5.3. $\text{Fe}_4\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C}_2 + \text{CO}_2$ reaction

The reactions of the iron-carbon clusters with additional CO molecules, $\text{Fe}_{4,7}\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{4,7}\text{C}_2 + \text{CO}_2$, was also studied. Reaction of two CO molecules with neutral Fe_4C releases 1.2 kcal/mol, leading to a preactivated state with a $\text{Fe}_4\text{C}_2\text{O}$ complex interacting with a CO unit (Fig. 8). From that reactant, with $M = 13$ (Table 7), the E_a to reach the TS is of 44.8 kcal/mol, consistently, it is lower than

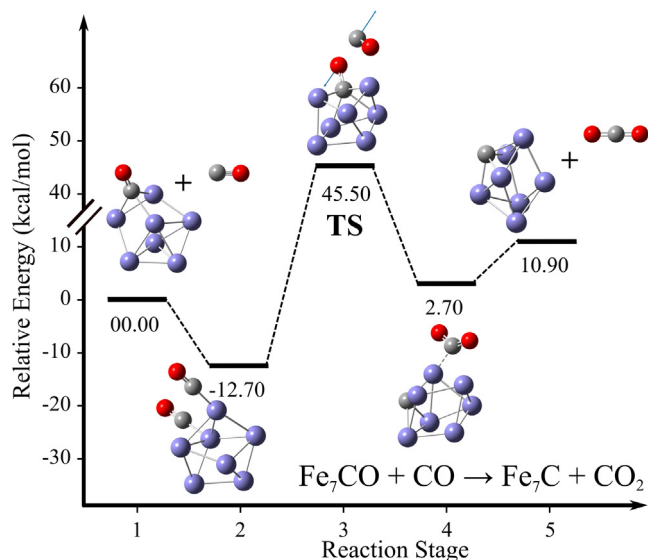


Fig. 7. Reaction path and energy barriers for $\text{Fe}_7\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C} + \text{CO}_2$. Relative energies in kcal/mol and displacement vectors for the TS are indicated.

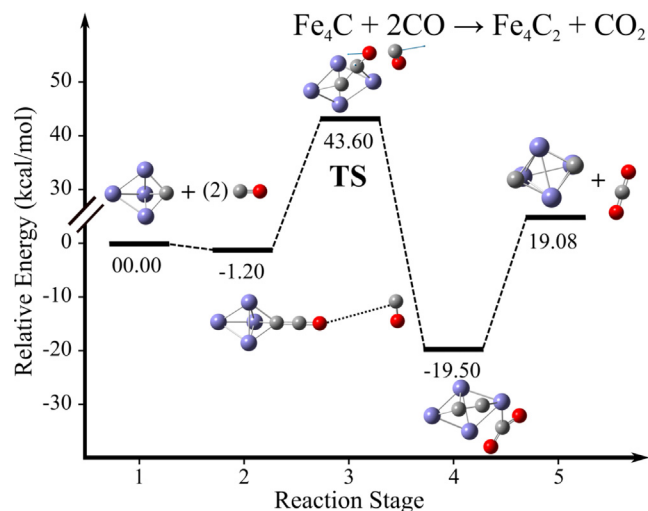


Fig. 8. Reaction path and energy barriers for $\text{Fe}_4\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_4\text{C}_2 + \text{CO}_2$. Relative energies in kcal/mol and displacement vectors for the TS are indicated.

Table 7
Properties of $\text{Fe}_{4,7}\text{C}_2 + \text{CO}_2^{\pm 1}$ transition and ground states. Multiplicity M and point group of the complex. Total charges $Q(\text{CO}_2)$ and $Q(\text{C}_2)$ of the formed CO_2 molecule and the C_2 attached to the iron cluster. Vibrational frequencies ν_{CO} of the CO fragments in the TS, in brackets, values for the non adsorbed but interacting CO fragment.

System	M	Symm	$Q(\text{CO}_2)$ (e)	$Q(\text{C}_2)$ (e)	ν_{CO} (cm^{-1})
$\text{Fe}_4\text{C}_2 + \text{CO}_2$ (TS)	13	C_1	-0.697	-0.492	1421 (1464)
$\text{Fe}_4\text{C}_2 + \text{CO}_2$ (GS)	13	C_1	-0.409	-0.922	
$\text{Fe}_7\text{C}_2 + \text{CO}_2$ (TS)	23	C_1	-0.460	0.355	1350 (1493)
$\text{Fe}_7\text{C}_2 + \text{CO}_2$ (GS)	23	C_s	0.068	-0.938	

that found for the CO conversion without catalyst. As in the previous systems, the CO_2 in the TS increases its negative charge (-0.697 e), as referred to that of the GS, -0.409 e (Table 7). The final products are a Fe_4C_2 cluster weakly interacting with a CO_2 molecule, at this point the whole system has $M = 13$ (Table 7). At the end, products are 18.3 kcal/mol deeper in energy than reactants. In consequence, the reaction is energetically favorable (Fig. 8). Along the whole reaction, symmetry is not achieved according to the C_1 point group found on each step (Table 7). Two bonds and their bands are relevant in the IR spectrum, at 1265 cm^{-1} due to the symmetric stretch of $\text{Fe}_4\text{C}-\text{O}$ bonds and at 2046 cm^{-1} due to the asymmetric stretch between the same atoms. When the system interacts with other CO molecule, its symmetric stretching shifts to 1267 cm^{-1} , almost in the same region than the anterior species; whereas the asymmetric stretching is relocated at 2045 cm^{-1} , in comparison, for the free CO it is of 2126 cm^{-1} . In the TS there are three relevant bands. The first one at 1421 cm^{-1} due to the symmetric stretching of both CO molecules, the second one at 1464 cm^{-1} which corresponds to the asymmetric stretching and finally the stretching of the CO bonded to the Fe_4C cluster found at 916 cm^{-1} . It is remarkable the red-shift in the last one mode is due to the large weakening of the CO bond. The most important bands for the products are found at 1145 and 1674 cm^{-1} , owing to symmetric and asymmetric stretching of CO_2 , respectively. Finally, at 1480 cm^{-1} emerges the stretching between the carbons atoms bonded to the cluster.

3.5.4. $\text{Fe}_7\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C}_2 + \text{CO}_2$ reaction

Lastly, the conversion of CO using the iron-carbon cluster Fe_7C as catalyst is analyzed. In this case, the $\text{Fe}_7\text{C}_2\text{O}$ interacting with a CO molecule, is 46.2 kcal/mol deeper than the $\text{Fe}_7\text{C} + 2\text{CO}$ separated species. The preactivated state has $M = 23$ (Table 7). In that system the E_a is of 45.8 kcal/mol (Fig. 9). As well as in all previous

cases, the E_a is reduced, implying that the carbon-iron cluster Fe_7C serves as catalyst. The slightly higher E_a is related to the lower amount of charge transferred to the CO in the TS (-0.460 e) in comparison to the previous reaction. The TS also has $M = 23$ (Table 7). Further, products are energetically higher than reactants by 5.43 kcal/mol (Fig. 9). Symmetry does not take part along the whole reaction according to the C_1 point group on each step (Table 7). There are two important bands in the IR spectrum, which corresponds to the Fe_7C species interacting with a CO molecule. Those modes lie at 1271 and at 2058 cm^{-1} owing to the symmetric and asymmetric stretching of $\text{Fe}_7\text{C}-\text{O}$, both are red-shifted relative to that of the free CO molecule. When the TS is reached three bands are relevant, those at 1114 and 1493 cm^{-1} belongs to the symmetric and asymmetric stretching of the almost released CO_2 and the last one at 1350 cm^{-1} for the stretching between carbons bonded to the Fe_7 cluster. For products, symmetric and asymmetric stretching on CO_2 appear at 1308 and 2339 cm^{-1} , respectively. Other intense band at 1488 cm^{-1} , is due to the stretching between two carbons bonded to the Fe_7 cluster.

4. Conclusions

Bare iron clusters, Fe_4 and Fe_7 , neutral and charged, have been proved to adsorb carbon monoxide molecules. Additionally, they act as catalyst in the reduction of the CO molecule, according to the reactions $\text{Fe}_{4,7}^{\pm 1} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{4,7}\text{C}^{\pm 1} + \text{CO}_2$. Notably, the estimated activation energies are considerably lower than that found for the Boudouard reaction $\text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, 140 kcal/mol, without catalyst. The neutral Fe_4 and Fe_7 clusters reduce the activation energy up to 33.6 and 58.2 kcal/mol, respectively. Moreover, charged species reduce to greater or lesser extent the activation energy, obtaining even lower barriers than the neutral species. Indeed, this is the case of Fe_7^+ cation which reduces the activation energy up to 26.8 kcal/mol, the lowest E_a on the whole studied systems. Furthermore, neutral iron-carbon clusters $\text{Fe}_{4,7}\text{C}$ produced in the prior reactions also show catalytic properties in the conversion of carbon monoxide to CO_2 by means of the reactions: $\text{Fe}_{4,7}\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_{4,7}\text{C}_2 + \text{CO}_2$. Activation energies for the mixed iron-carbon clusters are comparable to those obtained for the bare iron particles, even reducing more the activation energy as the value of 44.8 kcal/mol reached for the Fe_7C catalyst.

Acknowledgements

We thank to UNAM; financial support to PAPITT IN-212315 project from DGAPA-UNAM. Miguel Castro thankful to the Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información (DGTIC-UNAM) for providing supercomputing resources on the Miztli supercomputer; Project LANCAD-UNAM-DGTIC-063. P. Limon deeply acknowledges to CONACYT for a scholarship. To the Physics and Theoretical Chemistry Department of the Facultad de Química, UNAM, where this work was done. We thank to Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) for A. Miralrio post-doctoral fellowship.

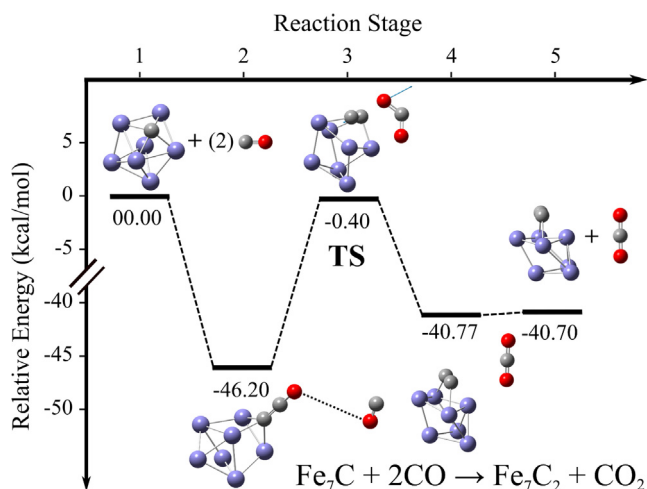


Fig. 9. Reaction path and energy barriers for $\text{Fe}_7\text{C} + 2\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_7\text{C}_2 + \text{CO}_2$. Relative energies in kcal/mol and displacement vectors for the TS are indicated.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.02.018>.

References

- [1] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.D. Schneider, Catalytic oxidation of carbon monoxide on monodispersed platinum clusters: each atom counts, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3214–3217, <https://doi.org/10.1021/ja983616i>.
- [2] S. Dey Baruah, N.K. Gour, P.J. Sarma, R.C. Deka, DFT insight on oxygen adsorbed platinum trimer cluster (Pt₃) for CO oxidation, *Comput. Theor. Chem.* 1114 (2017) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.05.023>.
- [3] S. Yin, E.R. Bernstein, Gas phase chemistry of neutral metal clusters: distribution, reactivity and catalysis, *Int. J. Mass Spectrom.* 321–322 (2012) 49–65, <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2012.06.001>.
- [4] K. Koizumi, K. Nobusada, M. Boero, Reaction pathway and free energy landscape of catalytic oxidation of carbon monoxide operated by a novel supported gold–copper alloy cluster, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 15421–15427, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04223>.
- [5] U. Landman, B. Yoon, C. Zhang, U. Heiz, M. Arenz, Factors in gold nanocatalysis: oxidation of CO in the non-scalable size regime, *Top. Catal.* 44 (2007) 145–158, <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0288-6>.
- [6] H. Xie, M. Ren, Q. Lei, W. Fang, Nitric oxide adsorption and reduction reaction mechanism on the Rh₇⁺ cluster: a density functional theory study, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 14203–14208, <https://doi.org/10.1021/jp2044652>.
- [7] A.C. Hermes, S.M. Hamilton, W.S. Hopkins, D.J. Harding, C. Kerpál, G. Meijer, A. Fielicke, S.R. Mackenzie, Effects of coadsorbed oxygen on the infrared driven decomposition of N₂O on isolated Rh₅⁺ clusters, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 3053–3057, <https://doi.org/10.1021/jz2012963>.
- [8] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K. Smith, R.E. Smalley, Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 91–97, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01029-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01029-5).
- [9] H. Dai, A.G. Rinzier, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, *Chem. Phys. Lett.* 260 (1996) 471–475, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00862-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00862-7).
- [10] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chem. Phys. Lett.* 243 (1995) 49–54, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00825-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00825-0).
- [11] G.L. Gutsev, C.W. Bauschlicher, Electron affinities, ionization energies, and fragmentation energies of Fe_n clusters (n=2–6): A density functional theory study, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 7013–7023, <https://doi.org/10.1021/jp030288p>.
- [12] G.L. Gutsev, C.A. Weatherford, P. Jena, E. Johnson, B.R. Ramachandran, Structure and properties of Fe_n, Fe_n⁺, and Fe_n⁺ clusters, n = 7–20, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 10218–10228, <https://doi.org/10.1021/jp307284v>.
- [13] A. Jedidi, A. Markovits, C. Minot, M. Abderrabba, M.A. Van Hove, CO dissociation on magnetic Fe_n clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20703–20713, <https://doi.org/10.1039/C4CP01527D>.
- [14] A. Jedidi, A. Markovits, C. Minot, M. Abderrabba, Core restructuring for magnetic Fe₅₅ icosahedral nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 541 (2012) 101–104, <https://doi.org/10.1016/j.cpl.2012.05.066>.
- [15] M. Castro, The role of the Jahn–Teller distortions on the structural, binding, and magnetic properties of small Fe_n clusters, n ≤ 7, *Int. J. Quantum Chem.* 64 (1997) 223–230, [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1997\)64:2<223::AID-QUA9>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1997)64:2<223::AID-QUA9>3.0.CO;2-Y).
- [16] M. Castro, C. Jamorski, D.R. Salahub, Structure, bonding, and magnetism of small Fe_n, Co_n, and Ni_n clusters, n ≤ 5, *Chem. Phys. Lett.* 271 (1997) 133–142, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00420-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00420-X).
- [17] G.L. Gutsev, C.W. Bauschlicher, L. Andrews, Structure of neutral and charged Fe_nCO clusters (n=1–6) and energetics of the Fe_nCO+CO→Fe_nC+CO₂ reaction, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 3681–3690, <https://doi.org/10.1063/1.1590953>.
- [18] A.D. Becke, Density-functional exchange–energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [19] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron–gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244–13249, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [20] K. Raghavachari, G.W. Trucks, Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc–Cu, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 1062–1065, <https://doi.org/10.1063/1.457230>.
- [21] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, Self-Consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257–2261, <https://doi.org/10.1063/1.1677527>.
- [22] M.J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley, Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3265–3269, <https://doi.org/10.1063/1.447079>.
- [23] 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 (1980) 650–654, <https://doi.org/10.1063/1.438955>.
- [24] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654–3665, <https://doi.org/10.1063/1.444267>.
- [25] M. 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, Gaussian 09, revision D. 01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [26] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor–acceptor viewpoint, *Chem. Rev.* 88 (1988) 899–926, <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>.
- [27] E.K. Parks, T.D. Klots, S.J. Riley, Chemical probes of metal cluster ionization potentials, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 3813–3826, <https://doi.org/10.1063/1.457839>.
- [28] L.S. Wang, X. Li, H.F. Zhang, Probing the electronic structure of iron clusters using photoelectron spectroscopy, *Chem. Phys.* 262 (2000) 53–63, [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00351-7](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00351-7).
- [29] D.M. Murphy, EPR (electron paramagnetic resonance) spectroscopy of polycrystalline oxide systems, in: S.D. Jackson, J.S.J. Hargreaves (Eds.), *Met. Oxide Catal.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008: pp. 1–50. <http://doi.org/10.1002/9783527626113.ch1>.
- [30] L.B. Knight, A.J. McKinley, R.M. Babb, D.W. Hill, M.D. Morse, Electron spin resonance investigation of Sc₂⁺ in neon matrices and assignment of its ground electronic state as X⁴Σ⁻, Comparison with theoretical calculations, *J. Chem. Phys.* 99 (1993) 7376–7383, <https://doi.org/10.1063/1.465718>.
- [31] R.J. Van Zee, C.A. Baumann, W. Weltner, The antiferromagnetic Mn₂ molecule, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6977–6978, <https://doi.org/10.1063/1.441063>.
- [32] R.J. Van Zee, W. Weltner, The ferromagnetic Mn₂⁺ molecule, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 4444–4446, <https://doi.org/10.1063/1.454780>.
- [33] C.A. Baumann, R.J. Van Zee, S.V. Bhat, W. Weltner, ESR of Mn₂ and Mn₂⁺ molecules in rare-gas matrices, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 190–199, <https://doi.org/10.1063/1.444540>.
- [34] M. Cheeseman, R.J. Van Zee, H.L. Flanagan, W. Weltner, Transition-metal diatomics: Mn₂, Mn₂⁺, CrMn, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 1553–1559, <https://doi.org/10.1063/1.458086>.
- [35] A. Zheludev, V. Barone, M. Bonnet, B. Delley, A. Grand, E. Ressouche, P. Rey, R. Subra, J. Schweizer, Spin density in a nitronyl nitroxide free radical. Polarized neutron diffraction investigation and ab initio calculations, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 2019–2027, <https://doi.org/10.1021/ja00084a048>.
- [36] J. Hunt, A. Ferrari, A. Lita, M. Crosswhite, B. Ashley, A.E. Stiegman, Microwave-specific enhancement of the carbon–carbon dioxide (boudouard) reaction, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 26871–26880, <https://doi.org/10.1021/jp4076965>.
- [37] O.R. Gilliam, C.M. Johnson, W. Gordy, Microwave spectroscopy in the region from two to three millimeters, *Phys. Rev.* 78 (1950) 140–144, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.140>.
- [38] G.E. Scuseria, M.D. Miller, F. Jensen, J. Geertens, The dipole moment of carbon monoxide, *J. Chem. Phys.* 94 (1991) 6660–6663, <https://doi.org/10.1063/1.460293>.
- [39] P. Erman, A. Karawajczyk, E. Rachlew-Källne, C. Strömholm, J. Larsson, A. Persson, R. Zerne, Direct determination of the ionization potential of CO by resonantly enhanced multiphoton ionization mass spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 215 (1993) 173–178, [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)89283-N](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)89283-N).
- [40] K.M.A. Refaey, J.L. Franklin, Endoergic ion–molecule–collision processes of negative ions. III. Collisions of I⁻ on O₂, CO, and CO₂, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 20 (1976) 19–32, [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(76\)80029-0](https://doi.org/10.1016/0020-7381(76)80029-0).
- [41] S. Yoshikawa, M.G. Choc, M.C. O’Toole, W.S. Caughey, An infrared study of CO binding to heart cytochrome c oxidase and hemoglobin A. Implications re O₂ reactions, *J. Biol. Chem.* 252 (1977) 5498–5508.
- [42] L.D. Prockop, R.I. Chichkova, Carbon monoxide intoxication: an updated review, *J. Neurol. Sci.* 262 (2007) 122–130, <https://doi.org/10.1016/j.jns.2007.06.037>.
- [43] P.C. Engelking, W.C. Lineberger, Laser photoelectron spectrometry of Fe⁻: the electron affinity of iron and the “nonstatistical” fine-structure detachment intensities at 488 nm, *Phys. Rev. A* 19 (1979) 149–155, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.19.149>.
- [44] E.F. Worden, B. Comaskey, J. Densberger, J. Christensen, T.M. McAfee, T.A. Paisner, J.G. Conway, The ionization potential of neutral iron, Fe I, by multiplet laser spectroscopy, *J. Opt. Soc. Am. B* 1 (1984) 314, <https://doi.org/10.1364/JOSAB.1.000314>.
- [45] D.M. Cox, D.J. Trevor, R.L. Whetten, E.A. Rohlfing, A. Kaldor, Magnetic behavior of free-iron and iron oxide clusters, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 7290–7298, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.7290>.
- [46] I.M.L. Billas, A. Chatelain, W.A. de Heer, Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters, *Science* 265 (1994) 1682–1684, <https://doi.org/10.1126/science.265.5179.1682>.



Small binary iron-carbon clusters with persistent high magnetic moments. A theoretical characterization.

Journal:	<i>International Journal of Quantum Chemistry</i>
Manuscript ID	QUA-2018-0539
Wiley - Manuscript type:	Full Paper
Date Submitted by the Author:	17-Oct-2018
Complete List of Authors:	Limon, Patricio ; Universidad Nacional Autonoma de Mexico Facultad de Quimica, Física y Química teórica MIRALRIO, ALAN; UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, Física y Química Teórica Departamento de Física y Química Teórica, DEPg. Castro, Miguel; Universidad Nacional Autonoma de Mexico Facultad de Quimica, Física y Química Teórica
Keywords:	Iron-carbon, Binary clusters, Density functional theory, Electronic structure, Carbon clusters growth

SCHOLARONE™
Manuscripts

Small binary iron-carbon clusters with persistent high magnetic moments. A theoretical characterization.

Patricio Limon, Alan Miralrio, Miguel Castro*

*Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd de México 04510, Mexico.

Abstract

Characterization of the structural and electronic properties of binary iron-carbon clusters composed by six iron atoms and with up to nine carbon atoms was carried out with density functional theory calculations. Neutral, cations ($q = +1$), and anions ($q = -1$), some of them experimentally detected, were studied. The formation of dimers and trimers of carbon over the iron core are preferred. Besides, some large carbon chains, with up to 5 atoms, were determined. High spin states emerge for the ground states, with multiplicities above 16, for all clusters independently of the number of carbon atoms attached to the iron core. All neutral clusters are stable because the fragmentation (into carbon chains), dissociation (of a single carbon atom) and detachment of all carbons need high amounts of energy. Small HOMO-LUMO gaps define reactive species. More electrons transfer to the carbon atoms as the carbon content increase, producing, for some cases, an even-odd behavior for the magnetic moment of the Fe_6C_n particles.

*Corresponding author, email: miguel.castro.m@gmail.com

Keywords: iron-carbon, binary clusters, density functional theory, electronic structure.

1. Introduction

Nanoclusters constitute a form of matter which mixture structures and properties lying between atoms and their macroscopic analogues due to their size constraints. In consequence, the term “cluster” usually designates assemblies of a few atoms with low dimensional structures. In this way, clusters complement the allotropes of an element; chains, rings, sheets and bulk networks, just to mention some possibilities.¹ The study of *transition metal clusters* (TMCs) has been relevant for both experimental and theoretical approaches because of their unusual structural, magnetic,^{2,3} electronic^{1,4} and catalytic properties⁵ in comparison to their macroscopic analogues or individual atoms. In consequence, the properties of each cluster are particularly sensitive to the number of atoms.

The experimental advances on the synthesis and characterization of the TMCs through molecular beams in the gas phase have made possible a more complete characterization of this kind of nanoparticles. For example, the study of the absorption of organic molecules on transition metal clusters has been possible by means vaporization laser techniques.⁶⁻⁹ Those studies reveal that the adsorption site depends strongly on the metal, which forms the cluster. In addition, different structures with respect to the *ground state* (GS) in the gas phase can be stabilized when are coordinated with ligands.⁹ Thus, in some cases, is necessary the whole revision of the low-lying states of the TMCs due to their interactions with the ligands.

Pure iron clusters have attracted the attention of the scientific community since several years because of their unusual properties.¹⁰⁻¹⁴ In this sense, chemical reactivity, electronic, magnetic and optical properties, depends strongly on the number of constituents.^{12,15-18} From all of them, the superparamagnetism is probably the most relevant property that exhibits those kind of nanoparticles.² That is a consequence of the low coordination number within the cluster promoting higher magnetic moments on them in comparison to that found in the magnetic domains in the solid.^{2,13,14,19} Experimentally, iron clusters have been used mainly for catalytic purposes. For instance, Nikolaev and coworkers,¹⁸ used those clusters to produce single-walled nanotubes with a gas-phase catalytic process. The growth of the nanotubes was made *in situ* by thermal decomposition of pentacarbonyl iron in a hot stream of carbon monoxide in a pressure range of 1 to 10 atm and temperatures of 800 to 1200 ° C.¹⁸ The performance of production of nanotubes and the distribution of their diameter was be controlled by inner parameters of the process. Thus, nanotubes with diameters of fullerene C₆₀, 0.7 nm, were produced.

1
2
3 On the other hand, despite iron – carbon alloys represent a very important part of the modern materials
4 science, there are not exhaustive theoretical or experimental studies about binary iron-carbon clusters with
5 more than one iron atom.^{20,21} In this respect, some spectroscopic and structural data have been measured for
6 small iron-carbon clusters.²² For instance, experimental studies carried out for dimer FeC in the ground state
7 determined its bond length as $r_0 = 1.596 \text{ \AA}$,²³ *ionization energy (IE)* of about $7.74 \pm 0.09 \text{ eV}$ ²⁴ and
8 dissociation energy $D_0 = 3.9 \pm 0.3 \text{ eV}$ ²⁴. Also, its vibrational frequency was measured²⁵ as $\omega_0 = 862.9 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$
9 and its dipole moment of about $\mu = 2.36(3) \text{ D}$.²² Moreover, Drechsler and coworkers determined,²⁶ through
10 photoelectron spectroscopy, electron affinities of FeC₂, FeC₃ and FeC₄ as 1.941 eV, 1.69 eV and 2.2 eV,
11 respectively.²⁶ Also, previously an electron affinity of about 1.91 eV also was obtained by Fan and Wang for
12 FeC₂.²⁷ The further studies of Wang and Li, also by means photoelectron spectroscopy, obtained the vertical
13 detachment energy of FeC₃ as 1.74 eV.²⁸ Moreover, measures done on the iron-carbon vibrational frequency
14 of the FeC₃ given a value of 700 cm^{-1} , as well as an adiabatic electron affinity of 2.2 eV measured for FeC₄.²⁹
15 More recently, Steglich, et al., based on studies carried out by means of resonant two-photon ionization
16 technique in comparison with calculations at the B3LYP/6-311+G(d) level of theory, suggest that the
17 structure of FeC₆ resembles a fan.³⁰ Thus, in the GS, the carbon atoms are disposed in a curved chain,
18 describing an angle of about 146.4° , centered at the iron atom.³⁰ Previously, Helden and coworkers reached
19 similar conclusions.³¹ They suggest, with evidence obtained by means of gas phase ion chromatography of
20 the small mixed iron-carbon clusters anions, Fe_nC_m⁻ ($n = 1, 2, 3, m = 2-8$), that exist two competitive
21 structures for all those clusters; the one with the carbon atoms in linear chain or the other with monocyclic
22 rings including the iron atoms. Duncan and Pilgrim also reported the formation of several Fe_xC_y⁺ cationic
23 binary iron-carbon clusters produced by means laser vaporization of iron targets in plasma containing
24 acetylene.³²

25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43 Currently, the interaction of carbon monoxide molecules with pure iron clusters in the gas phase is object of
44 exhaustive theoretical^{16,17} and experimental studies.³³ As well, iron clusters deposited on surfaces^{34,35} or even
45 enclosed inside carbon cages^{36,37} are currently investigated by their unusual properties. All the above denotes
46 how the investigation of iron clusters interacting with carbon atoms and derivatives³⁸ is relevant for the
47 theoretical and experimental communities. However, whereas the characterization of TMCs by means of
48 experimental techniques is quite complicated, the theoretical and computational studies emerge as a natural
49 alternative to get results and conclusions about those systems with enough accuracy. In consequence, binary
50 iron-carbon clusters have become into object of study thanks to the progress in the theoretical methods.³⁹⁻⁴¹

1
2
3 All the above highlights the importance and complementary character of the quantum chemistry studies, in
4 front of its experimental counterpart.⁴²
5
6
7

8 Several methodologies, most of them within the *density functional theory (DFT)*, have been used for many
9 years to study clusters made of pure iron,^{12,43–45} iron oxide^{46–49} and iron-carbon.^{20,21,50–62} Recently Zheng, et
10 al.,²¹ did an exhaustive and chronological review of the methodologies used in the last two decades for
11 neutral binary iron-carbon clusters. According with that, more than twenty different theoretical methods have
12 been used along the time. However, in most of those reports, the objects of study have been iron-carbon
13 clusters with no more than two iron atoms. In consequence, only some board the theoretical characterization
14 of the clusters with multiple iron atoms.^{20,21,61–65} On the other hand, the direct comparison with the
15 experimentally obtained properties of FeC has been useful to benchmark the theoretical methods. The most
16 remarkable ones are the works of Tzeli and coworkers to obtain values comparable to measures for FeC.^{66–69}
17 Mainly, those calculations were carried out by means multireference variational *ab initio* methods and very
18 large correlation consistent basis sets,^{66–69} up to obtain values of about $r_0 = 1.581 \text{ \AA}$, $D_0 = 3.76 \text{ eV}$. However,
19 the method used to calculate those properties gives a worse vibrational frequency value, of about $\omega_0 = 907.3$
20 cm^{-1} .⁶⁹ Overall, these results mark the major challenge that imposes the correct theoretical description of the
21 iron-carbon clusters and even the pure iron clusters. In addition, Gutsev reported another exhaustive
22 comparison among several methods within DFT, all with the 6-311+G(d) basis set, concluding that the
23 BPW91 functional performs better than many others.⁶²
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37

38 Several studies have taken advantage of the BPW91/6-311+G(d) method used by Gutsev,⁶² for instance, the
39 interaction of propane with the bare iron cluster Fe₄ was studied by Castro.⁷⁰ In that report, two modes of
40 coordination were found, both yield to compounds with a high spin ($2S = 14$). Interestingly, that small iron
41 cluster Fe₄ activates the propane molecule. On the same line, Valencia, et al.,⁷¹ carried out the study, by
42 means the BPW91/6-311++G(2d,2p) method, of the bonding among Fe₆ clusters and up to two benzene
43 molecules. They found that the basal state of Fe₆ has a distorted octahedral structure and multiplicity $M = 21$.
44 The neutral Fe₆-C₆H₆ structure has a multiplicity $M = 2S + 1 = 17$ and 15 for its ions; Fe₆-(C₆H₆)₂ results to
45 have a “sandwich” structure very symmetric with the benzenes in axial positions. Molecular orbitals reveal
46 $3d-\pi$ interactions ($3d$ orbitals of the iron atoms with the π cloud of benzenes), and the topology of the
47 electronic density reveals a η^6 coordination.⁷¹ Recently, the adsorption and dissociation of carbon monoxide
48 on the iron and iron-carbon clusters, Fe_{4,7} and Fe_{4,7}C, was studied at the same level of theory by Valencia⁷¹.
49
50
51
52
53
54
55
56
57

1
2
3 In summary, the theoretical description of the interaction of carbon atoms with iron clusters is very important;
4 both for the development of materials, as for the application of iron as a catalyst; improving the efficiency to
5 produce carbon nanotubes or to reduce the energetic requirements for the carbon monoxide oxidation
6 reaction, just for mention some potential applications.
7
8
9

10 11 12 13 14 15 16 17 **2. Computational Details**

18
19 As a point of departure, we determine the low-lying states for neutral and charged iron clusters $\text{Fe}_6^{0, \pm 1}$. Then,
20 the lowest energy structures of these clusters, interacting with up to 9 carbon atoms, were found by means *all-*
21 *electron* calculations. The methodology used is defined by the *generalized gradient approximation (GGA)*
22 functional BPW91^{72,73} and the gaussian basis set 6-311++G(2d,2p) for both atom types.⁷⁴⁻⁷⁸ That DFT
23 method, hereinafter mentioned as BPW91/6-311++G(2d,2p), was used as implemented in Gaussian09 D.01.⁷⁹
24
25 A systematic search of the global minimum among several proposed candidates was carried out for the
26 neutral binary iron-carbon clusters Fe_6C_n ($n = 1-6$). The initial structure was the ground state found at the
27 BPW91/6-311++G(2d,2p) level for the bare neutral Fe_6 cluster. In agreement with Valencia, et al.,⁷¹ the GS
28 of Fe_6 is a distorted octahedral structure with spin multiplicity $M = 21$ (Figure 1).⁷¹ The subsequent structures
29 of the neutral clusters were obtained by adding carbon atoms one by one, initially set at 1.5 Å of the closest
30 Fe atoms, taking into account all the not equivalent positions in the previously obtained cluster $\text{Fe}_6\text{C}_{n-1}$: atop,
31 bridge and face-centered. Also, several different spin multiplicities were studied taking the multiplicity found
32 for the previously studied cluster $\text{Fe}_6\text{C}_{n-1}$ in its GS as reference, in addition two higher and lower possible
33 multiplicities were considered. In cases where the lowest or the highest spin multiplicity initially proposed
34 was found as the GS, an additional structural search for the next multiplicity was carried out in order to
35 ensure that the spin multiplicity was correctly determined. The same scheme was used for the charged species
36 $\text{Fe}_6\text{C}_n^{\pm 1}$ ($n = 1-9$) departing from the structures of the bare cation Fe_6^+ and anion Fe_6^- , respectively. All of
37 those structures proposed were fully relaxed using the parameters detailed below.
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49

50
51 All local minima obtained by means of structural relaxation were confirmed determining the normal
52 vibrations inside the harmonic approximation. Each geometry optimization was done without symmetry
53 restrictions. Regarding to the details of the calculations, an integration ultrafine grid and strict convergence
54
55
56
57

criterion for the total energy (10^{-8} u.a.) were used. Structures were relaxed with 10^{-5} u.a. umbral criterion for RMS forces. The BPW91/6-311++G(2d,2p) method was used for all calculations since provide better results than other functional in a similar comparison to that reported by Gutsev.⁶² The method used in this work gives results fully comparable to those obtained by means experimental measurements on FeC properties (Table 1), even improving those found with the same functional but smaller basis set, BPW91/6-311++G(d).⁶² In addition, the calculated electron affinities (EA) for FeC₂, FeC₃ and FeC₄ are in good agreement with the experimental data (Table 1). The unique notable departure between theory and experiment occurs for the binding energy D₀ of FeC, with 25.9% of error (Table 1). All the other properties calculated give absolute percentage errors below 9.1% (Table 1). It is remarkable that ionization energies (IE) and EAs give signed percentage errors ranging from -5.9 to 3.6%. Thus, the BPW91/6-311++G(2d,2p) method approaches the results yielded by sophisticated and computational expensive methodologies as that proposed by Tzeli et al.⁶⁹ Moreover, BPW91/6-311++G(2d,2p) is affordable to manage the exhaustive structural search of the Fe₆C_n clusters with enough accuracy.

FeC _n	Prop	B3LYP ⁶²	BLYP ⁶²	BP86 ⁶²	BPW91 ⁶²	PW91 ⁶²	BPBE ⁶²	PBE ⁶²	ACPF ⁶⁹	MRCI ⁶⁹	BPW91*	Exp
FeC	r_e (Å)	1.621 (1.6)	1.574 (-1.4)	1.564 (-2.0)	1.566 (-1.9)	1.562 (-2.1)	1.565 (-1.9)	1.563 (-2.1)	1.581 (-0.9)	1.576 (-1.3)	1.563 (-2.1)	1.596 ²³
	ω_e (cm ⁻¹)	606 (-29.8)	940 (8.9)	966 (11.9)	950 (10.1)	964 (11.7)	950 (10.1)	961 (11.4)	907.3 (5.1)	913.5 (5.9)	941.4 (9.1)	862.9 ± 6.0 ²⁵
	D ₀ (eV)	3.72 (-4.6)	4.74 (21.5)	5.04 (29.2)	4.88 (25.1)	5.09 (30.5)	4.9 (25.6)	5.07 (30.0)	3.76 (-3.6)	3.87 (-0.8)	4.91 (25.9)	3.9 ± 0.3 ²⁴
	μ (D)	2.71 (14.8)	2.41 (2.1)	2.36 (0.0)	2.38 (0.8)	2.37 (0.4)	2.38 (0.8)	2.37 (0.4)	2.14 (-9.3)	2.16 (-8.5)	2.36 (0.0)	2.36 ²²
	IE (eV)	7.83 (1.2)	7.83 (1.2)	8.00 (3.4)	7.85 (1.4)	7.92 (2.3)	7.83 (1.2)	7.86 (1.6)	-	-	7.81 (0.9)	7.74 ± 0.09 ²⁴
FeC ₂	EA (eV)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.9 (-2.1)	1.941 ²⁶
FeC ₃	EA (eV)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.59 (-5.9)	1.69 ²⁶
	ω_e (cm ⁻¹)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	724.28 (3.5)	700 ²⁹
FeC ₄	EA (eV)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.28 (3.6)	2.2 ^{26,29}

Table 1. Comparison of experimentally properties for FeC_n (n=1-4) and calculated ones at different levels of theory. Between parentheses appears the signed-percentage error. All calculations from reference ⁶² were done with the basis set 6-311+G(d) and the functional of the header. Values reported on ⁶⁹ are those obtained with the largest basis sets.

All ground states identified after comparison of the total energies, including *zero-point energy* (ZPE) corrections, were fully characterized for neutral and charged species Fe₆C_n^{0,±1} (n = 0-6). No important spin

contamination was found in all cases since the calculated value $\langle S^2 \rangle$ disagrees less than 1% of with respect to the exact value $S(S+1)$ (Table 2). The *natural bond order* (NBO) population analysis was done for each GS.⁸⁰ In addition, the sum of NBO charges for all C atoms in a cluster $Q(C)$ as well as the average values for iron and carbon atoms, q_{Fe} and q_C , respectively, were obtained. Total magnetic moment contributions for each atom were determined by means of the Mulliken spin density calculations, the average magnetic moment of iron and carbon atoms, μ_{Fe} and μ_C , respectively, were reported for each cluster as well. In addition, electric dipole moment, *adiabatic ionization potential* (AIP), *adiabatic electron affinity* (AEA) and the HOMO-LUMO gap, calculated as: lowest energy gap among the highest occupied molecular orbitals (HOMOs) and the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs), both alpha and beta, were calculated for all neutral and charged system.

The relative stability of all neutral iron-carbon systems was boarded by different approaches, from energetic comparisons to molecular dynamics at high temperature. The *cluster detachment energy* E_{det} was defined as: $E_{det} = E(Fe_6C_n) - [E(Fe_6) + E(C_n)]$, where $E(Fe_6C_n)$, $E(Fe_6)$ and $E(C_n)$ are the ZPE-corrected energies of the iron-carbon cluster Fe_6C_n , the iron cluster Fe_6 and the isolated carbon chains C_n in their GSs, respectively. The last ones were found in full agreement with those reported previously by Gutsev, et al.²⁰ Another energetic comparison was done by means the *single carbon detachment energy* E_{det} , estimated as: $E_{det} = E(Fe_6C_n) - [E(Fe_6C_{n-1}) + E(C)]$, where $E(Fe_6C_n)$ and $E(Fe_6C_{n-1})$ are the ZPE-corrected energies of the iron-carbon clusters Fe_6C_n and Fe_6C_{n-1} in their GSs, respectively. The $E(C)$ term denotes the electronic energy of a C atom in its atomic GS. The last one energetic comparison takes advantage of the *carbon pattern* as defined by Gutsev and coworkers,²⁰ where the pattern symbols are given by the connectivity among carbon atoms. For instance, the carbon pattern “432” found for Fe_6C_9 denotes that carbon fragments atoms C_4 , C_3 and C_2 are distributed into the Fe_6 surface (Table 2). In consequence, the *fragmentation energy* E_{frag} , given by $E_{frag} = E(Fe_6C_n) - \Sigma\{C_{ij}\}$ assumes that a feasible way to break the binary clusters into fragments $\{C_{ij}\}$ is given by those of the carbon pattern, leading to the correspondent fragmentation channels $Fe_6C_n \rightarrow Fe_6 + \Sigma\{C_{ij}\}$. That approach has been useful to elucidate the stability of binary and even ternary clusters.⁸¹

Moreover, in order to study the stability of all neutral systems at high temperature, *Born-Oppenheimer molecular dynamics* (BOMD) were carried out, at the slightly simpler level of theory BPW91/6-31G(d), at 1500K of temperature for along two different trajectories by up to 450 fs each one, all departing from the GS of the neutral systems. That temperature was chosen to be in the order of the used experimentally by Smalley and coworkers for the growing of carbon nanotubes catalyzed by iron clusters.¹⁸

3. Results and Discussion

3.1. Structural analysis

The bare iron clusters $\text{Fe}_6^{0,\pm 1}$ in their ground states, neutral and charged, are obtained as octahedral structures (Figure 1). All of those are symmetric, with symmetry group D_{2h} (Table 2). Regarding to the spin multiplicities, the highest one is found for the cation Fe_6^+ , with $M=22$. Then follow the neutral and anionic species, Fe_6 and Fe_6^- , with multiplicities 21 and 20, respectively (Table 2). Due to the high symmetry, only two different Fe-Fe bond lengths appear on each case. While the average bond lengths between the Fe along the axis of symmetry and the Fe on the plane decreases from cation Fe_6^+ (2.38 Å) to anion Fe_6^- (2.31 Å). For the neutral species, the average Fe-Fe bond lengths are equal to 2.34 Å (Table 2).

Overall, the way as the additional carbon atoms are attached to the iron cluster to form $\text{Fe}_6\text{C}_n^{0,\pm 1}$ ($n = 0-6$) can be understood in terms of the growth from the parent $\text{Fe}_6\text{C}_{n-1}^{0,\pm 1}$, in its GS, by means the addition of a single C atom. Moreover, a decrease in the spin multiplicity appears for almost all Fe_6C_n clusters (Table 2). The high spin states obtained for the binary clusters will be subject of study in its own section. In addition, several carbon chains are observed in the GSs. These substructures have not been found by previous studies of Ryzhkov and Delley ($\text{Fe}_6\text{C}_{7,8}$)⁶⁵ as well as that of Zheng and coworkers ($\text{Fe}_6\text{C}_{2,3,4,5,6,8,9}$).²¹ Both found compact forms instead of larger carbon chains attached to the iron core. However, according with the study carried out by Gutsev, et al.,²⁰ binary iron-carbon clusters based on the icosahedral Fe_{13} leads to large carbon chains. Also, they found that formation of dimers C_2 and trimers C_3 is preferred.²⁰

Structurally, for the smallest iron-carbon clusters $\text{Fe}_6\text{C}^{0,\pm 1}$, the carbon atom seats in bridge position on the symmetry plane of the bare Fe_6 cluster and, after relaxation, the atomic plane becomes into a five-membered heterogeneous ring with a single Fe atom at both sides of the plane. Thus, clusters $\text{Fe}_6\text{C}^{0,\pm 1}$ have a distorted pentagonal bipyramidal structure. That disagrees with the structure found by Gutsev and Bauschlicher, by means of DFT calculations at the BPW91/6-311+G(d) level, in which the C atom is located above a face of the iron cluster.⁶² However, other theoretical studies conclude that the GS of Fe_6C is precisely a bipyramidal form.^{21,61} When the second carbon atom is added, the C atoms form a C_2 moiety, also lying on the atomic plane (Figure 1). For neutral Fe_6C_2 , its structure is more distorted and the iron atoms above and below are not collinear. The third C atom added leads to the $\text{Fe}_6\text{C}_3^{0,\pm 1}$ clusters, in which the additional atom bonds, by the first time, to a face (Figure 1). For the cation and neutral $\text{Fe}_6\text{C}_3^{0,\pm 1}$ cluster, the single C atom coordinates with 4 iron atoms whereas for the Fe_6C_3^- anion, the C atom attached to another face is three-fold coordinated (Figure 1). The larger clusters $\text{Fe}_6\text{C}_4^{0,\pm 1}$ show the first remarkable difference among charged and the neutral

1
2
3 species. For the neutral and anion $\text{Fe}_6\text{C}_4^{0-}$, two pairs of C_2 bonded to the cluster, in slightly different
4 positions, are shown (Figure 1). However, for the cation Fe_6C_4^+ , the additional C atom bond to the C_2 moiety
5 of Fe_6C_3^+ to yield a C_3 chain and a single C atom (Figure 1).
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

For Peer Review

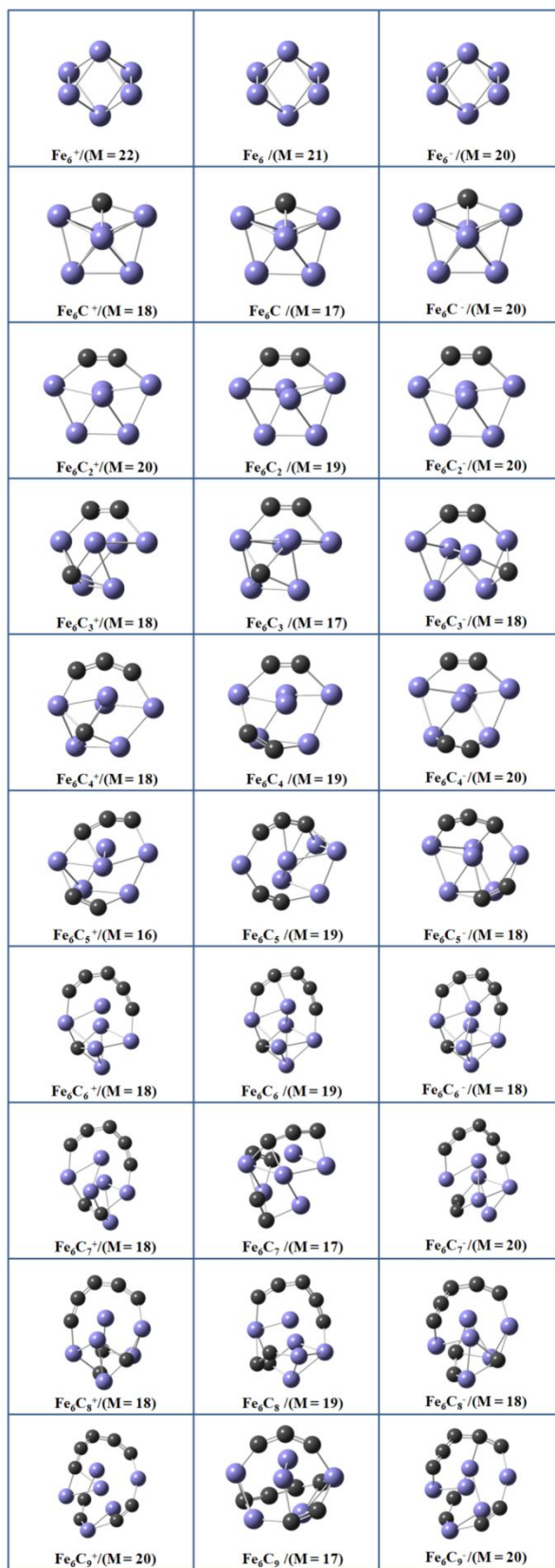


Figure 1. Structures and multiplicity M for the iron-carbon clusters $\text{Fe}_6\text{C}_n^{0, \pm 1}$ ($n = 0-4$), in their ground states, calculated at the BPW91/6-311++G(2d,2p) level of theory.

The growing up to obtain the clusters $\text{Fe}_6\text{C}_5^{0, \pm 1}$ yields to slightly different structures but with the same carbon pattern “32” since, for their GSs, a C_3 chain and a C_2 dimer are bond to the metal cluster (Table 2). It is remarkable that the structures of $\text{Fe}_6\text{C}_6^{0, \pm 1}$, neutral and charged species, closely resemble the octahedral form of the bare Fe_6 (Figure 1). In those cases, carbon atoms form a C_5 chain, which bonds only at its ends with the iron cluster, leaving a single C atom bonded to four Fe sites. Nevertheless, for the larger neutral Fe_6C_7 species, the C_5 chain breaks into a C_3 chain and a C_2 dimer, both bonded at different places. A different behavior occurs for the charged $\text{Fe}_6\text{C}_7^{\pm 1}$ species, since the additional C atom forms a C_2 dimer with the C previously pulled apart. In consequence, a carbon pattern “52” emerges for the $\text{Fe}_6\text{C}_7^{\pm 1}$ ionic clusters. Whereas the pattern sequence “322” is the suitable one in case of the neutral cluster (Table 2). The tendency to form large carbon chains get back for clusters containing eight carbon atoms $\text{Fe}_6\text{C}_8^{0, \pm 1}$, all of those show similar structures, with a C_5 chain bond at its ends to the iron atoms. The remaining carbon atoms show the most notable difference; as a C_3 chain is coordinated to four iron atoms in neutral Fe_6C_8 , while for the ionic species looks more as a single C atom with a dimer C_2 in its neighborhood. Lastly, the final addition of a C atom leads again to singular differences among charged and neutral species. The structure shown by neutral Fe_6C_9 can be described as the addition of a C_2 into the C_2 already formed in the Fe_6C_7 parent, yielding a C_4 chain (the unique found for all systems under study) (Figure 1). Thus, a “432” pattern is the most appropriated one to characterize the structure of neutral Fe_6C_9 (Table 2). While the ions $\text{Fe}_6\text{C}_9^{\pm 1}$ obeys a “522” array, as the added C bonds the single C atom of the $\text{Fe}_6\text{C}_8^{\pm 1}$ parent.

The symmetry decreases greatly by the addition of a single C atom to Fe_6 . Indeed, the neutral Fe_6C cluster lacks of symmetry since its point group is C_1 ; whereas for Fe_6C^+ and Fe_6C^- the point group is C_2 (Table 2). Besides, all the other studied clusters $\text{Fe}_6\text{C}_n^{0, \pm 1}$ ($n = 2-9$), neutral and charged, lack of symmetry according with the point group C_1 determined for all of those; Table 2. For the neutral clusters, the average distances between iron atoms d_{FeFe} range from that for Fe_6C (2.32 Å) to that found for the larger Fe_6C_9 (2.52 Å) (Table 2). It is clear the tendency to enlarge the iron-iron bonds as the content of carbon atoms increase, with an approximate linear fashion (Figure 2). Moreover, an odd-even behavior with the number of C atoms is slightly shown, as the clusters $\text{Fe}_6\text{C}_{4,6,8}$ have shorter d_{FeFe} averages than their neighbors (Figure 2). For the cations, that tendency it is not observed since the values are between 2.35 Å, for $\text{Fe}_6\text{C}_{3,8}^+$, and 2.56 Å, for

1
2
3 Fe_6C_9^+ . Likewise, the anions do not increase their Fe-Fe lengths as more C atoms are added. For instance, the
4 shortest mean value d_{FeFe} (2.31 Å) occur for bare Fe_6^- and the binary cluster Fe_6C_9^- (Table 2). As expected, no
5 linear tendencies, increasing or decreasing, appear for the charged clusters as well as no appreciable odd-even
6 effects (Figure 2).
7
8
9

Fe_6C_n	Symm	M	d_{FeFe} (Å)	d_{FeC} (Å)	d_{CC} (Å)	ν_{max} (cm^{-1})	Carbon Pattern	Spin pollution (%)
Fe_6^+	D_{2h}	22	2.38	-	-	267	-	0.1
Fe_6	D_{2h}	21	2.34	-	-	254	-	0.2
Fe_6^-	D_{2h}	20	2.31	-	-	260	-	0.2
Fe_6C^+	C_2	18	2.39	1.89	-	586	1	0.3
Fe_6C	C_1	17	2.32	1.89	-	545	1	0.4
Fe_6C^-	C_2	20	2.38	1.93	-	537	1	0.2
Fe_6C_2^+	C_1	20	2.36	1.88	1.32	1532	2	0.3
Fe_6C_2	C_1	19	2.36	1.86	1.33	1410	2	0.4
Fe_6C_2^-	C_1	20	2.32	1.87	1.33	1484	2	0.2
Fe_6C_3^+	C_1	18	2.35	1.92	1.33	1563	21	0.4
Fe_6C_3	C_1	17	2.34	1.92	1.33	1439	21	0.4
Fe_6C_3^-	C_1	18	2.38	1.87	1.33	1460	21	0.4
Fe_6C_4^+	C_1	18	2.38	1.91	1.34	1205	31	0.4
Fe_6C_4	C_1	19	2.33	1.93	1.33	1437	22	0.4
Fe_6C_4^-	C_1	20	2.36	1.94	1.31	1530	22	0.3
Fe_6C_5^+	C_1	16	2.39	1.96	1.34	1390	32	0.9
Fe_6C_5	C_1	19	2.42	2.00	1.34	1520	32	0.4
Fe_6C_5^-	C_1	18	2.35	2.03	1.36	1418	32	0.4
Fe_6C_6^+	C_1	18	2.45	1.95	1.32	1623	51	0.4
Fe_6C_6	C_1	19	2.41	1.95	1.33	980	51	0.3
Fe_6C_6^-	C_1	18	2.40	1.96	1.34	959	51	0.4
Fe_6C_7^+	C_1	18	2.37	1.98	1.35	1666	52	0.4
Fe_6C_7	C_1	17	2.48	1.99	1.34	1396	322	0.5
Fe_6C_7^-	C_1	20	2.37	2.03	1.34	1597	52	0.3
Fe_6C_8^+	C_1	18	2.35	1.98	1.32	1724	521	0.4
Fe_6C_8	C_1	19	2.43	2.00	1.35	1737	53	0.5
Fe_6C_8^-	C_1	18	2.32	1.95	1.34	1660	521	0.4
Fe_6C_9^+	C_1	20	2.56	2.05	1.32	1496	522	0.3
Fe_6C_9	C_1	17	2.52	2.04	1.35	1163	432	0.5
Fe_6C_9^-	C_1	20	2.31	2.06	1.33	1662	522	0.3

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Table 2. Structural properties obtained for the iron-carbon clusters $\text{Fe}_6\text{C}_n^{0,\pm 1}$ ($n = 0-6$) in their ground states; symmetry, multiplicity M , frequency of maximum intensity in the IR calculated spectrum, carbon pattern and percentage of spin contamination are shown. Also, average distances iron-iron d_{FeFe} , iron-carbon d_{FeC} and carbon-carbon d_{CC} are indicated.

Another relevant structural parameter is the average iron-carbon bond lengths d_{FeC} , reported in Table 2. For the neutral species, the shortest d_{FeC} , 1.86 Å, emerges for Fe_6C_2 , and the largest one for Fe_6C_9 , 2.04 Å. For the cations, the minimum value occurs for $Fe_6C_2^+$ (1.88 Å) and the maximum one (2.05 Å) is found for the largest ion, $Fe_6C_9^+$ (Table 2). The results for the anions show that, the shortest mean Fe-C bond lengths (1.87 Å) are those of the $Fe_6C_{2,3}^-$ clusters, while the largest bond appear for $Fe_6C_9^-$, with 2.06 Å (Table 2). It is clear that there are linear tendencies, with the exception of the anions, to increase the d_{FeC} , as more C atoms are included in the binary cluster (Figure 2). The d_{FeC} odd-even behavior is evident for all systems, neutral and charged, as shorter averages d_{FeC} appear for clusters with even number of C atoms (Figure 2).

For the computed average carbon-carbon bond lengths d_{CC} , the enlarging or shortening of the distances do not show a clear tendency, with values ranging from 1.33 Å ($Fe_6C_{2,3,4,6}$) to 1.35 Å ($Fe_6C_{8,9}$) (Table 2). Similarly, the charged species only show marginal changes in their average d_{CC} values; with values from 1.32 Å ($Fe_6C_{2,6,8,9}^+$) to 1.35 Å ($Fe_6C_7^+$), for the cations, and from 1.31 Å ($Fe_6C_4^-$) to 1.36 Å ($Fe_6C_5^-$). These values, independently of the charge, are comparable to 1.33 Å of the double C-C bond of ethylene.

A useful parameter to identify these species in the gas phase is the IR spectrum. The most intense band in the estimated spectrum of all the studied species appear in Table 2. The lowest values belongs to the bare iron clusters $Fe_6^{0,\pm 1}$, ranging from 254 (Fe_6) to 267 cm^{-1} (Fe_6^+) (Table 2). For the binary clusters with a single C atom $Fe_6C^{0,\pm 1}$, the most intense peak corresponds to a “breathing” mode which involves the four Fe atoms coordinated with C. In those cases, the maximum intensity is reached at frequencies ranging from 537 (Fe_6C^-) to 586 cm^{-1} (Fe_6C^+). This increase of the frequencies is consistent with the shortening of the d_{FeC} distances found as electrons are detached from the cluster. For the larger binary species $Fe_6C_n^{0,\pm 1}$ ($n = 2-9$), the most intense bands are found at higher values, lying far from those of the smaller systems. In contrast, the vibrational frequency 1635 cm^{-1} calculated for the dimer C_2 , at the BPW91/6-311++G(2d,2p) level of theory, is more comparable to those reported in Table 2. The frequencies calculated for $Fe_6C_n^{0,\pm 1}$ ($n = 2-9$), as the mean carbon-carbon bond lengths d_{CC} , do not show a clear trend as more carbon atoms are added. That is exemplified by the extreme values obtained for the neutral clusters Fe_6C_n ($n = 2-9$), which is 980 cm^{-1} for Fe_6C_6 and 1737 cm^{-1} for Fe_6C_8 . Similarly, the lowest and highest values obtained for cations occur for $Fe_6C_4^+$ (1205 cm^{-1}) and $Fe_6C_8^+$ (1724 cm^{-1}). For the anions, the ν_{max} values are 959 and 1662 cm^{-1} , found for $Fe_6C_6^-$ and $Fe_6C_9^-$, respectively. Remarkable is that the lowest ν_{max} (980 cm^{-1}), in case of the neutral clusters, is obtained for Fe_6C_6 , which is a stretching mode including all the atoms of the C_5 chain (Table 2). Similarly, the anion $Fe_6C_6^-$ has the lowest value, calculated as 959 cm^{-1} . The very slightly tendency, excluding the

particular case of $\text{Fe}_6\text{C}_6^{0-}$, to increase v_{max} moving towards blue region points to the strengthening of the C-C bonds in the clusters as more carbon atoms are added (See Supporting Information).

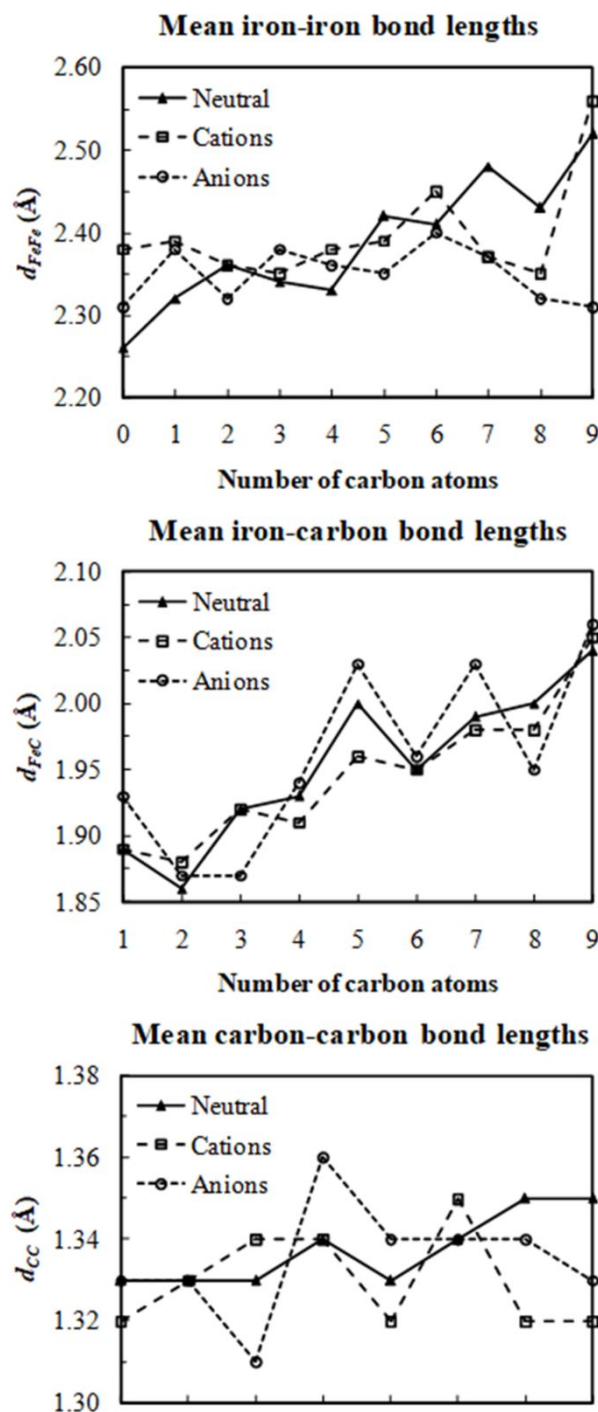


Figure 2. Average iron-iron d_{FeFe} , iron-carbon d_{FeC} and carbon-carbon d_{CC} bond lengths as function of the number of C atoms. Values in Å are indicated.

3.2. Electronic and energetic properties

In order to provide a full characterization of the iron-carbon clusters towards a subsequent experimental detection, several properties were calculated. All of those appear in Table 3. As consequence of the variety of shapes shown by the GSs and the electronegative C atom, sharing the cluster with the electropositive iron atoms lead to different polarizations in the binary clusters, The dipole moments of the neutral species vary from 0.70 (Fe_6C) to 4.17 D (Fe_6C_6) (Table 3). Similarly, the cations are found with dipoles ranging from 1.49 (Fe_6C^+) to 7.69 D (Fe_6C_5^+); Table 3. The dipoles for the anions are calculated from 0.11 (Fe_6C_2^-) to 9.77 D (Fe_6C_4^-) (Table 3). Overall, higher polarizations emerge for the charged species. Another consequence of the C atoms as the unique electronegative species forming the binary clusters is the notorious increase of the charge transferred $Q(\text{C}_n)$ from Fe atoms to the carbon ones as more of those atoms are added to the system. It is clear that the anions, which have an extra electron, transfer more charge to the C atoms as well as those atoms receive less charge in case of the cations (Figure 3). Thus, the higher transference are found for the cation (-2.106 e), neutral (-2.142) and anion (-3.024 e) of Fe_6C_9 (Table 3). However, although the tendency of the iron atoms is to donate more charge as more atoms bond, in average, every C atom receives less charge (Figure 3). Moreover, the iron atoms that donate more charge are those of Fe_6C_9 and Fe_6C_9^+ , averaging 0.357 and 0.517 e of charge, respectively (Table 3). While the iron atoms of the anion Fe_6C_9^- are those that donate more charge, with an average of 0.337 e (Table 3).

The IE and the EA for each neutral cluster Fe_6C_n ($n = 0-9$), both adiabatic, are reported in Table 3. The cluster with the highest AIP is Fe_6C_4 , calculated as 6.991 eV. On the contrary, the cluster that could be easily ionized, by far, is Fe_6C_8 according with its AIP calculated as 5.083 eV. The value calculated for the bare cluster Fe_6 , of about 6.15 eV, is fully comparable to the experimental measure, 6.26 ± 0.16 eV.⁸² In addition, also Fe_6C_8 is found to be the cluster with the highest electron affinity, of around -3.919 eV (Table 3). On the opposite direction, the lowest electron affinity is the calculated for FeC (-1.411 eV), which is followed by Fe_4C_4 with AEA of about -1.466 eV (Table 3).

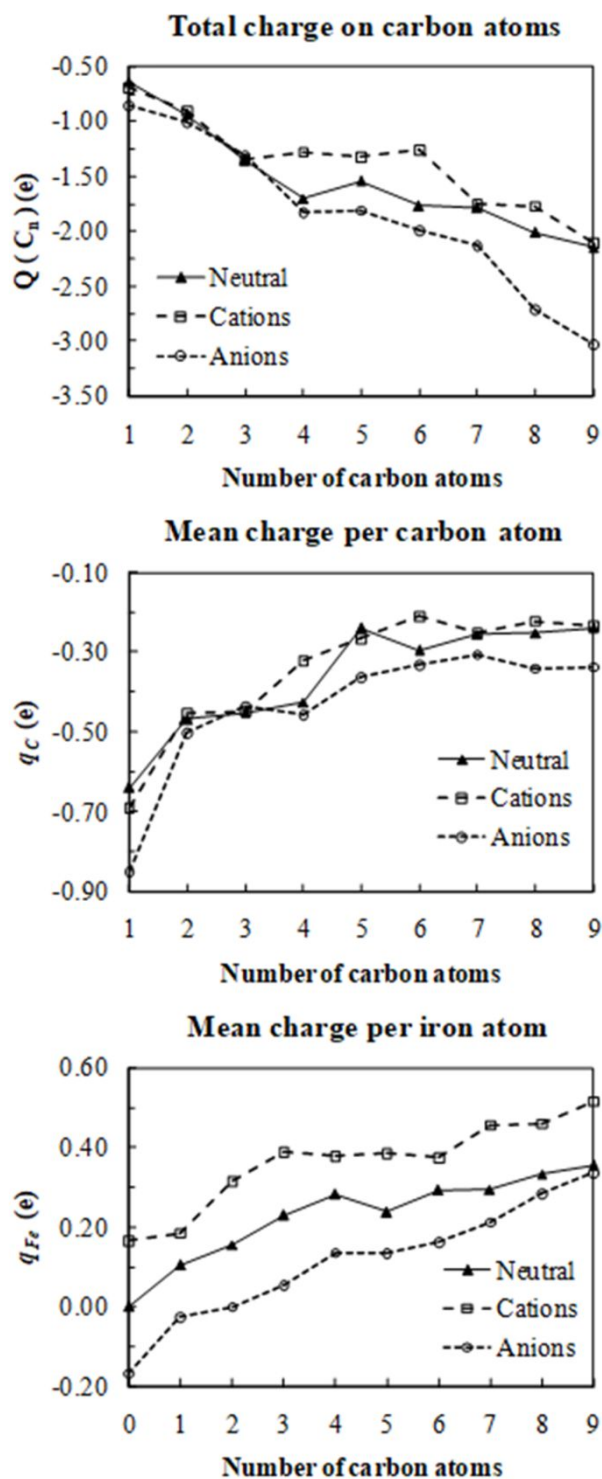


Figure 3. Total charge transferred to carbon atoms $Q(C_n)$, mean charge per carbon atom q_C as well as per iron atom q_{Fe} vs number of carbon atoms are indicated.

1
2
3 The HOMO-LUMO gaps for the neutral clusters are between 0.209 (Fe_6C_6) and 0.442 eV (Fe_6C_7); Table 3.
4 Overall, values are comparable or lower than that of bare Fe_6 (0.441 eV). The value of 0.301 eV for Fe_6C is
5 higher than the calculation carried out by Zhang and Duan, of about 0.2 eV⁶¹. However, none clear tendency
6 emerges as a function of the carbon atoms added to the cluster (See Supporting Information). For the cations,
7 the HOMO-LUMO gaps ranges from 0.283 to 0.723 eV, calculated for Fe_6C_6^+ and Fe_6C^+ , respectively. For
8 those cations, a odd-even behavior is observed for Fe_6C_n^+ ($n = 4-9$), in which clusters composed with even
9 number of C atoms have lower values than the others (See Supporting Information). For the anionic species, a
10 highest HOMO-LUMO gap, of 0.511 eV, holds for Fe_6C_4 . In contrast, the lowest energy gap, of about 0.030
11 eV, is found for the largest cluster analyzed Fe_6C_9 (Table 3). Conversely to the cations, the Fe_6C_n^- ($n = 4-9$)
12 anions show lower gaps for clusters with odd number of carbon atoms. Moreover, the neutral clusters Fe_6C_n
13 ($n = 2,3,5,6$ and 8) have lower HOMO-LUMO gaps in comparison to their anions and cations. Thus, based on
14 the relationship between HOMO-LUMO gap and chemical reactivity, it can be said that charged species of
15 those clusters are less reactive than the neutral counterparts, although the values are relatively small for all
16 clusters and are quite reactive as well.
17
18

19
20 In a brief revision of the frontier orbitals of the neutral species; the $\text{HOMO}\beta$ of Fe_6C has no contributions
21 between the cluster and the carbon atom, although the $\text{HOMO}\alpha$ shows a σ binding orbital between those
22 moieties, in which a p orbital of C interacts with the d_{z^2} orbitals of the four iron which coordinate with it. For
23 the $\text{LUMO}\beta$, a π binding develops by a p orbital of C with the d orbitals of the closest Fe atoms. In contrast,
24 $\text{LUMO}\alpha$ do not show contributions with the C atom. For the following cluster, Fe_6C_2 , the HOMO-LUMO gap
25 is the correspondent between $\text{HOMO}\beta$ and $\text{LUMO}\alpha$. Concerning $\text{HOMO}\beta$, shows π binding orbitals between
26 the C_2 and the iron atoms. Otherwise, $\text{LUMO}\alpha$ do not show contributions between the dimer C_2 and the Fe_6
27 cluster. In that case, the double bond found in the C_2 unit is confirmed by the π bonding orbital between both
28 atoms. For Fe_6C_3 , $\text{HOMO}\beta$ and $\text{LUMO}\beta$ are the orbitals involved in the energy gap. Overall, HOMO has π
29 bonding orbitals among the dimer of carbon atoms and the surrounding iron atoms. The LUMO is also
30 bonding with the dimer C_2 and the lonely C atom by means σ bonding orbitals. For Fe_6C_4 , in $\text{HOMO}\beta$ there
31 are a π bonding orbital between a pair of C atoms and of σ bond with the Fe_6 cluster. In contrast, the
32 remaining carbon atoms show antibonding behavior with Fe_6 . On the other hand, $\text{LUMO}\beta$ shows δ bonding
33 orbitals for all carbon atoms with the metal species. In the case of Fe_6C_5 , $\text{HOMO}\beta$ has the C_3 chain bonded to
34 the iron cluster through a π bond extended over all its carbon atoms, although the C_2 dimer do not show
35 contributions on it. Besides, in $\text{LUMO}\beta$ all C atoms overlap p orbitals with d of the Fe atoms, obtaining δ as
36 well as π bonding orbitals.
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Fe_6C_n ($n =$)	$\bar{\mu}_{\text{Fe}}$ (μ_{B})	$\bar{\mu}_{\text{C}}$ (μ_{B})	$Q(\text{C}_n)$ (e)	\bar{q}_{Fe} (e)	\bar{q}_{C} (e)	Electric dipole (D)	AIP (eV)	AEA (eV)	HOMO- LUMO Gap (eV)
Fe_6^+	3.50	-	-	0.167	-	0.08	-	-	0.396
Fe_6	3.33	-	-	0.000	-	0.00	6.150	-1.604	0.441
Fe_6^-	3.17	-	-	-0.167	-	0.08	-	-	0.350
Fe_6C^+	2.89	-0.34	-0.690	0.186	-0.690	1.49	-	-	0.723
Fe_6C	2.74	-0.43	-0.639	0.106	-0.639	0.70	5.397	-1.441	0.301
Fe_6C^-	3.15	-0.34	-0.848	-0.025	-0.848	1.07	-	-	0.269
Fe_6C_2^+	3.12	0.12	-0.904	0.317	-0.452	2.44	-	-	0.672
Fe_6C_2	2.98	0.06	-0.934	0.156	-0.467	1.69	5.794	-1.671	0.336
Fe_6C_2^-	3.15	0.05	-1.002	0.001	-0.501	0.11	-	-	0.428
Fe_6C_3^+	2.88	-0.09	-1.341	0.390	-0.447	2.98	-	-	0.564
Fe_6C_3	2.73	-0.13	-1.350	0.230	-0.45	2.36	6.035	-1.640	0.385
Fe_6C_3^-	2.86	-0.05	-1.299	0.054	-0.433	1.45	-	-	0.477
Fe_6C_4^+	2.88	-0.07	-1.276	0.379	-0.319	2.46	-	-	0.306
Fe_6C_4	2.97	0.05	-1.696	0.283	-0.424	1.90	6.991	-1.466	0.396
Fe_6C_4^-	3.11	0.09	-1.824	0.137	-0.456	9.77	-	-	0.511
Fe_6C_5^+	2.58	-0.10	-1.320	0.387	-0.264	7.69	-	-	0.359
Fe_6C_5	3.03	-0.04	-1.540	0.239	-0.239	1.42	6.499	-2.092	0.242
Fe_6C_5^-	2.85	-0.02	-1.805	0.134	-0.361	4.15	-	-	0.352
Fe_6C_6^+	2.86	0.17	-1.254	0.376	-0.209	2.68	-	-	0.283
Fe_6C_6	3.27	0.06	-1.764	0.294	-0.294	4.17	6.283	-2.225	0.209
Fe_6C_6^-	2.82	-0.03	-1.986	0.164	-0.331	5.37	-	-	0.484
Fe_6C_7^+	2.78	0.11	-1.750	0.458	-0.250	2.98	-	-	0.411
Fe_6C_7	2.66	0.07	-1.778	0.296	-0.254	3.27	6.473	-2.232	0.442
Fe_6C_7^-	3.07	0.08	-2.128	0.214	-0.304	5.25	-	-	0.146
Fe_6C_8^+	2.87	-0.03	-1.767	0.461	-0.221	2.40	-	-	0.348
Fe_6C_8	2.98	0.02	-2.008	0.334	-0.251	4.13	5.083	-3.919	0.287
Fe_6C_8^-	2.83	0.00	-2.709	0.285	-0.339	5.80	-	-	0.369
Fe_6C_9^+	3.09	0.05	-2.106	0.517	-0.234	2.84	-	-	0.455
Fe_6C_9	2.63	0.03	-2.142	0.357	-0.238	1.43	6.802	-2.302	0.440
Fe_6C_9^-	3.08	0.06	-3.024	0.337	-0.336	6.38	-	-	0.030

Table 3. Properties calculated for the iron-carbon clusters $\text{Fe}_6\text{C}_n^{0, \pm 1}$ ($n = 0-6$) in their ground states; electric dipole, adiabatic ionization potential (AIP), adiabatic electron affinity (AEA), HOMO-LUMO gap, average magnetic moments in iron μ_{FeFe} and carbon μ_{CC} atoms, are

1
2
3 **shown. Also, total charge on C atoms $Q(C_n)$ as well as average values for iron q_{Fe} and carbon**
4 **q_C atoms are indicated.**
5
6

7 For the HOMO α of the larger cluster Fe_6C_6 , the C_5 chain bonds the iron atoms by means of δ bonding with a
8 single carbon at the end of the chain. Also the single C atom bonds to Fe_6 through δ bonding. While the
9 LUMO β of Fe_6C_6 links the ends of the C_5 chain with Fe_6 via the overlap of p orbitals of those C atoms. The
10 single atom attached to the cluster show also δ bonding orbitals. Both HOMO β and LUMO β of Fe_6C_7 exhibit
11 bonding contributions between C_7 and Fe_6 , resulting from the overlap of the $2p$ and $3d$ orbitals. Thus, the C_3
12 chain and the pair of C_2 dimers bind strongly to the iron cluster. For the HOMO α of the Fe_6C_8 cluster, π
13 bonding orbitals joins the C_5 chain with the closest Fe atoms as well as the C_3 trimer C_3 . It is notable that
14 antibonding contributions appear between C_5 and the Fe atom surrounded by that C_5 chain. Similarly,
15 LUMO β shows π bonding among the C atoms, but with less contribution with the iron atoms. Lastly, for the
16 largest neutral cluster Fe_6C_9 , HOMO β and LUMO β show the carbon chains bonded to the iron atoms mostly
17 by means of δ and π bonds, respectively. In this case, antibonding orbitals do not occur.
18
19
20
21
22
23
24
25
26

27 **3.3. Stability analysis**

28
29 An important point that should be addressed is the stability of the neutral clusters Fe_6C_n ($n = 0-9$) under study.
30 Pilgrim and Duncan have experimentally detected several iron-carbon clusters some years ago.³² In order to
31 determine that feature we will search for each neutral system several energetic comparisons. Firstly, the
32 cluster detachment energy E_{det} denotes how stable is the binary cluster Fe_6C_n in comparison to the bare Fe_6
33 cluster and the pure C_n chain, both in the GSs and including ZPE corrections when is suitable. The values
34 reported in Table 4 reveal that all binary clusters are stable in comparison to separated pure iron and carbon
35 clusters since the obtained negative E_{det} energies, are larger than -124 kcal/mol, (Table 4). No clear tendency
36 switch on as the carbon atoms in the cluster increases. A remarkable feature appears for Fe_6C_n ($n = 1, 2, 4, 6$ and
37 9), showing detachment energies higher than -150 kcal/mol, up to reach a highest value, -174 kcal/mol, for
38 Fe_6C_9 . The second most stable cluster is Fe_6C_4 , with E_{det} of -166.6 kcal/mol; while the third stable cluster is
39 Fe_6C_6 , with detachment energy of -152.23 kcal/mol (Table 4). Thus, those iron-carbon systems are more
40 stable than the bare pure Fe_6 and C_n clusters.
41
42
43
44
45
46
47
48
49

50
51 Another stability criterion proposed in this work is the single carbon dissociation energy, E_{dis} , which is the
52 relative energy gained by the system Fe_6C_n through the addition of a single C atom to the Fe_6C_{n-1} species. As
53 seen in Table 4, the total energy of all clusters decrease as a single carbon is added (See Supporting
54 Information). Thus, it is expected that the subsequent addition of carbon atoms, at least in the 1-9 range,
55
56
57
58
59
60

release energy as more carbon atoms are added to the cluster. This means a spontaneous adsorption of the carbon atoms on the surface of the Fe_6 cluster. Note that the dissociation of a C atom from a iron-carbon cluster previously formed is energetically expensive, which points to the high stability of each one binary clusters. Values calculated for E_{dis} are found ranging from -131.66 (Fe_6C_8) to -213.03 kcal/mol (Fe_6C_9) (Table 4). Although no clear dependence of E_{dis} with the number of C atoms takes place, the most stable cluster against the dissociation of C is the Fe_6C_9 . That is followed by the Fe_4C_n ($n=1,3$ and 4) cluster, with E_{dis} larger than -150 kcal/mol Table 4. Note that the absolute value for Fe_6C ($E_{dis} = 151.29$ kcal/mol = 6.56 eV is closer to the experimental result for the cation, of 5.79 ± 0.1 eV, than the 6.85 eV result by Gutsev et al.⁶² The result of Zhang and Duan, 6.5 eV, at the PBE/USP level, agrees also with our calculation.

Fe_6C_n	E_{det} (kcal/mol)	E_{dis} (kcal/mol)	E_{frag} (kcal/mol)	Fragmentation Channel
Fe_6	-	-	-	-
Fe_6C	-151.29	-151.29	-151.29	$\text{Fe}_6\text{C} \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}$
Fe_6C_2	-150.16	-149.43	-150.16	$\text{Fe}_6\text{C}_2 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_2$
Fe_6C_3	-133.61	-160.66	-310.82	$\text{Fe}_6\text{C}_3 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_2 + \text{C}$
Fe_6C_4	-166.60	-162.32	-322.56	$\text{Fe}_6\text{C}_4 \rightarrow \text{Fe}_6 + 2\text{C}_2$
Fe_6C_5	-134.70	-139.51	-284.87	$\text{Fe}_6\text{C}_5 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_3 + \text{C}_2$
Fe_6C_6	-152.23	-148.18	-282.88	$\text{Fe}_6\text{C}_6 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_5 + \text{C}$
Fe_6C_7	-130.56	-147.43	-429.91	$\text{Fe}_6\text{C}_7 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_3 + 2\text{C}_2$
Fe_6C_8	-124.66	-131.66	-234.20	$\text{Fe}_6\text{C}_8 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_5 + \text{C}_3$
Fe_6C_9	-174.32	-213.03	-468.06	$\text{Fe}_6\text{C}_9 \rightarrow \text{Fe}_6 + \text{C}_4 + \text{C}_3 + \text{C}_2$

Table 4. Cluster detachment energy E_{det} , single carbon dissociation energy E_{dis} as well as fragmentation energy E_{frag} in the correspondent fragmentation channel for each neutral cluster Fe_6C_n ($n = 0-6$) is indicated.

The last indicator of stability analyzed is the fragmentation energy E_{frag} , taking into account the relative energy of the binary cluster in comparison to Fe_6 and the C_n fragments, indicated by the “carbon patterns”, adsorbed on the surface. Since the carbon pattern defines the connectivity among the carbon atoms, naturally leads to reasonable fragmentation channels. Thus, E_{frag} assumes that the most suitable way to part the binary cluster into fragments is those given by the carbon pattern. In this case, the fragmentation energy shows that for larger species, except for Fe_6C_8 , the fragmentation energy is higher. However, no clear tendency or odd-even effect appears as the amount of C atoms increases. The highest fragmentation energies are for Fe_6C_n ($n=3,4, 7$ and 9), with values ranging from -310.82 (Fe_6C_3) to -468.06 kcal/mol (Fe_6C_9) (Table 4). Moreover,

the lowest fragmentation energy is for Fe_6C_2 , -150.16 kcal/mol (Table 4). These results confirm that all neutral binary clusters are stable. It is pertinent to remember that the experiments of Pilgrim and Duncan found the detection of several cations of those clusters: $\text{Fe}_6\text{C}_{6,7,8}^+$.³²

3.4. Magnetic behavior

This section focus on the high spin states found for all the binary compounds and the contributions per atom to the total magnetic moment. The structures and multiplicities for each system under study were determined by means of a scanning of *the potential energy surfaces (PESs)* following the scheme described in the computational details, which are local minima on the PES. A further analysis of the relative energy among all the true local minima leads to the GS or global minimum on the PES, for each cluster. Table 2 contains the GS multiplicities for each neutral and charged cluster, $\text{Fe}_6\text{C}_n^{0,\pm 1}$ ($n = 0-9$).

As can be seen in Table 2, the multiplicity of the neutral bare iron cluster Fe_6 is obtained as $M = 21$. According with the average magnetic moment per iron atom μ_{Fe} , calculated by means the Mulliken spin density approach, each iron atoms contributes with $3.33 \mu_{\text{B}}$. The multiplicity increases up to $M = 22$ for the Fe_6^+ cation, due to the removal of an spin-down electron, which allows to the unpaired electron to contribute to the total spin (Table 2). Thus, each iron atom averages $3.5 \mu_{\text{B}}$ of magnetic moment (Table 3). For the Fe_6^- anion, the multiplicity decreases to $M = 20$. The same argument applies to Fe_6^- , in which the extra electron pairs with another one, decreasing the magnetic moment atom up to $3.17 \mu_{\text{B}}$ (Table 3).

For the binary clusters, neutral and charged, $\text{Fe}_6\text{C}_n^{0,\pm 1}$ ($n = 1-9$), a notable reduction of the multiplicity is observed (Figure 4). However, all of them have high spin states even though several carbon atoms are attached to Fe_6 . Therefore, those clusters have remarkable magnetic properties, elucidated as follows. For the neutral ones Fe_6C_n ($n = 1-9$), multiplicities ranging from $M = 17$ ($\text{Fe}_6\text{C}_{n=1,3,7,9}$) to $M = 19$ ($\text{Fe}_6\text{C}_{n=2,4,5,8}$) are found (Table 2). Overall, an odd-even behavior with the number of C atoms is observed (Figure 4). Neutral clusters with even number of C atoms have $M=17$ while the others reach $M=19$, with the exception of neutral Fe_6C_5 , with multiplicity $M = 19$ (Table 2). The abrupt decrease of the multiplicity for the simplest binary neutral cluster Fe_6C can be understood in terms of the iron-carbon bonds introduced. The carbon atom coordinates with four iron atoms; in consequence, the four valence electrons of carbon are paired with four of the neighboring iron atoms. Those four electrons are no more available to contribute to the total magnetic moment and leads to the reduction of the multiplicity up to $M = 17$ (Table 2). Other authors agree with that multiplicity for the GS of Fe_6C .^{61,62} In average, iron atoms contribute with $2.74 \mu_{\text{B}}$ and the carbon atom with $-0.43 \mu_{\text{B}}$ (Table 3). That negative value indicates that the spin in the carbon atom is opposite to those found

1
2
3 for iron. The following neutral cluster, Fe_6C_2 , shows a higher multiplicity $M = 19$ (Table 2). That behavior
4 can be rationalized by means the formation of the dimer C_2 that exhibits the Fe_6C_2 structure. Although the
5 moiety C_2 has a double C-C bond, the dimer looks bonded to two iron atoms. In consequence, the multiplicity
6 is decreased in two, from the original $M = 21$ obtained for the bare iron cluster Fe_6 (Table 2). Iron atoms
7 contribute with $2.98 \mu_{\text{B}}$ and C with a marginal $0.06 \mu_{\text{B}}$ (Table 3). The argument used in the two previous cases
8 apparently does not explain the multiplicity found for Fe_6C_3 ($M = 17$) and the larger clusters (Figure 4). This
9 cluster show six iron-carbon bonds, which should enough to pair 6 electrons, decreasing the multiplicity to
10 $M = 15$, but is clear that the multiplicity obtained is higher ($M = 17$); see Table 2. In this case, the Fe atoms
11 contribute with $2.73 \mu_{\text{B}}$ and the C ones with $-0.13 \mu_{\text{B}}$ (Table 3). The larger clusters Fe_6C_n ($n = 4-9$) follows the
12 odd-even oscillation described previously, with exception of Fe_6C_5 (Figure 4). In which the multiplicity $M=19$
13 is the result of average contributions of the iron atoms, of about $3.03 \mu_{\text{B}}$ (Table 3). Carbon contributions to the
14 total magnetic moment remain marginal, of about $-0.04 \mu_{\text{B}}$ (Table 3).
15
16
17
18
19
20
21
22
23

24 The unusual behavior of Fe_6C_5 is accounted by means of several energetic properties in comparison of the
25 precedent species Fe_6C_4 . The cluster containing 4 carbon atoms has higher ionization potential than Fe_6C_5 . In
26 contrast, the electron affinity is considerably lower for Fe_6C_4 in comparison of Fe_6C_5 . Also, the HOMO-
27 LUMO gap calculated for Fe_6C_4 is 0.396 eV (Table 2). Those hinders the transference of charge from the iron
28 cluster to the carbon, and the 18 unpaired electrons found for Fe_6C_4 remains unpaired for Fe_6C_5 . That fact is
29 evidenced by the less charge transferred to the C atoms in case of Fe_6C_5 in comparison to the charge
30 previously transferred to Fe_6C_4 . In addition, all the energetic comparisons used to elucidate the stability of
31 those clusters points that Fe_6C_4 is more stable than Fe_6C_5 . Besides, shorter bond lengths are found for the
32 smaller cluster in comparison to Fe_6C_5 (Table 2).
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

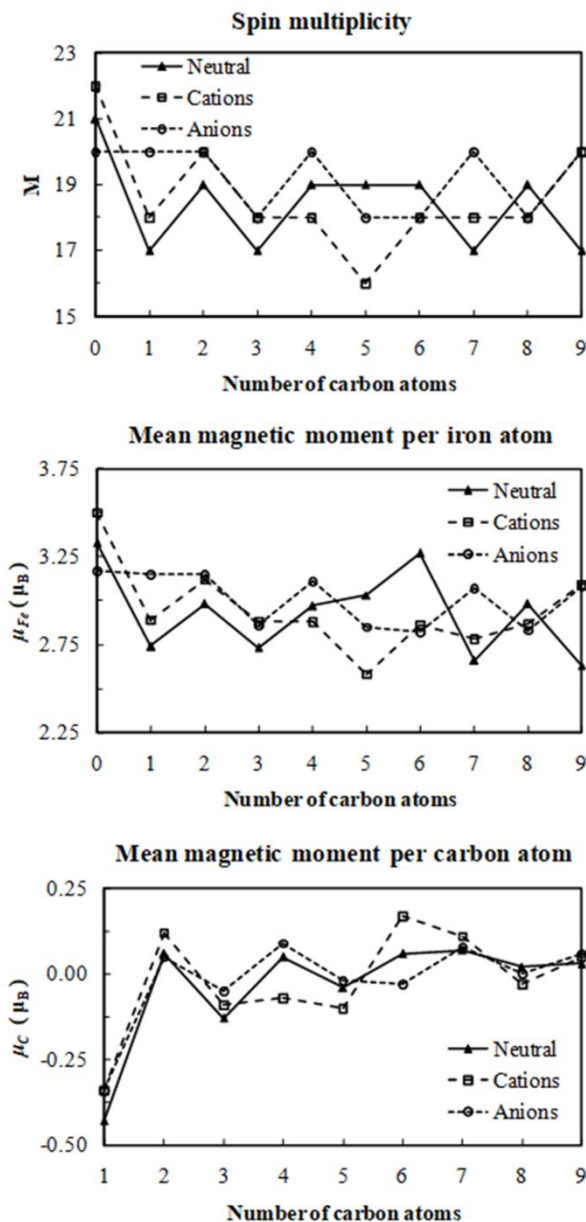


Figure 4. Multiplicity M , mean magnetic moment per iron μ_{Fe} as well as per carbon μ_C atom vs number of carbon atoms in the cluster. Magnetic moments in μ_B are indicated.

For the cations $Fe_6C_n^+$ ($n = 1-3$), all those show high multiplicity than the neutral ones. The slightly odd-even behavior found for the neutral species no longer appears and even the singularity of $Fe_6C_5^+$ is more notorious (Figure 4). The multiplicity obtained for $Fe_6C_5^+$ is the lowest of all the clusters analyzed, charged or neutral, calculated as $M = 16$. In this case, the charge transferred to the C atoms is higher than the calculated for the smaller $Fe_6C_4^+$ and bigger $Fe_6C_6^+$ clusters. Thus, it is possible to assume that the charge transferred is the

1
2
3 result of more electrons shared to the C atoms that can be paired, with a subsequent reduction of the
4 multiplicity. However, many differences among the behavior of the multiplicity as function of the C atoms of
5 the neutral and anionic species are evident (Figure 4). Multiplicities ranging from $M = 16$ (Fe_6C_5^+) to $M = 20$
6 ($\text{Fe}_6\text{C}_{2,9}^+$) are obtained (Table 2). Average contributions per iron atom to the magnetic moment are found
7 from 2.58 (Fe_6C_5^+) to $3.12 \mu_B$ (Fe_6C_2^+). For the C atoms, their contributions remain marginal, from -0.34
8 (Fe_6C^+) to $0.17 \mu_B$ (Fe_6C_6^+) (Table 3).
9

10
11
12 Multiplicities of the anions also lack of odd-even oscillations (Figure 4). The multiplicity $M=20$ of the bare
13 cation Fe_6 is maintained by the binaries Fe_6C_n^- ($n = 1,2,4,7,9$) (Table 2). In addition, all the other anions only
14 decrease in 1 their multiplicities, relative to the correspondent of the bare anion Fe_6^- . For all those systems,
15 the multiplicity looks independent of the charge transferred to the C atoms since that transfer increases as the
16 number of carbon atoms. Average contributions from the Fe atoms to the total magnetic moment ranging
17 from 2.82 (Fe_6C_6^-) to $3.15 \mu_B$ ($\text{Fe}_6\text{C}_{1,2}^-$) are found (Table 3). The marginal contributions of C atoms are found
18 from -0.34 to $0.09 \mu_B$ (Table 3).
19
20

21
22 Overall, the high spin multiplicity found for the bare iron cluster Fe_6 , neutral and charged, is reduced in most
23 cases. However, several unpaired electrons remain available to contribute to the total magnetic moment since
24 the lowest multiplicity is $M=16$. Thus, the multiplicities are from $M = 16$ to 20 (Table 2). It is clear that the
25 magnetic properties of the pure iron clusters roughly remain in the binary $\text{Fe}_6\text{-C}_n$ clusters. Just a small
26 decrease, in comparison to the multiplicity of the pure iron cluster, appears for all the binary clusters (Figure
27 4). In consequence, the ferromagnetic properties of the binary iron-carbon clusters are comparable to those of
28 the pure iron clusters and should be the object of further study.
29
30

31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60

4. Conclusions

The low-lying states for the iron-carbon clusters with up to 9 carbon and 6 iron atoms, neutral and charged, were studied within density functional theory. Departing from the highly symmetric structure of the bare Fe_6 cluster, the successive aggregation of carbon atoms tends to form dimers, C_2 , and trimers, C_3 . However, the formation of larger chains, with up to 5 carbon atoms was observed as well. Those carbon chains appear surrounding the iron core. Several energetic comparison point to the high stability of the binary neutral clusters since the removal of a single carbon atom requires more than 125 kcal/mol. Moreover, the fragmentation of $\text{Fe}_6\text{-C}_n$ into a bare Fe_6 cluster and carbon chains requires more than 100 kcal/mol and that energy increases as the amount of carbon atoms increases. In comparison to Fe_6 and the carbon atoms apart, the binary compounds decrease their energy more than 125 kcal/mol in all cases. Using Born-Oppenheimer

molecular dynamics, it is further confirmed the stability of all neutral clusters even at high temperatures, 1500 K, falling in the range of the experimental conditions of synthesis. The transference of charge from iron cluster to the carbon atoms increases as more carbon atoms are added. However, in average, each carbon atom receives less charge as the amount of those atoms increases. Small HOMO-LUMO gaps appear for all clusters, lower than 0.75 eV, suggesting reactive Fe_6C_n species. The spin multiplicity, mean iron-iron and iron-carbon bond lengths show roughly odd-even behaviors. The multiplicity decreases from those obtained for the bare iron cluster ($M = 21$), neutral and charged, but are found to oscillate with a minimum value, $M = 16$, is obtained for the ground state of the cation Fe_6C_5^+ . The highest multiplicity, $M=20$, is found for cations Fe_6C_n^+ ($n = 1, 9$) and anions Fe_6C_n^- ($n = 2, 4, 7, 9$). That is, the magnetic properties of the small iron cluster inherit into the binary iron-carbon systems.

5. Acknowledgements

We thanks to UNAM; financial support to PAPITT IN-114619 project from DGAPA-UNAM. Miguel Castro thankful to the Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información (DGTICUNAM) for providing supercomputing resources on the Miztli supercomputer; Project LANCAD-UNAM-DGTIC-063. P. Limon deeply acknowledges to CONACYT for a scholarship. To the Physics and Theoretical Chemistry Department of the Facultad de Química, UNAM, where this work was done. We thank to Direccion General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) for A. Miralrio postdoctoral fellowship.

6. References

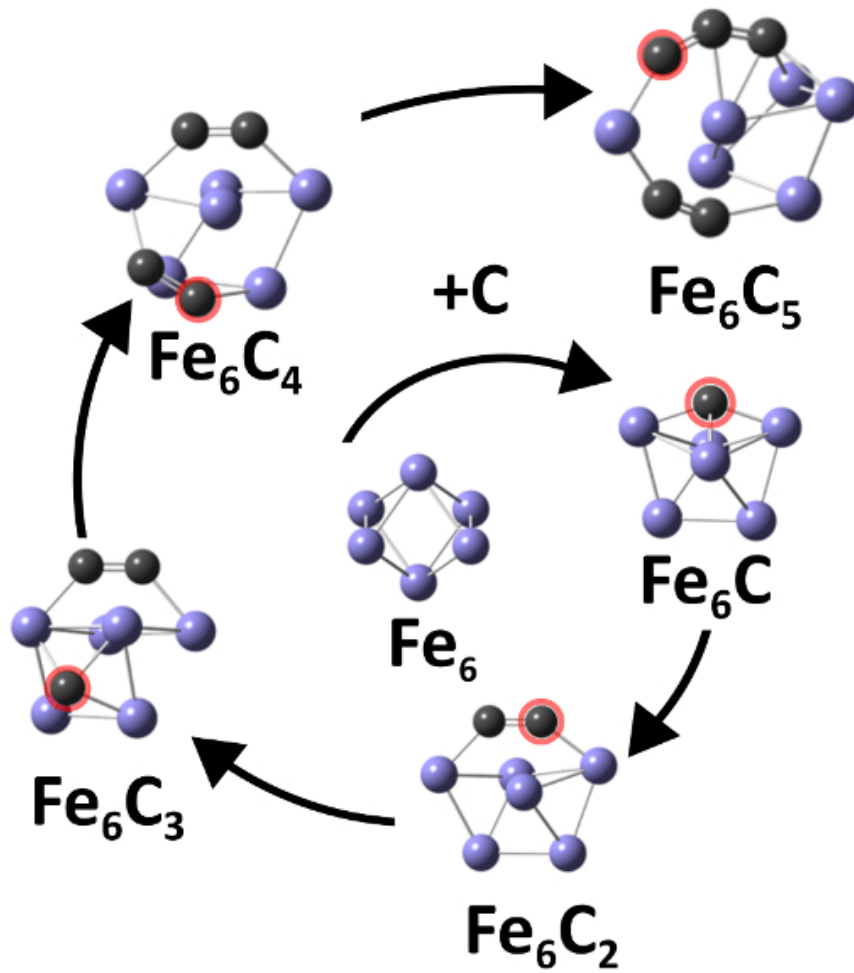
1. T. Fehlnert, J.-F. Halet and J.-Y. Saillard, *Molecular clusters: a bridge to solid-state chemistry*, Cambridge University Press, **2007**.
2. I. M. L. Billas, A. Chatelain and W. A. de Heer, *Science*, **1994**, 265, 1682–1684.
3. M. Castro, *Int. J. Quantum Chem.*, **1997**, 64, 223–230.
4. A. Miralrio, A. Hernández-Hernández, J. A. Pescador-Rojas, E. Sansores, P. A. López-Pérez, F. Martínez-Farías and E. Rangel Cortes, *Int. J. Quantum Chem.*, **2017**, 117, e25449.
5. J. Bansmann, S. Baker, C. Binns, J. Blackman, J. Bucher, J. Dorantesdávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos and A. Kleibert, *Surf. Sci. Rep.*, **2005**, 56, 189–275.
6. M. A. Duncan, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2008**, 272, 99–118.
7. A. Nakajima and K. Kaya, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 176–191.
8. T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 6511–6512.
9. T. Kurikawa, H. Takeda, M. Hirano, K. Judai, T. Arita, S. Nagao, A. Nakajima and K. Kaya, *Organometallics*, **1999**, 18, 1430–1438.
10. O. Diéguez, M. M. G. Alemany, C. Rey, P. Ordejón and L. J. Gallego, *Phys. Rev. B*, **2001**, 63.
11. M. Castro, C. Jamorski and D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 271, 133–142.
12. G. L. Gutsev, C. A. Weatherford, P. Jena, E. Johnson and B. R. Ramachandran, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 116, 10218–10228.

13. A. Langenberg, K. Hirsch, A. Ławicki, V. Zamudio-Bayer, M. Niemeyer, P. Chmiela, B. Langbehn, A. Terasaki, B. v. Issendorff and J. T. Lau, *Phys. Rev. B*, **2014**, 90.
14. M. Niemeyer, K. Hirsch, V. Zamudio-Bayer, A. Langenberg, M. Vogel, M. Kossick, C. Ebrecht, K. Egashira, A. Terasaki, T. Möller, B. v. Issendorff and J. T. Lau, *Phys. Rev. Lett.*, **2012**, 108.
15. S. Chrétien and D. R. Salahub, *Phys. Rev. B*, **2002**, 66.
16. P. Limon, A. Miralrio and M. Castro, *Comput. Theor. Chem.*, **2018**, 1129, 37–47.
17. G. L. Gutsev, C. W. Bauschlicher and L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119, 3681–3690.
18. P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. . Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 313, 91–97.
19. D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing and A. Kaldor, *Phys. Rev. B*, **1985**, 32, 7290–7298.
20. G. L. Gutsev, C. A. Weatherford, P. Jena, E. Johnson and B. R. Ramachandran, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 7050–7061.
21. L. Zheng, X. Liu, Y. Meng, Y. Zhou, W. Guo, Q. Peng, Y. Yang, H. Jiao, Y.-W. Li and X.-D. Wen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 32944–32951.
22. T. C. Steimle, W. L. Virgo and D. A. Hostutler, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, 1511–1516.
23. W. J. Balfour, J. Cao, C. V. V. Prasad and C. X. W. Qian, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103, 4046–4051.
24. D. J. Brugh and M. D. Morse, *J. Chem. Phys.*, **1997**, 107, 9772–9782.
25. K. Aiuchi, K. Tsuji and K. Shibuya, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 309, 229–233.
26. G. Drechsler, C. Bäßmann, U. Boesl and E. W. Schlag, *J. Mol. Struct.*, **1995**, 348, 337–340.
27. J. Fan and L.-S. Wang, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 11814–11817.
28. L.-S. Wang and X. Li, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 3602–3608.
29. J. Fan, L. Lou and L. Wang, *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102, 2701–2707.
30. M. Steglich, X. Chen, A. Johnson and J. P. Maier, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2014**, 365–366, 351–355.
31. G. von Helden, N. G. Gotts, P. Maitre and M. T. Bowers, *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 227, 601–608.
32. J. S. Pilgrim and M. A. Duncan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 6958–6961.
33. J. T. Lyon, P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer and D. M. Rayner, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 131, 184706.
34. Y. Li, Z. Zhou, G. Yu, W. Chen and Z. Chen, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 6250–6254.
35. X. Liu, C. Meng and Y. Han, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 15036.
36. M. Bezi Javan and N. Tajabor, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2012**, 324, 52–59.
37. T. Pradeep, G. U. Kulkarni, K. R. Kannan, T. N. G. Row and C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2272–2273.
38. Y. Wang, X. Gao, H.-J. Qian, Y. Ohta, X. Wu, G. Eres, K. Morokuma and S. Irle, *Carbon*, **2014**, 72, 22–37.
39. A. V. Arbuznikov, M. Hendrickx and L. G. Vanquickenborne, *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 310, 515–522.
40. L.-S. Wang, *Surf. Rev. Lett.*, **1996**, 03, 423–427.
41. R. M. Sosa, P. Gardiol and G. Beltrame, *Int. J. Quantum Chem.*, **1997**, 65, 919–928.
42. G. Cuevas and F. Cortés, *Introducción a la química computacional*, Fondo de Cultura Económica, **2003**.
43. G. L. Gutsev and C. W. Bauschlicher, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 7013–7023.
44. M. Wu, A. K. Kandalam, G. L. Gutsev and P. Jena, *Phys. Rev. B*, **2012**, 86.
45. G. L. Gutsev, C. W. Weatherford, K. G. Belay, B. R. Ramachandran and P. Jena, *J. Chem. Phys.*, **2013**, 138, 164303.
46. G. L. Gutsev, K. G. Belay, L. G. Gutsev and B. R. Ramachandran, *Comput. Mater. Sci.*, **2017**, 137, 134–143.

- 1
2
3 47. G. L. Gutsev, K. G. Belay, K. V. Bozhenko, L. G. Gutsev and B. R. Ramachandran, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, 18, 27858–27867.
- 4 48. G. L. Gutsev, K. G. Belay, L. G. Gutsev and B. R. Ramachandran, *J. Comput. Chem.*, **2016**, 37, 2527–2536.
- 5 49. G. L. Gutsev, C. A. Weatherford, P. Jena, E. Johnson and B. R. Ramachandran, *Chem. Phys. Lett.*, **2013**, 556, 211–216.
- 6 50. H. J. Kulik and N. Marzari, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 133, 114103.
- 7 51. V. M. Rayón, P. Redondo, C. Barrientos and A. Largo, *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 6345–6353.
- 8 52. Z. Cao and Q. Zhang, *Int. J. Quantum Chem.*, **2003**, 93, 275–279.
- 9 53. B. K. Nash, B. K. Rao and P. Jena, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 11020–11023.
- 10 54. E. G. Noya, R. C. Longo and L. J. Gallego, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119, 11130–11134.
- 11 55. M. F. Hendrickx and S. Clima, *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, 388, 290–296.
- 12 56. P. Redondo, L. Largo and C. Barrientos, *Chem. Phys.*, **2009**, 364, 1–13.
- 13 57. L. Largo, C. Barrientos and P. Redondo, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 134304.
- 14 58. W. Zhu and G. Li, *Int. J. Mass Spectrom.*, **2009**, 281, 63–71.
- 15 59. E. G. Noya, R. C. Longo and L. J. Gallego, *J. Chem. Phys.*, **2004**, 120, 2069–2070.
- 16 60. M. V. Ryzhkov, A. L. Ivanovskii and B. Delley, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, 119, 313–318.
- 17 61. Z. X. Zhang, B. B. Cao and H. M. Duan, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **2008**, 863, 22–27.
- 18 62. G. L. Gutsev and C. W. Bauschlicher, *Chem. Phys.*, **2003**, 291, 27–40.
- 19 63. H. H. Harris and I. G. Dance, *Polyhedron*, **2007**, 26, 250–265.
- 20 64. M. V. Ryzhkov, A. L. Ivanovskii and B. T. Delley, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 404, 400–408.
- 21 65. M. V. Ryzhkov and B. Delley, *Theor. Chem. Acc.*, **2012**, 131.
- 22 66. D. Tzeli and A. Mavridis, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116, 4901.
- 23 67. D. Tzeli and A. Mavridis, *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118, 4984–4986.
- 24 68. D. Tzeli and A. Mavridis, *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 056101.
- 25 69. D. Tzeli and A. Mavridis, *J. Chem. Phys.*, **2010**, 132, 194312.
- 26 70. M. Castro, *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, 435, 322–326.
- 27 71. I. Valencia, A. Guevara-García and M. Castro, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 6222–6238.
- 28 72. A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 38, 3098–3100.
- 29 73. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1992**, 45, 13244–13249.
- 30 74. K. Raghavachari and G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91, 1062–1065.
- 31 75. W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2257–2261.
- 32 76. M. J. Frisch, J. A. Pople and J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80, 3265–3269.
- 33 77. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72, 650.
- 34 78. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77, 3654–3665.
- 35 79. M. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci and G. A. Petersson, *Gaussian 09, revision D. 01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- 36 80. A. E. Reed, L. A. Curtiss and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 899–926.
- 37 81. A. Miralrio and L. E. Sansores, *Int. J. Quantum Chem.*, **2014**, 114, 931–942.
- 38 82. E. K. Parks, T. D. Klots and S. J. Riley, *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92, 3813–3826.
- 39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

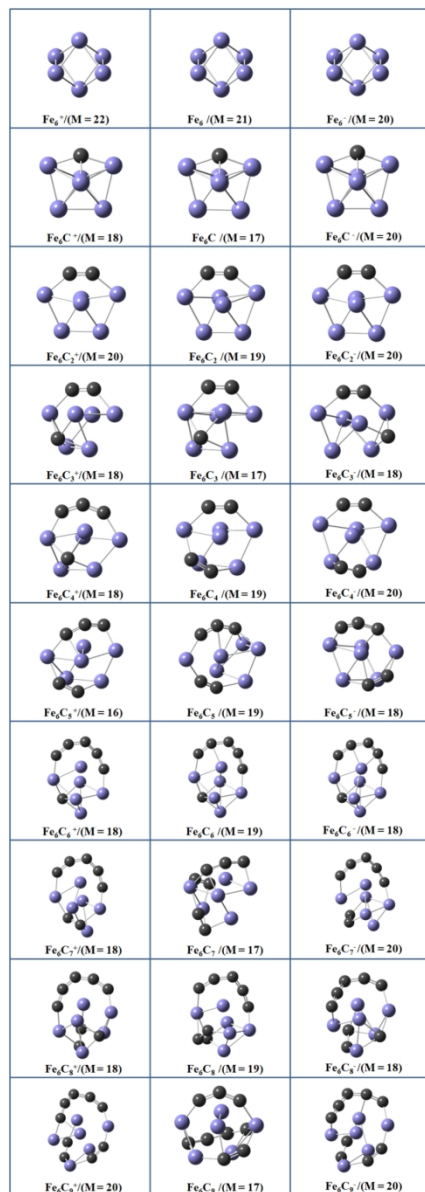
For Peer Review



50x50mm (300 x 300 DPI)

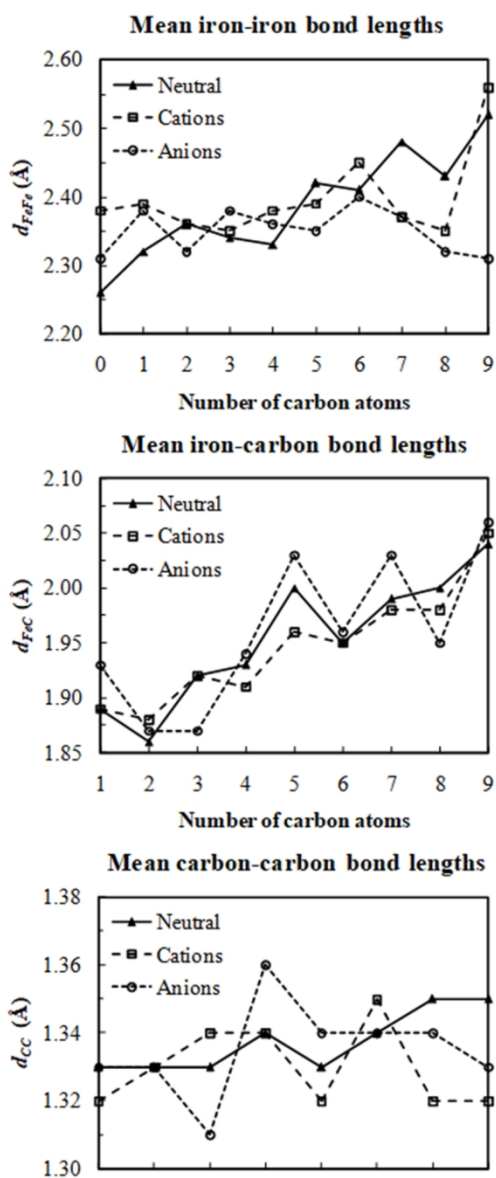
1
2
3 Structural, energetic, magnetic, vibrational and electronic properties are theoretically studied for
4 neutral and charged clusters with up to 9 carbon atoms and 6 iron atoms. Mainly, carbon atoms
5 are attached on the surface of the iron core as dimers and trimers. The formation of larger chains
6 is observed towards the largest systems. In spite of the carbon atoms bonded, more than 15
7 electrons remain unpaired. The stability of the neutral systems is remarkably high.
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

For Peer Review



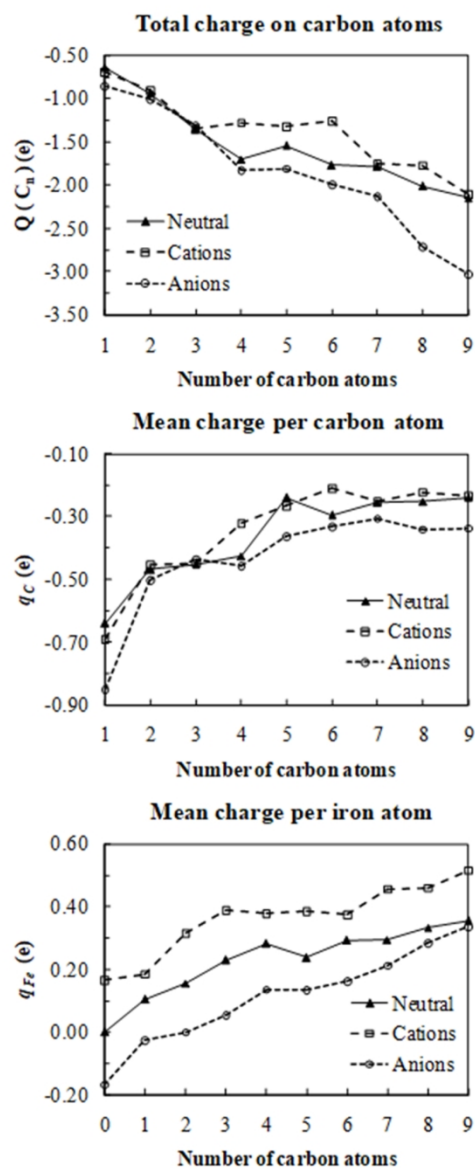
Structures and multiplicity M for the iron-carbon clusters $\text{Fe}_6\text{C}_n^{0, \pm 1}$ ($n = 0-4$), in their ground states, calculated at the BPW91/6-311++G(2d,2p) level of theory.

80x220mm (300 x 300 DPI)



Average iron-iron d_{FeFe} , iron-carbon d_{FeC} and carbon-carbon d_{CC} bond lengths as function of the number of C atoms. Values in Å are indicated.

80×180mm (300 × 300 DPI)



Total charge transferred to carbon atoms $Q(C_n)$, mean charge per carbon atom q_C as well as per iron atom q_{Fe} vs number of carbon atoms are indicated.

80x190mm (300 x 300 DPI)

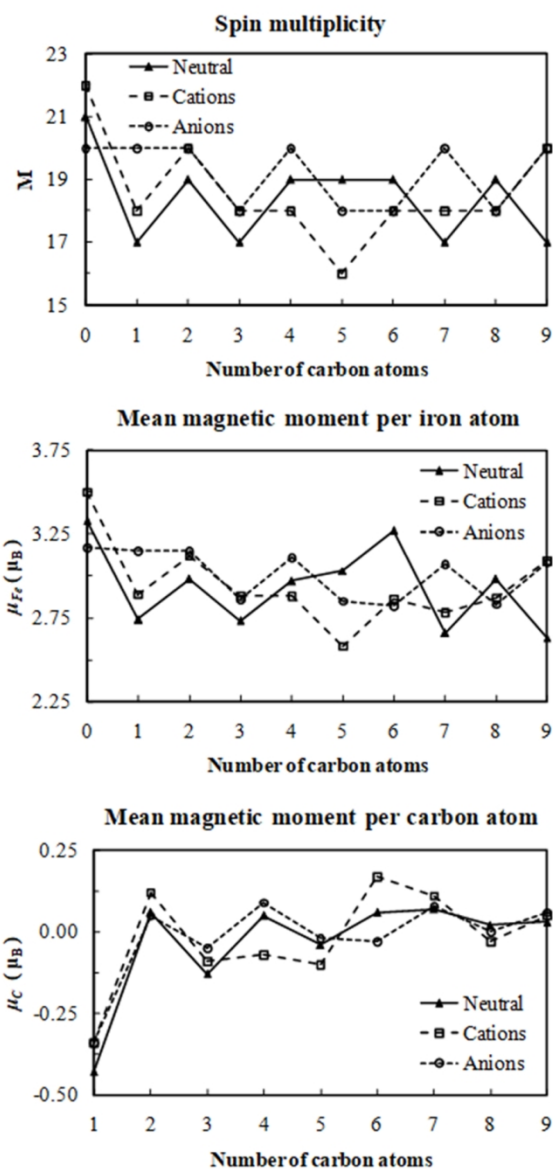


Figure 4. Multiplicity M , mean magnetic moment per iron μ_{Fe} as well as per carbon μ_C atom vs number of carbon atoms in the cluster. Magnetic moments in μ_B are indicated.

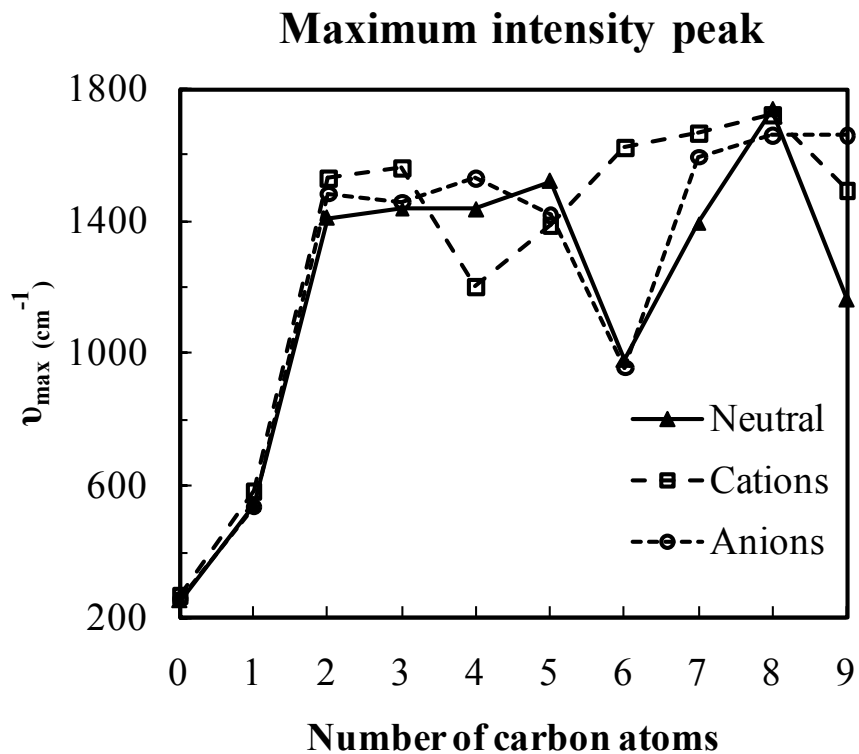
80x160mm (300 x 300 DPI)

1
2
3
4
5
6 **Small binary iron-carbon clusters with persistent high**
7 **magnetic moments. A theoretical characterization.**
8
9

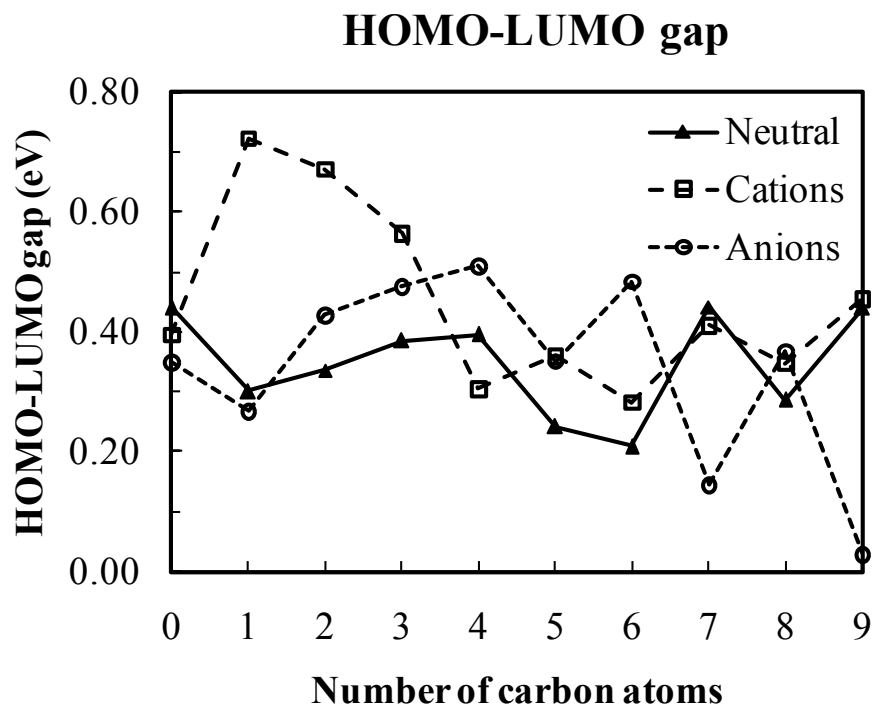
10
11
12
13 Patricio Limon, Alan Miralrio, Miguel Castro*

14
15 *Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química,
16 Universidad Nacional Autónoma de México, Cd de México 04510,
17
18 Mexico.
19
20
21
22
23
24
25
26
27

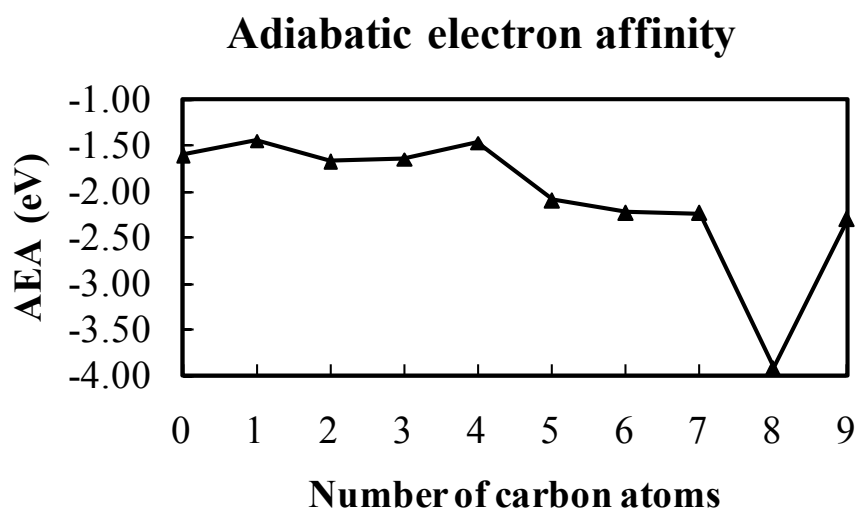
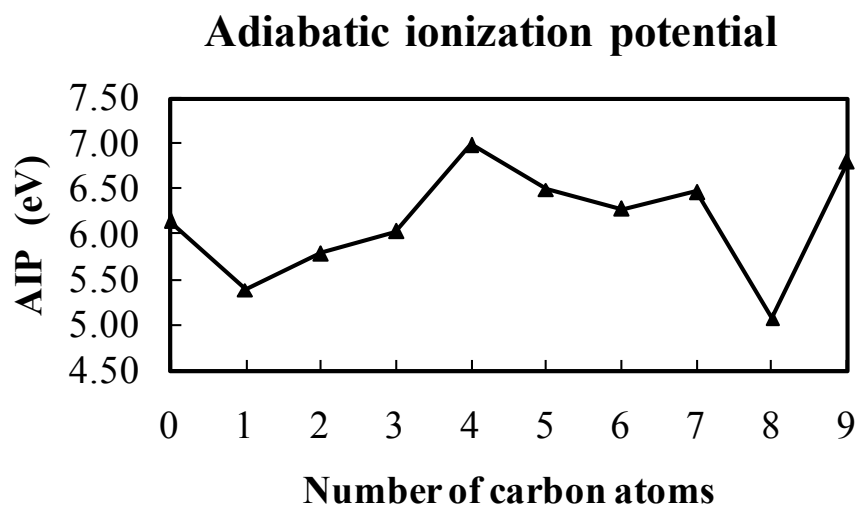
28 **Supporting Information**
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60



S 1. Vibrational frequency ν_{\max} with maximum intensity in calculated IR spectrum as function of the number of C atoms. Values in cm^{-1} are indicated.

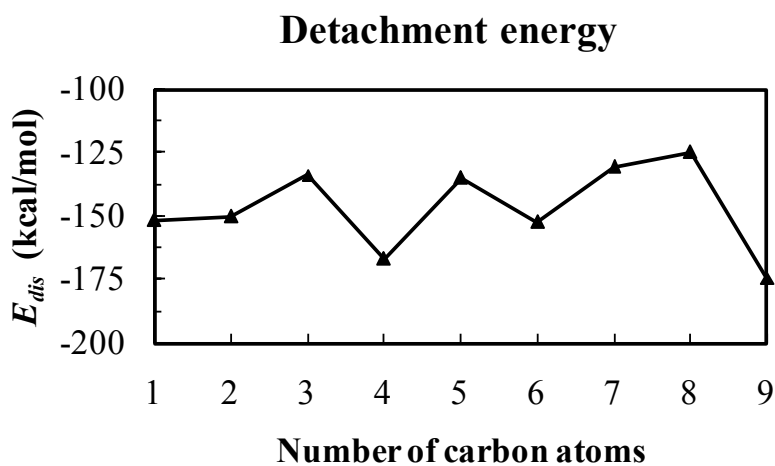
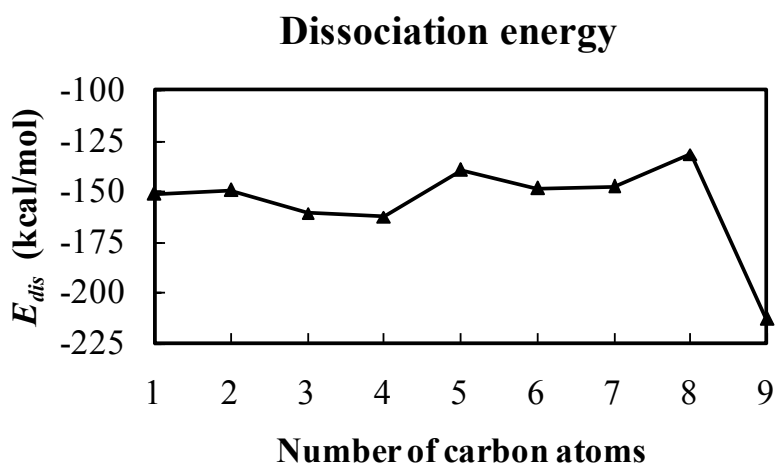
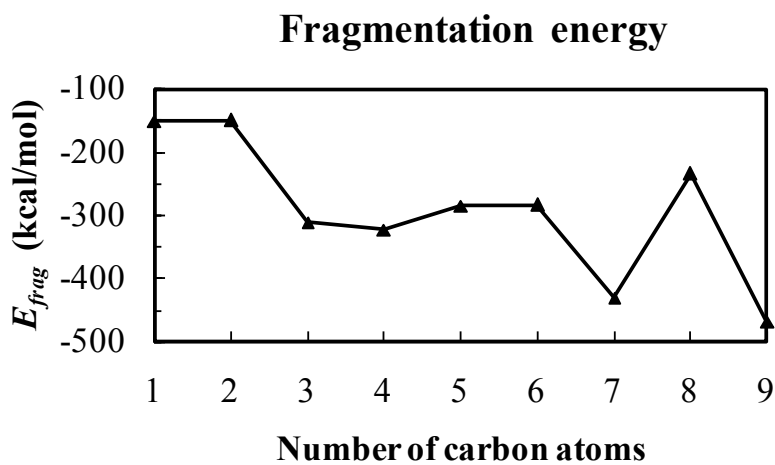


S 2. Calculated HOMO-LUMO gap as function of the number of C atoms. Values in eV are indicated.



47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

S 3. Adiabatic ionization potential AIP and adiabatic electron affinity AEA as function of the number of C atoms. Values in eV are indicated.



50
51
52
53
54
55

S 4. Fragmentation energy E_{frag} , single carbon dissociation energy E_{dis} and cluster detachment E_{det} as function of the number of C atoms. Values in kcal/mol are indicated.

S 5. Ground state structure, symmetry, charge and multiplicity of each $\text{Fe}_6\text{C}_n^{0,\pm 1}$ (n = 0-6) cluster.

Cluster						Symmetry		
Fe ₆						<i>D</i> _{2h}		
Charge			Multiplicity			Level of Theory		
0			21			BPW91/6-311++G(2d,2p)		
Optimized Structure								
Fe	-0.01742200	0.00002000	-1.52435100	Fe	1.34064400	-1.15873900	-0.00001700	
Fe	1.34068000	1.15868800	0.00002400	Fe	-1.37547300	1.15874000	0.00001800	
Fe	-1.37553300	-1.15867800	-0.00002300	Fe	-0.01742900	-0.00003300	1.52435200	
Cluster						Symmetry		
Fe ₆ ⁺						<i>D</i> _{2h}		
Charge			Multiplicity			Level of Theory		
1			22			BPW91/6-311++G(2d,2p)		
Optimized Structure								
Fe	-0.01741800	0.00002500	-1.52524900	Fe	1.32822700	-1.20836000	-0.00001800	
Fe	1.32827400	1.20830400	0.00002400	Fe	-1.36307000	1.20835800	0.00001800	
Fe	-1.36312300	-1.20830100	-0.00002400	Fe	-0.01742400	-0.00002800	1.52525100	
Cluster						Symmetry		
Fe ₆ ⁻						<i>D</i> _{2h}		
Charge			Multiplicity			Level of Theory		
-1			20			BPW91/6-311++G(2d,2p)		
Optimized Structure								
Fe	-0.01741700	0.00002500	-1.43445400	Fe	1.31728200	-1.21693500	-0.00001800	
Fe	1.31733400	1.21687900	0.00002400	Fe	-1.35213000	1.21693300	0.00001900	
Fe	-1.35218000	-1.21687800	-0.00002300	Fe	-0.01742300	-0.00002500	1.43445500	

Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
0		17		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.79843200	0.38390300	-0.11978600	Fe	-0.00762200	-0.07576100	-1.54007600
Fe	-0.06711700	1.82964000	0.20825500	Fe	-0.06743900	-0.02686500	1.54034100
Fe	1.75156200	0.52988900	-0.21485800	C	-0.75931900	-1.06530400	0.00103700
Fe	0.94836600	-1.57550100	0.12508700				
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ⁺				C ₂			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
1		18		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.74850100	-0.98835500	-0.00081900	Fe	0.00063900	-0.17246500	-1.40601800
Fe	-1.19602800	1.33583700	0.00044500	Fe	-0.00063900	-0.17246600	1.40601800
Fe	1.19602800	1.33583600	-0.00044500	C	0.00000000	-1.51680000	0.00000000
Fe	1.74850100	-0.98835600	0.00081800				
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ⁻				C ₂			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
-1		20		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.75405000	-0.98356400	0.00086000	Fe	-0.00065200	-0.18483200	-1.38259700
Fe	-1.17442100	1.35509800	-0.00051600	Fe	0.00065200	-0.18483500	1.38259700
Fe	1.17442400	1.35509700	0.00051800	C	-0.00000200	-1.61804900	-0.00000200
Fe	1.75404800	-0.98356800	-0.00086100				

Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₂				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
0		19		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.91748800	0.82774800	-0.09312400	Fe	-0.10155900	-0.27185200	-1.31881700
Fe	0.13564800	1.93142900	0.29896900	Fe	-0.14565700	-0.05648900	1.28652500
Fe	1.81384600	0.48987600	-0.32210400	C	-1.59544800	-0.99981500	0.03216100
Fe	1.24062800	-1.74531500	0.11378300	C	-0.60688200	-1.89084000	-0.03224800
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₂ ⁺				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
1		20		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.98913700	0.85267700	-0.12885600	Fe	-0.12798800	-0.18941400	-1.31323700
Fe	0.10101700	1.89239400	0.24646200	Fe	-0.09978400	-0.15596600	1.30300400
Fe	1.85294000	0.46843400	-0.31592300	C	-1.61486100	-0.98749600	0.01501300
Fe	1.29046800	-1.78359400	0.13142200	C	-0.58956600	-1.81229100	0.02726100
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₂ ⁻				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
-1		20		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.88052600	0.81976600	-0.14680300	Fe	-0.11170200	-0.18484900	-1.35943100
Fe	0.11323300	1.88207800	0.27930500	Fe	-0.09756700	-0.13833200	1.34775000
Fe	1.83966200	0.47907500	-0.34895700	C	-1.65563100	-1.02897100	0.03503900
Fe	1.23664900	-1.68252200	0.14726000	C	-0.62103100	-1.86150300	0.01098300

Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₃				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
0		17		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.92059400	0.81781900	-0.12106100	Fe	-0.54058200	-0.21289500	1.37240800
Fe	0.32861500	1.76937100	0.35874600	C	-1.69613900	-1.11886700	-0.09249800
Fe	1.96109400	0.59666700	-0.71620100	C	-0.59413200	-1.84674400	0.06531500
Fe	1.24103600	-1.35187300	0.30967800	C	1.30525000	0.29369100	1.09288500
Fe	-0.17379600	-0.22346700	-1.28966700				
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₃ ⁺				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
1		18		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.98477300	0.81087700	-0.12997900	Fe	-0.58872400	-0.18819200	1.44211100
Fe	0.28013000	1.70101800	0.36753900	C	-1.66866400	-1.08030000	-0.10325600
Fe	1.97933100	0.53866600	-0.75619500	C	-0.54668600	-1.76989500	0.05201500
Fe	1.29286100	-1.35871700	0.34716500	C	1.32243200	0.28439300	1.10675300
Fe	-0.17515600	-0.21414800	-1.34654800				
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₃ ⁻				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
-1		18		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.97015200	0.82697200	0.22241500	Fe	-0.00813100	-0.26034500	1.27207600
Fe	-0.01832400	2.00275800	-0.05943100	C	-1.64471100	-0.99092100	-0.04125900
Fe	1.91810200	0.42442800	-0.03343900	C	-0.63516700	-1.85163800	-0.00976800
Fe	1.28517200	-1.88376800	-0.08946600	C	-0.86654600	1.42527900	1.50072300
Fe	-0.02941800	-0.11090000	-1.13101000				

Cluster						Symmetry		
Fe ₆ C ₄						C ₁		
Charge			Multiplicity			Level of Theory		
0			19			BPW91/6-311++G(2d,2p)		
Optimized Structure								
Fe	-2.67719300	2.33139900	-0.30075300	Fe	-1.45207800	0.62424600	1.27068900	
Fe	-0.72659600	2.78783300	1.16711300	C	-2.82735500	0.42146200	-0.35265100	
Fe	0.88939900	1.26379400	0.38959600	C	-2.01059500	-0.60926700	-0.46125800	
Fe	-0.16041200	-0.86657300	0.08676900	C	-1.04725400	3.11067500	-0.87636100	
Fe	-1.00848000	1.01567800	-1.25798200	C	0.19558000	2.65019600	-0.76971500	
Cluster						Symmetry		
Fe ₆ C ₄ ⁺						C ₁		
Charge			Multiplicity			Level of Theory		
1			18			BPW91/6-311++G(2d,2p)		
Optimized Structure								
Fe	-1.86094600	1.02725700	-0.01909300	Fe	-0.47026100	-0.60863300	1.29805500	
Fe	0.40540700	1.55502600	0.48625000	C	-2.03494300	-0.85367100	-0.12091900	
Fe	2.00854500	0.35788700	-0.67901300	C	-1.30235400	-1.97520100	-0.05110700	
Fe	1.58453500	-1.60319000	0.52026300	C	-0.03671500	-2.39210500	0.07342600	
Fe	-0.19583500	-0.42530000	-1.08091200	C	1.31802300	0.08023600	1.21695200	
Cluster						Symmetry		
Fe ₆ C ₄ ⁻						C ₁		
Charge			Multiplicity			Level of Theory		
-1			20			BPW91/6-311++G(2d,2p)		
Optimized Structure								
Fe	-3.35408500	1.73682300	0.22154800	Fe	-1.40981700	0.82047200	1.15765600	
Fe	-1.49258200	2.95830200	-0.58135300	C	-3.02413000	-0.11228100	-0.13663100	
Fe	0.53982500	1.53735200	-0.04872500	C	-2.00062300	-0.93351500	-0.17496200	
Fe	-0.10453500	-0.78449100	0.00519500	C	-0.95555400	2.53784000	-2.49096800	
Fe	-1.50676300	0.80128300	-1.34333100	C	0.09358700	2.15306600	-1.81149300	

Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₅				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
0		19		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-3.07883100	-0.49246400	0.33815700	C	-3.29744000	-2.10710500	-0.84204000
Fe	-0.80370700	0.23665100	-0.19371600	C	-2.90317100	-3.38402700	-0.57630300
Fe	-0.24508400	-1.07054500	-1.93783700	C	-1.93281400	-4.17512400	-0.16131500
Fe	-0.13138500	-4.28711700	0.30961500	C	0.46607500	-1.30014200	-0.01674400
Fe	-2.58705900	-0.60099800	-1.84506000	C	0.60660600	-2.57407800	0.28121100
Fe	-1.39362400	-2.18705400	-0.11628400				
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₅ ⁺				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
1		16		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-3.01986600	0.20546600	-0.51844900	C	-3.24150100	-1.63781500	-0.87329000
Fe	-1.20263400	0.23790600	1.12605300	C	-2.86285300	-2.92692900	-0.84516800
Fe	0.47671500	-1.24298500	0.25310300	C	-2.01183000	-3.78272200	-0.23601700
Fe	-0.32585700	-3.24036700	-0.68760800	C	-1.27568000	0.82254400	-0.88780800
Fe	-1.34315500	-1.18574500	-1.47488400	C	-0.07083200	0.30644000	-0.62038400
Fe	-1.89113500	-1.92911200	0.70601300				
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₅ ⁻				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
-1		18		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-2.32963300	0.81679900	0.06227600	C	-1.96971500	-0.93121000	-0.44690600
Fe	-0.30018100	1.89975500	-0.19031100	C	-1.14980300	-1.98547600	-0.11999400
Fe	1.40108000	0.56714500	0.78913600	C	-0.28548100	-2.52224900	0.78249900
Fe	1.13189900	-1.61603400	-0.10327700	C	-1.35431200	1.48712800	1.56366500
Fe	-0.28120400	-0.15986300	-1.25484000	C	-0.07401000	1.32520400	1.88554200
Fe	-0.60690100	-0.53932000	1.23705300				

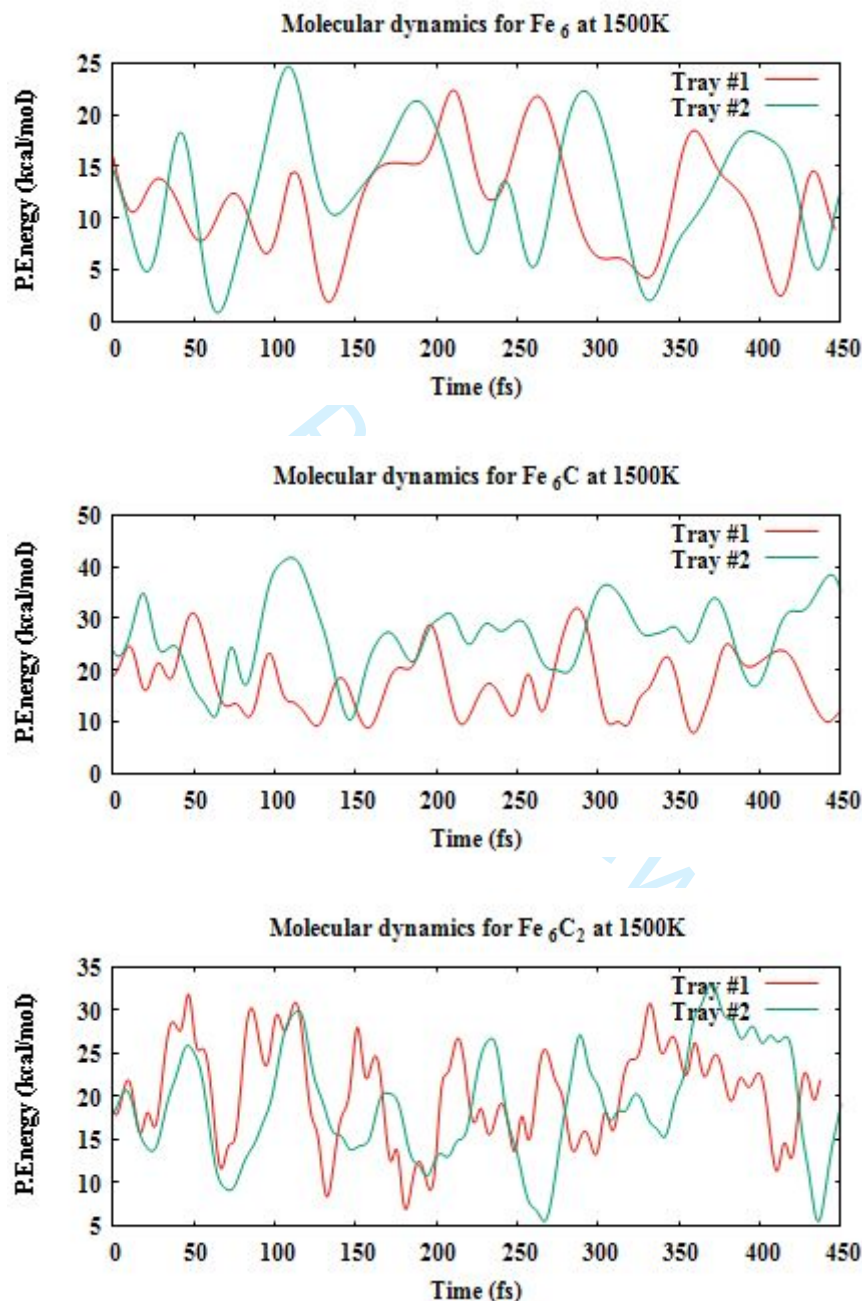
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₆				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
0		19		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.64201900	-0.77348700	-0.30742700	C	-2.49984900	-0.73071900	1.61269200
Fe	-0.16328000	1.19699200	-0.50485300	C	-0.34422800	-2.27605400	-1.22904800
Fe	2.10064700	0.51091400	-0.35095000	C	-1.46417300	-2.76960600	-0.73130200
Fe	0.64059000	-1.24983100	0.39309100	C	-2.81538200	-1.82608900	0.98059900
Fe	0.55181300	-0.65601400	-1.84586200	C	-2.66701200	-2.60032700	-0.13561700
Fe	-0.86224500	0.32233800	1.66109500	C	0.90265700	0.58230200	1.05351800
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₆ ⁺				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
1		18		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.74845100	-0.71480300	-0.37666900	C	-2.48472300	-0.66849200	1.60385500
Fe	-0.13396500	1.19291400	-0.53955500	C	-0.41673000	-2.20597900	-1.40822600
Fe	2.10045200	0.41511200	-0.22433400	C	-1.40532200	-2.74175400	-0.73977500
Fe	0.53682700	-1.29702500	0.36576900	C	-2.71334600	-1.84792800	1.06454600
Fe	0.60050300	-0.64572000	-1.86843100	C	-2.50507600	-2.65104900	0.02570500
Fe	-0.92060500	0.38612600	1.60794200	C	0.82795700	0.50901800	1.08510900
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₆ ⁻				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
-1		18		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.63219500	-0.77731600	-0.35105500	C	-2.46166400	-0.74106300	1.62391700
Fe	-0.18051500	1.16680600	-0.51109400	C	-0.36095000	-2.31109200	-1.23426500
Fe	2.08258500	0.52961700	-0.34061800	C	-1.49170900	-2.77813900	-0.74373500
Fe	0.67811000	-1.23161200	0.41479100	C	-2.79475700	-1.81479600	0.96826700
Fe	0.53507300	-0.66538400	-1.79377300	C	-2.71535700	-2.59187200	-0.16349300
Fe	-0.83297200	0.30717300	1.66386700	C	0.91187200	0.63809600	1.06312600

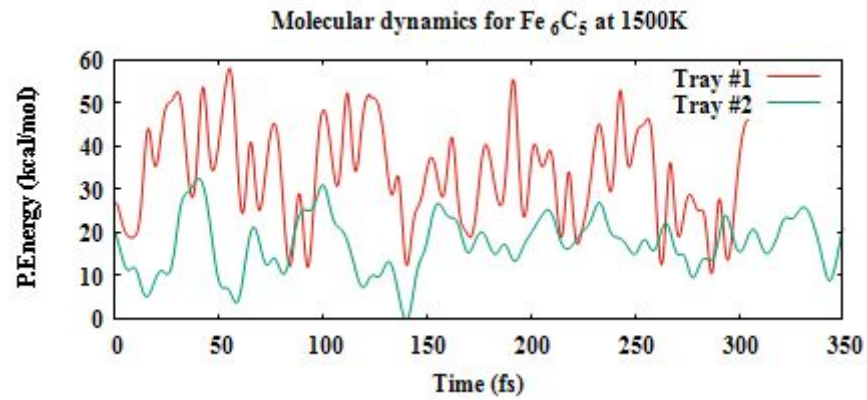
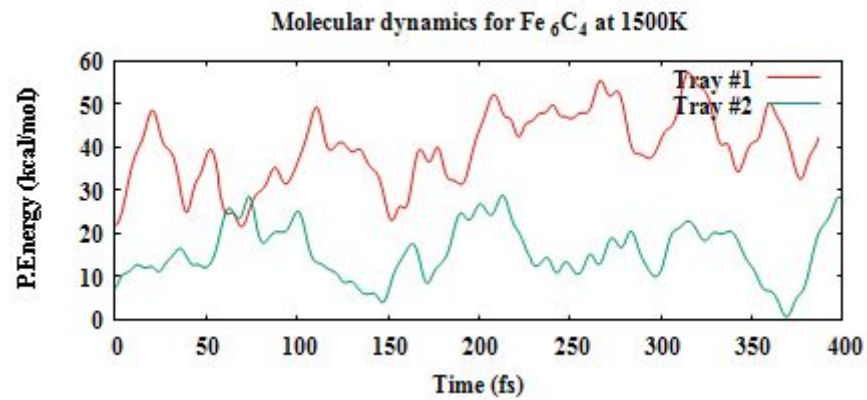
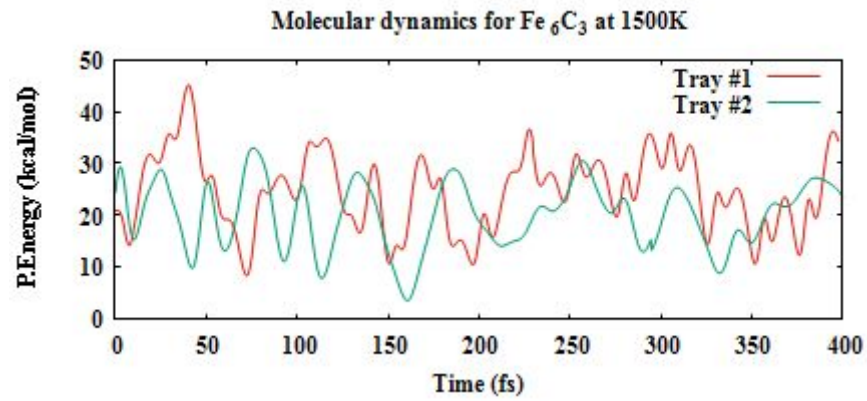
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₇				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
0		17		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-3.33197200	-0.72120300	-1.22367700	C	-2.97667900	-3.04259700	-0.67330500
Fe	-1.36845600	0.43511100	-0.21056300	C	-2.01193000	-3.25085300	0.24978200
Fe	0.78390100	-0.96570600	-0.41271300	C	0.67238900	-2.16787800	-1.99713300
Fe	-0.31465100	-2.73397600	0.69162100	C	0.59300300	-2.94826300	-0.93463400
Fe	-1.32883300	-2.00869100	-1.57431600	C	-0.39025000	-0.92217800	1.34765100
Fe	-2.33770300	-1.39991500	0.78954700	C	0.11119400	0.27022400	1.01207400
C	-3.40044600	-2.48607700	-1.82465200				
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₇ ⁺				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
1		18		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.73810900	-0.80023800	-0.29717600	C	-0.41935500	-2.20954300	-1.16867800
Fe	-0.83613500	1.38295900	-0.53192300	C	-1.53169400	-2.79933600	-0.76102600
Fe	2.40319900	-0.13575400	-0.12725800	C	-2.82563500	-1.94017700	1.03478600
Fe	0.51908200	-1.49447400	0.54065800	C	-2.69883900	-2.65996800	-0.10741200
Fe	0.42194900	-0.51952900	-1.65051600	C	0.77136100	0.56369200	0.80040000
Fe	-0.87396300	0.20674700	1.69770900	C	0.99474600	1.01722900	-0.52685100
C	-2.44908600	-0.88118800	1.69322300				
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₇ ⁻				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
-1		20		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.76220900	-0.77120400	-0.45865400	C	-0.45672400	-2.32990000	-1.22568700
Fe	-0.37285100	1.14278800	-0.84002600	C	-1.50560600	-2.83956800	-0.59949100
Fe	1.95797600	0.27247100	-0.68648400	C	-2.80834500	-1.82694800	0.99944800
Fe	0.61058100	-1.43049700	0.31645400	C	-2.69442500	-2.80598200	0.04070600
Fe	0.36340500	-0.77658300	-2.04107300	C	1.20344200	0.14453600	1.25055700
Fe	-0.93768400	0.32260600	1.47878200	C	0.73473600	1.30868700	0.79761800
C	-2.59477400	-0.67998600	1.56378600				

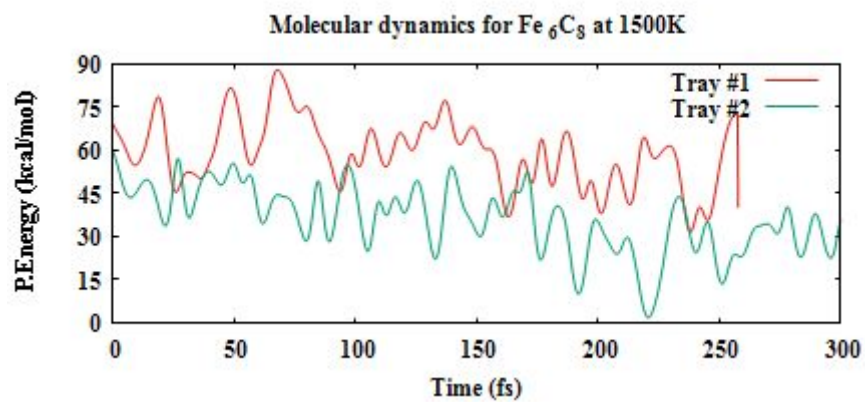
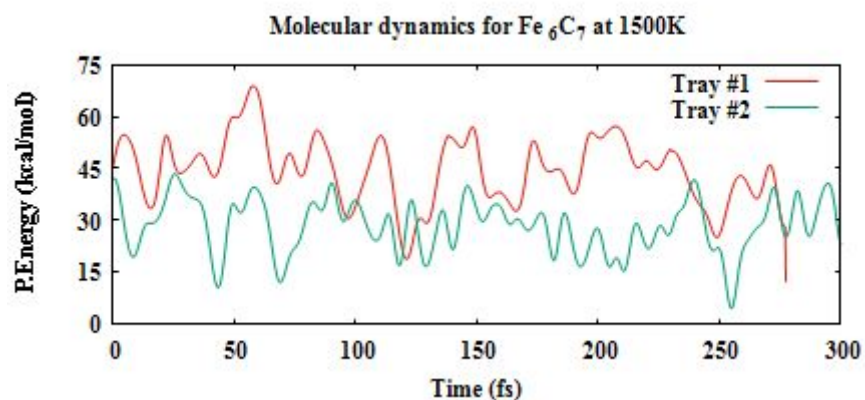
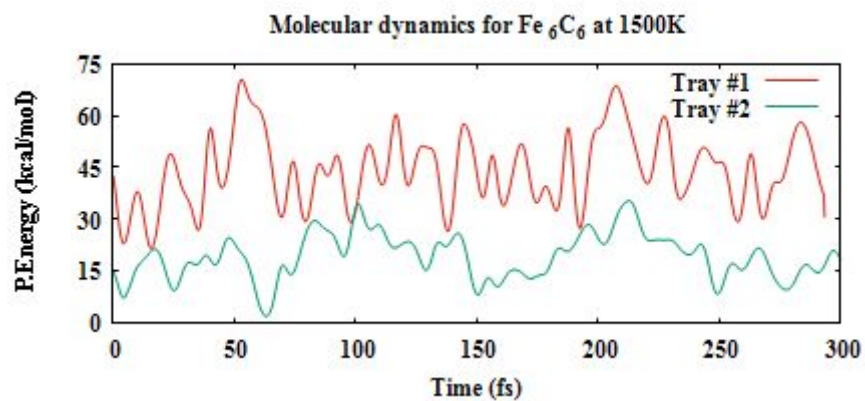
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₈				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
0		19		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.44374900	-0.71510900	-0.37867600	C	-0.18367100	-2.56994700	-1.03897400
Fe	-0.39129500	1.03101000	-1.79449000	C	-1.46098500	-2.76823300	-0.81020800
Fe	1.53409500	0.69932200	-0.47501600	C	-2.88081700	-1.81257300	0.70923400
Fe	0.76355200	-1.63320500	0.52566200	C	-2.72044500	-2.57503400	-0.40052500
Fe	0.74249500	-1.08796300	-1.82517300	C	1.17466600	0.02008800	1.37511300
Fe	-0.78860900	-0.26694100	1.86623100	C	0.40320000	1.19724100	1.16567600
C	-2.54606400	-0.94907800	1.60985300	C	-0.46485400	1.16083800	0.06722700
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₈ ⁺				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
1		18		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-0.13801700	0.28914400	1.41131700	C	2.62481100	-1.08228000	-0.15062200
Fe	-2.25883700	-0.38517600	0.38586600	C	3.09223900	0.12276900	-0.04876600
Fe	-0.49415600	-1.32271000	-1.06010200	C	1.87999000	2.06410600	0.50129800
Fe	1.16864600	0.57044500	-0.80873500	C	2.94058200	1.45338600	-0.03841800
Fe	1.02728400	-1.83074500	0.51771100	C	-1.83868200	0.29697100	-1.35653900
Fe	-1.11788500	1.74173900	-0.13812600	C	-0.58719600	0.52546700	-1.77097000
C	0.57955300	2.11980700	0.65936900	C	-0.83511900	-1.43857400	0.87028000
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₈ ⁻				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
-1		18		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	0.22029100	0.31758800	-1.43534100	C	-2.77263400	-0.70495700	-0.13793700
Fe	2.17998900	-0.31437000	-0.40098000	C	-2.83430900	0.59457500	-0.10643300
Fe	0.43089600	-1.46543400	0.89386000	C	-1.15905200	2.19891400	-0.55573300
Fe	-1.16109200	0.29841300	1.06996800	C	-2.25600600	1.80433800	0.17133600
Fe	-1.17222100	-1.62186100	-0.67099200	C	1.80569500	0.07331200	1.44847500
Fe	0.86382000	1.60976100	0.39530000	C	0.56963900	0.24542700	1.95698400
C	-0.03904800	2.39785900	-1.19910900	C	0.78508300	-1.51388600	-0.93544700

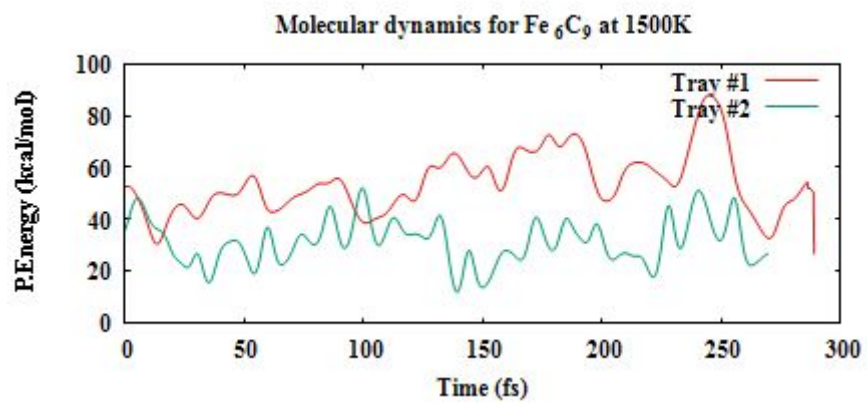
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₉				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
0		17		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-2.53019900	0.03221800	-1.43992800	C	-2.16129200	-3.40566800	0.32028600
Fe	-0.33213000	-0.22230700	-2.17142800	C	0.44412700	-2.02618300	-2.01817500
Fe	0.65411800	-1.28477400	-0.09371500	C	0.56370900	-3.01022100	-1.12695300
Fe	-0.25945500	-3.34234500	0.68578500	C	-0.00493500	-1.66130700	1.76565400
Fe	-1.48745400	-2.30523600	-1.40560900	C	-0.23993300	-0.34982200	1.50694500
Fe	-1.83230600	-1.41095600	0.67395800	C	-0.56850000	0.38999600	0.40690900
C	-3.33527200	-1.55718500	-0.90728500	C	-1.01157800	0.92087700	-0.74721200
C	-3.19933300	-2.70909100	-0.20954900				
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₉ ⁺				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
1		20		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.43099800	0.25847400	-0.48800600	C	-1.21707000	-3.40773800	-0.60374100
Fe	0.17922900	2.13879600	0.64314700	C	-2.49158300	-2.03871300	0.83121300
Fe	1.02002100	0.05975900	-0.31852400	C	-2.00590700	-3.22776000	0.47607500
Fe	-0.38769000	-1.85626200	0.56402400	C	0.97472800	0.69493900	1.69918000
Fe	-0.03461900	-1.27363300	-2.10122800	C	0.78910300	-0.60889200	1.60530400
Fe	-1.04735900	0.38733600	1.90034600	C	-0.01673600	0.67418100	-2.04174700
C	-2.33062700	-0.74966400	1.03670200	C	0.00271100	1.69661100	-1.22152800
C	-0.26568500	-3.01701000	-1.38528100				
Cluster				Symmetry			
Fe ₆ C ₉ ⁻				C ₁			
Charge		Multiplicity		Level of Theory			
-1		20		BPW91/6-311++G(2d,2p)			
Optimized Structure							
Fe	-1.50297000	0.00850900	-0.54360500	C	-1.13619400	-3.24515500	-0.39067000
Fe	-0.15985700	1.99852300	0.59360000	C	-2.34534000	-1.72396200	0.91768300
Fe	1.01067200	0.18726200	-0.37385600	C	-1.76412700	-2.96323400	0.78423100
Fe	0.16244100	-1.94126800	0.50072200	C	0.92046100	0.77941600	1.63971500
Fe	-0.01751000	-1.36269300	-2.06349600	C	1.03222400	-0.54449900	1.55363800
Fe	-1.02686300	-0.04034900	1.71299000	C	-0.23536400	1.61897900	-1.29492700
C	-2.83470700	-0.51082700	0.98768400	C	-0.11285600	0.57105300	-2.09159100
C	-0.25249200	-3.10133000	-1.33618900				

S 7. Trajectories for each neutral Fe_6C_n ($n = 0-9$) binary clusters carried out through Born-Oppenheimer molecular dynamics BOMD at 1500K of temperature. Calculations done at the BPW91/6-31G(d) level. Zero level of potential energy shifted to the zero-point energy corrected energy of the correspondent ground state calculated at the BPW91/6-31G(d) level. Values in kcal/mol are indicated.









Or Peer Review