



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

CARACTERIZACIÓN, POR LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (DFT), DE LA ADSORCIÓN Y ACTIVACIÓN DE UNA MOLÉCULA DE AGUA POR CÚMULOS DE HIERRO,  $[\text{Fe}_n - \text{H}_2\text{O}]^{0\pm 1}$  (n=1-10).

**TESIS**  
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**  
**QUÍMICA**

**PRESENTA**  
EMMA CRUZ MONTES

**DIRECTOR DE TESIS**  
DR. CASTRO MARTINEZ FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO**

**PRESIDENTE: Profesor: MORENO ESPARZA RAFAEL**

**VOCAL: Profesor: CASTRO MARTINEZ FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS**

**SECRETARIO: Profesor: ROCHA RINZA TOMAS**

**1ER. SUPLENTE: Profesor: ALVAREZ IDABOY JUAN RAUL**

**2DO. SUPLENTE: Profesor: MARTIN DEL CAMPO RAMIREZ JORGE**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA**

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO (UNAM), FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO B, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA, CUBÍCULO DE ESTUDIANTES.

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNEZ**

**SUSTENTANTE:**

---

**EMMA CRUZ MONTES**

## AGRADECIMIENTOS

- ❖ A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a la Facultad de Química, por ofrecerme la oportunidad de formarme profesionalmente.
- ❖ Al departamento de física y química teórica, lugar donde se realizó el trabajo de tesis.
- ❖ Al Dr. Francisco Miguel Castro Martínez por permitirme ingresar a su grupo de trabajo y por todo el apoyo y consejos que me ha brindado.
- ❖ Al Dr. Joel por su valiosa clase de seminario, en donde aprendí las herramientas básicas para poder iniciar el escrito de tesis, y por hacer de la UNAM un mejor lugar.
- ❖ Al Dr. Alan Miralrío y al Dr. Patricio Limon por compartir sus enseñanzas con respecto al uso del programa Gaussian 09 y por su compañerismo.
- ❖ A los miembros del jurado: Dr. Rafael Moreno Esparza, Dr. Tomas Rocha Rinza, Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy y al Dr. Jorge Martin del Campo Ramírez.
- ❖ A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información (DGTIC-UNAM) por el acceso a la supercomputadora Miztli mediante el Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-063.
- ❖ Al apoyo financiero recibido por DGAPA UNAM mediante el proyecto PAPIIT IN114619 "Cúmulos de metales de transición y su interacción con moléculas de importancia biológica".
- ❖ Al departamento de superación académica (DSA), en específico al Subprograma 127, Formación Básica en Investigación.

**INDICE**

1. RESUMEN	1
2. ANTECEDENTES	2
2.1 Definición y descripción general de los cúmulos	2
2.2. Aplicaciones de cúmulos metálicos	3
2.3 Síntesis y caracterización de cúmulos metálicos	4
2.4 Cúmulos de hierro	7
2.4.1 Cúmulos de hierro neutros	7
2.4.2 Cúmulos de hierro iónicos	10
2.4.3 Crecimiento de cúmulos de hierro	12
2.5 Cúmulos de hierro y su interacción con otros MT	13
2.6 Cúmulos de hierro y su interacción con la molécula de agua	14
3. MARCO TEÓRICO	19
3.1 La Química computacional y teórica	19
3.2 Teoría de funcionales de la densidad (DFT)	19
3.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	20
3.2.2 Método Kohn-Sham	21
3.3 Funcional BPW91	23
3.3.1 Corrección de dispersión aplicado a BPW91	25
3.4 Optimización de la geometría	26
4. OBJETIVOS	27
4.1 Objetivo general	27
4.2 Objetivos particulares	27
5. HIPÓTESIS	28
6. METODOLOGÍA	29
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES	32

7.1 Análisis estructural, energético, magnético y polar de los cúmulos $Fe_n^{\pm 1}$ ( $n=1-10$ ) a multiplicidades $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$ _____	33
7.1.1 Sistema $Fe_n$ ( $n=1-10$ ) a $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$ _____	35
7.1.2 Sistema $Fe_n^+$ ( $n=1-10$ ) a $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$ _____	37
7.1.3 Sistema $Fe_n^-$ ( $n=1-10$ ) a $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$ _____	39
7.2 Análisis estructural, electrónico, magnético, vibracional y energético del estado base de los cúmulos de hierro, $Fe_n^{0\pm 1}$ ( $n= 1-10$ ) _____	41
7.2.1 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=1$ _____	41
7.2.2 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=2$ _____	42
7.2.3 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=3$ _____	44
7.2.4 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=4$ _____	46
7.2.5 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=5$ _____	47
7.2.6 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=6$ _____	48
7.2.7 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=7$ _____	49
7.2.8 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=8$ _____	50
7.2.9 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=9$ _____	51
7.2.10 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=10$ _____	52
7.2.11 Energía de ionización y afinidad electrónica de $Fe_n$ ( $n=2-10$ ) _____	53
7.2.12 Energía de disociación o fragmentación de $Fe_n^{0\pm 1}$ ( $n=2-10$ ) _____	57
7.2.13 Análisis vibracional de las especies de $Fe_n^{0\pm 1}$ ( $n=2-10$ ) _____	62
7.2.14 Orbitales moleculares alfa y beta de $Fe_n^{0\pm 1}$ ( $n=1-10$ ) _____	64
7.2.15 Resumen de los parámetros estructurales, magnéticos, polares y energéticos de $Fe_n^{0\pm 1}$ ( $n= 1-10$ ) en sus estados de mínima energía _____	66
7.3 Análisis estructural, electrónico, magnético, vibracional y energético de los estados basales de los complejos $[Fe_2-H_2O]^{0, \pm}$ _____	72

---

7.3.1 Propiedades estructurales, magnéticas, polares y eléctricas de la molécula de agua en su estado de mínima energía. _____	72
7.3.2 Complejos $[\text{Fe}_1\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ _____	73
7.3.3 Complejos $[\text{Fe}_2\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ _____	74
7.3.4 Complejos $[\text{Fe}_3\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ _____	75
7.3.5 Complejos $[\text{Fe}_4\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ _____	76
7.3.6 Complejos $[\text{Fe}_5\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ _____	77
7.3.7. Complejos $[\text{Fe}_6\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ _____	78
7.3.8 Complejos $[\text{Fe}_7\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ _____	79
7.3.9 Complejos $[\text{Fe}_8\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ _____	80
7.3.10 Complejos $[\text{Fe}_9\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ _____	81
7.3.11 Complejos $[\text{Fe}_{10}\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ _____	82
7.3.12 Energía de ionización y afinidad electrónica de los complejos $\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$ _____	84
7.3.14 Análisis vibracional de los complejos $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ ( $n=1-10$ ) _____	89
7.3.15 Orbitales moleculares alfa y beta de los complejos $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ ( $n=1-10$ ) _____	93
7.3.16 Información general de los parámetros estructurales y energéticos de los complejos $[\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ ( $n=1-10$ ) _____	94
8. CONCLUSIONES _____	99
9. ANEXOS _____	101
10. REFERENCIAS _____	123

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Geometrias de $Fe_n^{0\pm 1}$ ( $n=1-10$ ) a multiplicidades $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$	34
Tabla 2. Parámetros estructurales, energéticos, magnéticos y polares de $Fe_n$ ( $n=1-10$ ) a $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$	36
Tabla 3. Parámetros estructurales, energéticos, magnéticos y polares de $Fe_n^+$ ( $n=1-10$ ) a $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$	38
Tabla 4. Parámetros estructurales, energéticos, magnéticos y polares de $Fe_n^-$ ( $n=1-10$ ) a $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$	40
Tabla 5. Comparación de la energía, distancia de enlace, momento magnético y frecuencia vibracional de los valores obtenidos para el GS de $Fe_2$ con valores experimentales	42
Tabla 6. Energía de ionización de $Fe_n$ ( $n=1-10$ )	53
Tabla 7. Afinidad electrónica de $Fe_n$ ( $n= 2-10$ )	55
Tabla 8. Energía de fragmentación de los cúmulos de hierro catiónicos en su estado de mínima energía	59
Tabla 9. Energía de disociación de los cúmulos de hierro neutro en su estado de mínima energía	60
Tabla 10. Energía de disociación de los cúmulos de hierro aniónicos en su estado base	61
Tabla 11. Análisis vibracional de los cúmulos de $Fe_n^{0\pm 1}$ ( $n=2-10$ ) en sus estados de mínima energía.	63
Tabla 12. Orbitales moleculares de $Fe_n^{0\pm 1}$ ( $n=1-10$ )	64
Tabla 13. Propiedades energeticas, estructurales, magneticas y polares de $Fe_n$ ( $n=1-10$ ), en sus estados de mínima energía	69
Tabla 14. Propiedades energeticas, estructurales, magneticas y polares de $Fe_n^-$ ( $n=1-10$ ) en sus estados de mínima energía	70
Tabla 15. Propiedades energeticas, estructurales, magneticas y polares de $Fe_n^+$ ( $n=1-10$ ) en sus estados de mínima energía	71
Tabla 16. Energía de ionización y afinidad electrónica del complejo $Fe_nH_2O$	84
Tabla 17. Energía de disociación de los complejos $[Fe_nH_2O]^{\pm 1}$	87
Tabla 18. Energía de disociación de los complejos $[Fe_nH_2O]$	88

---

Tabla 19. Frecuencias de mayor intensidad de los complejos $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{0,\pm 1}$ ( $n=1-10$ )	89
Tabla 20. Orbitales moleculares del complejo $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{0,\pm 1}$ , $n=1-10$	93
Tabla 22. Parámetros estructurales, eléctricos, magnéticos y polares de $[\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}]^+$ ( $n=1-10$ )	96
Tabla 23. Parámetros estructurales, eléctricos, magnéticos y polares de $[\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}]^-$ ( $n=1-10$ )	97
Tabla 24. Parámetros estructurales, eléctricos, magnéticos y polares de $[\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}]$ ( $n=1-10$ )	98

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Átomos de hierro de mínima energía, $Fe_1^{0\pm 1}$	41
Figura 2. Estructuras de mínima energía de $Fe_2^{0\pm 1}$	43
Figura 3. Estructuras de mínima energía de $Fe_3^{0\pm 1}$	44
Figura 4. Estructuras de mínima energía de $Fe_4^{0\pm 1}$	46
Figura 5. Estructuras de mínima energía de $Fe_5^{0\pm 1}$	47
Figura 6. Estructuras de mínima energía de $Fe_6^{0\pm 1}$	48
Figura 7. Estructuras de mínima energía de $Fe_7^{0\pm 1}$	49
Figura 8. Estructuras de mínima energía de $Fe_8^{0\pm 1}$	50
Figura 9. Estructuras de mínima energía de $Fe_9^{0\pm 1}$	51
Figura 10. Estructuras de mínima energía de $Fe_{10}^{0\pm 1}$	52
Figura 11. Tendencia de la energía de ionización de $Fe_n$ (n=1-10)	54
Figura 12. Tendencia de la afinidad electrónica de $Fe_n$ (n= 2-10)	56
Figura 13. Energía de fragmentación para la ruta $Fe_n^{0\pm 1} \rightarrow Fe_{n-1}^{0\pm 1} + Fe_1$	58
Figura 14. Brechas energéticas HOMO-LUMO de $Fe_n^{0\pm 1}$ (n=1-10)	65
Figura 15. Estructura basal de la molécula de agua	72
Figura 16. Estructuras de mínima energía de los complejos $[Fe-H_2O]^{0, \pm 1}$	73
Figura 17. Estructuras de mínima energía de los complejos $[Fe_2-H_2O]^{0, \pm 1}$	74
Figura 18. Estructuras de mínima energía de los complejos $[Fe_3-H_2O]^{0, \pm 1}$	75
Figura 19. Estructuras de mínima energía de los complejos $[Fe_4-H_2O]^{0, \pm 1}$	76
Figura 20. Estructuras de mínima energía de los complejos $[Fe_5-H_2O]^{0, \pm 1}$	77
Figura 21. Estructuras de mínima energía de los complejos $[Fe_6-H_2O]^{0, \pm 1}$	78
Figura 22. Estructuras de mínima energía de los complejos $[Fe_7-H_2O]^{0, \pm 1}$	79
Figura 23. Estructuras de mínima energía de los complejos $[Fe_8-H_2O]^{0, \pm 1}$	80
Figura 24. Estructuras de mínima energía de los complejos $[Fe_9-H_2O]^{0, \pm 1}$	82
Figura 25. Estructuras de mínima energía de los complejos $[Fe_{10}-H_2O]^{0, \pm 1}$	83
Figura 26. Cambios en la A.E y E.I por la adsorción de la molécula de agua	85
Figura 27. Variación de M con respecto a la carga de los complejo $Fe_nH_2O$	86
Figura 28. Espectros IR de los complejos $[Fe_n-H_2O]^{0, \pm}$ , n=1-4	90
Figura 29. Espectros IR de los complejos $[Fe_n-H_2O]^{0, \pm}$ , n=5-8	91
Figura 30. Espectro IR de los complejos $[Fe_n-H_2O]^{0, \pm}$ , n=9-10	92
Figura 31. Espectros IR de los cúmulos $Fe_n^{0, \pm}$ , n=3-6	101

Figura 32. Espectros IR de los cúmulos $\text{Fe}_n^{0, \pm}$ , $n=3-6$	102
Figura 33. Orbitales moleculares de sistema $\text{Fe}_n^{0, \pm}$ , $n=1-2$	103
Figura 34. Orbitales moleculares de sistema $\text{Fe}_n^{0, \pm}$ , $n=3-4$	104
Figura 35. Orbitales moleculares de sistema $\text{Fe}_n^{0, \pm}$ , $n=5-6$	105
Figura 36. Orbitales moleculares de sistema $\text{Fe}_n^{0, \pm}$ , $n=7-8$	106
Figura 37. Orbitales moleculares de sistema $\text{Fe}_n^{0, \pm}$ , $n=9-10$	107
Figura 38. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de $\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$ , $n=1-3$	108
Figura 39. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de $\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$ , $n=4-6$	109
Figura 40. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de $\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$ , $n=7-9$	110
Figura 41. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de $\text{Fe}_{10}\text{H}_2\text{O}$ , $n=10$	111
Figura 42. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^+$ , $n=1-2$	111
Figura 43. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^+$ , $n=3-5$	112
Figura 44. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^+$ , $n=6-8$	113
Figura 45. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^+$ , $n=9-10$	114
Figura 46. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ , $n=1$	114
Figura 47. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ , $n=2-4$	115
Figura 48. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ , $n=5-7$	116
Figura 49. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ , $n=8-10$	117
Figura 50. Orbitales moleculares del sistema $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-, +, 0}$ , $n=1-2$	118
Figura 51. Orbitales moleculares del sistema $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-, +, 0}$ , $n=3-4$	119
Figura 52. Orbitales moleculares del sistema $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-, +, 0}$ , $n=5-6$	120
Figura 53. Orbitales moleculares del sistema $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-, +, 0}$ , $n=7-8$	121
Figura 54. Orbitales moleculares del sistema $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-, +, 0}$ , $n=9-10$	122

## 1. RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio teórico, a nivel BPW91-D2, de las propiedades estructurales, magnéticas, polares, eléctricas y energéticas de los cúmulos  $Fe_n$ ,  $Fe_n^+$  y  $Fe_n^-$  ( $n=1-10$ ), así como su interacción con una molécula de agua. Durante el análisis de resultados se encontró que la adsorción de los complejos  $[Fe_n-H_2O]^{0,+1}$  se presenta por medio del enlace Fe-O y en los complejos  $[Fe_n-H_2O]^{-1}$ , por medio del enlace Fe-H. Independientemente de la carga del complejo, a partir de  $n=5$  se empiezan a observar enlaces débiles y múltiples de Fe-H.

Para todos los cúmulos de hierro,  $Fe_n^{0,\pm 1}$  ( $n=1-10$ ), las geometrías para el dímero y trímero son planas y a partir del tetrámero se favorece la distribución tridimensional. La energía de enlace por átomo (EE/A) aumenta conforme crece el cúmulo, también en todos los casos estudiados el momento magnético promedio de los cúmulos de hierro oscila alrededor de los 3  $\mu B$  y las distancias promedio Fe-Fe oscilan alrededor de 2 Å. Los valores de la brecha energética no siguen una tendencia con respecto al tamaño del cúmulo, en su defecto presentan mínimos y máximos locales, hay máximos en  $Fe_5$ ,  $Fe_2^-$ ,  $Fe_5^-$ ,  $Fe_8^-$  y  $Fe_4^+$ . La energía de ionización presenta un mínimo en  $Fe_4$  y la afinidad electrónica presenta un máximo en  $Fe_5$ . Las energías de fragmentación más grandes corresponden a  $Fe_6$ ,  $Fe_3^+$ ,  $Fe_5^+$  y  $Fe_7^+$ . En general las especies iónicas son poco simétricas, especialmente el  $Fe_4^-$  y  $Fe_4^+$ .

Para  $[Fe_n-H_2O]^{0,\pm 1}$ , los complejos iónicos y neutros son poco simétricos, pero los más asimétricos son  $[Fe_3-H_2O]^{0,\pm 1}$  y  $[Fe_4-H_2O]^{0,\pm 1}$ . De manera general, la adsorción de la molécula de agua no afecta las distancias de enlace Fe-Fe, siguen teniendo una longitud de alrededor de 2 Å. El momento magnético promedio de los complejos catiónicos y neutros oscila alrededor de los 0.75  $\mu B$  y 2.33  $\mu B$  y de los complejos aniónicos oscila alrededor de los 1.40  $\mu B$  y 3.06  $\mu B$ . La mayor distancia promedio del enlace Fe-H corresponde a  $[Fe_5-H_2O]^-$ , mientras que la distancia más corta es de  $[Fe_9-H_2O]^-$ . Las distancias Fe-O mayores corresponden a  $[Fe_6-H_2O]^{0,+}$  mientras que la distancia más corta es de  $[Fe_1-H_2O]^{0,+}$ .

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Definición y descripción general de los cúmulos

El estudio de los cúmulos de metales y las nanopartículas es realizado por el área de la nanotecnología, la cual se enfoca en la síntesis, caracterización, diseño y aplicación de estos materiales. Por definición, un cúmulo es un sistema de un número finito de átomos o moléculas unidas, el cual presenta un tamaño geométrico comparable con la longitud de onda de Fermi de un electrón, es decir,  $<2$  nm. Los cúmulos muestran propiedades intermedias entre los átomos aislados y los metales en bulto, por lo tanto, se puede esperar que los grupos que contienen un gran número de átomos idénticos demuestren propiedades de partículas macroscópicas que a menudo son distintas a las de sus átomos componente.<sup>1,2</sup>

Los cúmulos metálicos simples generalmente se describen utilizando un modelo de Jellium, que asume un fondo uniforme de carga positiva de los núcleos atómicos del grupo y los electrones más internos, en los que los electrones de valencia se mueven libremente y son sujetos a un potencial externo. Por lo tanto, todo el grupo se puede ver como un superátomo (SA).<sup>3,4</sup> Si se pueden producir grupos específicos que imitan la química de los átomos, se puede pensar en ellos como SA hechos por el hombre que formarían los bloques de construcción de una nueva tabla periódica tridimensional. Específicamente, los cúmulos de hierro no se ajustan estrictamente a la definición de SA, pero presenta el concepto de bloques de construcción de nuevos materiales cuyas propiedades deseadas pueden adaptarse a través de la selección de tamaño, composición, forma y carga.<sup>4-6</sup>

Los números mágicos, caracterizan los cúmulos,<sup>2</sup> por primera vez en la década de 1980 se encontró experimentalmente su existencia, se identifican por los máximos en las intensidades espectrales de masas, se presentan en estructuras geométricas o electrónicas estables,<sup>7</sup> se correlacionan con los diferentes parámetros de un cúmulo (la energía de unión, el potencial de ionización, la afinidad electrónica, etc.) si estos están en función del número de átomos.<sup>8,9</sup> Los números son "mágicos" en el sentido de que marcan características geométricas cruciales porque emergen y se ensamblan gradualmente con el aumento del número de átomos.<sup>10</sup>

## 2.2. Aplicaciones de cúmulos metálicos

Se han dedicado muchos esfuerzos al estudio de las propiedades físicas y químicas de los cúmulos por su importancia tanto en investigaciones fundamentales como tecnológicas.<sup>11</sup> Teóricamente se han examinado algunos cúmulos como modelos de superficies más grandes, algunos sistemas han sido sintetizados experimentalmente, lo que permite la comparación directa entre la teoría y el experimento.<sup>2</sup> Durante las últimas dos décadas, los grupos de metales de transición 4d se estudiaron ampliamente debido a sus aplicaciones en catálisis heterogénea y en el desarrollo de nuevos materiales magnéticos.<sup>12</sup> Las propiedades magnéticas, electrónicas, ópticas, catalíticas, etc. están influenciadas por la estructura, composición, estado de oxidación, tamaño, longitud del enlace, número de coordinación, etc.,<sup>11,13</sup> por ejemplo, los grupos de Au <1,5 nm estabilizados por poli (N-vinil-2-pirrolidona) presentan una mayor reactividad para la oxidación aeróbica de los alcoholes que las nanopartículas de Au de mayor tamaño.<sup>14</sup>

Los cúmulos y superficies de óxido de metal se usan comúnmente como catalizadores para reacciones tales como la división en agua,<sup>1</sup> para identificar sus sitios activos se estudian en fase gaseosa.<sup>13</sup> El TiO<sub>2</sub> se ha investigado como un fotocatalizador que proporciona hidrógeno, a partir del agua, como un portador de energía limpia y sostenible a partir de energía solar,<sup>1</sup> también se ha estudiado el cúmulo (TiO<sub>2</sub>)<sub>26</sub> para modelar la superficie del rutilo, se encontró que la iluminación de la superficie de rutilo con luz proporciona suficiente sobrepotencial para que la fotooxidación se produzca espontáneamente.<sup>15</sup> Los materiales de óxido de metal y calcógeno de metal pueden ser semiconductores, lo que lleva a aplicaciones en sensores, electrónica y celdas solares.<sup>12</sup> Los dióxidos de titanio dopados con elementos 2p, 3p, 6p y 3d son los materiales más prometedores para, el diseño de fotocatalizadores activos en la región visible del espectro solar, la foto degradación de moléculas orgánicas y la fotólisis del agua.<sup>16</sup>

Los óxidos de hierro ganaron más interés debido a su notable capacidad para resistir la humedad y el CO<sub>2</sub> del medio ambiente, además de que catalizan la oxidación de monóxido de carbono y pequeñas moléculas orgánicas como el metano y el metanol.

El uso de estos óxidos sería muy práctico en la reducción de la contaminación, ya que son abundantes y económicas. También, los cúmulos de hierro catalizan la reducción de monóxido de carbono, es decir, disminuyen las barreras para la disociación de la molécula de CO.<sup>17,18</sup>

Finalmente, en la disciplina medica se encontró que los cúmulos de oro-tiolato presentan aplicaciones en fármacos antiartríticos y antitumorales,<sup>19</sup> por otro lado, las nanopartículas de Gd se pueden utilizar como transportadores de suministro de curcumina, biomolécula con actividad farmacológica, a nivel celular para aplicaciones de terapia y de imágenes médicas.<sup>20</sup>

### **2.3 Síntesis y caracterización de cúmulos metálicos**

Las diferentes técnicas de síntesis u obtención de cúmulos de metales son: electroquímica, fotoreducción, microemulsión, reducción química, etc. Las propiedades de los cúmulos se pueden controlar ajustando los parámetros experimentales como, pH, temperatura, naturaleza del agente reductor, relación metal-ligando, estructura química de los ligandos protectores, etc.<sup>1</sup>

La fotoreducción es un método en el que las sales metálicas se reducen al irradiar el sistema con luz UV en presencia de algún agente de protección, por ejemplo, los nanocúmulos fluorescentes solubles en agua de cobre, plata y oro, se preparan mediante esta técnica.<sup>21</sup>

El método electroquímico, desarrollado en 1994 por Reetz, presenta ventajas como la baja temperatura de reacción, el rendimiento a gran escala y la fácil manipulación del tamaño del grupo mediante el ajuste de la corriente, el voltaje y el electrolito. Por ejemplo, cambiando la densidad de corriente se pueden obtener nanopartículas más pequeñas.<sup>22</sup>

El método de microemulsión, es una técnica amigable con el medio ambiente,<sup>23</sup> permite controlar con precisión el tamaño de la gota (que actúa como nano reactor químico) y la velocidad de reacción ajustando las concentraciones de los reactivos.<sup>24</sup> Los dos sistemas más interesantes son las microemulsiones de agua en aceite y

viceversa.<sup>25</sup> Estos sistemas coloidales son ópticamente isotrópicos, con un tamaño característico muy pequeño (2–50 nm).<sup>23</sup>

En el método de reducción química húmeda, los precursores metálicos se disuelven en una solución acuosa; posteriormente, los ligandos protectores y los reactivos reductores se agregan a la solución para generar agrupaciones metálicas, mediante este método se han sintetizado diferentes cúmulos de metales como Au, Pt, Ag y Cu.<sup>1,26</sup>

Los métodos laser, expansión de vapor y magnetrón son de los primeros que se utilizaron y tienen la característica de obtener cúmulos metálicos partiendo de una fase gaseosa.

En el método láser de generación de haces de racimo, los átomos metálicos se crean mediante la irradiación láser de un cable metálico, luego, son capturados por un flujo de helio, donde estos átomos se unen en grupos. Este método se usa ampliamente con fines de investigación, pero la baja intensidad de los haces restringe sus aplicaciones tecnológicas.<sup>2</sup> La vaporización por láser de metales a granel dentro de una expansión de helio se ha utilizado para generar rayos intensos de grupos de metales desnudos, incluso de los metales más refractarios, el tungsteno y el molibdeno. Con esta técnica se pueden preparar fácilmente grupos de hasta 25 átomos. Esto permitió el estudio espectroscópico de la fase gaseosa de muchas especies de grupos de metales.<sup>27</sup> Usando la vaporización por láser se pueden producir átomos libres, o grupos de estos átomos entre sí, o con otro elemento. Dado que el láser de vaporización calienta solo un pequeño punto en el objetivo, se pueden obtener temperaturas locales extremadamente altas sin calentar ninguna otra parte del aparato.<sup>28</sup>

Combinando una descarga de pulverización catódica de magnetrón con una fuente de gas tampón se produce un haz intenso y continuo de cúmulos de metales, en estado iónico y neutro, que se depositan sobre un sustrato y se forman películas delgadas altamente reflectantes y adherentes sobre sustratos a temperatura ambiente. El tamaño promedio del cumulo puede variar entre 50 y más de 106 átomos. Se propone el nombre "impacto de clúster energético" para este nuevo

método de deposición.<sup>29,30</sup> La eficiencia del método del magnetrón se reduce debido a la baja presión de la descarga del magnetrón, a las altas pérdidas de metal evaporado del cátodo y al impedimento de formación y crecimiento de los cúmulos.<sup>2</sup>

En el método de expansión de vapor a través de una boquilla, los flujos de expansión de las boquillas se han utilizado como fuente para obtener cúmulos microscópicos de aproximadamente diez a algunos miles de moléculas y como banco de pruebas para estudiar la nucleación y el crecimiento de las agrupaciones. La geometría de la boquilla, la presión (P) y temperatura (T) definen las condiciones del flujo y, por tanto, las condiciones para la formación de cúmulos. De manera cualitativa, la formación de agrupaciones se promueve aumentando P, disminuyendo T y utilizando boquillas que dan una expansión menos rápida.<sup>31</sup>

Los cúmulos pueden tener un estado sólido, primero se forma una película amorfa, el estado vítreo, que consiste en depositar átomos en una superficie fría, su posterior calentamiento estimula la transición al estado sólido. Hay situaciones en lo que un contacto físico entre dos grupos conduce a su unión, de modo que el nuevo grupo no conserva las propiedades de los componentes iniciales. Por lo tanto, los grupos no se pueden almacenar como polvos.<sup>2</sup>

La caracterización de los grupos de metales se desarrolla para comprender la relación estructura-propiedades. Las técnicas comúnmente utilizadas para la caracterización de los grupos de metales son: espectroscopía UV-Vis, microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectrometría de masas, espectroscopia de fluorescencia, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), etc.<sup>1</sup>

## 2.4 Cúmulos de hierro

### 2.4.1 Cúmulos de hierro neutros

En la década de los ochentas, mediante la técnica de aislamiento de matriz gaseosa en combinación con la estructura fina de absorción de rayos X extendida (EXAFS), se midió la distancia interatómica del cúmulo de  $\text{Fe}_2$  de  $1.87 \pm 0.13 \text{ \AA}$ , en matriz de Ar,<sup>32</sup> y  $2.02 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , en matriz de neón con una concentración del 0.4 % de Fe.<sup>33</sup> La frecuencia Raman más intensa de  $\text{Fe}_2$  aislado en Ar es  $299.6 \text{ cm}^{-1}$ <sup>34</sup> y la energía de enlace está en el rango de 0.83-1.32 eV.<sup>34</sup>

Brucat et al. estudiaron la fotofragmentación para  $\text{Fe}_x$ ,  $\text{Ni}_x$  y  $\text{Nb}_x$ ,  $2 \leq x \leq 10$  y encontraron que la ruta primaria de fragmentación es la pérdida de un solo átomo de metal del cúmulo, la fragmentación no aumenta de manera monótonica con el tamaño del cúmulo,<sup>35</sup> También, Loh et al. encontraron mediante la técnica de haz de iones que el mecanismo de disociación de  $\text{Fe}_n^+$  ( $2 < n < 10$ ) es la pérdida secuencial de un átomo de hierro, la energía de disociación más grande es  $3.44 \pm 0.18 \text{ eV}$  que corresponde al  $\text{Fe}_6^+$ , mientras que  $\text{Fe}_3^+$  es el más débilmente unido. Las energías de disociación de cúmulos neutro se derivan de las energías de unión iónica y los potenciales de ionización conocidos.<sup>36</sup> El equipo de Rohlfiing generó haces de cúmulos de  $\text{Fe}_x$ ,  $x=2-25$  mediante vaporización por láser y detectaron por fotoionización y espectrometría de masas, que los potenciales de ionización de los cúmulos muestran oscilaciones en función del tamaño.<sup>37</sup>

Las primeras mediciones del comportamiento magnético de los cúmulos  $\text{Fe}_x$ ,  $\text{Fe}_n\text{O}$  y  $\text{Fe}_n\text{O}_2$  ( $n=2-7$ ;  $x=2-17$ ), realizadas por Cox et al., indican que son paramagnéticos y que el momento magnético es sensible a la geometría y al tamaño del cúmulo. Se sugiere que  $\text{Fe}_x$  tienen momentos magnéticos  $\geq 2.2 \mu_B/\text{átomo}$ .<sup>38</sup>

Las propiedades estructurales de los cúmulos  $\text{Fe}_n$  ( $n \leq 4$ ) fueron investigadas por Chen et al., utilizando el método DFT dentro de la aproximación de densidad de espín local (LSDA), encontraron que todos los estados fundamentales son ferromagnéticos y presentan geometrías de dimensiones superiores porque maximizan la ganancia de energía magnética.<sup>39</sup> Qing et al. obtuvieron mediante DFT las estructuras, energías de unión y momentos magnéticos de los grupos de  $\text{Fe}_n$  ( $n=2-13,15,19$ ), los

resultados indicaron que el momento magnético por átomo muestra un pequeño comportamiento oscilatorio con el tamaño del grupo y se mantiene cerca de  $3.0\mu_B/\text{átomo}$ .<sup>40</sup> Xiaoshan Xu et al. estudiaron los grupos  $\text{Co}_n$  y  $\text{Fe}_n$  mediante un haz molecular criogénico e indican que el momento magnético ( $\mu$ ) está aproximadamente cuantizado, es decir,  $\mu_n \sim 2n \mu_B$  para  $\text{Co}_n$  y  $\mu_n \sim 3n \mu_B$  para  $\text{Fe}_n$ . Todos los grupos de Fe y Co tienen dos estados uno fundamental y otro metaestable, para este último estado los momentos magnéticos son más altos para el Fe y más bajos para Co que el valor global.<sup>41</sup> Rollmann et al. estudiaron los cúmulos de  $\text{Fe}_n$ , ( $2 \leq n \leq 15$ ), mediante el método de aproximación de gradiente generalizado (GGA), sin imponer ninguna restricción de simetría lo cual condujo a geometrías distorsionadas con una disposición ferromagnética colineal de los momentos magnéticos.<sup>42</sup> Duan y Zheng estudiaron los cúmulos de 55 átomos de Fe utilizando el formalismo de densidad de espín local (LSDA) y encontraron que el momento magnético depende de simetría del cúmulo y del tamaño del clúster.<sup>11</sup>

Masaki et al. obtuvieron los espectros de tiempo de vuelo de los cúmulos de metales de transición  $\text{MT}_n$  ( $\text{MT} = \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{y Ta}$ ), mediante la técnica de vaporización por láser, y observaron que las intensidades de  $\text{MT}_7, \text{MT}_{13}, \text{MT}_{15}$  son más altas que los demás cúmulos estudiados, es decir, encontraron los números mágicos, los cuales se relacionan con las estructuras de bipirámide pentagonal, icosaedro y cubico centrado en el cuerpo. Para  $\text{Fe}_n$ , observaron otros números mágicos en  $\text{Fe}_{19}$  y  $\text{Fe}_{23}$  atribuibles al policoedro. Los números mágicos son consistentes con su peculiar cambio de reactividad química y energía de disociación.<sup>8,9</sup> Eunja et al. estudiaron los cúmulos de hierro,  $\text{Fe}_n$  ( $n \leq 17$ ) mediante cálculos DFT, con los funcionales PW91 y PBE, encontraron una estabilidad particular para  $\text{Fe}_7, \text{Fe}_{13}$  y  $\text{Fe}_{15}$  e indicaron que el magnetismo juega un papel importante en la determinación de la estabilidad y de los números mágicos, especialmente, en grupos de hierro pequeños.<sup>43</sup>

Miguel Castro y Dennis R. Salahub estudiaron los cúmulos de hierro  $\text{Fe}_n$  ( $n \leq 5$ ), bajo DFT con potenciales de correlación de intercambio local y no local, observaron que los parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos están involucrados con la estabilidad de los cúmulos. Las dos fuerzas, química y magnética, conducen los grupos de hierro hacia estados ferromagnéticos con una maximización en la

formación de enlaces químicos.<sup>44</sup> Ballone et al. describieron las superficies de energía y las geometrías de los isómeros de  $Fe_n$  ( $n \leq 7$ ) mediante dinámica molecular (recocido simulado), para el tetrámero la estructura tetraédrica es menos estable que el isómero 'mariposa'. Los grupos compactos son generalmente más estables que las estructuras abiertas, por ejemplo, la estructura triangular de  $Fe_3$  es más estable que la forma lineal. Las estructuras más estables tienen momentos magnéticos de  $3 \mu_B$  por átomo.<sup>45</sup> Miguel Castro et al. realizaron cálculos DFT, utilizando aproximaciones de gradiente tanto locales como generalizadas, para estudiar el papel que desempeñan los electrones 3d. Los electrones 3d4s dan lugar a, enlaces direccionales, magnetismo y distorsiones de Jahn-Teller, produciendo estructuras con distancias de enlace más grande; los enlaces tipo d, con longitudes cortas, dominan para los dímeros y trímeros; los enlaces s, con distancia de enlace próxima al del bulto, predominan en los pentámeros.<sup>46</sup> Shuaiqin Yu, et al. estudiaron, a nivel BPW91/LanL2DZ, las estructuras de los cúmulos de hierro  $Fe_n$  ( $n \leq 8$ ) y encontraron que las geometrías del estado base favorecen una disminución de la energía de enlace promedio con el aumento de  $n$  y un mayor número de coordinación. Las geometrías de dimensiones superiores tienden a tener longitudes de enlace más largas. El funcional BPW91 puede obtener resultados más cercanos a los experimentales, especialmente para  $Fe_2$ .<sup>47</sup> Keitel et al. describieron los cúmulos de hierro,  $Fe_n$  ( $n=2-10$ ), mediante DFT con el funcional OPBE y un conjunto de bases de valencia triple zeta. Encontraron que el  $Fe_6$  es el cúmulo más estable porque muestra las energías de ionización y disociación más altas, para  $Fe_2$  encontraron dos estados de spin más bajos: el septeto y el nonato, ambos estados tienen una probabilidad similar de formarse; sin embargo, el nonato es el estado que tiene la frecuencia vibratoria correcta de  $299.6 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>48</sup> H. K. Yuan et al. utilizaron el método GGA para estudiar los grupos de  $Fe_n$  ( $n= 2-20$ ). Encontraron que el valor magnético, sin la inclusión de la interacción de Coulomb (U) está entre  $2.69$  y  $3.50 \mu_B/\text{átomo}$  y con la inclusión de U, esta entre  $2,75$  y  $3,80 \mu_B/\text{átomo}$ . Para  $n= 7-14, 20$  se favorece energéticamente el empaque icosaédrico y para  $n= 15-19$  compite un empaque de antiprisma hexagonal.<sup>49</sup> Abdurrahman y Ali utilizaron el método BH-DFTB/DFT para estudiar las propiedades geométricas, electrónicas y magnéticas de  $Fe_n$  ( $n= 2-20$ ),

encontraron que los cúmulos de Fe tienen tres tipos de embalaje; icosaédrico ( $\text{Fe}_{9-13}$ ), antiprisma hexagonal centrado ( $\text{Fe}_{14-17}$ ,  $\text{Fe}_{20}$ ) y decaedro truncado ( $\text{Fe}_{17(2)}$ ,  $\text{Fe}_{18-19}$ ), observaron que el momento magnético de espín por átomo está entre 2.4 y 3.6  $\mu\text{B}$  para la mayoría de los tamaños considerados y que los números mágicos de los cúmulos de Fe son 7, 13, 15 y 19. La última observación la verificaron mediante experimentación, de disociación inducida por colisión.<sup>50</sup>

En 1989 Brett encontró, mediante DFT, que el estado fundamental del  $\text{Fe}_{13}$  es la estructura icosaédrica, la cual presenta un momento magnético grande debido a su alta simetría.<sup>51</sup> En 2002, P. Bobadova et al. utilizaron DFT para investigar las propiedades geométricas y magnéticas de  $\text{Fe}_{13}$ , encontraron que la geometría es un icosaedro distorsionado y que la relación entre las longitudes de los enlaces del clúster y el ordenamiento magnético sugiere que una transición en el orden de giro se podría conducir cambiando los parámetros geométricos, al reducir gradualmente las longitudes de enlace se puede forzar una transición magnética al ordenamiento anti ferromagnético de bajo espín.<sup>52</sup> Christof Köhler et al. estudiaron los cúmulos de  $\text{Fe}_n$  ( $n \leq 32$ ) a partir de cálculos DFTB y observaron que las estructuras que tienen bloques de construcción de simetría icosaédrica alrededor de  $\text{Fe}_{13}$ , compiten con estructuras de simetría  $C_1$ . También encontraron una disminución relativamente suave de los momentos magnéticos promedio al aumentar el tamaño del conglomerado.<sup>53</sup>

#### 2.4.2 Cúmulos de hierro iónicos

En 1994 Miguel Castro et al. estudiaron los cúmulos de  $\text{Fe}_n$ ,  $\text{Fe}_n^-$ ,  $\text{Fe}_n^+$  ( $n \leq 5$ ) mediante una combinación lineal de orbital-local tipo gaussiano y/o método de densidad de espín no local, observaron que las longitudes de los enlaces de los cúmulos de  $\text{Fe}_n$  son mucho más cortas que la distancia en el bulto (2.48 Å), que los cationes y aniones de  $\text{Fe}_2$  y  $\text{Fe}_3$  muestran los mayores cambios en las longitudes de enlace, las fuerzas química y magnética conducen a los grupos de hierro hacia estados fundamentales ferromagnéticos con una maximización en la formación de enlaces químico y que las geometrías de los estados fundamentales de  $\text{Fe}_n^-$ ,  $\text{Fe}_n$  y  $\text{Fe}_n^+$  son muy similares.<sup>54</sup> En 1992 Li Lian et al. estudiaron la disociación inducida por colisión con Xe, utilizando

un espectrómetro de masas de haz de iones guiado, para determinar las vías de disociación y las energías de enlace de  $\text{Fe}_n^+$  ( $n= 11-19$ ). Encontraron que las energías de enlace de los grupos de hierro iónico y neutro son muy similares, excepto por los dímeros, y no cambian de manera uniforme en función del tamaño del grupo, también observaron máximos locales en  $n = 6, 7, 13, 15$  y  $19$  (misma información Abdurrahman y Ali) y mínimos locales en  $n = 8, 14$  y  $18$ . Las energías de enlace para los grupos de hierro neutro se determinan combinando energías de enlace iónico con energías de ionización.<sup>55</sup> G. L. Gutsev et al. estudiaron mediante DFT/GGA las estructuras electrónicas y geométricas de los cúmulos  $M_{12}^{\pm,0}$  y  $M_{13}^{\pm,0}$  donde  $M= \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  y  $\text{Zn}$ . Encontraron que las geometrías correspondientes a los cúmulos con carga negativa de  $\text{V}_{13}, \text{Mn}_{12}, \text{Co}_{12}, \text{Ni}_{13}, \text{Cu}_{13}, \text{Zn}_{12}$  y  $\text{Zn}_{13}$  son diferentes de las geometrías neutras correspondientes. El cambio en el momento magnético total de espín del catión o anión con respecto del neutro es consistente, en la mayoría de los casos, con el modelo de un electrón, es decir, difieren en  $\pm 1.0$   $\mu\text{B}$ , se encontraron excepciones para  $\text{Sc}_{12}^-, \text{Ti}_{12}^+, \text{Mn}_{12}^-, \text{Mn}_{12}^+, \text{Fe}_{12}^-, \text{Fe}_{13}^+$  y  $\text{Co}_{12}^+$ .<sup>56</sup> Gennady L. Gutsev et al. estudiaron las estructuras electrónicas y geométricas de  $\text{Fe}_n, \text{Fe}_n^-$  y  $\text{Fe}_n^+$  ( $n=2-6$ ), mediante DFT y con los funcionales BPW91, BPBE, PBEPBE, BLYP, LSDA y B3LYP, observaron que el número de electrones no apareados para los cúmulos neutros es  $6(\text{Fe}_2), 10(\text{Fe}_3), 14(\text{Fe}_4), 16(\text{Fe}_5)$  y  $20(\text{Fe}_6)$  u que los cúmulos iónicos difieren en un electrón no apareado con respecto del neutro correspondiente. También mencionan que los momentos magnéticos locales elevados están relacionados con un tipo específico de enlace químico.<sup>57</sup>

G. L. Gutsev et al. estudiaron mediante DFT/GGA las estructuras electrónicas y geométricas de las series  $\text{Fe}_n, \text{Fe}_n^-$  y  $\text{Fe}_n^+$  ( $n = 7-20$ ), encontraron que la energía de la abstracción del átomo de Fe en un cúmulo de hierro, neutro o cargado, es casi independiente de la carga y que las configuraciones geométricas de  $\text{Fe}_9^-, \text{Fe}_9^+, \text{Fe}_{10}^-$ ,  $\text{Fe}_{10}^+, \text{Fe}_{15}^-$  y  $\text{Fe}_{19}^+$  son diferentes de los neutros correspondientes.<sup>58</sup> Meyer et al. realizaron espectroscopía de dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD) de los cúmulos de cobalto ( $\text{Co}_n^+, 8 \leq n \leq 22$ ), hierro ( $\text{Fe}_n^+, 7 \leq n \leq 17$ ) y níquel ( $\text{Ni}_n^+, 7 \leq n \leq 17$ ). Encontraron que los momentos magnéticos totales de los grupos  $\text{Fe}_n^+$  y  $\text{Co}_n^+$  varían por encima y por debajo de los grupos  $\text{Fe}_n$  y  $\text{Co}_n$ .<sup>59</sup> M. Niemeyer et al. determinaron,

mediante XMCD, el spin magnético y los momentos orbitales de los cúmulos de  $\text{Fe}_n^+$  ( $n=3-20$ ). Observaron que los átomos de hierro, dentro de los grupos, muestran un acoplamiento ferromagnético, excepto  $\text{Fe}_{13}^+$ , donde el átomo central está acoplado antiferromagnéticamente.<sup>60</sup>

### 2.4.3 Crecimiento de cúmulos de hierro

M. Castro y E. Chigo estudiaron el crecimiento de cúmulos de hierro,  $\text{Fe}_n$   $n \leq 4$ , en la superficie de la jaula  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ , mediante una simulación cuántica con DFT dependiente del tiempo, observaron que el grupo de  $\text{Fe}_4$  crece en una cara hexagonal de la jaula octaédrica  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}$ . Las formas tetraédricas (T) y paralelogramo (P) de  $\text{Fe}_4$  se estabilizan por adsorción, produciendo  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}/\text{Fe}_4\text{-T}$ , con multiplicidad (M) de 13, y  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}/\text{Fe}_4\text{-P}$ , con  $M = 9$ . El sistema T se comporta como semiconductor y el sistema P muestra un patrón de semimetal. El compuesto P indica una alta polaridad, baja reactividad química, es decir, el sistema  $\text{B}_{12}\text{N}_{12}/\text{Fe}_4\text{-P}$  es prometedor para el diseño de dispositivos sensores o nano vehículos de moléculas orgánicas.<sup>61</sup>

Ewa Madej et al. estudiaron la nucleación y el crecimiento inicial de Fe en el sustrato de rutilo,  $\text{TiO}_2(110)$ , mediante microscopía de barrido (STM) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Observaron que la deposición de una monocapa de 0.03-0.3 mL de Fe dio como resultado el crecimiento de grupos de hierro de una, dos y tres dimensiones. El recocido superficial a 373 K y 473 K dio lugar a una sinterización moderada de los grupos de Fe, mientras que el recocido a temperaturas más altas condujo a la incorporación de Fe en el sustrato. El análisis de las excitaciones del núcleo, 2p, de Fe mostró que el hierro se oxida parcialmente en la interfaz hierro/ titanía.<sup>62</sup>

## 2.5 Cúmulos de hierro y su interacción con otros MT

Cui-Ju Feng y Li-Li Cai estudiaron mediante DFT las propiedades geométricas y electrónicas de los cúmulos de  $Mn_xFe_y$  ( $x + y \leq 6$ ). Observaron que la estabilidad de los grupos de  $Mn_x$  puros se ve mejorada por la adición de los átomos de Fe. Las energías de unión de las agrupaciones de aleación disminuyen con la concentración de Fe. El rango de transición de los ordenamientos magnéticos de ferromagnético a ferrimagnético para los grupos  $Mn_xFe_y$  se altera al cambiar la relación Mn: Fe. Los acoplamientos Mn-Fe de  $Mn_xFe$  ( $x \geq 2$ ) son ferrimagnéticos, mientras que los grupos de  $Mn_xFe_y$  ( $2 \leq x \leq 4, 2 \leq y \leq 4$ ) son ordenamientos ferromagnéticos.<sup>63</sup> Gennady L. Gutsev et al. estudiaron, mediante DFT/GGA, las estructuras electrónicas, geométricas y magnéticas de los cúmulos de hierro  $Fe_n$  ( $n=12-19$ ) sustituyendo uno de sus átomos por Gd. Encontraron que los grupos de  $Fe_nGd$ , poseen las estructuras geométricas  $Fe_{n+1}$ , que el momento magnético total es mayor en  $2\mu B$  comparado con el grupo de  $Fe_{n+1}$ , excepto para  $Fe_{14}Gd$  cuyo momento magnético es mayor en  $4\mu B$  comparado con  $Fe_{15}$ . La energía de unión por átomo de  $Fe_{n-1}Gd$  es más pequeña que la energía de unión por átomo de  $Fe_n$ .<sup>64</sup> O. V. Mikhailov y D. V. Chachkov fueron los primero en estudiar, mediante DFT/OPBE/TZVP, los parámetros geométricos de las estructuras moleculares de  $AlFe_3, Al_2Fe_3, Al_2Fe_4, Al_2Fe_2, Al_3Fe$ . Encontraron que las agrupaciones de aluminio-hierro diatómicas y triatómicas tienen un interés limitado para la química estructural, ya que sus estructuras son triviales (lineal y trigonal, respectivamente). Para las agrupaciones tetratómicas, pentatómicas y hexatómicas, las posibilidades estructurales son esencialmente más amplias: para cada una de las agrupaciones de aluminio-hierro tetratómicas  $AlFe_3, Al_2Fe_2$  y  $Al_3Fe$ , son posibles dos tipos de disposición de átomos de Fe y Al, a saber, un tetragono plano (en particular, un trapecio y un rectángulo) y un tetraedro.<sup>65</sup> Yuqi Chen et al. investigaron, mediante DFT, los grupos de  $Fe_nS_m$  ( $2 \leq n+m \leq 5$ ). Los momentos magnéticos totales de los grupos de  $FeS_m$  ( $1 \leq m \leq 4$ ) son  $4.0 \mu B$ , principalmente atribuidos a los átomos de Fe, excepto para  $FeS_3$ . Las energías de atomización promedio de los grupos de  $Fe_nS_m$  aumentan con el aumento del número de átomos de  $Fe_n$  y de  $S_m$ , excepto  $Fe_2S_3$  que tiene la energía de atomización más baja, mientras que la afinidad eléctrica vertical y los potenciales de ionización disminuyen en gran

medida con  $n$ . Las brechas de energía, por ejemplo, de los grupos de  $\text{Fe}_n\text{S}$  disminuyen con el aumento del número de átomos de Fe. Los grupos  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{S}_2$  exhiben las brechas de energía más altas y más bajas, lo que sugiere la mayor estabilidad química y actividad química, respectivamente.<sup>66</sup>

## 2.6 Cúmulos de hierro y su interacción con la molécula de agua

La química del agua en superficies sólidas es de vital importancia para una amplia gama de procesos científicos y tecnológicos, como la corrosión, la electroquímica, el autoensamblaje de nanopartículas, los lubricantes, la catálisis heterogénea, la química ambiental y la división de  $\text{H}_2\text{O}$ . Industrialmente, el hierro se puede usar como un catalizador para convertir  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$ .<sup>67,68</sup> La comprensión de las interacciones entre el agua y los grupos a base de Fe es necesaria para desentrañar la micromecánica de la propiedad hidrofílica de la superficie y el proceso de corrosión de los materiales relacionados con el hierro.<sup>69</sup> La corrosión del Fe a menudo plantea serios problemas de confiabilidad en la utilización a largo plazo en diversos entornos; por lo tanto, es de importancia tecnológica comprender completamente la interacción del agua con el Fe.<sup>68,69</sup>

Las interacciones Fe- $\text{H}_2\text{O}$  es relevante en el área de la astrofísica debido al agotamiento de la fase gaseosa de Fe, en regiones interestelares, a tasas superiores del 90%. También son importantes en el estudio de la reactividad de nubes porque una capa de átomos de hierro presente en la mesosfera, debido a la ablación por meteoritos, se elimina de manera eficiente por las partículas de hielo y agua cuando se forman las nubes mesosféricas polares.<sup>70</sup>

Frantisek y Michal Otyepka presentaron un estudio químico cuántico, de la reacción en fase gaseosa de un átomo de hierro con agua, para identificar un método teórico que proporcione geometrías y datos termoquímicos razonables. Estudiaron métodos de HF, post-HF (MP2, MP3, MP4, CCSD, CCSD (T), CASSCF, MRCI) y funciones DFT (B3LYP, B97-1, BPW91, M06, M06-HF, M06-L, M06-2X y MPW1K). Encontraron que el método CCSD puede considerarse el estándar para esta reacción porque los cálculos a este nivel concuerdan con las energías experimentales de

excitación atómica y los datos termoquímicos. La energía de activación en fase gaseosa de la reacción entre Fe y H<sub>2</sub>O es de 23.6 kcal/mol y HFeOH es un intermedio estable que se encuentra a -31.2 kcal / mol debajo de los reactivos.<sup>71</sup>

Vincent Deguin et al. estudiaron la deposición y caracterización espectral de sistemas binarios de hierro atómico con H<sub>2</sub>O en matrices de argón criogénicas, esta configuración ayuda a imitar las condiciones de frío y baja presión de la atmósfera superior de la Tierra o los entornos astrofísicos. Observaron la formación de aductos de monómeros y dímeros de hierro con moléculas de agua en los dominios espectrales de infrarrojo medio y UV visible. Tras la irradiación con una fuente de radiación UV, las especies de hierro se insertaron en las moléculas de agua para formar HFeOH y HFe<sub>2</sub>OH, lo que en algunos casos llevó a la formación de FeO posiblemente acompañada por la producción de H<sub>2</sub>.<sup>70</sup>

Shaoli et al. estudiaron, sobre la base de los cálculos DFT y la termodinámica atómica ab initio, la adsorción de H, O, OH y (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, (n=2-8), así como la agregación y disociación de H<sub>2</sub>O en la superficie de Fe (100). Encontraron que la energía de adsorción es contribuida por la interacción directa H<sub>2</sub>O-Fe y el enlace de hidrógeno. La disociación de H<sub>2</sub>O monomérica es más favorecida en la superficie limpia de Fe (100) que en las superficies precubiertas con H<sub>2</sub>O u OH. En la superficie limpia, el hidrógeno atómico se adsorbe en el puente Fe-Fe y en los sitios huecos, el oxígeno atómico prefiere el sitio hueco, el Hidroxilo prefiere el puente y el H<sub>2</sub>O prefiere el sitio superior (up). Las correcciones de dispersión (PBE-D2) sobrestiman ligeramente las energías de adsorción y las temperaturas de H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub> en la superficie del hierro.<sup>72</sup>

Chuan-Hui Zhang et al. estudiaron, mediante DFT, la adsorción y disociación de H<sub>2</sub>O en la superficie de Fe (100) con diferentes metales precubiertos. Los átomos de impureza de cromo, manganeso, cobalto, níquel, cobre y molibdeno se recubrieron sobre la superficie para controlar la interacción entre H<sub>2</sub>O y Fe. Encontraron que las moléculas de H<sub>2</sub>O prefieren adsorberse en sitios huecos a los sitios de puentes y sitios superiores. Las moléculas de agua actúan como donantes de electrones, mientras que los átomos de Fe de la superficie actúan como aceptadores de electrones. La rotación y la disociación de la molécula de H<sub>2</sub>O se producen en las

superficies precubiertas con Co y Mn. Algunas moléculas de H<sub>2</sub>O se disocian en grupos OH y H.<sup>73</sup>

Xin Liana et al. investigaron, usando DFT, las actividades catalíticas de pequeños grupos neutros y con carga de Ni<sub>3</sub>M (M = Ni, Cr, Mn, Fe y Co) para la disociación del agua. Los resultados revelan que el agua prefiere ser adsorbida por diferentes grupos de estado cargado a través del átomo de O y las energías de adsorción en grupos catiónicos bimetalicos son generalmente más grandes que las de los grupos aniónicos. También se encuentra que la disociación de agua en OH y H es exotérmica y requiere altas barreras de reacción en grupos neutros y catiónicos. En comparación, el proceso de disociación del agua en grupos aniónicos se vuelve más fácil, mostrando barreras mucho más bajas que en los otros dos casos.<sup>74</sup>

G. L. Gutsev et al. estudiaron, mediante DFT, las estructuras electrónicas y geométricas de agrupaciones formadas por una molécula de agua y pequeños cúmulos de hierro Fe<sub>n</sub>, Fe<sub>n</sub><sup>-</sup> y Fe<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=1-4). Encontraron que FeH<sub>2</sub>O y Fe<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O poseen un gran número de isómeros con energías cercanas a los estados fundamentales. Los estados base de FeH<sub>2</sub>O, FeH<sub>2</sub>O<sup>-</sup> y Fe<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> presentan el agua parcialmente disociada, para FeH<sub>2</sub>O<sup>+</sup> el agua está intacta y para Fe<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, Fe<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, Fe<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O, Fe<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, Fe<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, Fe<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O, Fe<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> y Fe<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> el agua se presenta completamente disociada. Para FeH<sub>2</sub>O<sup>+</sup> y Fe<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>. Excepto por FeH<sub>2</sub>O<sup>+</sup> y Fe<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, la desorción de H<sub>2</sub> es energéticamente más favorable que la desorción de agua.<sup>75</sup>

Rodrigo Garza et al. estudiaron, con DFT/B3LYP, las interacciones de hierro con las moléculas de agua y átomos de argón en fase gaseosa para observar la espectroscopia de vibración infrarroja. Encontraron que la multiplicidad del estado fundamental de Fe<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O) es un cuarteto. Para Fe<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)–Ar<sub>2</sub> y Fe<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>–Ar los diferentes sitios de unión para la adición de argón producen varios estados bajos de diferente geometría y multiplicidad en un rango de energía relativamente pequeño. En ambas especies, los estados del cuarteto son más bajos en energía, y los sextetos y los dobletes se encuentran en las energías más altas de los estados fundamentales. En los espectros de IR la mayoría de las bandas principales están asignadas a los isómeros de unión a argón.<sup>76</sup>

Miguel Castro estudio, mediante DFT/B3LYP, las interacciones de un átomo de hierro cargado negativamente con moléculas de agua,  $\text{Fe}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \leq 6$ ), observo que en las estructuras de estado base, donde el enlace Fe-H es más fuerte que Fe-O, se producen geometrías de baja simetría porque las moléculas de agua están directamente unidas al metal por uno de sus átomos de hidrógeno, mientras que los otros H están involucrados en una red de enlaces de hidrogeno, originando la hidratación naciente del anión  $\text{Fe}^-$ . Para  $n \geq 3$ , los anillos de moléculas de agua están unidos al metal, que se encuentra en la superficie del grupo de manera que se reducen las repulsiones con los átomos de oxígeno.<sup>77</sup>

Denis M. Kiawi et al. obtuvieron cúmulos de hierro catiónico, mediante ablación con láser, que posteriormente complejaron con una molécula de agua  $\text{Fe}_n^+-\text{H}_2\text{O}$  ( $n=6-15$ ). También realizaron cálculos DFT/ OPBE para el sistema  $\text{Fe}_{13}^+-\text{H}_2\text{O}$ . Observaron que los espectros IR pueden explicarse por una mezcla de cúmulos donde, en su mayoría, el agua se adsorbe molecularmente, pero para una fracción, también se produce la disociación de las moléculas de agua. Las bandas observadas en las frecuencias de 300 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  exhiben cambios de frecuencia regulares, dependientes del tamaño, lo que muestra que la disociación tiene lugar en todos los tamaños de conglomerados y que la interacción del agua con la superficie del conglomerado no se ve influenciada por la estructura particular del grupo. La evolución de la intensidad de las bandas de absorción sugiere que la disociación es cada vez más probable para tamaños de grupos más grandes.<sup>78</sup>

Hongchao Zhang et al. realizaron un estudio, mediante DFT, de la adsorción y disociación de agua en grupos icosaédricos de  $\text{Fe}_{13}$  y  $\text{Fe}_{12}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). La geometría icosaédrica de los grupos  $\text{Fe}_{12}\text{X}$  se ve ligeramente afectada por la adsorción de agua. El  $\text{H}_2\text{O}$  prefiere adsorber en el sitio superior de  $\text{Fe}_{12}\text{X}$  con un par de orbitales desocupados de los grupos de hierro para albergar los electrones del par solitario del oxígeno. Entre todos los sistemas,  $\text{NiFe}_{12}$  exhibe una energía de activación más baja para la disociación de  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>69</sup>

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1 La Química computacional y teórica

La química computacional estudia las propiedades físicas y químicas de sistemas, llámese como sistema a una molécula, átomo etc., con el uso de diversas herramientas de cómputo y de modelos matemáticos, donde se emplea la mecánica cuántica, la mecánica estadística y aspectos de la fisicoquímica. En 1985 aparece la primera definición formal de química computacional: modelado cuantitativo del comportamiento químico utilizando una computadora y los formalismos de la química teórica. La química teórica está asociada con la búsqueda de mejores teorías para describir, a través modelos matemáticos y del desarrollo algoritmos, cantidades determinadas experimentalmente e incluye los desarrollos de la química cuántica, la mecánica cuántica y la mecánica estadística. La química cuántica describe la distribución espacial de los electrones, calcula la energía de las moléculas y otras propiedades, por otro lado, los métodos utilizados en mecánica cuántica, ab initio, semi empíricos y DFT, tienen la característica de que usan solamente las constantes atómicas fundamentales o emplean datos experimentales (semi empíricos) al momento de establecer parámetros en los cálculos.

La química teórica permite el desarrollo de modelos para describir cualquier sistema químico, mientras que la química computacional brinda las técnicas operacionales para resolver los modelos teóricos y probar su validez mediante la comparación con datos experimentales. Los sistemas en estudio frecuentemente se encuentran en fase condensada, lo que implica un reto para la química computacional, porque por lo general las moléculas se calculan aisladas, en fase vapor y a 0 K.

Ref. <sup>79,80</sup>

#### 3.2 Teoría de funcionales de la densidad (DFT)

En 1964 Hohenberg y Kohn, al demostrar que para el estado fundamental la energía depende únicamente de la densidad electrónica, sentaron la base de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Las ecuaciones de Kohn y Sham posibilitaron su aplicación práctica. Actualmente es el método más usado para el estudio de los sistemas de gran tamaño.<sup>81</sup>

### 3.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Hohenberg y Kohn probaron un teorema que establecía que para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado base, la función de onda y las demás propiedades electrónicas son determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado  $\rho_0(x,y,z)$ , por lo que se puede decir que la energía del estado basal  $E_0$  es funcional (función de una función) de la densidad electrónica  $E_0 = E_0[\rho_0]$ . La teoría del funcional de la densidad (DFT) intenta calcular  $E_0$  y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental,  $\rho_0$ .

Si se considera el hamiltoniano de una molécula de  $n$  electrones se tiene:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$$v(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2)$$

La cantidad  $v(r_i)$ , es la energía potencial entre el electrón  $i$  y los núcleos, depende de las coordenadas ( $\vec{r}$ ) del electrón  $i$  y de las coordenadas nucleares. Pero al utilizar un sistema con núcleos fijos, las coordenadas nucleares dejan de ser variables y la energía potencial  $v(r_i)$  solo depende de las coordenadas electrónicas, se le conoce como el potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$ , ya que tiene un origen externo al sistema de electrones. Una vez que se establece el potencial externo  $v(r_i)$  y el número de electrones  $n$  en el sistema, se puede determinar la función de onda y la energía de la molécula al solucionar la ecuación de Schrödinger.

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 los electrones, es decir,  $E = \bar{T} + \bar{V}_{ne} + \bar{V}_{ee}$ . Cuando se introduce el teorema de Hohenberg y Kohn, se encuentra que todos estos términos son dependientes de la densidad, por lo que se llega a la siguiente ecuación:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (3)$$

$E_v$  es la energía que depende del potencial externo. Cada una de las cantidades son propiedades promedio obtenidas de la densidad electrónica.

El operador de la energía potencial, producto de la interacción núcleo-electrón, es  $V_{ne} = \sum_{i=1}^n v(r_i)$ , donde  $v(r_i)$  es la suma de la interacción del electrón  $i$  con cada uno de los núcleos  $\alpha$ . De esta manera, el operador es la suma de las interacciones de todos los electrones con todos los núcleos y, si se aplica el operador  $V_{ne}$  a la densidad electrónica, que es un continuo, se tiene:

$$\bar{V}_{ne} = \int \rho_0(r) v(r) dr \quad (4)$$

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \int \rho_0(r) v(r) dr + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (5)$$

Los funcionales  $\bar{T}[\rho_0]$  y  $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$  son desconocidos, por lo cual la ecuación x no proporciona una vía práctica para calcular  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ .

Para transformar la ecuación x de relación formal en herramienta práctica, se utiliza otro teorema propuesto por Hohenberg y Kohn que establece que se puede encontrar la energía molecular empleando el método variacional mediante la expresión:

$$\bar{T}[\rho] + \bar{V}_{ee}[\rho] + \int \rho v(r) dr \geq E_v[\rho_0] \quad (6)$$

En principio se puede calcular la energía sin que se requiera el cálculo de la función de onda, sin embargo, el teorema no indica como calcular  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ .

Ref. <sup>82</sup>

### 3.2.2 Método Kohn-Sham

En 1965 Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener la densidad  $\rho_0$  y la energía  $E_0$  a partir de  $\rho_0$ . Este método en principio permite obtener resultados exactos, pero en realidad solo arroja resultados aproximados porque opera con funcionales desconocidos.

Kohn y sham consideran un sistema de referencia ficticio (descrito por la letra S) y denominado sistema no interactuante de  $n$  electrones (electrones que no interactúan entre ellos), los cuales experimentan el mismo potencial externo  $v_S(r_i)$ , que es una cantidad elegida de tal manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta de la molécula en estudio, es decir,  $\rho_S = \rho_0$ .

El sistema de partículas no interactuantes tiene un hamiltoniano de la forma

$$H_S = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_S(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{ks} \quad (7)$$

donde  $h_i^{ks}$  es el hamiltoniano de Kohn-Sham de un electrón.

Como el sistema de referencia S está formado de partículas no interactuantes, es posible separar el efecto de cada una y, a partir del principio de Pauli, se obtiene una función de onda del sistema de referencia en el estado basal  $\Psi_{S,0}$ , que se describe como un determinante de Slater de los espín-orbitales de Kohn-Sham  $u_i^{ks}$ , donde la parte espacial  $\theta_i^{ks}(r_i)$  de cada espín orbital es función propia del hamiltoniano  $h_i^{ks}$ , que depende solo de un electrón. De esta manera se tiene que:  $\Psi_{S,0} = |u_1, u_2, \dots, u|$ , donde  $u_i = \theta_i^{ks}(r_i)\sigma_i$  y  $\sigma_i$  es la función de espín orbital ( $\alpha$  o  $\beta$ ). Con esta información es posible escribir la ecuación de valores propios siguiente:

$$h_i^{ks} \theta_i^{ks} = \varepsilon_i^{ks} \theta_i^{ks} \quad (8)$$

donde  $\varepsilon_i^{ks}$  es la energía del orbital de Kohn-Sham.

Considerando el sistema de referencia, se puede definir las diferencias entre este sistema y el sistema real como:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] \quad (9)$$

donde  $\Delta T$  es la diferencia entre la energía cinética electrónica de la molécula real y la del sistema de referencia de electrones no interactuantes, con densidad electrónica igual a la de la molécula real. De la misma manera, se establece la diferencia siguiente:

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 \quad (10)$$

donde  $r_{1,2}$  es la distancia entre los puntos  $r_1(x_1y_1z_1)$  y  $r_2(x_2y_2z_2)$ . La cantidad  $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$  es la expresión clásica de la energía potencial de repulsión electrostática entre los electrones, si se les consideran sumergidos en una distribución de carga continua con densidad electrónica  $\rho$ .

Al tomar en cuenta la ecuación 9 y 10, se puede reescribir la ecuación 5.

$$E_v[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (11)$$

Los funcionales  $\Delta T$  y  $\Delta V_{ee}$  son desconocidos, estas cantidades se incluyen en la definición de un nuevo funcional, el funcional de la energía de correlación de intercambio,  $E_{xc}[\rho]$ .

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (12)$$

$$E_v[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (13)$$

Es posible determinar  $E_0$  a partir de la densidad, siempre y cuando se puedan encontrar los orbitales de Kohn-Sham  $\theta_i^{ks}$  y se conozca el funcional  $E_{xc}[\rho]$ , El cual contiene los términos de energía de correlación cinética, la energía de intercambio (que se origina en el requerimiento de antisimétrica) y la energía de correlación coulombica.

Ref.<sup>82</sup>

### 3.3 Funcional BPW91

Los diferentes tratamientos en la teoría de funcionales de la densidad consisten en como calcular, el funcional de la energía de correlación de intercambio,  $E_{xc}$ .

El funcional BPW91 se considera un funcional puro, ya que no considera el intercambio de Hartree-Fock. Está formado por los funcionales de intercambio de Becke (B) y el de correlación de Perdew y Wang de 1991 (PW91).

La energía  $E_{xc}$ , referida al funcional BPW91 se representa mediante la siguiente ecuación:

$$E_{xc}^{BPW91} = E_x^{B88} + E_c^{PW91} \quad (14)$$

Donde,  $E_x^{B88}$ , el intercambio de Becke, B88, está dado por

$$E_x^{B88} = -\frac{3}{2} \left[ \frac{3}{4\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} d^3r - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3r \quad (15)$$

El primer término corresponde a la energía de intercambio bajo la aproximación local de la densidad (LDA) basada en la idea del gas de electrones uniforme. El factor  $\beta$ , es una constante de ajuste de calibración, se determino por un ajuste de minimos cuadrados de las energias de intercambio exactas de Hartree-Fock (HF) de seis átomos de gases nobles, desde helio hasta radón.

La energía de correlación del funcional PW91 es,

$$E_c^{PW91} = \int d^3r n[\epsilon_c(r_s, \zeta)] + H(t, r, \zeta) \quad (16)$$

donde,  $t$  es otro gradiente de densidad escalado

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2gK_s\rho} \quad (17); \quad g = \frac{[1 + \zeta^{2/3} + 1 - \zeta^{2/3}]}{2} \quad (18)$$

y  $k_s$  es el vector de onda de filtrado local.

$$k_s = (4k_f/\pi)^{1/2} \quad (19)$$

La función  $H$  es igual a la suma entre  $H_0$  y  $H_1$

$$H_0 = \frac{g^3\beta^2}{2\alpha} \ln \left[ 1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \quad (20)$$

$$H_1 = v \left[ C_c(r_s) - C_c(0) - \frac{3C_x}{7} \right] g^3 t^2 e^{[-100g^4 (\frac{k_s^2}{k_F^2}) t^2]} \quad (21)$$

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

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{\frac{-2\alpha\epsilon_C(r_s \cdot \zeta)}{g^3 \beta^2}} - 1} \quad (22)$$

Las constantes de ajuste del funcional fueron obtenidas a través de la calibración electrostática de los primeros 30 átomos de la tabla periódica, en los cuales se incluyen los metales de transición.

Ref. <sup>82,83</sup>

### 3.3.1 Corrección de dispersión aplicado a BPW91

Se propone una nueva densidad funcional (DF), del tipo de aproximación de gradiente generalizada, denominada B97-D. Se basa en la serie de potencias de Becke a partir de 1997 y se parametriza mediante la inclusión de correcciones de dispersión por pares de átomos amortiguados de la forma  $C_6 \cdot R^{-6}$ .

La corrección de dispersión se calcula con la siguiente ecuación:

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}} \quad (23)$$

Donde  $E_{\text{DFT}}$  es la energía auto consistente obtenida por el funcional de intercambio y correlación, y  $E_{\text{disp}}$  es la dispersión empírica corregida.

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i=1}^{\text{Nat}-1} \sum_{j=i+1}^{\text{Nat}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(R_{ij}) \quad (24)$$

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (25)$$

$\text{Nat}$  es el número de átomos en el sistema,  $C_6^{ij}$  es el coeficiente de dispersión para un par de átomos  $ij$ ,  $s_6$  es un parámetro global de escalamiento y depende del funcional utilizado y  $R_{ij}$  es la distancia interatómica. Para evadir singularidades en distancias pequeñas, se utiliza la función de amortiguamiento  $f_{\text{dmp}}(R_{ij})$ , la cual está dada por:

$$f_{\text{dmp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}} \quad (26)$$

Donde  $R_v$  es la suma de los radios atómicos de Van der Waals. Los coeficientes  $C_6^{ij}$  están definidos como la media geométrica de los coeficientes atómicos  $C_6$ .

Ref. <sup>84</sup>

### 3.4 Optimización de la geometría

Un cálculo teórico se inicia con una geometría de partida, construida con una matriz de coordenadas para cada átomo formador de una molécula o especie química. Esta geometría de partida se optimiza de tal manera que se encuentra un punto estacionario en la superficie de energía potencial, esta superficie describe la energía de la molécula en función de su longitud de enlace, ángulos de torsión, etc. Es difícil calcular y dibujar superficies de moléculas con muchos átomos porque requieren varios parámetros para describir la geometría, sin embargo, una superficie en tres dimensiones facilita realizar el cálculo porque se pueden visualizarse como una sábana con crestas y valles, que son puntos estacionarios. A los puntos en la superficie de potencial donde el gradiente o las fuerzas son cero se denominan puntos estacionarios o puntos críticos. En mecánica clásica, la fuerza se define como el negativo del gradiente del potencial.

La mayoría de los métodos que permiten localizar puntos estacionarios lo hacen sin construir toda la superficie y utilizando la primera derivada de la energía potencial respecto a los parámetros geométricos, algunos algoritmos de optimización emplean también la segunda derivada.

Para que un punto en la superficie de potencial sea un mínimo debe satisfacer dos condiciones: 1) El gradiente de las fuerzas debe ser cero. Si la primera derivada de la energía respecto a las coordenadas moleculares no es cero, existen puntos próximos de menor energía. 2) Debe tener un índice de cero o, lo que es lo mismo, todos los valores propios del hessiano deben ser positivos; esto también implica que todas las frecuencias son reales.

Ref. <sup>79</sup>

## 4. OBJETIVOS

### 4.1 Objetivo general

Estudiar y mostrar, a nivel DFT, las propiedades estructurales, magnéticas, electrónicas, vibracionales y energéticas de los cúmulos de hierro  $Fe_n^{0\pm 1}$  ( $n=1-10$ ), así como caracterizar la adsorción y activación de la molécula de agua con cada uno de estos cúmulos.

### 4.2 Objetivos particulares

- Obtención de las geometrías, de menor energía, de los cúmulos de hierro ( $Fe_n^{0\pm 1}$ ,  $n=1-10$ ) y de los complejos metal-ligando ( $[Fe_n - H_2O]^{0\pm 1}$ ,  $n=1-10$ ).
- Análisis de la distribución de carga en los cúmulos de hierro neutros y iónicos, así como en los sistemas metal-ligando.
- Estudio del carácter magnético de los cúmulos  $Fe_n^{0\pm 1}$  y del cambio que presentan al adicionar una molécula de agua.
- Determinación de las propiedades energéticas (energía de disociación, energía de ionización y afinidad electrónica) de las especies  $Fe_n^{0\pm 1}$  y  $[Fe_n - H_2O]^{0\pm 1}$ , y comparar estos resultados teóricos con datos experimentales.
- Obtención de la energía de los orbitales moleculares y de la brecha energética de cada cúmulo metálico y de los sistemas metal-ligando.
- Análisis de frecuencia de vibración en el infrarrojo de cada cúmulo de hierro y de cada sistema metal-ligando.
- Mostrar, de manera general, las condiciones que favorecen la activación y adsorción de la molécula de agua.

## 5. HIPÓTESIS

- a) Partiendo de la ley de cargas, donde se considera que toda carga positiva es atraída por una carga negativa, y teniendo presente las cargas parciales de la molécula de agua, suponemos que los cúmulos cargados positivamente,  $Fe_n^+$ , presentaran una adsorción favorecida por medio del enlace metal-oxígeno, Fe-O, y con los átomos de hidrógeno apuntando alejados del metal (para evitar repulsiones). También consideramos que los complejos  $[Fe_n - H_2O]^{+1}$ , podrían presentar los valores de energía de unión más grandes.
- b) Considerando las ideas del inciso anterior, se espera que los cúmulos con carga negativa,  $Fe_n^-$ , presenten una adsorción favorecida por el enlace metal-hidrogeno, Fe-H, y con el átomo de oxígeno apuntando alejado del metal. Incluso se podrían esperar enlaces múltiples de Fe-H.
- c) Partiendo de la idea del inciso a y del concepto de jellium, consideramos que, en los cúmulos de hierro neutros,  $Fe_n$ , se puede presentar la adsorción por medio de los enlaces Fe-O y Fe-H, en donde el enlace metal-oxígeno se favorece a medida que crece n. Continuando con la misma idea creemos que las energías de adsorción de  $Fe_n-H_2O$  son valores pequeños, que crecen globalmente a medida que aumenta el tamaño del grupo.

## 6. METODOLOGÍA

Los cálculos realizados en este trabajo se basaron en la teoría de los funcionales de la densidad, se utilizó el funcional BPW91 y se emplearon las bases gaussianas triple zeta 6-311++G(2d,2p) desarrolladas por Pople. El funcional BPW91 corresponde a la combinación entre los funcionales Becke 88 y Perdew-Wang 91, este funcional se caracteriza porque puede obtener resultados más cercanos a los experimentales, especialmente para el dímero de hierro,  $\text{Fe}_2$ .<sup>47</sup> Al cálculo se le agrego una corrección de dispersión de Grimme (DFT-D2), para describir las interacciones entre el ligante y el cúmulo.<sup>84</sup> Una observación sobre las correcciones de dispersión es que sobrestiman ligeramente las energías de adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2$  en la superficie del hierro, esto sucede con el funcional PBE.<sup>72</sup> En resumen, el método utilizado en este trabajo se conoce como BPW91-D2.

Las geometrías de los cúmulos de hierro neutros,  $\text{Fe}_n$ , se tomaron como referencia de diferentes artículos publicados por Castro et al.<sup>44,54</sup> y G. L. Gutsev et al.<sup>57,58</sup>, estas geometrías se optimizaron sin restricción de simetría y mediante el comando Opt=tight. Las estructuras optimizadas se confirmaron como verdaderos mínimos locales al observar que todos los valores de las frecuencias vibracionales son reales, para observar dichos valores se utiliza el comando Freq. Una vez obtenidas las geometrías optimizadas de los cúmulos neutros, se prosiguió a la remoción y adición de un electrón para obtener las especies iónicas,  $\text{Fe}_n^{\pm 1}$ . Con la finalidad de encontrar el estado fundamental (GS) de cada especie se realizaron cálculos a por lo menos tres multiplicidades (M) diferentes ( $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$ ). A estas especies se les aplicó el análisis de población de los orbitales naturales de enlace (NBO) para describir la distribución electrónica. Las energías totales de las especies GS se corrigieron con la energía del punto cero (ZPE), con estos valores de energía se calcularon las energías de ionización, afinidad electrónica y la energía de enlace por átomo. Por otra parte, se examinaron los orbitales moleculares ocupados de mayor y menor energía (HOMO-LUMO), así como la diferencia entre ambos. Una vez obtenidos y analizados los estados fundamentales de los cúmulos de  $\text{Fe}_n^{0\pm 1}$ , se realizó el estudio de su interacción con una molécula de agua,  $[\text{Fe}_n - \text{H}_2\text{O}]^{0\pm 1}$ . Para obtener los estados fundamentales de las especies metal-ligando se aplicó el proceso y teoría ya

mencionados. En este último caso se propusieron geometrías en donde la molécula de agua mantiene los enlaces O-H, es decir, no se presentan estructuras con la molécula de agua disociada porque la principal finalidad de este estudio es mostrar el posible sitio de adsorción del agua sobre los cúmulos de hierro,  $Fe_n^{0\pm1}$ . Según Denis M. Kiawi et al. los espectros IR de las agrupaciones de hierro catiónicas, producidas mediante ablación con láser, complejadas con una molécula de agua  $Fe_n^+-H_2O$  ( $n=6-15$ ) se explican por una mezcla de cumulo-ligante donde el agua se adsorbe molecularmente, pero para una fracción pequeña, también se produce la disociación de las moléculas de agua.<sup>78</sup> Gutsev et al. estudió teóricamente las estructuras de energía mínima para grupos de Fe aniónico, neutro y catiónico con agua adsorbida, considerando explícitamente la disociación del agua. Encontraron en todos los casos que la disociación del agua fue energéticamente favorable en al menos 0.5 eV.<sup>75</sup> El hecho de que el agua se une disociativamente al hierro no es del todo sorprendente porque se sabe que el agua se disocia y forma hidroxilo en las superficies de hierro a granel y solo a temperaturas elevadas la molécula de agua está completamente disociada. Sería interesante utilizar las geometrías propuestas por Gutsev, proponer otras y calcular las barreras de energía para la posterior evolución del  $H_2$ . Estos cálculos se realizaron utilizando el programa, de química computacional, Gaussian 09 y para visualizar y analizar todas las especies estudiadas se utilizó el paquete Gaussview 5.0.

La energía de ionización (EI) se define como la energía necesaria para extraer un electrón, de la capa de valencia, de una especie química neutra, para formar una especie catiónica. Existen dos tipos de energías de ionización, la energía de ionización vertical y la energía de ionización adiabática, la energía de ionización que se reporta en esta tesis corresponde a la adiabática, la cual se define como la mínima cantidad de energía requerida para remover un electrón de una especie química neutra y se calcula mediante la diferencia entre los estados basales de la especie química neutra y iónica.

$$EI (Fe_n) = E(Fe_n^+) - E(Fe_n) \text{ ec. 27}$$

$$EI (Fe_n - H_2O) = E([Fe_n - H_2O]^+) - E([Fe_n - H_2O]) \text{ ec. 28}$$

La afinidad electrónica (AE) se define como el cambio de energía cuando un cúmulo neutro atrae un electrón para convertirse en un ion negativo. De manera análoga a la energía de ionización, la afinidad electrónica presenta dos tipos: adiabática y vertical. La afinidad electrónica adiabática mide la diferencia entre la energía de la especie aniónica y la energía de la especie neutra, en sus estados de mínima energía, la afinidad electrónica vertical, conocida como energía de desprendimiento vertical, es la energía necesaria para remover un electrón del anión sin permitir un relajamiento estructural en la especie química neutra. Las afinidades electrónicas calculadas en esta tesis son adiabáticas y se calcularon con las siguientes ecuaciones:

$$AE(Fe_n) = E(Fe_n) - E(Fe_n^-) \text{ ec. 29}$$

$$AE(Fe_n - H_2O) = E([Fe_n - H_2O]) - E([Fe_n - H_2O]^-) \text{ ec. 30}$$

Como criterio de estabilidad, para los cúmulos de hierro, se calcula el valor absoluto de la energía de enlace por átomo (EE/A), la cual se obtiene mediante la expresión:

$$EE/A = \frac{nE(Fe^x) - E(Fe_n^x)}{n} \text{ ec. 31}$$

donde n es el número de átomos y x es la carga

Las energías de disociación estudiadas se definen como la energía necesaria para separar una molécula de agua de un complejo  $Fe_n - H_2O$  y se calculó de la siguiente manera:

$$E_d([Fe_n - H_2O]^x) = [E(Fe_n^x) + E(H_2O)] - E([Fe_n - H_2O]^x) \text{ ec. 32}$$

La energía de disociación de los cúmulos depende de la ruta de fragmentación, el valor de y está descrito por el intervalo de  $1 \leq y \leq n$ .

$$E_d(Fe_n^x) = [E(Fe_{n-y}^x) + E(Fe_y^x)] - E(Fe_n^x) \text{ ec. 33}$$

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la primera parte de este estudio se obtuvieron las geometrías optimizadas de los cúmulos de hierro neutros,  $Fe_n$ , una vez obtenidas estas geometrías se prosiguió a la remoción y adición de un electrón para obtener las especies iónicas,  $Fe_n^{\pm 1}$ . Se realizaron los cálculos a por lo menos tres multiplicidades diferentes ( $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$ ) y se mostraron las comparaciones de momento magnético, momento dipolar, energía total, energía relativa y distancia de enlace con respecto a estas multiplicidades.

La segunda parte del estudio consistió en mostrar las propiedades estructurales, energéticas, electrónicas, vibracionales y magnéticas de los cúmulos de hierro, neutros y iónicos, en su estado base. Así como comparar los resultados obtenidos con información reportada tanto teórica como experimental, las principales comparaciones se realizaron con las publicaciones realizadas por Gutsev et al. y Castro et al. Al final de esta sección se muestran las comparaciones entre los cúmulos y se mencionan cuáles podrían ser los más estables y si se presentan los números mágicos.

La última parte del estudio consistió en realizar el análisis de la interacción de una molécula de agua con los estados fundamentales de los cúmulos de  $Fe_n^{0\pm 1}$ . Se propusieron geometrías en donde la molécula de agua mantiene los enlaces O-H, es decir, no se presentan estructuras con la molécula de agua disociada porque la principal finalidad de este estudio es mostrar el posible sitio de adsorción del agua sobre los cúmulos de hierro,  $Fe_n^{0\pm 1}$ . La manera en que analizamos los sistemas metal-ligante consisten principalmente en observar los cambios mostrados en la molécula de agua, es decir, si la molécula de agua presenta cambios estructurales se favorece su activación y por ende se presenta la adsorción en la superficie de los cúmulos. La información obtenida se compara con información reportada principalmente la vibración de la molécula de agua.

### 7.1 Análisis estructural, energético, magnético y polar de los cúmulos $Fe_n^{\pm 1}$ ( $n=1-10$ ) a multiplicidades $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$

Para obtener las estructuras de los cúmulos de hierro,  $Fe_n^{0\pm 1}$ , se consideraron las geometrías propuestas por Castro<sup>44,54</sup>, Gutsev<sup>57,58</sup> y Abdurrahman<sup>50</sup>, al realizar los cálculos teóricos se observó que a partir del tetrámero se favorecen las estructuras de tres dimensiones y que la formación de estas geometrías se da por el acoplamiento de caras triangulares. Para este mismo cúmulo se observaron algunos isómeros planos, el más estable de ellos corresponde a la estructura de un rombo. Con la finalidad de encontrar la geometría de menor energía (GS) de cada especie,  $Fe_n^{0\pm 1}$ , se realizaron los cálculos con diferentes distribuciones espaciales y a tres multiplicidades diferentes por cada distribución geométrica. Una vez efectuado los cálculos y asegurando que se obtuvieron geometrías optimizadas de los cúmulos de hierro en sus estados neutros y iónicos, se realizó el tratamiento de datos para obtener la energía total y relativa de cada especie. Las energías relativas se obtienen al efectuar la diferencia de energías totales entre la especie  $n$  de multiplicidad  $M_{1+2}$  o  $M_{1-2}$  y el estado base de multiplicidad  $M_1$ . En la Tabla 1 se observa que para cada  $n$  la geometría de las especies neutra y iónicas es la misma. Con respecto a la multiplicidad, se observa que las especies neutras presentan valores de  $M$  impares, mientras que las especies iónicas tienen valores de  $M$  pares. También se puede apreciar que conforme incrementa el valor de  $n$ , es decir crece el cúmulo de las especies de hierro, los valores de  $M$  también lo hacen por factores de 2 o 4 unidades. Comparando la energía total de los sistemas neutros, aniónicos y catiónicos, se observa que las especies aniónicas presentan las energías más bajas.

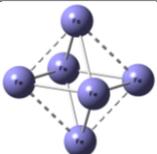
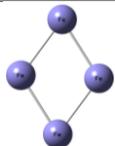
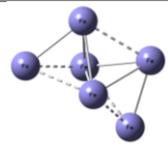
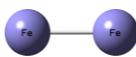
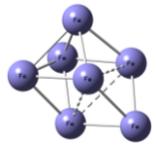
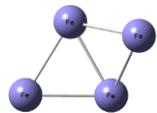
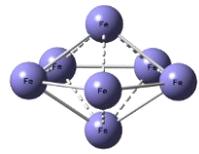
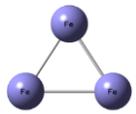
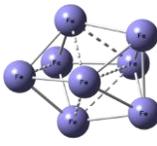
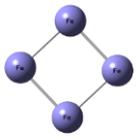
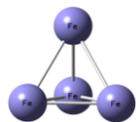
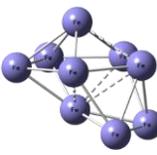
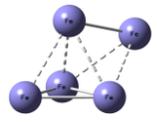
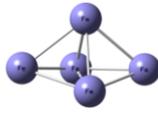
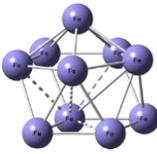
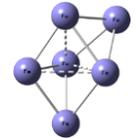
Geometrías a multiplicidades $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$				Isómeros						
	Fe <sub>1</sub>	M=3,5,7		Fe <sub>6</sub>	M=19,21,23		Fe <sub>4</sub> <sup>-</sup>	M=14		Fe <sub>6</sub> M=25
	Fe <sub>1</sub> <sup>+</sup>	M=2,4,6		Fe <sub>6</sub> <sup>+</sup>	M=20,22,24			E <sub>R</sub> =0.36 eV		E <sub>R</sub> =2.98
	Fe <sub>1</sub> <sup>-</sup>	M=2,4,6		Fe <sub>6</sub> <sup>-</sup>	M=18,20					
	Fe <sub>2</sub>	M= 5,7,9		Fe <sub>7</sub>	M=21,23,25		Fe <sub>4</sub> <sup>-</sup>	M=12		Fe <sub>7</sub> <sup>+</sup> M=28
	Fe <sub>2</sub> <sup>+</sup>	M=6,8,10		Fe <sub>7</sub> <sup>+</sup>	M=22,24,26			E <sub>R</sub> =1.04 eV		E <sub>R</sub> =2.64
	Fe <sub>2</sub> <sup>-</sup>	M=6,8,10		Fe <sub>7</sub> <sup>-</sup>	M=20,22,24					
	Fe <sub>3</sub>	M=9,11,13		Fe <sub>8</sub>	M=23,25,27		Fe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	M=8		
	Fe <sub>3</sub> <sup>+</sup>	M=8,10,12		Fe <sub>8</sub> <sup>+</sup>	M=24,26,28			E <sub>R</sub> =2.12 eV		
	Fe <sub>3</sub> <sup>-</sup>	M=10,12,14		Fe <sub>8</sub> <sup>-</sup>	M=22,24,26					
	Fe <sub>4</sub>	M=13,15,17		Fe <sub>9</sub>	M=25,27,29		Fe <sub>5</sub> <sup>-</sup>	M=22		
	Fe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	M=10,12,14		Fe <sub>9</sub> <sup>+</sup>	M=26,28,30			E <sub>R</sub> =2.74 eV		
	Fe <sub>4</sub> <sup>-</sup>	M=14,16,18		Fe <sub>9</sub> <sup>-</sup>	M=26,28,30					
	Fe <sub>5</sub>	M=17,19,21		Fe <sub>10</sub>	M=27,29,31		Fe <sub>6</sub> <sup>-</sup>	M= 22, 24		
	Fe <sub>5</sub> <sup>+</sup>	M=14,16,18		Fe <sub>10</sub> <sup>+</sup>	M=28,30,32			E <sub>R</sub> =0.94; 1.83		
	Fe <sub>5</sub> <sup>-</sup>	M=16,18,20		Fe <sub>10</sub> <sup>-</sup>	M=30,32,34					

 Tabla 1. Geometrías de  $Fe_n^{0\pm 1}$  ( $n=1-10$ ) a multiplicidades  $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$

### 7.1.1 Sistema $\text{Fe}_n$ ( $n=1-10$ ) a $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$

En la Tabla 2 se muestra la multiplicidad, la energía total, la energía relativa, la distancia promedio de enlace, el momento magnético y el momento dipolar de los cúmulos de hierro en estado neutro,  $\text{Fe}_n$  ( $n=1-10$ ). Se observa que conforme crece el cúmulo la energía total también lo hace, esto sucede porque aumenta el número de electrones y núcleos del sistema. Los valores nulos de energía relativa corresponden a las especies de menor energía total, es decir corresponde a los estados basales de los cúmulos de hierro. La distancia de enlace promedio de cada cúmulo se encuentra alrededor de 2 Å, la distancia más larga para los cúmulos estudiados es de 2.506 Å y corresponde al cúmulo  $\text{Fe}_6$  que presenta una multiplicidad de  $M=21$  y es la especie basal. La distancia más corta es de 1.833 Å y corresponde al dímero con  $M=5$  y energía relativa de 0.828 eV. El dímero basal presenta una multiplicidad de  $M=7$  y una distancia de enlace de 2.008 Å. Para la mayoría de las especies estudiadas, excepto para  $\text{Fe}_6$ ,  $\text{Fe}_8$  y  $\text{Fe}_{10}$ , la distancia de enlace se ve afectada por la multiplicidad porque se observa que conforme aumenta la multiplicidad la distancia de enlace se hace más larga. El momento magnético promedio de las especies en estado base se encuentran alrededor de  $3 \bar{\mu}_B$ . Sin considerar el átomo de hierro, el valor promedio más grande del momento magnético es de  $4 \bar{\mu}_B$ , este valor lo presentan las especies con  $M_2=M_{1+2}$ , específicamente para  $\text{Fe}_2$  ( $M=9$ ),  $\text{Fe}_3$  ( $M=13$ ),  $\text{Fe}_4$  ( $M=17$ ) y  $\text{Fe}_5$  ( $M=21$ ), por otro lado, el valor más pequeño corresponde a  $2 \bar{\mu}_B$  y se presenta en el dímero de multiplicidad  $M=9$ . El valor del momento dipolar de las especies estudiadas,  $\text{Fe}_n$ , se encuentra entre 0.000 y 0.798 Debyes, el valor máximo de 0.798 D lo presentan la especie  $\text{Fe}_{10}$  con una energía relativa de 0.030 eV y una multiplicidad de  $M=31$ ; el valor de 0.000 D lo presentan todos los monómeros, dímero, hexámeros y dos de los tetrámeros estudiados, uno corresponde a la especie en estado base con  $M=15$  y el segundo corresponde a la especie con  $M=13$  con energía relativa de 0.102 eV.

**Tabla 2.** Parámetros estructurales, energéticos, magnéticos y polares de Fe<sub>n</sub> (n=1-10) a M<sub>2,3</sub>=M<sub>1±2</sub>

n	M	E <sub>T</sub> (10 <sup>4</sup> eV)	E <sub>R</sub> (eV)	$\bar{d}$ (Å)	M.M (μ <sub>B</sub> )	M.D (D)	n	M	E <sub>T</sub> (10 <sup>4</sup> eV)	E <sub>R</sub> (eV)	$\bar{d}$ (Å)	M.M (μ <sub>B</sub> )	M.D (D)
1	3	-3.43877	0.840	0.000	2.000	0.000	6	19	-20.63459	0.470	2.392	3.000	0.000
	5	<b>-3.43886</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>4.000</b>	0.000		21	<b>-20.63464</b>	<b>0.000</b>	<b>2.506</b>	<b>3.333</b>	<b>0.000</b>
	7	-3.43858	2.751	0.000	6.000	0.000		23	-20.63450	1.382	2.478	3.667	0.000
2	5	-6.87785	0.828	1.833	2.000	0.000	7	21	-24.07378	0.523	2.364	2.857	0.212
	7	<b>-6.87793</b>	<b>0.000</b>	<b>2.008</b>	<b>3.000</b>	<b>0.000</b>		23	<b>-24.07383</b>	<b>0.000</b>	<b>2.408</b>	<b>3.143</b>	<b>0.103</b>
	9	-6.87788	0.486	2.148	4.000	0.000		25	-24.07374	0.931	2.431	3.429	0.323
3	9	-10.31700	0.255	2.171	2.667	0.001	8	23	-27.51300	0.519	2.361	2.750	0.235
	11	<b>-10.31703</b>	<b>0.000</b>	<b>2.247</b>	<b>3.333</b>	<b>0.520</b>		25	<b>-27.51306</b>	<b>0.000</b>	<b>2.425</b>	<b>3.000</b>	<b>0.041</b>
	13	-10.31699	0.323	2.329	4.000	0.249		27	-27.51298	0.787	2.419	3.250	0.147
4	13	-13.75618	0.102	2.298	3.000	0.000	9	25	-30.95216	0.524	2.365	2.667	0.335
	15	<b>-13.75619</b>	<b>0.000</b>	<b>2.357</b>	<b>3.500</b>	<b>0.000</b>		27	<b>-30.95222</b>	<b>0.000</b>	<b>2.387</b>	<b>2.889</b>	<b>0.185</b>
	17	-13.75616	0.325	2.393	4.000	0.037		29	-30.95218	0.314	2.435	3.111	0.229
5	17	-17.19539	0.012	2.374	3.200	0.443	10	27	-34.39135	0.538	2.461	2.600	0.143
	19	<b>-17.19539</b>	<b>0.000</b>	<b>2.394</b>	<b>3.600</b>	<b>0.192</b>		29	<b>-34.391409</b>	<b>0.000</b>	<b>2.393</b>	<b>2.800</b>	<b>0.666</b>
	21	-17.19523	1.583	2.448	4.000	0.058		31	-34.391406	0.030	2.430	3.000	0.798

### 7.1.2 Sistema $Fe_n^+$ (n=1-10) a $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$

En la Tabla 3 se muestra la información correspondiente a los cúmulos de hierro en estado catiónico. Las multiplicidades de estos sistemas son pares y van incrementando conforme crece el cúmulo, por ejemplo, la multiplicidad del monómero en el estado base es de 4, mientras que para el cúmulo de diez átomos de hierro,  $Fe_{10}^+$ , la multiplicidad del estado base es de 30. La energía total de los sistemas catiónicos tiene la misma tendencia que los cúmulos de hierro neutros, incluso la relación entre la energía total y el tamaño del cúmulo sigue una tendencia lineal. Las geometrías correspondientes a energías relativas menores a 0.5 eV pueden competir con las geometrías del estado base, estos casos se presentan para los cúmulos de  $Fe_1^+$  (M=6),  $Fe_5^+$  (M=18),  $Fe_6^+$  (M=20),  $Fe_7^+$  (M=22),  $Fe_8^+$  (M=24) y  $Fe_{10}^+$  (M=32). Al igual que los cúmulos neutros la distancia promedio de las especies catiónicas está alrededor de 2 Å. La menor distancia promedio corresponde al dímero de M=6 con energía relativa de 1.031 eV y la distancia promedio más larga corresponde al cúmulo GS de  $Fe_6^+$ . De forma general, la distancia promedio se ve afectada por la multiplicidad del cúmulo, porque conforme aumenta el valor de M la distancia promedio también lo hace, con excepción del hexámero. Sin considerar el átomo de hierro catiónico, los valores del momento magnético promedio, de las especies catiónicas, se encuentran entre 2.25-4.50  $\bar{\mu}_B$ . El tetrámero con M=10 y energía relativa de 1.347 eV presenta el valor de 2.25  $\bar{\mu}_B$  y el dímero con M=10 y energía relativa de 1.294 eV presenta el valor de 4.50  $\bar{\mu}_B$ . Los valores de energía relativa indican que es muy poco probable que estos cúmulos compitan con las especies del estado base. Los momentos magnéticos promedio de las especies GS presentan valores de entre 2.75-3.50  $\bar{\mu}_B$ . El momento dipolar se ve afectado por la carga, porque en el caso de las especies neutras se obtuvieron valores menores a la unidad, mientras que para las especies catiónicas se observaron valores de hasta 31 Debyes. El valor más pequeño de momento dipolar es de 5.886 D y corresponde al hexámero basal de multiplicidad 22, el tetrámero de M=10 con energía relativa de 1.347 eV presenta el valor más grande del momento dipolar que corresponde a 31.005 D.

**Tabla 3.** Parámetros estructurales, energéticos, magnéticos y polares de Fe<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=1-10) a M<sub>2,3</sub>=M<sub>1±2</sub>

n	M	E <sub>T</sub> (10 <sup>4</sup> eV)	E <sub>R</sub> (eV)	$\bar{d}$ (Å)	M.M ( $\mu_B$ )	M.D (D)	n	M	E <sub>T</sub> (10 <sup>4</sup> eV)	E <sub>R</sub> (eV)	$\bar{d}$ (Å)	M.M ( $\mu_B$ )	M.D (D)
1	2	-3.437948	1.250	0.000	2.000	0.000	6	20	-20.634003	0.169	2.457	3.167	5.889
	4	<b>-3.438073</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>3.000</b>	<b>0.000</b>		22	<b>-20.634020</b>	<b>0.000</b>	<b>2.496</b>	<b>3.500</b>	<b>5.886</b>
	6	-3.438046	0.272	0.000	5.000	0.000		24	-20.633814	2.061	2.469	3.833	6.051
2	6	-6.877162	1.031	2.046	2.500	22.766	7	22	-24.073192	0.340	2.404	3.000	6.812
	8	<b>-6.877265</b>	<b>0.000</b>	<b>2.167</b>	<b>3.500</b>	<b>22.884</b>		24	<b>-24.073226</b>	<b>0.000</b>	<b>2.431</b>	<b>3.286</b>	<b>6.819</b>
	10	-6.877136	1.294	2.351	4.500	22.884		26	-24.073098	1.281	2.458	3.571	6.992
3	8	-10.316377	0.540	2.107	2.333	21.290	8	24	-27.512426	0.486	2.393	2.875	7.725
	10	<b>-10.316431</b>	<b>0.000</b>	<b>2.234</b>	<b>3.000</b>	<b>21.455</b>		26	<b>-27.512475</b>	<b>0.000</b>	<b>2.411</b>	<b>3.125</b>	<b>7.714</b>
	12	-10.316365	0.655	2.362	3.667	21.407		28	-27.512366	1.093	2.462	3.375	7.645
4	10	-13.755483	1.347	2.262	2.250	31.005	9	26	-30.951612	0.546	2.381	2.778	7.511
	12	<b>-13.755618</b>	<b>0.000</b>	<b>2.290</b>	<b>2.750</b>	<b>31.000</b>		28	<b>-30.951666</b>	<b>0.000</b>	<b>2.402</b>	<b>3.000</b>	<b>7.893</b>
	14	-13.755552	0.659	2.377	3.250	30.990		30	-30.951612	0.547	2.457	3.222	8.127
5	14	-17.194750	0.319	2.334	2.600	8.398	10	28	-34.390811	0.758	2.414	2.700	10.397
	16	<b>-17.194782</b>	<b>0.000</b>	<b>2.366</b>	<b>3.000</b>	<b>8.379</b>		30	<b>-34.390887</b>	<b>0.000</b>	<b>2.426</b>	<b>2.900</b>	<b>10.445</b>
	18	-17.194779	0.026	2.418	3.400	8.436		32	-34.390856	0.309	2.450	3.100	10.693

### 7.1.3 Sistema $Fe_n^-$ ( $n=1-10$ ) a $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$

En la Tabla 4 se colocaron los datos correspondientes a los cúmulos de hierro aniónicos, las multiplicidades para estas especies son pares y de la misma forma que para los cúmulos neutros y catiónicos  $M$  incrementa con el crecimiento del cumulo, por ejemplo, las especies GS de  $Fe_1^-$  y  $Fe_{10}^-$  tiene una multiplicidad de 4 y 32, respectivamente. La energía total, igual que la multiplicidad, incrementa conforme crece el cumulo, esto sucede porque al adicionar un átomo de hierro a algún cumulo se incrementa el número de electrones en cada especie. Por esta razón el cumulo de diez átomos tiene la mayor energía total. La energía relativa nula corresponde a las especies aniónicas en el estado base, en este estudio encontramos que las especies  $Fe_7^-$  ( $M=20$ ,  $E_R=0.365$ ),  $Fe_8^-$  ( $M=26$ ,  $E_R=0.435$ ),  $Fe_9^-$  ( $M=26$ ,  $E_R=0.082$ ),  $Fe_{10}^-$  ( $M=30$ ,  $E_R=0.136$ ) y  $Fe_{10}^-$  ( $M=34$ ,  $E_R=0.099$ ) compiten con los estados base, especialmente las especies de  $Fe_9^-$  ( $M=26$ ,  $E_R=0.082$ ) y  $Fe_{10}^-$  ( $M=34$ ,  $E_R=0.099$ ), las cuales presentan una energía relativa menor a 0.1 eV. La distancia promedio de los cúmulos aniónicos, igual que las demás especies estudiadas, se presentan alrededor de 2.045-2.456 Å. La menor distancia promedio se observa para el dímero aniónico de multiplicidad 6 y con energía relativa de 0.421 eV, la mayor distancia corresponde a la especie  $Fe_{10}^-$  con  $M=34$  y de energía relativa de 0.099 eV. De forma general la distancia de enlace promedio se ve afectada por la multiplicidad porque en la mayoría de los casos la distancia promedio incrementa conforme crece la multiplicidad. Esto no ocurre para el hexámero aniónico, específicamente para la multiplicidad 22 con energía relativa de 0.937 eV. El momento magnético promedio de las especies aniónicas GS se encuentra entre 2.875-3.750  $\mu_B$ , siendo el valor máximo para el tetrámero y el valor mínimo para el cumulo de ocho átomos. Específicamente para cada cumulo el momento magnético promedio aumenta con el crecimiento de la multiplicidad y de manera general el momento magnético promedio crece hasta el tetrámero y a partir de este cumulo empieza a descender. El momento dipolar para estas especies aniónicas se encuentra entre 5.575-30.999 D, el menor valor corresponde al pentámero de  $M=22$  y energía relativa de 0.937 eV. El valor de 30.999 D corresponde al estado base del tetrámero de multiplicidad 16.

**Tabla 4.** Parámetros estructurales, energéticos, magnéticos y polares de  $Fe_n^-$  ( $n=1-10$ ) a  $M_{2,3}=M_{1\pm 2}$ 

n	M	$E_T$ ( $10^4$ eV)	$E_R$ (eV)	$\bar{d}$ (Å)	M.M ( $\mu_B$ )	M.D (D)	n	M	$E_T$ ( $10^4$ eV)	$E_R$ (eV)	$\bar{d}$ (Å)	M.M ( $\mu_B$ )	M.D (D)
<b>1</b>	2	-3.438798	1.186	0.000	1.000	0.000	<b>6</b>	18	-20.634755	0.372	2.400	2.833	5.888
	<b>4</b>	<b>-3.438917</b>	<b>0.000</b>	<b>0.000</b>	<b>3.000</b>	<b>0.000</b>		<b>20</b>	<b>-20.634792</b>	<b>0.000</b>	<b>2.431</b>	<b>3.167</b>	<b>5.888</b>
	6	-3.438804	1.134	0.000	5.000	0.000		22	-20.634698	0.937	2.411	3.500	5.575
<b>2</b>	6	-6.877987	0.421	2.045	2.500	22.884	<b>7</b>	20	-24.073943	0.365	2.354	2.714	7.000
	<b>8</b>	<b>-6.878029</b>	<b>0.000</b>	<b>2.066</b>	<b>3.500</b>	<b>22.884</b>		<b>22</b>	<b>-24.073980</b>	<b>0.000</b>	<b>2.397</b>	<b>3.000</b>	<b>6.926</b>
	10	-6.877915	1.140	2.134	4.500	22.884		24	-24.073927	0.534	2.416	3.286	7.144
<b>3</b>	10	-10.317107	0.606	2.181	3.000	20.832	<b>8</b>	22	-27.513134	0.740	2.349	2.625	7.727
	<b>12</b>	<b>-10.317168</b>	<b>0.000</b>	<b>2.262</b>	<b>3.667</b>	<b>21.248</b>		<b>24</b>	<b>-27.513208</b>	<b>0.000</b>	<b>2.377</b>	<b>2.875</b>	<b>7.693</b>
	14	-10.317069	0.991	2.298	4.333	21.299		26	-27.513165	0.435	2.394	3.125	7.669
<b>4</b>	14	-13.756332	0.363	2.276	3.250	30.998	<b>9</b>	26	-30.952352	0.082	2.377	2.778	8.352
	<b>16</b>	<b>-13.756368</b>	<b>0.000</b>	<b>2.347</b>	<b>3.750</b>	<b>30.999</b>		<b>28</b>	<b>-30.952360</b>	<b>0.000</b>	<b>2.393</b>	<b>3.000</b>	<b>8.554</b>
	18	-13.756198	1.706	2.410	4.250	30.991		30	-30.952349	0.104	2.411	3.222	8.423
<b>5</b>	16	-17.195522	0.494	2.349	3.000	8.401	<b>10</b>	30	-34.391562	0.136	2.394	2.900	11.160
	<b>18</b>	<b>-17.195572</b>	<b>0.000</b>	<b>2.371</b>	<b>3.400</b>	<b>8.433</b>		<b>32</b>	<b>-34.391575</b>	<b>0.000</b>	<b>2.440</b>	<b>3.100</b>	<b>11.272</b>
	20	-17.195481	0.905	2.404	3.800	8.408		34	-34.391566	0.099	2.456	3.300	10.659

## 7.2 Análisis estructural, electrónico, magnético, vibracional y energético del estado base de los cúmulos de hierro, $Fe_n^{0\pm 1}$ ( $n= 1-10$ )

### 7.2.1 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=1$

Se estudio el átomo de hierro en estado neutro, anión y catión. Para la especie neutra, Fe, se realizaron cálculos de optimización a tres multiplicidades diferentes ( $M= 3, 5$  y  $7$ ), comparando la energía total de cada caso se encontró que  $M=5$  presenta la energía más baja y por ende el estado basal, el cual presento una configuración electrónica de  $[Ar]4S^{1.35}3d^{6.64}4S^{0.01}$  y un momento magnético de  $4 \mu_B$ . Una vez optimizado el átomo de hierro neutro se prosiguió a cárgalo negativamente para obtener la especie aniónica,  $Fe_n^{-1}$ , en este caso se realizaron los cálculos de optimización con las multiplicidades de  $2, 4$  y  $6$ . La multiplicidad  $M=4$  corresponde al estado base de la especie aniónica, la cual presenta una configuración electrónica de  $[Ar] 4S^{1.98}3d^{6.99}5S^{0.02}4d^{0.01}$  y un momento magnético de  $3 \mu_B$ . Finalmente el catión del átomo de hierro,  $Fe_n^{+}$ , se estudió con las multiplicidades  $2, 4$  y  $6$ . La multiplicidad  $M=4$  corresponde a la especie catiónica del estado base, la cual presento un momento magnético de  $3 \mu_B$  y una configuración electrónica de  $[Ar]4S^{0.03}3d^{1.97}$ .

Las especies iónicas presentaron la misma multiplicidad y el mismo momento magnético mientras que la especie neutra presento una multiplicidad impar. También al observar las configuraciones electrónicas de las tres especies se encuentra que los electrones de valencia están mayoritariamente en los orbitales  $3d$ . Comparando la energía total de las tres especies se observó que la especie aniónica presenta una energía más baja y al calcular la energía relativa la especie neutra presento un valor de  $0.61$  eV y la especie catiónica de  $8.44$  eV.

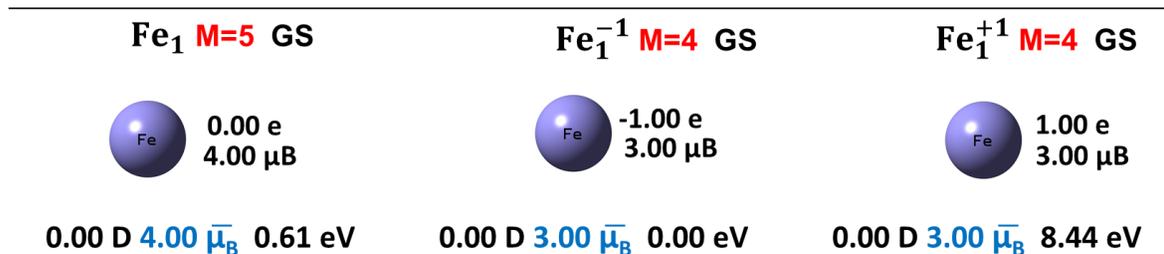


Figura 1. Átomos de hierro de mínima energía,  $Fe_1^{0\pm 1}$

### 7.2.2 Sistema Fe<sub>n</sub><sup>0±1</sup>, con n=2

La geometría que presenta el dímero neutro de hierro es lineal, cada átomo de hierro presenta una configuración de [Ar] 4S<sup>1.01</sup>3d<sup>6.93</sup>4S<sup>0.05</sup>4d<sup>0.01</sup> y un momento dipolar de cero el cual representa la alta simetría del cúmulo. En 1982 Purdum y Montano mediante EXAFS reportaron una distancia de enlace de 2.02 ± 0.02 Å para el dímero de hierro, la distancia de enlace que se obtuvo mediante la teoría DFT, con el funcional BPW91 y con la corrección de Grimme fue de 2.01 Å, este valor teórico se encuentra dentro del rango experimental. En 1985 Cox et al. reportaron que el valor experimental del momento magnético total es de 6.5 μ<sub>B</sub>, con los cálculos realizados en este trabajo se obtuvo un valor de 6 μ<sub>B</sub>. También se calculó la energía de enlace por átomo y al comparar este valor teórico con el reportado por Lian et al. se observa que igual que los casos anteriores se encuentra dentro del rango experimental. Con esta información podemos concluir que el nivel de teoría utilizado simula de manera correcta al dímero neutro.

**Tabla 5.** Comparación de la energía, distancia de enlace, momento magnético y frecuencia vibracional de los valores obtenidos para el GS de Fe<sub>2</sub> con valores experimentales

	Valor teórico (BPW91-D2)	Valor Experimental*	% Error
<b>Momento magnético total</b>	6.0	6.5 ± 1 <sup>38</sup>	-7.7
<b>Energía de enlace</b>	1.10	1.14 ± 0.10 <sup>55</sup>	-3.5
<b>Distancia de enlace</b>	2.01	2.02 ± 0.02 <sup>33</sup>	-0.5
<b>Frecuencia vibracional</b>	399.8	299.6 <sup>34</sup>	33.4

El estado base del dímero de hierro aniónico presenta una configuración [Ar] 4S<sup>1.36</sup> 3d<sup>6.92</sup>4p<sup>0.20</sup>5s<sup>0.01</sup>4d<sup>0.01</sup>, una multiplicidad de 8, un momento magnético por átomo de 3.5 μ<sub>B</sub>, un momento dipolar de 22.9 D y una distancia de enlace de 2.06 Å.

El estado base del dímero de hierro catiónico presenta una configuración  $[Ar] 4s^{0.68}3d^{6.78}4p^{0.04}$ , una multiplicidad de 8, un momento magnético de  $3.5 \mu_B$ , un momento dipolar de 22.9 D y una distancia promedio de 2.17 Å.

Al comparar las especies iónicas y neutras del dímero de hierro se observa que la especie neutra presenta una mayor simetría porque tiene un momento dipolar de cero, las especies iónicas son poco simétricas porque la adición y sustracción de un electrón desestabiliza el sistema y por ende la geometría, también tanto la carga negativa como positiva incrementa la distancia de enlace del dímero. La carga negativa del cumulo  $Fe_2^{-1}$  se distribuye de manera equitativa en los dos átomos, esto ocurre de igual forma para el dímero catiónico. Los valores de la multiplicidad, momento magnético promedio y momento dipolar son los mismos para las especies iónicas. Finalmente, al comparar la energía total de las especies neutras y iónicas se encontró que el dímero aniónico presenta la menor energía y al calcular la energía relativa la especie neutra obtuvo un valor de 0.96 eV y la especie catiónica un valor de 7.64 eV.

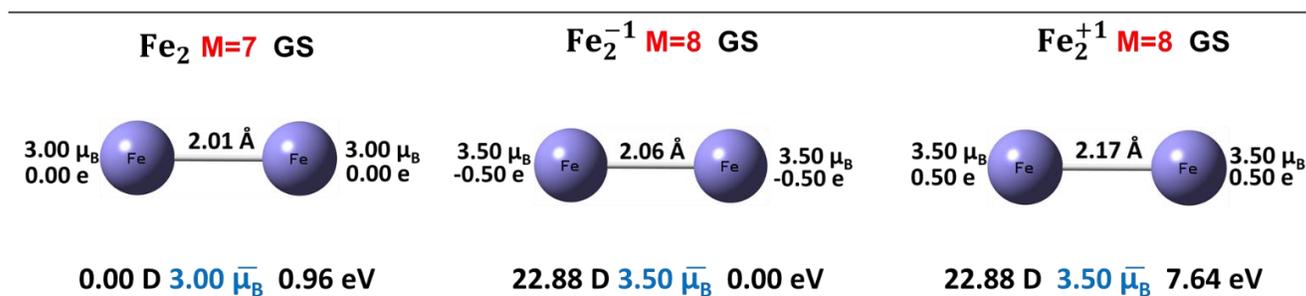


Figura 2. Estructuras de mínima energía de  $Fe_2^{0\pm 1}$

### 7.2.3 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=3$

Los trímeros neutro y iónicos de mínima energía presentaron una geometría plana en forma de triángulo isósceles, con distancias de enlace dentro del rango de 2.09-2.33 Å, esta información concuerda con la reportada por Castro et al. en donde indica que las longitudes de los enlaces de los cúmulos de  $Fe_n$  son mucho más cortas que la distancia en el bulto (2.48 Å).<sup>54</sup> Los momentos magnéticos promedio están dentro del intervalo de 3.00-3.67  $\mu_B$ , esta información es parecida a la reportada por Ballone y Jones donde indicaron que las estructuras más estables tienen momentos magnéticos de 3  $\mu_B$  por átomo.<sup>45</sup> También Castro y Dennis indicaron que los momentos magnéticos por átomo son altos para los cúmulos de hierro.<sup>54</sup>

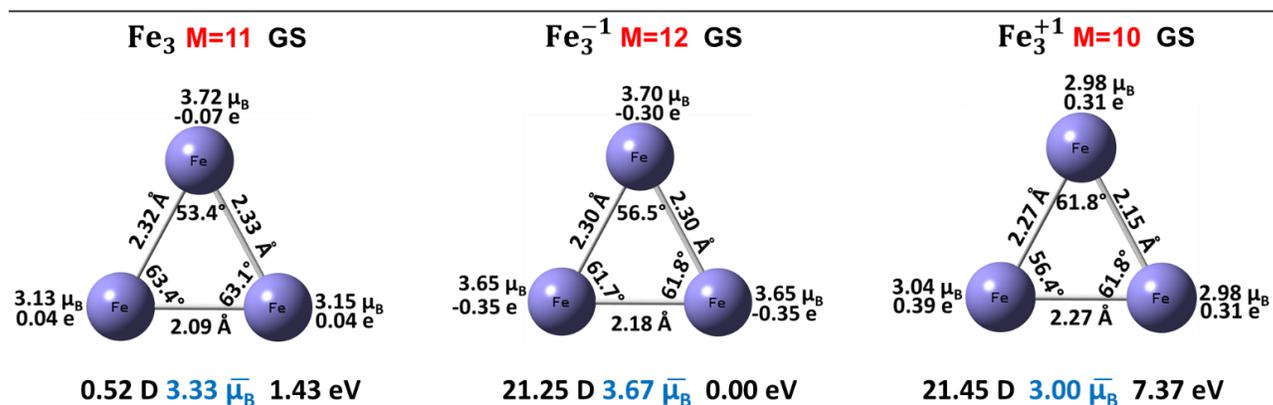


Figura 3. Estructuras de mínima energía de  $Fe_3^{0\pm 1}$

Los trímeros iónicos de hierro tienen momentos dipolares alrededor de 21 D, lo cual indica que son poco simétricos, pero siguen teniendo una geometría de triángulo isósceles. La especie aniónica en estado base tiene una multiplicidad de  $M=12$ , dos distancias de enlace de 2.30 Å y otra de 2.18 Å. El momento magnético promedio es de 3.67  $\mu_B$  presentando un mínimo de 3.65  $\mu_B$  y un máximo de 3.70  $\mu_B$ . La distribución de carga es de -0.35 e para dos átomos y de -0.30 para un átomo dando un total de -1.00 e. La especie catiónica presenta una multiplicidad de  $M=10$ , dos

distancias de enlace de 2.27 Å y otra de 2.15 Å. Un momento magnético promedio de 3.00  $\mu$ B con un mínimo de 2.98  $\mu$ B y un máximo de 3.04  $\mu$ B.

El estado base del trímero neutro presento una multiplicidad impar de 11, una geometría triangular con dos lados de alrededor de 2.3 Å y un lado de 2.09 Å, tiene dos ángulos internos de 63° y otro de 53°. Este cúmulo tiene una alta simetría porque presentó un momento dipolar de 0.52 D. La suma de las cargas de cada átomo es de cero porque la especie es neutra, dos átomos tienen una carga de +0.04 e y el otro átomo de -0.08 e. El momento magnético promedio es de 3.33  $\mu$ B, pero el valor máximo y mínimo de los átomos del cúmulo son de 3.72  $\mu$ B y 3.13  $\mu$ B, respectivamente.

Al comparar la energía total de los tres trímeros se observa que la especie aniónica tiene la energía más baja y al calcular la energía relativa el cúmulo neutro presento un valor de 1.43 eV y el trímero catiónico un valor de 7.37 eV. Con esta información se puede argumentar que el anión es la especie más estable.

### 7.2.4 Sistema $Fe_n^{0\pm1}$ , con $n=4$

El  $Fe_4$  se estudió con  $M= 13, 15$  y  $17$  y se propusieron dos geometrías iniciales, la primera plana y la segunda tridimensional, se encontró que la geometría más estable es tridimensional y corresponde a  $M=15$ , cabe mencionar que a esta misma multiplicidad la configuración plana presenta una energía relativa de  $0.36$  eV. En 1994 Castro et al. encontraron que las longitudes de los enlaces son de  $2.22$  Å, las cuales son mucho más cortas que la distancia más corta en el bulto.<sup>54</sup> Esta información concuerda con la obtenida en este trabajo porque se observaron distancias de  $2.26$  Å. Qing et al. observaron que para  $Fe_4$  el momento magnético por átomo se mantiene cerca de  $3.0$   $\mu_B$ /átomo <sup>40</sup> En este caso se observó que los cuatro átomos que conforman al cumulo neutro tienen un valor de  $3.50$   $\mu_B$ /átomo. El tetrámero neutro es una especie altamente simétrica porque presenta un momento dipolar de  $0.00$  D, cada uno de sus átomos tienen  $0.00$  e.

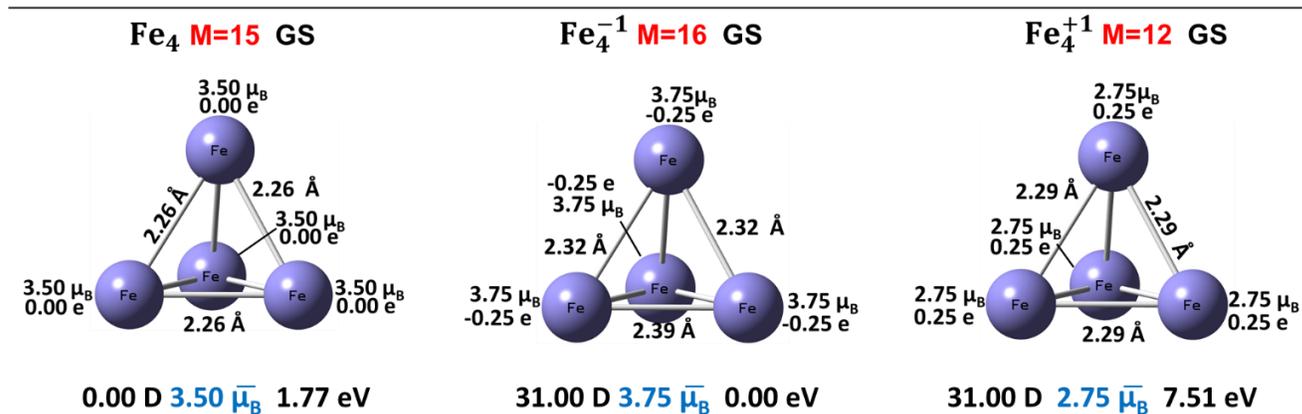


Figura 4. Estructuras de mínima energía de  $Fe_4^{0\pm1}$

Los tetrámeros iónicos presentaron multiplicidades pares,  $M=16$  para el anión y  $M=12$  para el catión, también son poco simétricos porque presentaron un momento dipolar de  $31.00$  D, la especie catiónica presenta un momento magnético promedio de  $2.75$   $\mu_B$  y la especie aniónica un valor de  $3.75$   $\mu_B$ , es decir, difieren por  $1$   $\mu_B$ . La suma de las cargas de cada átomo por especie debe de ser  $+1$  para el catión y  $-1$  para el anión. En ambos casos la carga se distribuyó de manera simétrica porque cada átomo contribuyó con  $\pm 0.25$  e dependiendo la especie, finalmente el anión presenta longitudes de enlace más largas comparadas con la especie catiónica.

### 7.2.5 Sistema $\text{Fe}_n^{0\pm 1}$ , con $n=5$

El  $\text{Fe}_5$  se estudió con  $M=17, 19$  y  $21$ , la geometría más estable corresponde a una pirámide distorsionada de base cuadrada con una multiplicidad  $M=19$ , esta información también fue reportada por Gutsev et al.<sup>57</sup> Por otra parte Castro et al. estudio el pentámero neutro con el funcional de Perdew y Wang 86 y reportaron que la multiplicidad basal es de  $M=17$ .<sup>54</sup> El cumulo con  $M=17$  presenta una energía relativa de  $0.012$  eV, dado que el error del cálculo teórico es de  $0.5$  eV no se puede esclarecer de manera adecuada cuál de las dos multiplicidades es la basal. El pentámero neutro presento un momento magnético promedio de  $3.60 \mu\text{B}$ , con un valor mínimo de  $3.56 \mu\text{B}$  y un valor máximo de  $3.63 \mu\text{B}$ . Un momento dipolar de  $0.19$  D, lo cual indica una alta simetría. La distancia de enlace esta alrededor de  $2.31 \text{ \AA}$ . Las cargas se distribuyeron de tal forma que se obtuvo una suma de  $0.00$  e, se presentaron cargas de  $-0.10\text{e}$ ,  $-0.17\text{e}$  y  $+0.19$  e.

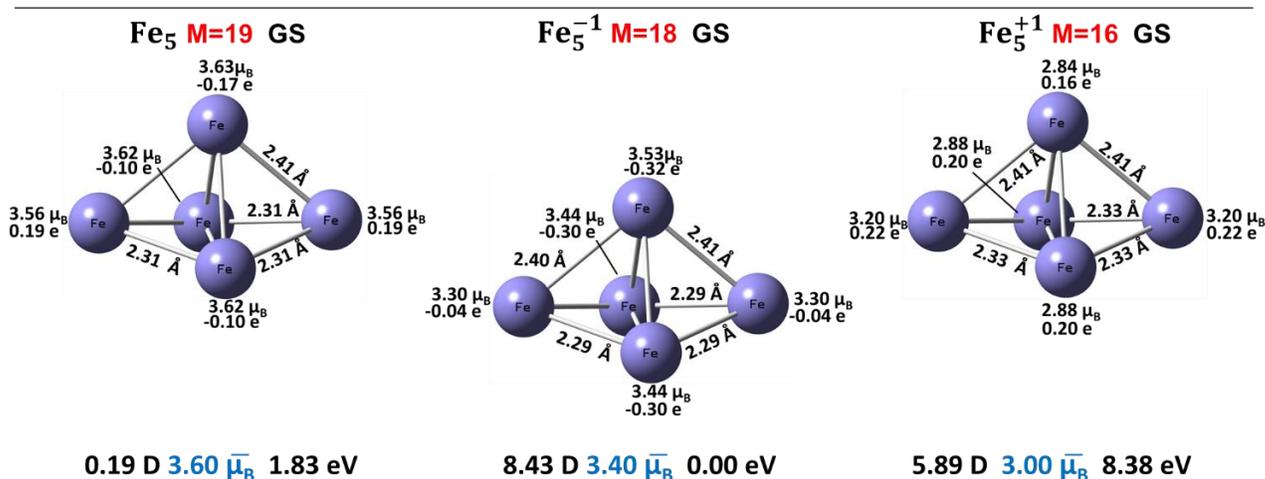


Figura 5. Estructuras de mínima energía de  $\text{Fe}_5^{0\pm 1}$

Los pentámeros iónicos tienen la misma distribución espacial que el pentámero neutro. Las multiplicidades para estas especies son pares,  $M=18$  para el anión y  $M=16$  para el catión. Presentaron momentos dipolares de  $8.43$  D para la especie aniónica y  $5.89$  D para el catión. De estas dos especies el anión es menos simétrico y presenta el mayor momento magnético promedio de  $3.40 \mu\text{B}$  con un máximo de  $3.53 \mu\text{B}$  y un mínimo de  $3.30 \mu\text{B}$ . Las especies iónicas difieren en  $0.40 \mu\text{B}$ .

### 7.2.6 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=6$

Para el cúmulo de  $Fe_6$  se encontró que la geometría más estable corresponde a una bipirámide de base cuadrada (B.B.C) con una multiplicidad  $M=21$ , con distancias de enlace en el rango de 2.30 Å y 2.70 Å y presento un momento magnético promedio de 3.33  $\mu_B$ , esta información concuerda con los cálculos BPW91 realizados por Gutsev et al.<sup>57</sup>

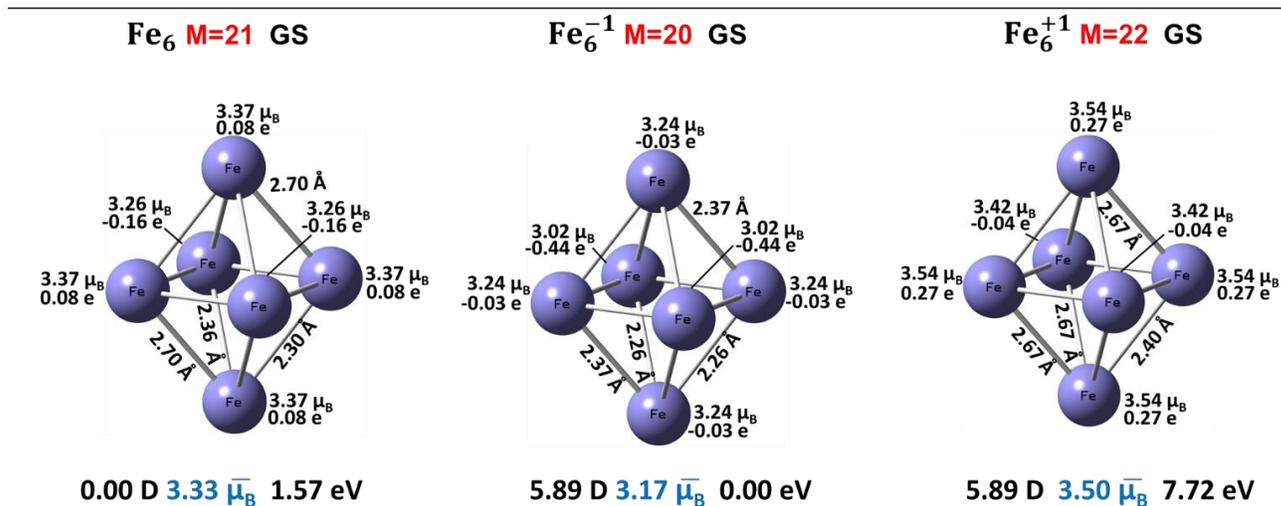


Figura 6. Estructuras de mínima energía de  $Fe_6^{0\pm 1}$

La distribución espacial de la especie neutra se presentó en las especies iónica con multiplicidades pares de  $M=20$  para el anión y  $M=22$  para el catión, estas especies tienen una baja simetría porque presentan un valor de 5.89 D, por el contrario, la especie neutra es altamente simétrica porque tiene un momento dipolar de 0.00 D. El hexámero aniónico tiene un momento magnético promedio de 3.17  $\mu_B$  con un mínimo de 3.02  $\mu_B$  y un máximo de 3.24  $\mu_B$ , las cargas por átomo son de -0.44 e y -0.03 e y tiene un rango de distancias de enlace entre 2.26 Å y 2.37 Å. La especie catiónica presenta el momento magnético más grande con una distribución de carga por átomo entre 0.27 e y -0.04 e y un rango de distancias de enlace entre 2.40 Å y 2.67 Å.

### 7.2.7 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=7$

Las especies aniónicas y neutras del heptámero de hierro presentaron la geometría de una bipirámide distorsionada de base cuadrada con un átomo en una de las caras (B.D.B.C.1A). La especie neutra presentó una multiplicidad de  $M=23$ , una alta simetría porque tiene un valor de 0.10D, un momento dipolar promedio de  $3.14 \mu_B$  con un mínimo de  $2.94 \mu_B$  y un máximo de  $3.19 \mu_B$ , también presentó distancias de enlace que oscilan entre  $2.26 \text{ \AA}$  y  $2.37 \text{ \AA}$  y una distribución de carga por átomo de  $0.04 e$ ,  $-0.09 e$  y  $0.14 e$  de tal forma que la suma de todas las cargas sea cero. La última carga corresponde al átomo que se encuentra encima de una de las caras de la bipirámide de base cuadrada. La multiplicidad y los momentos magnéticos por átomo obtenida en este trabajo concuerda con los cálculos BPW91 realizados por Gutsev.<sup>58</sup>

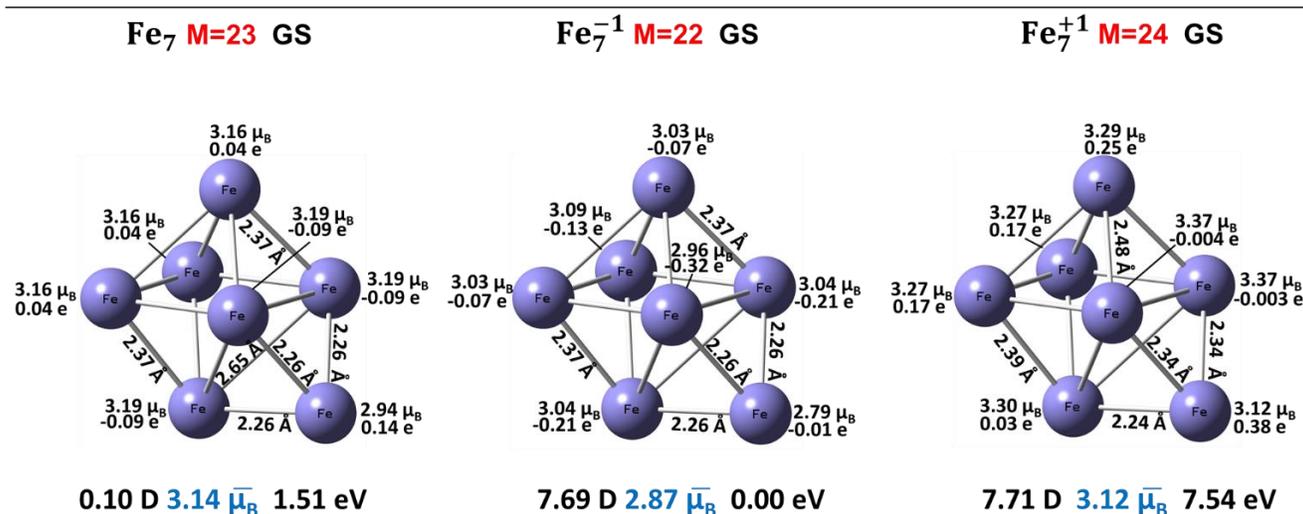


Figura 7. Estructuras de mínima energía de  $Fe_7^{0\pm 1}$

Las especies iónicas presentaron multiplicidades de  $M=22$  para el anión y  $M=24$  para el catión, ambas especies son poco simétricas porque presentan momentos dipolares mayores a 7.6 D, el momento dipolar promedio del anión es de  $2.87 \mu_B$  con un mínimo de  $2.79 \mu_B$  y un máximo de  $3.09 \mu_B$ , la carga por átomo es de  $-0.07 e$ ,  $-0.13 e$ ,  $-0.21 e$ ,  $-0.13 e$ ,  $-0.01 e$  y  $-0.32 e$  distribuidos de tal forma que la suma de la contribución de cada átomo sea  $-1 e$ . Las distancias de enlace oscilan entre  $2.26$  y  $2.37 \text{ \AA}$ .

### 7.2.8 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=8$

Los cúmulos de hierro de ocho átomos presentaron la misma distribución geométrica que corresponde a una bipirámide distorsionada de base cuadrada con dos átomos sobre dos caras distintas (B.D.B.C.2A). La especie neutra presentó una multiplicidad de  $M=25$ , una alta simetría porque tiene un momento dipolar de 0.04 D, un momento dipolar promedio de  $3.00 \mu_B$  con un mínimo de  $2.94 \mu_B$  y un máximo de  $3.08 \mu_B$ , una distribución de carga por átomo de  $-0.21e$ ,  $+0.15e$ ,  $-0.01e$  y  $+0.07e$  de tal forma que la suma total sea  $0.00 e$  y presentó distancias de enlace que oscilan entre  $2.28 \text{ \AA}$  y  $2.59 \text{ \AA}$ .

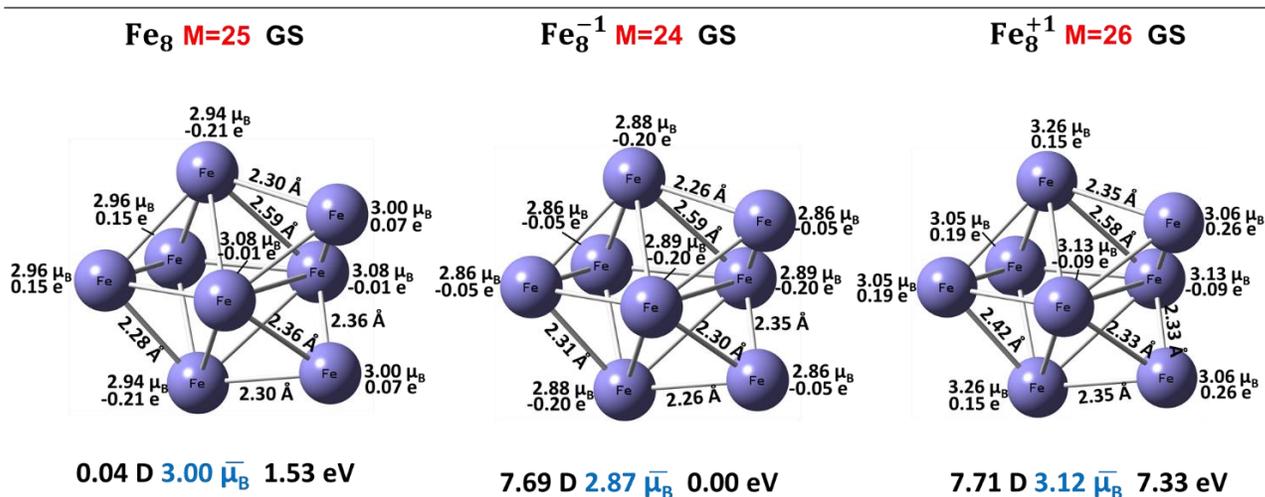


Figura 8. Estructuras de mínima energía de  $Fe_8^{0\pm 1}$

Las especies iónicas presentaron multiplicidades pares,  $M=24$  para el anión y  $M=26$  para el catión, ambas especies son poco simétricas porque presentaron momentos dipolares mayores a  $7.6 D$ . La especie catiónica presentó un momento magnético promedio de  $3.12 \mu_B$  con un mínimo de  $3.05 \mu_B$  y un máximo de  $3.26 \mu_B$ , la distribución de carga por átomo es de  $+0.15e$ ,  $+0.26e$ ,  $+0.19e$  y  $-0.09e$  de tal forma que la suma total sea de  $+1.00e$ , también tiene distancias de enlace que oscilan entre  $2.33 \text{ \AA}$  y  $2.58 \text{ \AA}$ . La especie aniónica presentó un momento magnético promedio de  $2.87 \mu_B$  con un mínimo de  $2.86 \mu_B$  y un máximo de  $2.89 \mu_B$ , la distribución de carga por átomo es de  $-0.05e$  y de  $-0.20e$ , de tal forma que la contribución de todos los átomos resulte una suma de  $-1.00e$ , también tiene distancias de enlace que oscilan entre  $2.26 \text{ \AA}$  y  $2.59 \text{ \AA}$ .

### 7.2.9 Sistema $Fe_n^{0\pm 1}$ , con $n=9$

La distribución geométrica de las especies neutras y aniónicas del cúmulo de nueve átomos es de una bipirámide distorsionada de base pentagonal con 2 átomos sobre una de las caras (B.D.B.P.2A). La especie neutra es de alta simetría porque presenta un momento dipolar de 0.18 D, tiene una multiplicidad de  $M=27$ , longitudes de enlace que oscilan entre 2.34 Å y 2.75 Å, distribuciones de carga por átomo de +0.03 e, +0.23 e, -0.11 e y -0.76 e de tal forma que la suma total sea +1.00 e y finalmente tienen un momento magnético promedio de 2.89  $\mu_B$  con un mínimo de 2.44  $\mu_B$  y un máximo de 3.07  $\mu_B$ . La multiplicidad y el momento magnético promedio obtenidos en este trabajo son los mismos que reportó Gutsev et al. en 2012.<sup>58</sup>

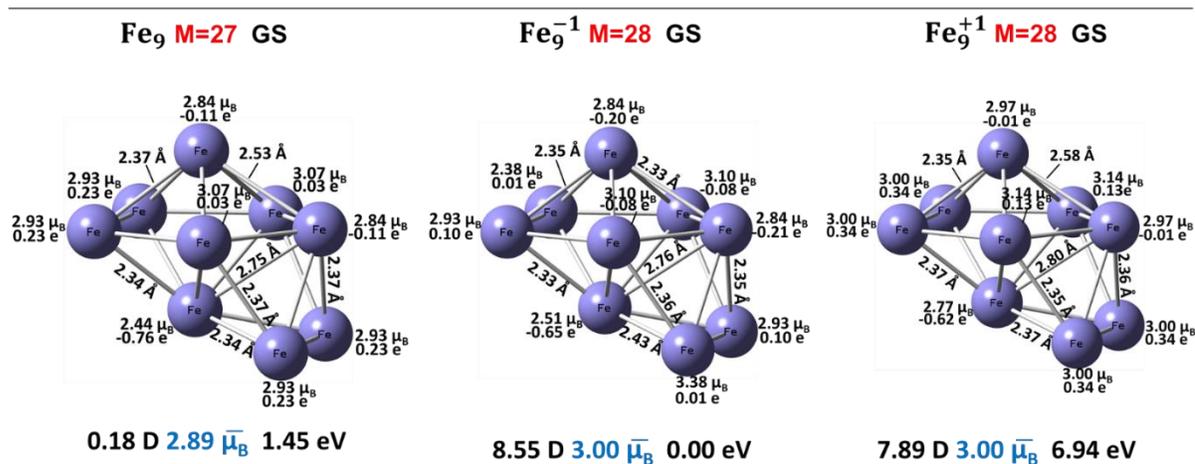


Figura 9. Estructuras de mínima energía de  $Fe_9^{0\pm 1}$

Las especies iónicas presentaron los mismos valores de multiplicidad  $M=28$  y el mismo momento magnético promedio de 3.00  $\mu_B$ , con distancias de enlace que oscilan entre 2.33 Å y 2.80 Å, ambas especies son poco simétricas porque tienen momentos dipolares mayores a 7.8 D. La especie más distorsionada es la aniónica que a la vez esta presenta la menor energía total y al calcular la energía relativa encontramos que la especie neutra tiene un valor de 1.45 eV y la especie catiónica 6.94 eV.

## 2.10 Sistema $Fe_n^{0\pm1}$ , con $n=10$

Los cúmulos de diez átomos de hierro en su estado neutro y iónico,  $Fe_{10}^{0\pm1}$ , presentan la misma geometría que corresponde a una bipirámide distorsionada de base pentagonal con una capa de 3 átomos de hierro (B.D.B.P.3A). Las multiplicidades para estas especies son las mismas que reporto Gutsev et al.,<sup>58</sup> siendo  $M=29$  para la especie neutra, las especies iónicas presentaron multiplicidades pares de  $M=32$  para el anión y  $M=30$  para el catión. La especie más simétrica corresponde al cúmulo neutro el cual tiene un momento dipolar de 0.67 D, un momento magnético promedio de  $3.24 \mu_B$  con un mínimo de  $1.74 \mu_B$  y un máximo de  $3.01 \mu_B$  y una distribución de carga por átomo de 0.29 e, 0.17 e, 0.14 e, -0.04 e, -0.06 e y -1.19 e de tal forma que la suma de todas las cargas es 0.00 e.

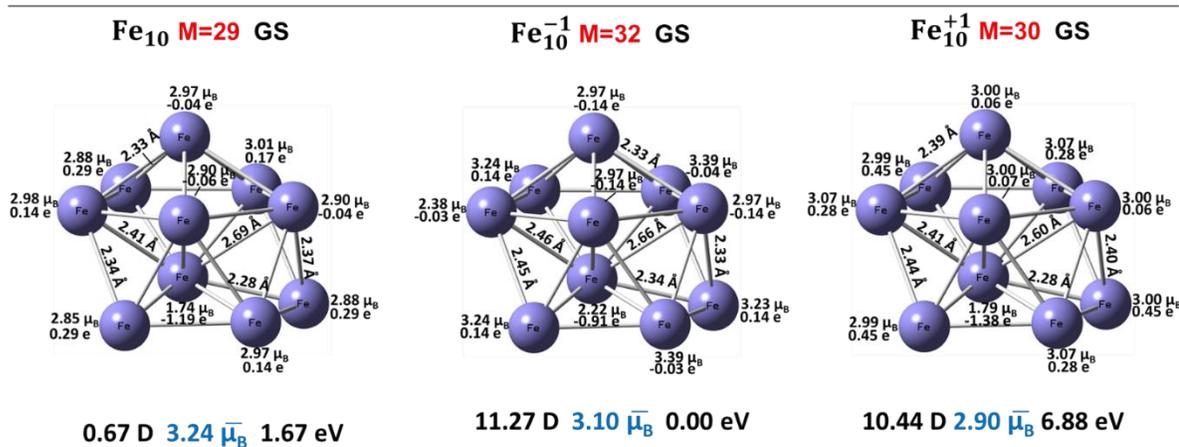


Figura 10. Estructuras de mínima energía de  $Fe_{10}^{0\pm1}$

Las especies iónicas son poco simétricas porque presentan momentos dipolares mayores a 10.00 D. La especie aniónica tiene distancias de enlace que oscilan entre 2.33 Å y 2.66 Å y presentan un momento magnético promedio de  $3.10 \mu_B$  con un mínimo de  $2.22 \mu_B$  y un máximo de  $3.39 \mu_B$ . La especie catiónica tiene un momento magnético promedio de  $2.90 \mu_B$  con un mínimo de  $1.79 \mu_B$  y un máximo de  $3.07 \mu_B$ , las distancias de enlace oscilan entre 2.28 Å y 2.60 Å, y la distribución de carga por átomo es de +0.45e, +0.28e, +0.06e, +0.07e y -1.38e de tal forma que la suma de todas estas contribuciones sea de +1.00e.

### 7.2.11 Energía de ionización y afinidad electrónica de Fe<sub>n</sub> (n=2-10)

En la Tabla 6 se muestran las energías de ionización de los cúmulos de hierro que van desde el monómero hasta el conglomerado de diez átomos. Con los cálculos realizados en este trabajo obtuvimos E.I que oscilan entre 7.83 eV y 5.21 eV, el valor máximo corresponde al monómero y el valor mínimo al cúmulo de diez átomos. Si no consideramos el monómero, el dímero presentaría la mayor energía de ionización (6.68 eV). Al comparar los resultados obtenidos con los de Gutsev et al. se observa que básicamente son los mismos porque en la mayoría de los casos presentan cambios en la segunda cifra decimal. Con la finalidad de comparar el método empleado en este trabajo (BPW91-D2) y el utilizado por Gutsev (BPW91) se realizó un porcentaje de error con respecto a los valores reportados experimentalmente y se encontró que los porcentajes de error para el caso del método con dispersión de Grimme oscilan entre 0.24 y 10.30, y para el caso en donde no se aplica la dispersión se presentó un porcentaje de error entre 0.18 y 10.78. Con esta información se puede concluir que la dispersión de Grimme no afecta los valores de E.I.

**Tabla 6.** Energía de ionización de Fe<sub>n</sub> (n=1-10)

Cúmulo	E.I (eV)	E.I exp. (eV)	% Error	E.I (ev)	% Error
	BPW91-D2	<sup>37,85</sup>	BPW91-D2/Exp	BPW91 <sup>57</sup>	BPW91/ Exp
<b>1</b>	7.83	-	-	7.83	-
<b>2</b>	6.68	6.30 ± 0.01	6.04	6.68	6.03
<b>3</b>	5.94	6.45 ± 0.05	7.83	5.82	9.77
<b>4</b>	5.74	6.40 ± 0.10	10.30	5.71	10.78
<b>5</b>	6.07	5.95 ± 0.05	2.00	6.04	1.51
<b>6</b>	6.15	5.96 ± 0.10	3.23	6.15	3.19
<b>7</b>	6.03	5.76 ± 0.05	4.62	5.99	3.99
<b>8</b>	5.80	5.48 ± 0.05	5.91	5.80	5.84
<b>9</b>	5.49	5.50 ± 0.05	0.24	5.49	0.18
<b>10</b>	5.21	5.41 ± 0.05	3.63	5.19	4.07

En la Figura 11 se observa claramente que los valores de la energía de ionización calculados en este trabajo (BPW91-D2) y los obtenida por Gutsev (BPW91) son básicamente los mismos porque las líneas de tendencia se interponen entre sí. Los resultados teóricos del trímero, tetrámero y del cúmulo de diez átomos se encuentran por debajo de los valores experimentales, por el contrario, el dímero y de las especies de  $Fe_5$  al  $Fe_8$  sobre estiman los valores experimentales de la energía de ionización, La única especie que tiene la misma energía de ionización teórica y experimental es el cúmulo de nueve átomos. Observando la tendencia de los valores teóricos encontramos un mínimo en el tetrámero y un máximo en el hexámero. En la tendencia experimental se observan dos mínimos locales, uno en el pentámero y otro en el cúmulo de ocho átomos, por el contrario, se observaron tres máximos locales que corresponden al trímero, hexámero y al cúmulo de nueve átomos.

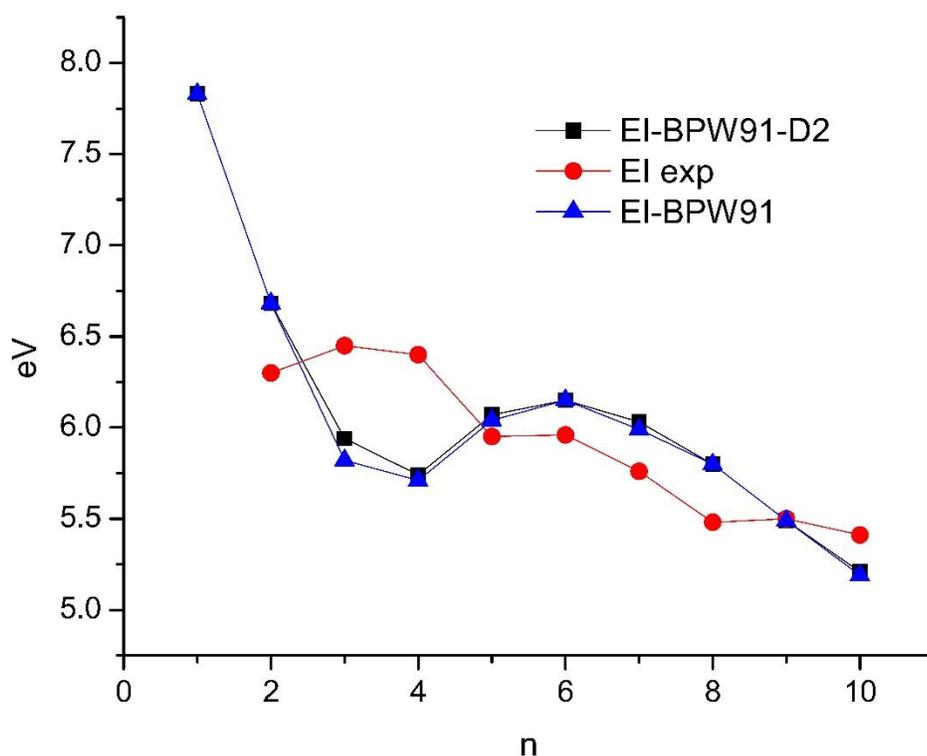


Figura 11. Tendencia de la energía de ionización de  $Fe_n$  ( $n=1-10$ )

En la Tabla 7 se observan los valores de la afinidad electrónica obtenidos en este trabajo (BPW91-D2), los reportados por Gutsev (BPW91) y los experimentales. Los resultados obtenidos con BPW91-D2 son básicamente los mismos que los realizados con solamente BPW91. Al igual que la energía de ionización la afinidad electrónica no se ve afectada por la dispersión de Grimme. Al comparar los resultados teóricos con los valores experimentales encontramos que los porcentos de error para ambos métodos teóricos oscilan entre 0.11 % y 12.17 %, presentando el mayor porcentaje de error para la especie de diez átomos. De los resultados obtenidos en este trabajo el trímero presenta el menor porcentaje de error y de los resultados obtenidos por Gutsev el pentámero tiene el menor porcentaje de error incluso presenta el valor exacto.

**Tabla 7.** Afinidad electrónica de Fe<sub>n</sub> (n= 2-10)

Cúmulo	AE (eV)	AE exp. (eV)	% Error	AE (eV)	% Error
	BPW91-D2	(± 0.06) <sup>86</sup>	BPW91-D2/Exp.	(BPW91)	BPW91/ Exp
				57,58	
2	0.96	0.90	5.97	0.94	4.44
3	1.43	1.43	0.11	1.47	2.80
4	1.77	1.78	0.66	1.76	1.12
5	1.83	1.84	0.47	1.84	0.00
6	1.57	1.58	0.58	1.61	1.90
7	1.51	1.50	0.93	1.60	6.67
8	1.53	1.76	13.18	1.49	15.34
9	1.45	1.80	19.51	1.46	18.89
10	1.67	1.90	12.17	1.67	12.11

El valor máximo de la afinidad electrónica experimental corresponde al cúmulo de diez átomos, por el contrario, los métodos teóricos indican que el pentámero presenta la mayor afinidad electrónica. También se observó que el dímero presenta la menor afinidad electrónica tanto para los resultados experimentales y teóricos incluso para los tres casos el valor oscila dentro de los 0.9 eV

La Figura 12 muestra la tendencia de la afinidad electrónica obtenida a nivel teórico (BPW91 y BPW91-D2) y experimental. El mínimo local para los resultados teóricos se presenta en el cúmulo de nueve átomos y para los datos experimentales se encuentra en el heptámero. El máximo local, para los tres casos, se observa en el pentámero. Los resultados obtenidos en este trabajo son básicamente los mismos que se reportaron experimentalmente excepto para los tres últimos cúmulos que corresponde a las especies de ocho átomos en adelante, en este caso los resultados obtenidos se encuentran por debajo del valor real. Los resultados obtenidos por Gutsev muestran que las especies de seis y siete átomos sobreestiman el valor teórico y por el contrario los últimos tres cúmulos subestiman los valores reales.

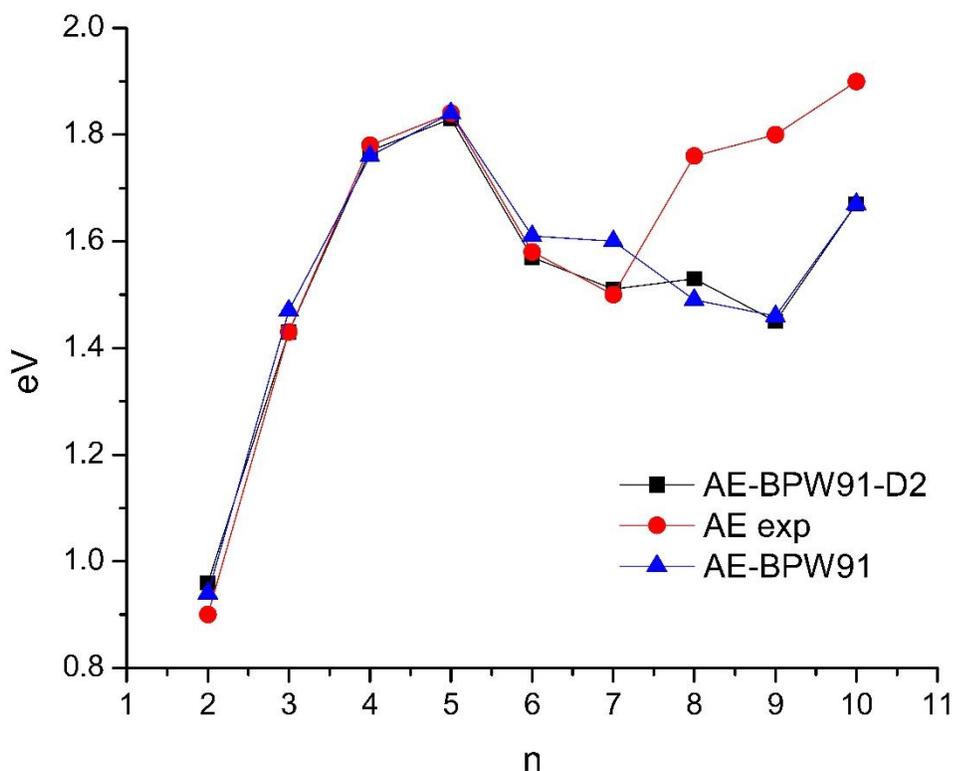


Figura 12. Tendencia de la afinidad electrónica de  $Fe_n$  ( $n= 2-10$ )

### 7.2.12 Energía de disociación o fragmentación de $Fe_n^{0\pm1}$ (n=2-10)

En las Tablas 8, 9 y 10 se muestran los posibles mecanismos de fragmentación de los cúmulos de hierro tanto neutros como iónicos,  $Fe_n^{0\pm1}$  (n=2-10), en la mayoría de los casos se propone la separación de un átomo de hierro neutro, es decir,  $Fe_n^{0\pm1} \rightarrow Fe_{n-1}^{0\pm1} + Fe_1$ . Las energías de fragmentación calculadas teóricamente para las especies catiónicas oscilan en un rango de 2.76 eV y 3.93 eV, el máximo corresponde al cúmulo  $Fe_8^+$  y el mínimo al  $Fe_5^+$ , experimentalmente el mínimo es de 1.67 eV y el máximo de 3.11 eV los cuales corresponden a  $Fe_3^+$  y  $Fe_7^+$ , respectivamente. En este caso los máximos y mínimos de energía de fragmentación teórica no concuerda con los resultados experimentales. Con la finalidad de comparar los resultados teóricos (BPW91-D2) y los experimentales se efectuó la diferencia entre ambos resultados y se encontró que las energías de fragmentación de las especies  $Fe_7^+$  y  $Fe_5^+$  se encuentran dentro del intervalo experimental.

En la Tabla 9 se muestran los posibles mecanismos de fragmentación de los cúmulos de hierro neutros, las energías de fragmentación calculadas oscilan en un rango de 2.03 eV y 3.90 eV, el máximo corresponde al  $Fe_6$  y el mínimo al  $Fe_3$ , experimentalmente las energías de fragmentación se encuentran dentro del rango de 1.14 eV y 3.07 eV, el mínimo se observa en  $Fe_2$  y el máximo en  $Fe_6$ . En este caso los máximos de energía de fragmentación teórica concuerdan con los resultados experimentales. Al comparar los resultados teóricos y experimentales se observó que la especie  $Fe_9$  se encuentran dentro del intervalo experimental.

En la Tabla 10 se muestran los posibles mecanismos de fragmentación de los cúmulos de hierro aniónicos, en este caso se proponen más rutas de fragmentación en donde se considera la pérdida del monómero, dímero y trímero tanto en estado neutro como aniónico. Las energías de fragmentación calculadas oscilan en un rango de 2.56 eV y 5.99 eV, el máximo corresponde a  $Fe_6^-$  ( $Fe_6^- \rightarrow Fe_3^{-1} + Fe_3$ ) y el mínimo a  $Fe_2^-$  ( $Fe_1^- + Fe_1$ ). Para las especies aniónicas no hay energías de fragmentación experimentales por lo cual no se tiene un punto de referencia, pero Gutsev et al. reporto energías de fragmentación con el funcional BPW91 y comparamos sus resultados con los obtenidos en este trabajo y se observa que básicamente se

obtuvieron los mismos valores de energía, porque en la mayoría de los casos los valores cambian a partir de la primera y segunda cifra decimal con diferencias no mayores a 0.28 eV.

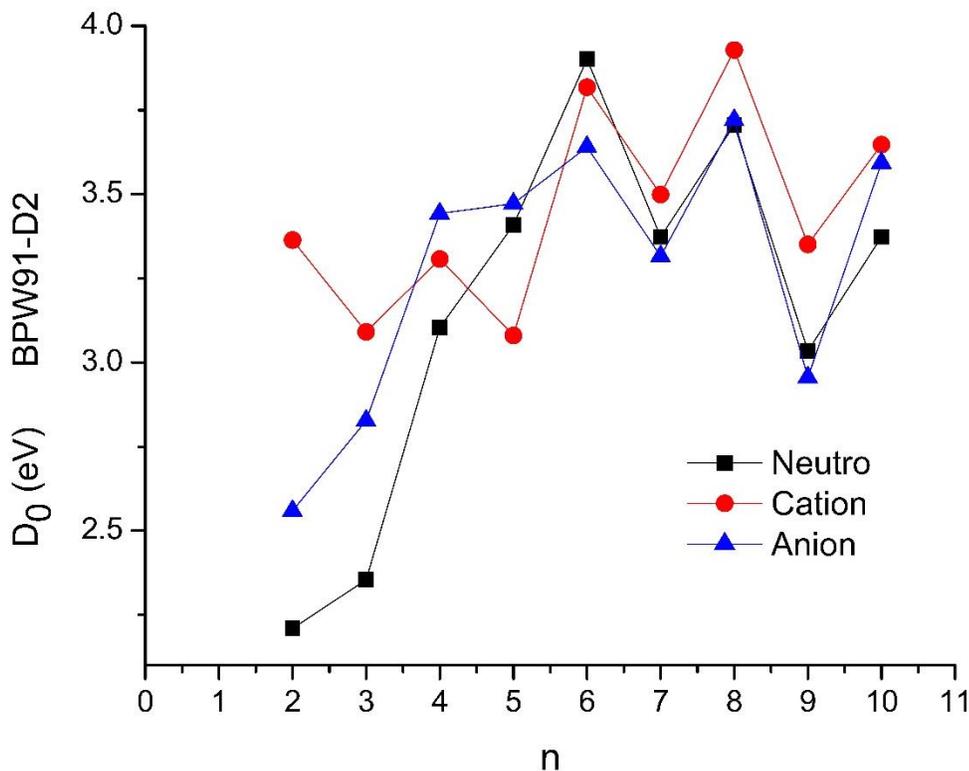


Figura 13. Energía de fragmentación para la ruta  $Fe_n^{0\pm 1} \rightarrow Fe_{n-1}^{0\pm 1} + Fe_1$

En la Figura 13 se observan las líneas de tendencia para la ruta de fragmentación  $Fe_n^{0\pm 1} \rightarrow Fe_{n-1}^{0\pm 1} + Fe_1$ . Para el caso de los cúmulos neutros y aniónicos se observan tres máximos locales que corresponden a las especies con  $n= 6, 8$  y  $10$ , por otra parte, los cúmulos catiónicos presentan cinco máximos que corresponden a  $Fe_2^+$ ,  $Fe_4^+$ ,  $Fe_6^+$ ,  $Fe_8^+$  y  $Fe_{10}^+$ . La energía de fragmentación indica la cantidad de energía requerida para romper el cúmulo, es decir, nos habla sobre la estabilidad de las especies estudiadas, bajo este criterio se puede considerar que los cúmulos más estables, tanto iónicos como neutros, son para  $n=6, 8$  y  $10$ , por el contrario, los menos estables corresponden a  $n= 7$  y  $9$ .

**Tabla 8.** Energía de fragmentación de los cúmulos de hierro catiónicos en su estado de mínima energía

	D <sub>0</sub> (eV) BPW91-D2	D <sub>0</sub> . exp. (eV) <sup>55</sup>	Error BPW91-D2/Exp.
$\text{Fe}_2^+(\text{M} = 8, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}^+(\text{M} = 4, \text{GS}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.36	2.74 ± 0.10	0.62
$\text{Fe}_3^+(\text{M} = 10, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_2^+(\text{M} = 8, \text{GS}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.09	1.67 ± 0.12	1.42
$\text{Fe}_4^+(\text{M} = 12, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_3^+(\text{M} = 10, \text{GS}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.31	2.11 ± 0.20	1.20
$\text{Fe}_5^+(\text{M} = 14, 0.32 \text{ eV}) \rightarrow \text{Fe}_4^+(\text{M} = 12, \text{GS}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	2.76	2.53 ± 0.23	0.23
$\text{Fe}_5^+(\text{M} = 18, 0.03 \text{ eV}) \rightarrow \text{Fe}_4^+(\text{M} = 12, \text{GS}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.05		0.52
$\text{Fe}_5^+(\text{M} = 16, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_4^+(\text{M} = 12, \text{GS}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.08		0.55
$\text{Fe}_6^+(\text{M} = 20, 0.17 \text{ eV}) \rightarrow \text{Fe}_5^+(\text{M} = 16, \text{GS}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.65	3.06 ± 0.25	0.59
$\text{Fe}_6^+(\text{M} = 20, 0.17 \text{ eV}) \rightarrow \text{Fe}_5^+(\text{M} = 18, 0.03 \text{ eV}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.67		0.61
$\text{Fe}_6^+(\text{M} = 22, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_5^+(\text{M} = 16, \text{GS}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.82		0.76
$\text{Fe}_7^+(\text{M} = 24, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_6^+(\text{M} = 22, \text{GS}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.50	3.11 ± 0.27	0.22
$\text{Fe}_7^+(\text{M} = 22, 0.34 \text{ eV}) \rightarrow \text{Fe}_6^+(\text{M} = 20, 0.17 \text{ eV}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.33		0.39
$\text{Fe}_8^+(\text{M} = 26, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_7^+(\text{M} = 24, \text{GS}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.93	2.40 ± 0.27	1.53
$\text{Fe}_9^+(\text{M} = 28, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_8^+(\text{M} = 26, \text{GS}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.35	2.70 ± 0.33	0.65
$\text{Fe}_{10}^+(\text{M} = 32, 0.31 \text{ eV}) \rightarrow \text{Fe}_9^+(\text{M} = 28, \text{GS}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.34	2.74 ± 0.33	0.60
$\text{Fe}_{10}^+(\text{M} = 30, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_9^+(\text{M} = 28, \text{GS}) + \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS})$	3.65		0.91

**Tabla 9.** Energía de disociación de los cúmulos de hierro neutro en su estado de mínima energía

	$D_0$ (eV)	$D_0$ . exp. (eV)	Error
	BPW91-D2	<sup>55</sup>	BPW91-D2/Exp.
$Fe_2$ (M = 7, GS) $\rightarrow$ Fe (M = 5, GS) + Fe (M = 5, GS)	2.21	1.14 $\pm$ 0.10	1.07
$Fe_3$ (M = 13, 0.32 eV) $\rightarrow$ $Fe_2$ (M = 7, GS) + Fe (M = 5, GS)	2.03	1.82 $\pm$ 0.13	0.21
$Fe_3$ (M = 9, 0.25 eV) $\rightarrow$ $Fe_2$ (M = 7, GS) + Fe (M = 5, GS)	2.10		0.28
$Fe_3$ (M = 11, GS) $\rightarrow$ $Fe_2$ (M = 7, GS) + Fe (M = 5, GS)	2.35		0.53
$Fe_4$ (M = 17, 0.32 eV) $\rightarrow$ $Fe_3$ (M = 11, GS) + Fe (M = 5, GS)	2.78	2.06 $\pm$ 0.21	0.72
$Fe_4$ (M = 15, GS) $\rightarrow$ $Fe_3$ (M = 11, GS) + Fe (M = 5, GS)	3.10		1.04
$Fe_5$ (M = 15, 0.35 eV) $\rightarrow$ $Fe_4$ (M = 15, GS) + Fe (M = 5, GS)	3.06	2.08 $\pm$ 0.24	0.98
$Fe_5$ (M = 19, GS) $\rightarrow$ $Fe_4$ (M = 15, GS) + Fe (M = 5, GS)	3.41		1.33
$Fe_6$ (M = 19, 0.47 eV) $\rightarrow$ $Fe_5$ (M = 19, GS) + Fe (M = 5, GS)	3.43	3.07 $\pm$ 0.26	0.36
$Fe_6$ (M = 19, 0.47 eV) $\rightarrow$ $Fe_5$ (M = 17, 0.01eV) + Fe (M = 5, GS)	3.44		0.37
$Fe_6$ (M = 21, GS) $\rightarrow$ $Fe_5$ (M = 19, GS) + Fe (M = 5, GS)	3.90		0.83
$Fe_7$ (M = 23, GS) $\rightarrow$ $Fe_6$ (M = 21, GS) + Fe (M = 5, GS)	3.37	2.91 $\pm$ 0.27	0.46
$Fe_8$ (M = 25, GS) $\rightarrow$ $Fe_7$ (M = 23, GS) + Fe (M = 5, GS)	3.71	2.12 $\pm$ 0.27	1.59
$Fe_9$ (M = 29, 0.31 eV) $\rightarrow$ $Fe_8$ (M = 25, GS) + Fe (M = 5, GS)	2.72	2.72 $\pm$ 0.33	0.00
$Fe_9$ (M = 27, GS) $\rightarrow$ $Fe_8$ (M = 25, GS) + Fe (M = 5, GS)	3.03		0.31
$Fe_{10}$ (M = 29, GS) $\rightarrow$ $Fe_9$ (M = 27, GS) + Fe (M = 5, GS)	3.37	2.65 $\pm$ 0.33	0.72

**Tabla 10.** Energía de disociación de los cúmulos de hierro aniónicos en su estado base

	D <sub>0</sub> (eV)	D <sub>0</sub> (eV)	Error
	BPW91-D2	BPW91 <sup>57</sup>	BPW91-D2/BPW91
<b>Fe<sub>2</sub><sup>-</sup> (M = 8, GS) → Fe<sup>-</sup> (M = 4, GS) + Fe (M = 5, GS)</b>	2.56	2.53	0.03
<b>Fe<sub>3</sub><sup>-</sup> (M = 12, GS) → Fe<sup>-</sup> (M = 4, GS) + Fe<sub>2</sub> (M = 7, GS)</b>	3.18	3.18	0.00
<b>Fe<sub>3</sub><sup>-</sup> (M = 12, GS) → Fe<sub>2</sub><sup>-</sup> (M = 8, GS) + Fe (M = 5, GS)</b>	2.83	3.84	-1.01
<b>Fe<sub>4</sub><sup>-</sup> (M = 16, GS) → Fe<sup>-</sup> (M = 4, GS) + Fe<sub>3</sub> (M = 11, GS)</b>	4.26	4.20	0.06
<b>Fe<sub>4</sub><sup>-</sup> (M = 16, GS) → Fe<sub>3</sub><sup>-</sup> (M = 12, GS) + Fe (M = 5, GS)</b>	3.44	3.34	0.10
<b>Fe<sub>4</sub><sup>-</sup> (M = 7, GS) → Fe<sub>2</sub><sup>-</sup> (M = 8, GS) + Fe<sub>2</sub> (M = 7, GS)</b>	4.06	4.00	0.06
<b>Fe<sub>5</sub><sup>-</sup> (M = 18, GS) → Fe<sup>-</sup> (M = 4, GS) + Fe<sub>4</sub> (M = 15, GS)</b>	4.63	4.54	0.09
<b>Fe<sub>5</sub><sup>-</sup> (M = 18, GS) → Fe<sub>4</sub><sup>-</sup> (M = 16, GS) + Fe (M = 5, GS)</b>	3.47	3.37	0.10
<b>Fe<sub>5</sub><sup>-</sup> (M = 18, GS) → Fe<sub>3</sub> (M = 11, GS) + Fe<sub>2</sub><sup>-</sup> (M = 8, GS)</b>	5.18	5.04	0.14
<b>Fe<sub>5</sub><sup>-</sup> (M = 18, GS) → Fe<sub>2</sub> (M = 7, GS) + Fe<sub>3</sub><sup>-</sup> (M = 12, GS)</b>	4.70	4.52	0.18
<b>Fe<sub>6</sub><sup>-</sup> (M = 20, GS) → Fe<sub>5</sub> (M = 19, GS) + Fe<sup>-</sup> (M = 4, GS)</b>	4.86	4.74	0.12
<b>Fe<sub>6</sub><sup>-</sup> (M = 20, GS) → Fe<sub>5</sub><sup>-</sup> (M = 18, GS) + Fe (M = 5, GS)</b>	3.64	3.51	0.13
<b>Fe<sub>6</sub><sup>-</sup> (M = 20, GS) → Fe<sub>4</sub> (M = 15, GS) + Fe<sub>2</sub><sup>-</sup> (M = 8, GS)</b>	5.71	5.52	0.19
<b>Fe<sub>6</sub><sup>-</sup> (M = 20, GS) → Fe<sub>4</sub><sup>-</sup> (M = 16, GS) + Fe<sub>2</sub> (M = 7, GS)</b>	4.90	4.69	0.21
<b>Fe<sub>6</sub><sup>-</sup> (M = 20, GS) → Fe<sub>3</sub><sup>-</sup> (M = 12, GS) + Fe<sub>3</sub> (M = 11, GS)</b>	5.99	5.71	0.28

### 7.2.13 Análisis vibracional de las especies de $Fe_n^{0,\pm}$ (n=2-10)

En la Tabla 11 se muestran todos los modos vibracionales de cada uno de los cúmulos neutros y iónicos,  $Fe_n^{0,\pm}$  (n=1-10), también se reportan las frecuencias con mayor intensidad para cada especie, estas frecuencias se encuentran por debajo de los  $400\text{ cm}^{-1}$ , lo cual implica que las especies estudiadas en este trabajo se encuentran dentro de la espectroscopia de infrarrojo lejano. También se observa que conforme crece el cúmulo se incrementan los modos normales de vibracionales, esto es lógico porque crece el número de enlaces y por lo tanto el número de interacciones Fe-Fe. Para el caso de los dímeros,  $Fe_2^{0,\pm}$ , se presenta un solo enlace y por ende una frecuencia vibracional que oscilan entre  $319\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , la última frecuencia es del cúmulo neutro, el cual tiene un error de  $100\text{ cm}^{-1}$  con respecto del valor experimentalmente,  $299.6\text{ cm}^{-1}$ . Cabe mencionar que las frecuencias encontradas teóricamente tienen una intensidad nula, por lo cual básicamente no se observan. Los trímeros, neutros y iónicos, presentaron tres modos normales de vibración, para el caso de la especie neutra con  $M=11$  se observa una mayor intensidad en la frecuencia de  $69.70\text{ cm}^{-1}$  cuya vibración es asimétrica. Las tres frecuencias vibracionales de la especie aniónica, con multiplicidad  $M=12$ , tienen intensidades menores a los 0.4 u.a, lo cual indica que básicamente estos movimientos vibracionales no se presentan, sin embargo, teóricamente se observan dos vibraciones asimétricas y una simétrica. La especie catiónica de  $M=10$  presenta una mayor intensidad en la frecuencia de  $252.20\text{ cm}^{-1}$  cuya vibración es del tipo bending.

De manera general conforme crece el cúmulo el análisis vibracional se hace más complejo. Al observar los espectros de las Figuras 28 y 29 se aprecian las diferencias entre las frecuencias vibracionales de los cúmulos neutros y iónicos. En el caso de los tetrámeros iónicos y neutro no tienen frecuencias en común solamente la especie neutra y aniónica que presentan la frecuencia de aprox.  $100\text{ cm}^{-1}$ , las intensidades son más bajas para las especies aniónicas. Los pentámeros neutro y catiónico presentan en común una frecuencia de  $250\text{ cm}^{-1}$ , la frecuencia de mayor intensidad del anión esta alrededor de los  $270\text{ cm}^{-1}$ . Las especies  $Fe_6^{0,\pm}$  tienen las frecuencias de mayor intensidad alrededor de los  $250\text{ cm}^{-1}$ , y la especie aniónica se identifica porque tiene una frecuencia de aproximadamente  $75\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla 11.** Análisis vibracional de los cúmulos de Fe<sub>n</sub><sup>0±1</sup> (n=2-10) en sus estados de mínima energía.

	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$\omega_4$	$\omega_5$	$\omega_6$	$\omega_7$	$\omega_8$	$\omega_9$	$\omega_{10}$	$\omega_{11}$	$\omega_{12}$	$\omega_{13}$	$\omega_{14}$	$\omega_{15}$	$\omega_{16}$	$\omega_{17}$	$\omega_{18}$	$\omega_{19}$	$\omega_{20}$	$\omega_{21}$	$\omega_{22}$	$\omega_{23}$	$\omega_{24}$
Fe <sub>10</sub> <sup>+</sup>	66	67	107	114	126	126	144	144	155	155	171	184	184	190	205	216	228	229	253	263	263	296	341	342
Fe <sub>10</sub> <sup>-</sup>	77	78	81	82	95	129	133	133	141	142	155	191	191	192	193	203	224	225	248	260	261	294	316	316
Fe <sub>10</sub>	75	80	105	114	118	121	140	141	148	149	160	183	202	205	208	211	221	240	259	262	265	293	335	340
Fe <sub>9</sub> <sup>+</sup>	22	93	107	110	119	126	133	141	148	155	175	207	211	216	224	252	253	273	286	297	323			
Fe <sub>9</sub> <sup>-</sup>	57	83	84	121	121	133	142	144	151	159	170	190	192	216	218	242	258	267	292	298	320			
Fe <sub>9</sub>	17	71	97	120	135	140	144	149	155	160	177	194	198	221	226	251	267	269	298	302	332			
Fe <sub>8</sub> <sup>+</sup>	20	79	86	129	135	145	149	170	171	185	216	221	232	248	262	266	301	320						
Fe <sub>8</sub> <sup>-</sup>	107	114	134	155	158	163	178	179	203	215	218	235	248	252	281	282	311	320						
Fe <sub>8</sub>	120	121	132	143	149	157	159	183	186	209	219	245	248	253	272	294	309	327						
Fe <sub>7</sub> <sup>+</sup>	52	85	101	128	140	150	180	191	203	219	227	242	248	306	313									
Fe <sub>7</sub> <sup>-</sup>	96	109	119	121	161	164	184	190	219	224	236	259	270	312	324									
Fe <sub>7</sub>	110	112	132	132	157	164	206	207	220	221	248	253	253	309	321									
Fe <sub>6</sub> <sup>+</sup>	62	102	146	147	162	195	201	210	224	253	262	318												
Fe <sub>6</sub> <sup>-</sup>	76	102	138	142	169	171	199	199	256	258	291	331												
Fe <sub>6</sub>	37	118	140	145	149	166	207	232	237	251	298	336												
Fe <sub>5</sub> <sup>+</sup>	76	119	149	157	178	219	248	274	348															
Fe <sub>5</sub> <sup>-</sup>	75	91	148	159	200	220	244	278	333															
Fe <sub>5</sub>	45	79	137	148	217	226	234	248	320															
Fe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	154	155	247	248	248	371																		
Fe <sub>4</sub> <sup>-</sup>	99	104	127	179	204	336																		
Fe <sub>4</sub>	101	115	208	208	229	345																		
Fe <sub>3</sub> <sup>+</sup>	153	252	358																					
Fe <sub>3</sub> <sup>-</sup>	154	244	330																					
Fe <sub>3</sub>	70	245	362																					
Fe <sub>2</sub> <sup>+</sup>	319																							
Fe <sub>2</sub> <sup>-</sup>	352																							
Fe <sub>2</sub>	400																							

Frecuencias de mayor intensidad (cm <sup>-1</sup> )			
	Fe <sub>n</sub> <sup>-</sup>	Fe <sub>n</sub>	Fe <sub>n</sub> <sup>+</sup>
<b>2</b>	351.96	399.76	318.92
<b>3</b>	153.64	69.70	252.20
<b>4</b>	104.13	208.10	247.59
<b>5</b>	278.33	247.82	247.54
<b>6</b>	256.07	250.97	261.84
<b>7</b>	121.10	253.06	226.62
<b>8</b>	319.99	326.84	319.80
<b>9</b>	319.98	197.65	322.59
<b>10</b>	316.16	240.28	341.25

### 7.2.14 Orbitales moleculares alfa y beta de $Fe_n^{0\pm1}$ (n=1-10)

En la Tabla 12 se muestran los valores de las brechas energéticas HOMO-LUMO de los cúmulos de hierro  $Fe_n^{0\pm1}$ , n=1-10. Para las especies aniónicas,  $Fe_n^-$ , la brecha energética HOMO-LUMO alfa oscila entre 0.17 eV y 1.71 eV, el máximo corresponde al tetrámero y el mínimo a  $Fe_9^-$ , por otro lado, los valores de las brechas energéticas HOMO-LUMO beta oscilan entre 0.08 eV y 0.89 eV, el mínimo corresponde al monómero y el máximo al  $Fe_8^-$ .

**Tabla 12.** Orbitales moleculares de  $Fe_n^{0\pm1}$  (n=1-10)

n	$Fe_n^-$		$Fe_n^+$		$Fe_n$	
	Brecha	Brecha	Brecha	Brecha	Brecha	Brecha
	HOMO-LUMO alfa (eV)	HOMO-LUMO beta (eV)	HOMO-LUMO Alfa (eV)	HOMO-LUMO Beta (eV)	HOMO-LUMO Alfa (eV)	HOMO-LUMO Beta (eV)
1	1.44	0.08	1.26	1.03	3.52	0.60
2	1.55	0.66	2.88	0.33	1.20	0.66
3	1.38	0.46	1.61	0.42	0.34	0.55
4	1.71	0.43	1.35	1.06	0.45	0.58
5	1.29	0.50	0.70	0.34	1.49	0.37
6	1.53	0.37	2.25	0.53	2.02	0.48
7	1.06	0.34	1.74	0.50	1.62	0.55
8	1.06	0.89	1.83	0.35	1.52	0.52
9	0.17	0.42	1.29	0.26	0.93	0.42
10	0.19	0.38	1.22	0.47	0.93	0.42

Las especies catiónicas,  $Fe_n^+$ , presentan brechas energéticas HOMO-LUMO alfa dentro del rango de 0.70 eV y 2.88 eV, el valor máximo se presenta en el dímero y el mínimo en el pentámero, por otro lado, los valores de las brechas energéticas HOMO-LUMO beta oscilan entre 0.26 eV y 1.06 eV, el mínimo corresponde a  $Fe_9^+$  y el máximo al tetrámero. Finalmente, las especies neutras,  $Fe_n$ , presentan brechas energética HOMO-LUMO alfa dentro del intervalo de 0.34 eV y 3.52 eV, el máximo corresponde al monómero y el mínimo al trímero, por otro lado, los valores de las brechas energéticas HOMO-LUMO beta oscilan entre 0.37 eV y 0.66 eV, el mínimo corresponde al pentámero y el máximo al dímero. De forma general los valores de la

brecha energética HOMO-LUMO se encuentran por debajo de los 3.6 eV, las brechas energéticas beta son mucho más pequeñas comparadas con las brechas alfa. Dado que la brecha energética HOMO-LUMO refleja la capacidad de un electrón de moverse desde un orbital ocupado hasta otro desocupado, podemos indicar que el cúmulo más estable presenta una mayor brecha energética HOMO-LUMO.

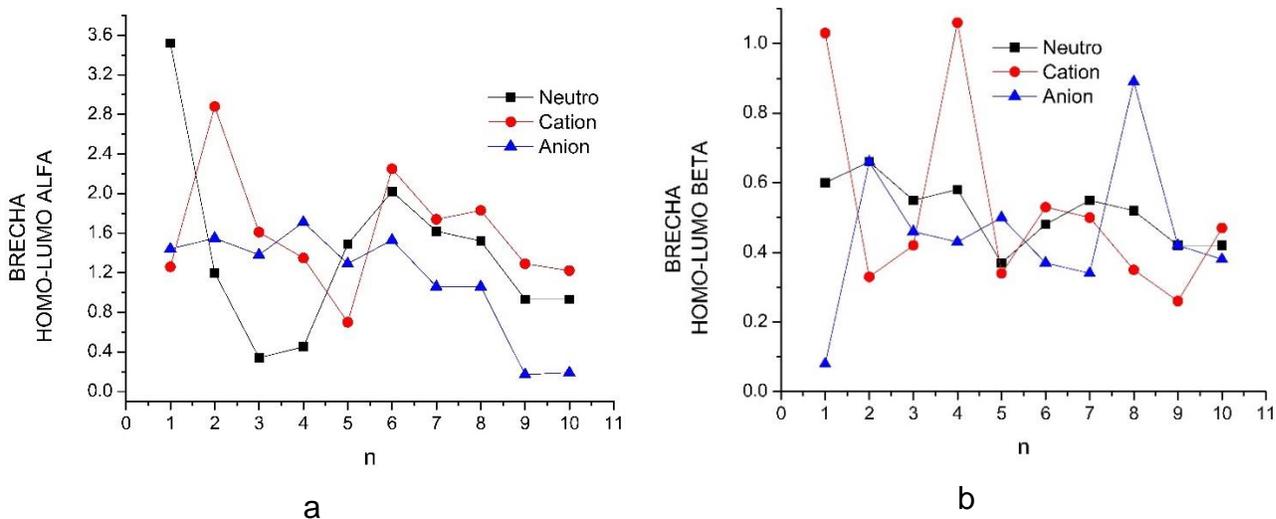


Figura 14. Brechas energéticas HOMO-LUMO de  $Fe_n^{0\pm 1}$  ( $n=1-10$ )

Se realizaron las graficas mostradas en la Figura 14 con la finalidad de observar la tendencia energetica y poder localizar los maximos para identificar las especies mas estables. En el caso de la imagen a, las especies neutras presenta un maximo local que corresponde al  $Fe_6$  y un minimo local en  $Fe_3$ . Las especies cationicas presentan dos maximos locales,  $Fe_2^+$  y  $Fe_6^+$ , y un minimo local en  $Fe_5^+$ . Las especies anionicas presentan dos maximos locales, en  $Fe_4^-$  y  $Fe_6^-$ , y un minimo local en  $Fe_5^-$ . Hasta este punto la especie mas estable es el hexamero independientemente si esta en estado neutro o ionico. En el caso de la imagen b, las especies neutras presenta un minimo local en  $Fe_5$ . Las especies cationicas presentan un maximo local,  $Fe_4^+$ , y dos minimos local en  $Fe_5^+$  y  $Fe_9^+$ . Las especies anionicas presentan un maximo local en  $Fe_8^-$ . Para el caso b la especie neutra y cationica menos estable corresponde al pentamero .

### 7.2.15 Resumen de los parámetros estructurales, magnéticos, polares y energéticos de $\text{Fe}_n^{0\pm 1}$ ( $n= 1-10$ ) en sus estados de mínima energía

En la Tabla 13 se realizó un resumen de las propiedades energéticas, estructurales, magnéticas y polares de los estados de mínima energía de  $\text{Fe}_n$ ,  $n=1-10$ . Las geometrías para el dímero y trímero son planas y a partir del tetrámero se favorece la distribución tridimensional. La multiplicidad para estas especies es impar y oscila entre  $M=5$  y  $M=29$ , la multiplicidad aumenta cada dos o cuatro unidades por átomo que se adiciona al cúmulo inicial. En cuanto a los grupos puntuales (GP), el dímero presenta  $D_{\infty h}$  porque tiene dos átomos de hierro idénticos, el trímero tiene el GP  $C_s$ , el cual tiene solamente un plano de simetría, y a partir del tetrámero se presenta el  $C_1$ , en donde el único elemento de simetría es la identidad. La energía total de cada sistema aumenta conforme crece el cúmulo, esto sucede porque incrementan el número de núcleos y electrones. La energía relativa de todas las especies  $\text{Fe}_n$  es cero porque estamos estudiando las estructuras de mínima energía. La energía de enlace por átomo (EE/A) aumenta conforme crece el cúmulo, el comportamiento de los datos se ajusta más a una tendencia logarítmica que a una lineal, el coeficiente de determinación para este ajuste es de 0.99, la EE/A se encuentra dentro de los 1.10 eV y 2.85 eV, siendo la especie  $\text{Fe}_{10}$  la más complicada para poder romper el enlace Fe-Fe. La brecha energética HOMO-LUMO reportada en esta tabla corresponde a la diferencia entre el orbital ocupado de más alta energía y el orbital desocupado de más baja energía, sin importar el tipo de orbital, es decir, en algunos casos se efectuaron restas entre HOMO alfa y LUMO beta y viceversa, los valores de la brecha energética no siguen una tendencia con respecto al tamaño del cúmulo, en su defecto presentan mínimos y máximos locales, el mínimo más prolongado se observa en  $\text{Fe}_5$ , esta información indica que es una especie poco estable porque su electrón puede moverse con facilidad. La energía de ionización y afinidad electrónica tampoco siguen una tendencia respecto al tamaño del cúmulo, la afinidad electrónica presenta un máximo en  $\text{Fe}_5$  y la energía de ionización presenta un mínimo en el  $\text{Fe}_4$ . La energía de fragmentación más grande corresponde a  $\text{Fe}_6$ , lo cual indica que es una especie estable. El momento dipolar indica la simetría del cúmulo en este caso las especies más simétricas corresponden al monómero, dímero y tetrámero. En

todos los casos estudiados el momento magnético oscila alrededor de los 3  $\mu B$ , especialmente las especies  $Fe_2$  y  $Fe_8$ . Las distancias de enlace indican la estabilidad de los cúmulos, entre mayor sea la longitud de enlace más débil es la fuerza de este, en este caso todas las distancias promedio Fe-Fe oscilan alrededor del 2 Å, la distancia promedio mayor es de 2.51 Å y corresponde al cumulo  $Fe_6$ , mientras que la distancia más corta es de 2.01 Å y corresponde a  $Fe_2$ .

Al igual que en el caso anterior, en la Tabla 14 se realizó un resumen de las propiedades energéticas, estructurales, magnéticas y polares de los estados de mínima energía de  $Fe_n^-$ , n=1-10. Las geometrías de las especies aniónicas son las mismas que las especies neutras, por ello presentaron los mismos grupos puntuales porque tiene la misma distribución espacial. La multiplicidad para las especies aniónicas es par y oscila entre M=4 y M=32. La energía relativa de todas las especies  $Fe_n^-$  es cero porque estamos estudiando las estructuras de mínima energía. La energía de enlace por átomo (EE/A) aumenta conforme crece el cúmulo, el comportamiento de los datos se ajusta más a una tendencia polinómica de segundo orden, el coeficiente de correlación para este ajuste es de 0.99, las EE/A se encuentra dentro del intervalo de 0.98 eV y 2.41 eV, la última energía corresponde a la especie  $Fe_{10}^-$ , la cual requiere mayor energía para romper el enlace Fe-Fe. La brecha energética HOMO-LUMO reportada en esta tabla corresponde a la diferencia entre el HOMO menos profundo y el LUMO más profundo en energía sin importar el tipo de orbital, los valores de la brecha energética presentan mínimos y máximos locales, se observaron tres máximos locales en  $Fe_2^-$ ,  $Fe_5^-$  y  $Fe_8^-$ , esta información indica que son especies muy estable, especialmente  $Fe_8^-$ , para esta última especie se presentó la energía de fragmentación más grande seguida de  $Fe_6^-$ . Las especies aniónicas son poco simétricas, especialmente el  $Fe_4^-$ . En todos los casos estudiados el momento magnético oscila alrededor de los 3  $\mu B$ , especialmente las especies  $Fe_7^-$  y  $Fe_9^-$ . Todas las distancias promedio Fe-Fe oscilan alrededor del 2 Å, la distancia promedio mayor es de 2.44 Å y corresponde al cumulo  $Fe_{10}^-$ , mientras que la distancia más corta es de 2.07 Å y corresponde a  $Fe_2^-$ .

Las geometrías de las especies catiónicas,  $Fe_n^+$  son las mismas que las especies aniónicas y neutras, por ello presentaron los mismos grupos puntuales. Las multiplicidades de las especies  $Fe_n^+$  son pares igual que los cúmulos  $Fe_n^-$  y oscila entre  $M=4$  y  $M=30$ . La energía de enlace por átomo (EE/A) aumenta conforme crece el cúmulo, el comportamiento de los datos se ajusta a una tendencia logarítmica con un coeficiente de correlación de 0.96. Las EE/A se encuentran dentro del intervalo de 5.60 eV y 10.16 eV, estos valores son más grandes comparados con los calculados para las especies  $Fe_n$  y  $Fe_n^-$ . Las brechas energéticas HOMO-LUMO se calcularon de la misma forma que los casos anteriores, para los cationes se observó un máximo en  $Fe_4^+$ , esta información indica que es una especie muy estable. Las energías de fragmentación presentaron tres máximos locales en  $Fe_3^+$ ,  $Fe_5^+$  y  $Fe_7^+$ , especialmente  $Fe_7^+$ . Las especies catiónicas, igual que las aniónicas, son poco simétricas, especialmente el  $Fe_4^+$ . En todos los casos estudiados el momento magnético oscila alrededor de los 3  $\mu_B$ , especialmente las especies  $Fe_3^+$ ,  $Fe_5^+$  y  $Fe_9^+$ . Todas las distancias promedio Fe-Fe oscilan alrededor del 2 Å, la distancia promedio mayor es de 2.50 Å y corresponde al cúmulo  $Fe_6^+$ , mientras que la distancia más corta es de 2.17 Å y corresponde a  $Fe_2^+$ .

**Tabla 13.** Propiedades energeticas, estructurales, magneticas y polares de Fe<sub>n</sub> (n=1-10), en sus estados de mínima energía

n	M	GP	Geometría	E <sub>T</sub> . 10 <sup>4</sup>	E <sub>R</sub>	EE/A	eV				D <sub>0</sub>	M.D	M.M	Cont.	$\bar{d}$	R. Fe-Fe
							HOMO-LUMO	E. I	A. E	D						
1	5	-	-	-3.4389	0.00	0.00	0.60	7.83	0.96	-	0.00	4.00	0.1	0.00	-	
2	7	D <sub>∞h</sub>	Lineal	-6.8779	0.00	1.10	0.39	6.68	1.43	2.21	0.00	3.00	0.6	2.01	2.01	
3	11	C <sub>s</sub>	Triangulo	-10.3170	0.00	1.52	0.34	5.94	1.77	2.35	0.52	3.33	0.5	2.25	2.09-2.33	
4	15	C <sub>1</sub>	Tetraedro	-13.7562	0.00	1.92	0.43	5.74	1.83	3.10	0.00	3.50	0.2	2.36	2.26-2.56	
5	19	C <sub>1</sub>	P.D.B.C	-17.1954	0.00	2.22	0.16	6.07	1.57	3.41	0.19	3.60	0.1	2.39	2.31-2.73	
6	21	C <sub>1</sub>	B.B.C	-20.6346	0.00	2.50	0.48	6.15	1.51	3.90	0.00	3.33	0.2	2.51	2.36-3.10	
7	23	C <sub>1</sub>	B.D.B.C.1A	-24.0738	0.00	2.62	0.55	6.03	1.53	3.37	0.10	3.14	0.2	2.41	2.26-2.65	
8	25	C <sub>1</sub>	B.D.B.C.2A	-27.5131	0.00	2.76	0.55	5.80	1.45	3.71	0.04	3.00	0.2	2.42	2.28-2.99	
9	27	C <sub>1</sub>	B.D.B.P.2A	-30.9522	0.00	2.79	0.42	5.49	1.67	3.03	0.19	2.89	0.2	2.39	2.34-2.53	
10	29	C <sub>1</sub>	B.D.B.P.3A	-34.39141	0.00	2.85	0.34	5.21	0.96	3.37	0.67	2.80	0.3	2.39	2.25-2.64	

**Tabla 14.** Propiedades energeticas, estructurales, magneticas y polares de Fe<sub>n</sub><sup>-</sup> (n=1-10) en sus estados de mínima energía

n	M	GP	Geometría	E <sub>T</sub> 10 <sup>4</sup>	E <sub>R</sub>	EE/A	HOMO-LUMO	D <sub>0</sub>	M.D (D)	M.M (μ <sub>B</sub> )	Cont. Spin (%)	$\bar{d}$	R. Fe-Fe
													Å
1	4	-	-	-3.4389	0.00	-	0.08	2.56	0.00	3.00	1.1	0.00	-
2	8	D <sub>∞h</sub>	Lineal	-6.8780	0.00	0.98	0.66	2.83	22.88	3.50	1.0	2.07	2.07
3	12	C <sub>s</sub>	Triangulo	-10.3172	0.00	1.39	0.46	3.44	21.25	3.67	0.4	2.26	2.18-2.30
4	16	C <sub>1</sub>	Tetraedro	-13.7564	0.00	1.75	0.43	3.47	31.00	3.75	0.2	2.35	2.32-2.40
5	18	C <sub>1</sub>	P.D.B.C	-17.1956	0.00	1.97	0.50	3.64	8.43	3.40	0.2	2.37	2.29-2.64
6	20	C <sub>1</sub>	B.B.C	-20.6348	0.00	2.15	0.37	3.32	5.89	3.17	0.2	2.43	2.31-2.91
7	22	C <sub>1</sub>	B.D.B.C.1A	-24.0740	0.00	2.23	0.34	3.72	6.93	3.00	0.2	2.40	2.24-2.74
8	24	C <sub>1</sub>	B.D.B.C.2A	-27.5132	0.00	2.34	0.75	2.95	7.69	2.88	0.2	2.38	2.26-2.59
9	28	C <sub>1</sub>	B.D.B.P.2A	-30.9524	0.00	2.34	0.17	3.59	8.55	3.00	0.2	2.39	2.33-2.54
10	32	C <sub>1</sub>	B.D.B.P.3A	-34.3916	0.00	2.41	0.18	2.56	11.27	3.10	0.2	2.44	2.33-2.66

**Tabla 15.** Propiedades energeticas, estructurales, magneticas y polares de Fe<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=1-10) en sus estados de mínima energía

n	M	GP	Geometría	E <sub>T</sub> 10 <sup>4</sup>	E <sub>R</sub>	EE/A	HOMO-LUMO	D <sub>0</sub>	M.D (D)	M.M (μ <sub>B</sub> )	Cont. Spin (%)	$\bar{d}$	R. Fe-Fe
													Å
1	4		-	-3.4381	0.00	0.00	0.11	3.36	0.000	3.00	1.6	0.00	0.00
2	8	D <sub>∞h</sub>	Lineal	-6.8772	0.00	5.60	0.33	3.09	22.88	3.50	0.2	2.17	2.17
3	10	C <sub>s</sub>	Triangulo	-10.3164	0.00	7.37	0.42	3.31	21.46	3.00	0.5	2.23	2.15-2.28
4	12	C <sub>1</sub>	Tetraedro	-13.7556	0.00	8.32	0.73	3.08	31.00	2.75	0.6	2.29	2.29-2.29
5	16	C <sub>1</sub>	P.D.B.C	-17.1948	0.00	8.84	0.34	3.82	8.38	3.00	0.4	2.37	2.30-2.56
6	22	C <sub>1</sub>	B.B.C	-20.6340	0.00	9.30	0.44	3.50	5.89	3.50	0.1	2.50	2.38-3.12
7	24	C <sub>1</sub>	B.D.B.C.1A	-24.0732	0.00	9.59	0.44	3.93	6.82	3.29	0.1	2.43	2.24-2.70
8	26	C <sub>1</sub>	B.D.B.C.2A	-27.5125	0.00	9.87	0.35	3.35	7.71	3.12	0.2	2.41	2.28-2.58
9	28	C <sub>1</sub>	B.D.B.P.2A	-30.9517	0.00	10.01	0.26	3.65	7.89	3.00	0.2	2.40	2.35-2.58
10	30	C <sub>1</sub>	B.D.B.P.3A	-34.3909	0.00	10.16	0.47	3.36	10.44	2.90	0.2	2.43	2.28-2.60

### 7.3 Análisis estructural, electrónico, magnético, vibracional y energético de los estados basales de los complejos $[\text{Fe}_2\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm}$

#### 7.3.1 Propiedades estructurales, magnéticas, polares y eléctricas de la molécula de agua en su estado de mínima energía.

La Figura 15 muestra la distribución espacial de la molécula de agua cuya geometría es angular, la optimización de la geometría se realizó bajo el método utilizado en el estudio de los cumulos de hierro tanto neutros como iónicos, es decir, bajo el funcional BPW91 y la corrección de Grimme. La molécula muestra dos enlaces O-H, con una magnitud de 0.97 Å y un ángulo H-O-H de 104.3°. Esta información concuerda con la reportada por Hasted en donde indicó que el ángulo es de 104.47° y la distancia de enlace O-H es de 0.96 Å.<sup>87</sup> Para ambas magnitudes se tiene un porcentaje de error menor al 1.2 %. Según el análisis poblacional NBO, el oxígeno presenta una carga negativa de -0.92 e y los dos hidrógenos una carga de +0.46 e cada uno. De forma general la molécula de agua es poco simétrica porque presenta un momento dipolar de 1.92 D y un solo plano de simetría que corresponde al grupo puntual Cs. El valor obtenido de 1.92 D se aproxima al valor reportado en la literatura de 1.85 D, comparando ambos valores se tiene un porcentaje de error de 3.78%.

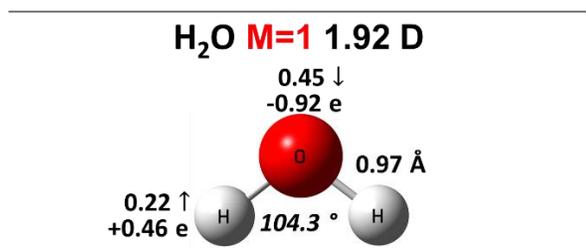


Figura 15. Estructura basal de la molécula de agua

### 7.3.2 Complejos $[\text{Fe}_1\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

En la Figura 16 se muestran las estructuras de mínima energía de los complejos  $\text{Fe}_1\text{-H}_2\text{O}$  en estado iónico y neutro. El complejo neutro presenta una multiplicidad de  $M=5$ , una interacción por medio del enlace  $\text{Fe-O}$  de magnitud  $2.20 \text{ \AA}$ , un ángulo  $\text{H-O-H}$  de  $105.3^\circ$ , una distancia de enlace  $\text{O-H}$  de  $0.98 \text{ \AA}$ , un momento magnético promedio de  $4.00 \mu\text{B}$ , un momento dipolar de  $3.16 \text{ D}$  y una distribución de carga de  $-0.94 \text{ e}$  para el oxígeno,  $-0.03 \text{ e}$  para el  $\text{Fe}$  y  $+0.49 \text{ e}$  para cada hidrógeno.

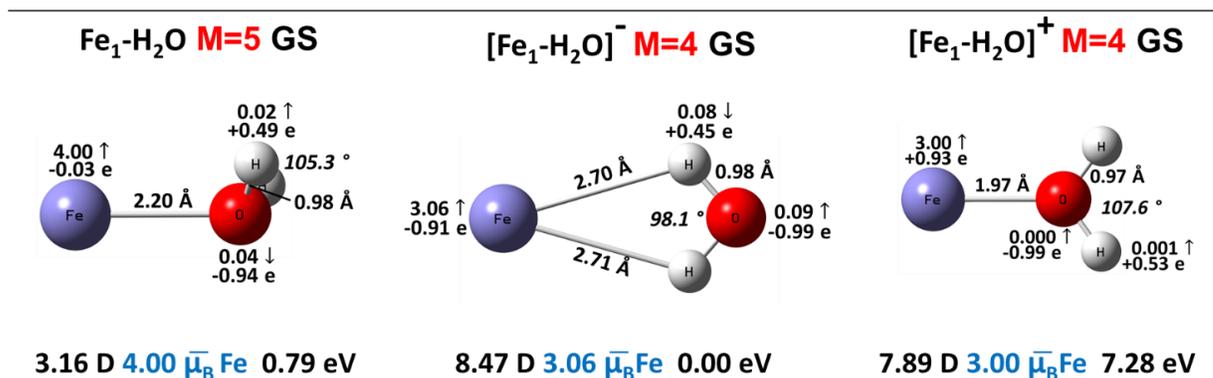


Figura 16. Estructuras de mínima energía de los complejos  $[\text{Fe-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

El complejo aniónico,  $[\text{Fe-H}_2\text{O}]^-$ , presenta una multiplicidad de  $M=4$ , enlaces  $\text{Fe-H}$  de magnitud  $2.70 \text{ \AA}$  y  $2.71 \text{ \AA}$ , estas interacciones son débiles. Comparando la molécula de agua adsorbida con la del estado base tenemos que el ángulo de  $98.1^\circ$  es menor y que la longitud de enlace de  $0.98 \text{ \AA}$  es ligeramente mayor, esta información indica que la molécula de agua fue activada por el átomo de hierro porque presenta ligeros cambios en su estructura. El complejo aniónico tiene una distribución de carga de  $-0.91 \text{ e}$  para el  $\text{Fe}$ ,  $-0.99 \text{ e}$  para el  $\text{O}$  y  $+0.45 \text{ e}$  para los dos  $\text{H}$ . También presenta un momento dipolar de  $8.47 \text{ D}$ , por lo cual es poco simétrico, y un momento magnético promedio de  $3.06 \mu\text{B}$ . El complejo catiónico,  $[\text{Fe-H}_2\text{O}]^+$ , presenta la misma multiplicidad y simetría que el complejo aniónico y las mismas interacciones  $\text{Fe-O}$  que el complejo neutro, pero con una distancia de  $1.97 \text{ \AA}$ , cuyo enlace es más fuerte. Comparando los enlaces  $\text{O-H}$  de todos los complejos, el catión presenta el enlace más fuerte y el ángulo  $\text{H-O-H}$  de mayor magnitud.

### 7.3.3 Complejos $[\text{Fe}_2\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

El complejo  $\text{Fe}_2\text{-H}_2\text{O}$  presenta una multiplicidad de  $M=7$ , la molécula de agua interactúa con el dímero por medio del enlace Fe-O de magnitud 2.19 Å, la distribución de carga para el Fe adsorbido es de -0.02 e, cuyo valor es más pequeño comparado con el otro átomo de Fe, la distancia Fe-Fe es de 2.03 Å, esto indica que este enlace es más estable que el enlace Fe-O. La molécula de agua mantuvo la distancia de enlace y distribución de carga, por el contrario, el ángulo H-O-H cambió a 105.4°, por otro lado, el complejo  $\text{Fe}_2\text{-H}_2\text{O}$  presenta un momento dipolar de 3.71 D, lo cual indica que es un complejo poco simétrico, pero al comparar los complejos iónicos y neutro se aprecia que  $[\text{Fe}_2\text{-H}_2\text{O}]^{-1}$  es el menos simétrico seguido de  $[\text{Fe}_2\text{-H}_2\text{O}]^{+1}$ . La multiplicidad de los complejos iónicos,  $[\text{Fe}_2\text{-H}_2\text{O}]^{\pm}$ , es  $M=8$  y presentan un momento magnético promedio de alrededor de 3.5  $\mu\text{B}$ . El complejo catiónico interactúa con la molécula de agua por medio del enlace Fe-O de magnitud 2.10 Å, por el contrario, el complejo aniónico presenta los enlaces  $\text{Fe}_1\text{-H}$  y  $\text{Fe}_2\text{-H}$  de magnitudes 2.72 Å y 2.67 Å, respectivamente. En los tres casos la molécula de agua adsorbida mantiene la magnitud de las distancias de enlace O-H, por el contrario, el ángulo H-O-H cambia notablemente para los complejos iónicos, para estas mismas especies los momentos magnéticos de los hidrógenos disminuye prácticamente a cero.

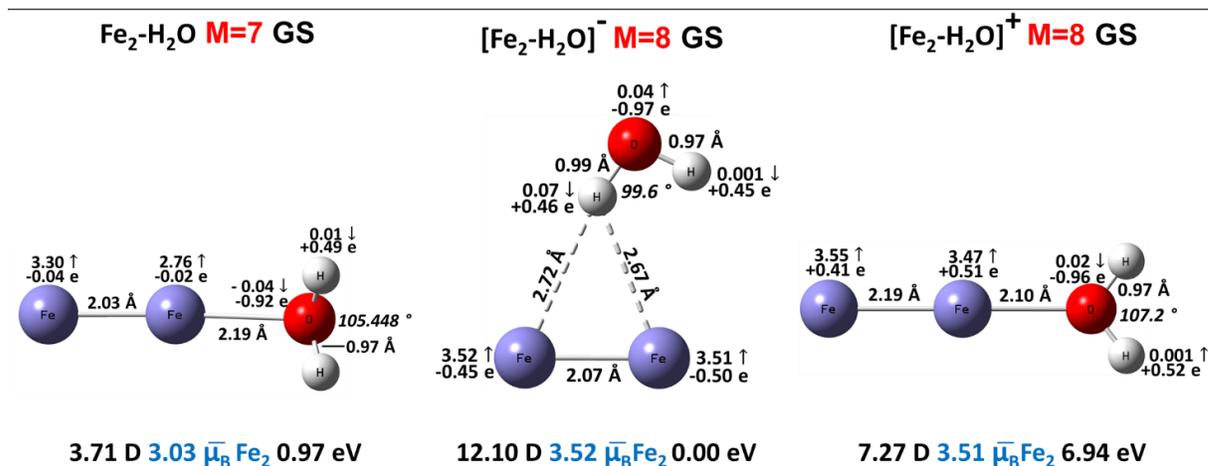


Figura 17. Estructuras de mínima energía de los complejos  $[\text{Fe}_2\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

### 7.3.4 Complejos $[\text{Fe}_3\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

En la Figura 18 se observan las posibles estructuras de adsorción de la molécula de agua en el trímero de hierro. En los complejos  $[\text{Fe}_3\text{-H}_2\text{O}]^0$  y  $[\text{Fe}_3\text{-H}_2\text{O}]^{+1}$  se favorece la adsorción del agua por medio del átomo de oxígeno que interactúa con un solo átomo de hierro formando un enlace Fe-O, cuya magnitud es de 2.14 Å para el complejo neutro y 2.06 Å para el catión, el enlace se efectúa por una de las esquinas del cúmulo, por el contrario, en el complejo aniónico,  $[\text{Fe}_3\text{-H}_2\text{O}]^{-1}$ , la adsorción de la molécula del agua se efectúa por arriba del cúmulo y mediante dos enlace,  $\text{Fe}_1\text{-H}_1$  y  $\text{Fe}_1\text{-H}_2$ , cuya magnitud es de 2.71 Å.

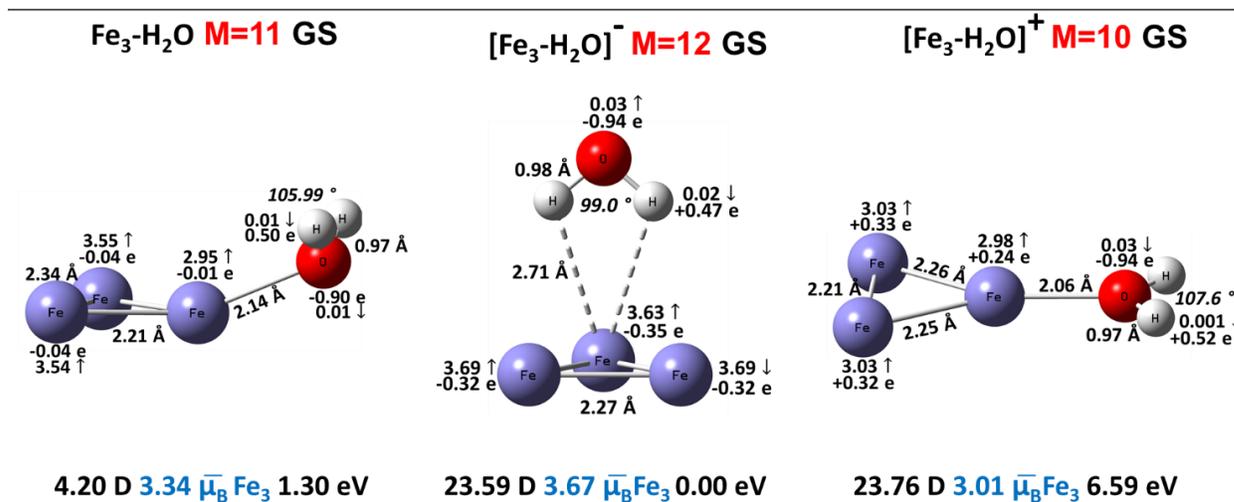


Figura 18. Estructuras de mínima energía de los complejos  $[\text{Fe}_3\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

De los tres complejos estudiados, las especies iónicas tienen multiplicidades pares y son poco simétricas porque tienen momentos dipolares mayores a 23 D. El complejo aniónico disminuye la magnitud del ángulo H-O-H hasta 99.0° y el complejo catiónico lo aumenta a 107.6°. En todos los casos la distribución de carga para el átomo de oxígeno es negativa (alrededor de -0.90 e y -0.94 e), para los átomos de hidrógeno es positiva (alrededor de +0.47 e y +0.52 e) y para los átomos de hierro es positiva, negativa o ambos dependiendo de la carga del complejo. Los átomos de hierro tienen cargas positivas en los complejos catiónicos y negativas en los complejos aniónicos.

### 7.3.5 Complejos $[\text{Fe}_4\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm}$

En los complejos  $[\text{Fe}_4\text{-H}_2\text{O}]$  y  $[\text{Fe}_4\text{-H}_2\text{O}]^{+1}$  se favorece la adsorción del agua por medio del átomo de oxígeno que interactúa con un solo átomo de hierro formando un enlace Fe-O, cuya magnitud es de 2.12 Å para el complejo neutro y 2.05 Å para el catión, el enlace se efectúa por una de las esquinas del cúmulo, por el contrario, en el complejo aniónico,  $[\text{Fe}_4\text{-H}_2\text{O}]^{-1}$ , la adsorción de la molécula del agua se efectúa por arriba del cúmulo y mediante tres enlaces débiles, Fe<sub>1</sub>-H<sub>1</sub>, Fe<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> y Fe<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> cuyas magnitudes son de 2.78 Å y 2.87 Å. Los complejos  $[\text{Fe}_4\text{-H}_2\text{O}]^{\pm}$  tienen multiplicidades pares y son poco simétricas porque tienen momentos dipolares mayores a 33 D. En el complejo aniónico la magnitud del ángulo H-O-H disminuye hasta 98.9° y en el complejo catiónico aumenta a 107.4°. En todos los casos la distribución de carga del átomo de oxígeno es negativa (alrededor de -0.88 e y -0.94 e) y positiva para los átomos de hidrogeno (alrededor de +0.47 e y +0.52e). El complejo  $[\text{Fe}_4\text{-H}_2\text{O}]^{+1}$ , presenta un momento magnético promedio de 2.76 μB, este valor corresponde a la contribución de los átomos de hierro porque los átomos de la molécula de agua tienen una contribución de 0.0 μB, esto sucede con las otras dos moléculas de agua presentes en los complejos neutro y aniónico. Para  $[\text{Fe}_4\text{-H}_2\text{O}]^{0,+1}$  el momento magnético más pequeño de los átomos de hierro es el que forma el enlace Fe-O.

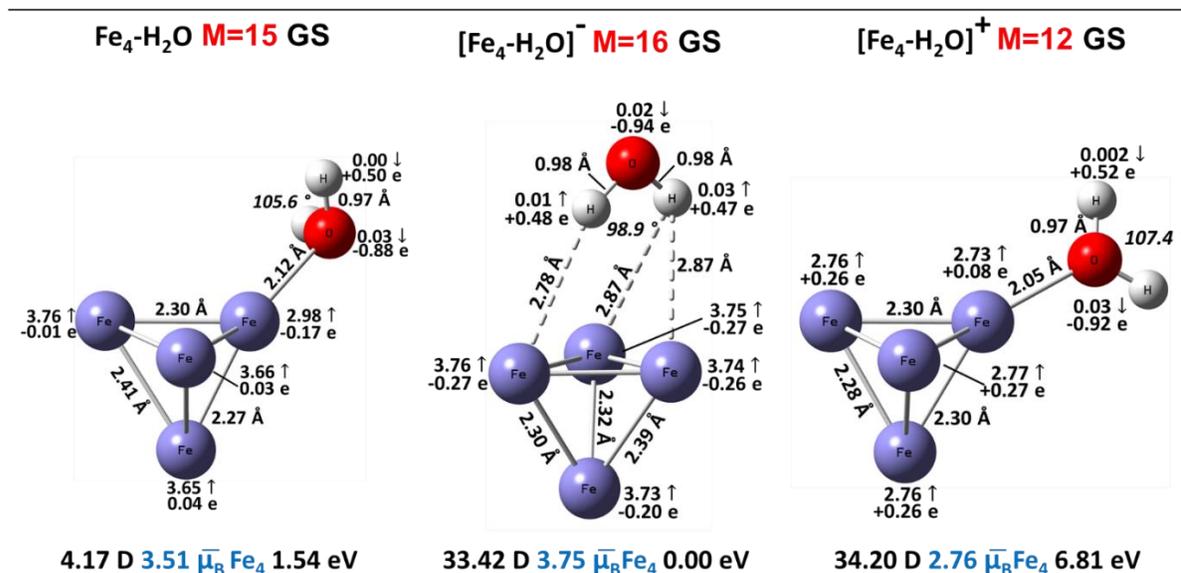


Figura 19. Estructuras de mínima energía de los complejos  $[\text{Fe}_4\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

### 7.3.6 Complejos $[\text{Fe}_5\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

En los complejos  $[\text{Fe}_5\text{-H}_2\text{O}]$  y  $[\text{Fe}_5\text{-H}_2\text{O}]^{+1}$  se favorece la adsorción del agua por medio del átomo de oxígeno que interactúa con un solo átomo de hierro formando un enlace Fe-O, cuya magnitud es de 2.14 Å para el complejo neutro y 2.10 Å para el catión, el enlace se efectúa por una de las esquinas del cúmulo, por el contrario, en el complejo aniónico,  $[\text{Fe}_5\text{-H}_2\text{O}]^{-1}$ , la adsorción de la molécula del agua se efectúa por arriba del cúmulo y mediante tres enlaces débiles,  $\text{Fe}_1\text{-H}_1$ ,  $\text{Fe}_2\text{-H}_2$  y  $\text{Fe}_3\text{-H}_2$  cuyas magnitudes son de 2.81 Å, 2.89 Å y 2.86 Å.

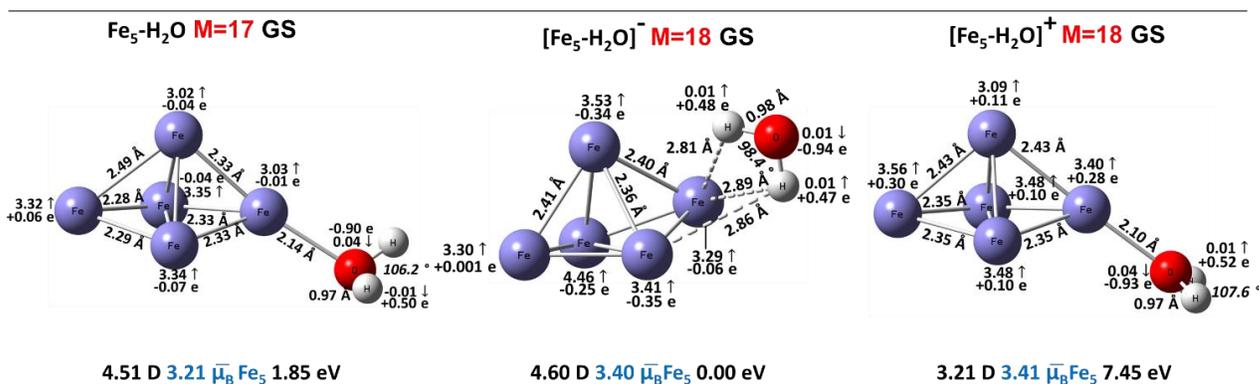


Figura 20. Estructuras de mínima energía de los complejos  $[\text{Fe}_5\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

Los complejos  $[\text{Fe}_5\text{-H}_2\text{O}]^{\pm}$  tienen la misma multiplicidad y corresponde a  $M=18$  y presentan un momento magnético promedio de  $3.4 \mu\text{B}$ . En el complejo aniónico la magnitud del ángulo H-O-H disminuye hasta  $98.4^\circ$  y en el complejo catiónico y neutro aumenta a  $107.6^\circ$  y  $106.2^\circ$ , respectivamente. En todos los casos la distribución de carga del átomo de oxígeno es negativa (alrededor de  $-0.90 e$  y  $-0.94 e$ ) y positiva para los átomos de hidrógeno (alrededor de  $+0.48 e$  y  $+0.52 e$ ). Para  $[\text{Fe}_5\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ , los valores del momento magnético por complejo son contribuidos por los átomos de hierro porque la molécula de agua presenta, básicamente,  $0.0 \mu\text{B}$ . En cuanto al momento dipolar, el complejo  $[\text{Fe}_5\text{-H}_2\text{O}]^{+}$  presentó el valor más pequeño que corresponde a  $3.21 \text{ D}$  y los complejos neutro y aniónico presentaron los valores de  $4.51 \text{ D}$  y  $4.60 \text{ D}$ , respectivamente. En este caso el complejo catiónico es el más simétrico y las otras dos especies tienen, básicamente, la misma simetría.

### 7.3.7. Complejos $[\text{Fe}_6\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

El complejo  $\text{Fe}_6\text{-H}_2\text{O}$  presenta una multiplicidad de  $M=21$ , la molécula de agua interactúa con el hexámero por medio del enlace Fe-O de magnitud 2.22 Å, la distribución de carga para el Fe adsorbido es de -0.02 e, cuyo valor es más pequeño comparado con los otros átomos de Fe, la molécula de agua mantuvo la distancia de los enlaces O-H y cambió ligeramente el ángulo H-O-H (104.9°) y la distribución de carga del oxígeno (-0.89e) y de los hidrógenos (+0.49e), por otro lado, el complejo  $\text{Fe}_6\text{-H}_2\text{O}$  presenta un momento dipolar de 3.84 D, lo cual indica que es un complejo poco simétrico, pero al comparar los complejos iónicos y neutro se aprecia que  $[\text{Fe}_6\text{-H}_2\text{O}]^+$  es el menos simétrico seguido de  $[\text{Fe}_2\text{-H}_2\text{O}]^{-1}$ . La multiplicidad de los complejos iónicos,  $[\text{Fe}_6\text{-H}_2\text{O}]^{\pm}$ , es par y son  $M=20$  para el anión y  $M=22$  para el catión, también presentan un momento magnético promedio de alrededor de 3.0  $\mu\text{B}$ , la especie catiónica tiene el valor más grande seguido del complejo neutro. En los complejos  $[\text{Fe}_6\text{-H}_2\text{O}]^{0, +}$  la molécula de agua interactúa por medio del enlace Fe-O de magnitud 2.22 Å para el complejo neutro y 2.12 Å para el catión, por el contrario, el complejo aniónico presenta los enlaces  $\text{Fe}_1\text{-H}_1$ ,  $\text{Fe}_1\text{-H}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{-H}_2$  de magnitudes 2.85 Å, 2.77 Å y 2.78 Å, respectivamente. En el complejo aniónico la magnitud del ángulo H-O-H disminuye hasta 99.3° y en el complejo catiónico y neutro aumenta a 104.9° y 107.2°, respectivamente. La distancia de enlace O-H creció a 0.98 Å en el complejo aniónico y en las demás especies se mantuvo en 0.97 Å. Por otro lado, el momento magnético promedio de cada complejo es contribuido por los átomos de hierro.

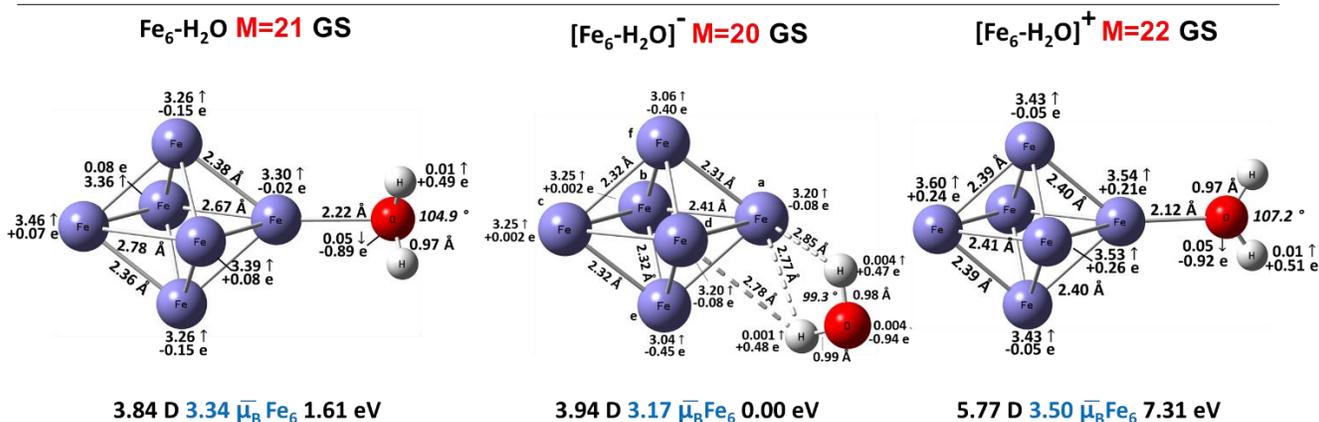


Figura 21. Estructuras de mínima energía de los complejos  $[\text{Fe}_6\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

### 7.3.8 Complejos $[\text{Fe}_7\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

El complejo  $\text{Fe}_7\text{-H}_2\text{O}$  presenta una multiplicidad de  $M=23$ , la molécula de agua interactúa con  $\text{Fe}_7$  por medio de un enlace Fe-O de magnitud 2.21 Å y un enlace débil Fe-H de magnitud 2.65 Å. La distribución de carga para el Fe interactuante con la molécula de agua es de -0.05e y para el oxígeno e hidrogeno adsorbidos es de -0.89e y +0.49e, respectivamente. La molécula de agua mantuvo la distancia de enlace O-H y cambio ligeramente el ángulo H-O-H a 105.3°, por otro lado, el complejo  $\text{Fe}_7\text{-H}_2\text{O}$  presenta un momento dipolar de 4.04 D, lo cual indica que es un complejo poco simétrico, pero al compararlo con los complejos iónicos se aprecia que  $[\text{Fe}_7\text{-H}_2\text{O}]^+$  de 11.71 D es el menos simétrico seguido de  $[\text{Fe}_7\text{-H}_2\text{O}]^{-1}$  con 9.21 D. La multiplicidad de los complejos iónicos,  $[\text{Fe}_7\text{-H}_2\text{O}]^{\pm}$ , es par y son  $M=22$  para el anión y  $M=24$  para el catión, también presentan un momento magnético promedio de alrededor de 3.0  $\mu\text{B}$ , la especie catiónica tiene el valor más grande (3.29  $\mu\text{B}$ ) seguido del complejo neutro (3.15  $\mu\text{B}$ ). En el complejo  $[\text{Fe}_7\text{-H}_2\text{O}]^+$  la molécula de agua interactúa por medio de un enlace Fe-O de magnitud 2.11 Å, por el contrario, el complejo aniónico presenta cuatro enlaces débiles  $\text{Fe}_1\text{-H}_1$ ,  $\text{Fe}_2\text{-H}_1$ ,  $\text{Fe}_2\text{-H}_2$  y  $\text{Fe}_3\text{-H}_2$  de magnitudes 2.79 Å, 2.80 Å, 2.81 Å y 2.75 Å, respectivamente. En el complejo aniónico la magnitud del ángulo H-O-H disminuye hasta 97.5° y en el complejo catiónico aumenta a 107.2°. La distancia de enlace O-H creció a 0.98 Å en el complejo aniónico y en las demás especies se mantuvo en 0.97 Å. El momento magnético del oxígeno aumenta para los complejos neutro y catiónico de -0.45  $\mu\text{B}$  a -0.05  $\mu\text{B}$  y aumento para el complejo aniónico de -0.45  $\mu\text{B}$  a +0.02  $\mu\text{B}$ .

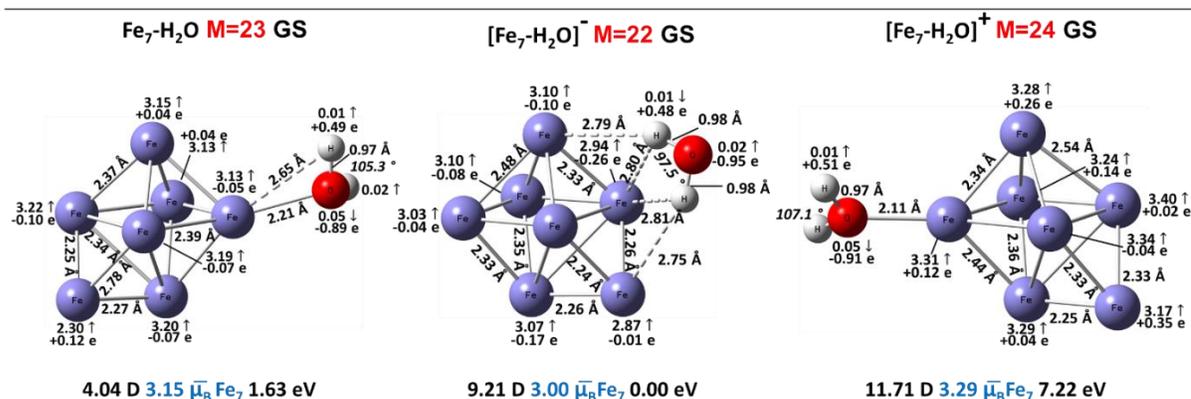


Figura 22. Estructuras de mínima energía de los complejos  $[\text{Fe}_7\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

### 7.3.9 Complejos $[\text{Fe}_8\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

El cúmulo de  $\text{Fe}_8$ , para este caso se presentó como una jaula con dos bases, triangular y cuadrada, y un átomo en la parte superior, en el caso de los complejos,  $\text{Fe-H}_2\text{O}$ , neutro y catiónico la molécula de agua interactúa por encima del cúmulo y en el caso del complejo aniónico interactúa por el costado y en una de las esquinas del cúmulo. El complejo neutro,  $\text{Fe}_8\text{-H}_2\text{O}$ , presenta una multiplicidad de  $M=25$ , la molécula de agua interactúa con  $\text{Fe}_8$  por medio de un enlace fuerte Fe-O de magnitud 2.19 Å y dos enlaces débiles Fe-H de magnitud 2.64 Å. La distribución de carga para el Fe interactuante con la molécula de agua es de +0.05e y para el oxígeno e hidrógenos adsorbidos es de -0.89e y +0.49e, respectivamente. La molécula de agua mantuvo la distancia de enlace O-H y cambió ligeramente el ángulo H-O-H a 105.3°, por otro lado, el complejo  $\text{Fe}_8\text{-H}_2\text{O}$  presenta un momento dipolar de 4.05 D, lo cual indica que es un complejo poco simétrico, pero al compararlo con los complejos iónicos se aprecia que  $[\text{Fe}_8\text{-H}_2\text{O}]^+$  de 11.98 D es el menos simétrico seguido de  $[\text{Fe}_8\text{-H}_2\text{O}]^{-1}$  con 10.63 D. En cuanto al momento magnético promedio la especie catiónica tiene el valor más grande (3.13  $\mu\text{B}$ ) seguido del complejo neutro (3.00  $\mu\text{B}$ ).

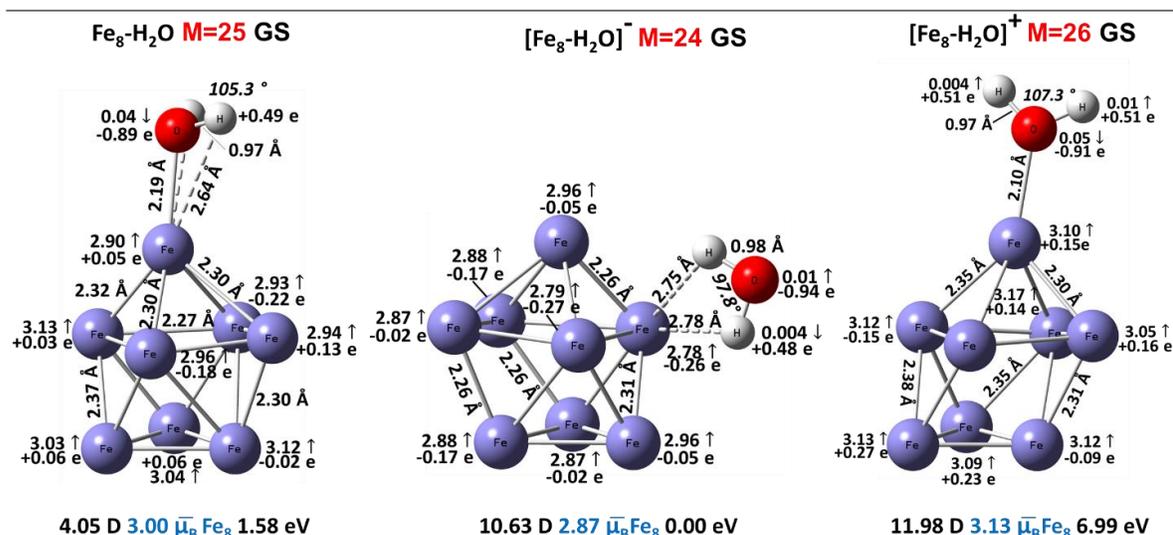


Figura 23. Estructuras de mínima energía de los complejos  $[\text{Fe}_8\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

La multiplicidad de los complejos iónicos,  $[\text{Fe}_8\text{-H}_2\text{O}]^{\pm}$ , es par y son  $M=24$  para el anión y  $M=26$  para el catión. En el complejo  $[\text{Fe}_8\text{-H}_2\text{O}]^+$  la molécula de agua interactúa por

medio de un enlace Fe-O de magnitud 2.10 Å, por el contrario, el complejo aniónico presenta dos enlaces débiles Fe<sub>1</sub>-H<sub>1</sub> y Fe<sub>1</sub>-H<sub>2</sub> de magnitudes 2.75 Å y 2.78 Å, respectivamente. En el complejo aniónico la magnitud del ángulo H-O-H disminuyó hasta 97.8° y en el complejo catiónico aumentó a 107.3°. La distancia de enlace O-H creció a 0.98 Å en el complejo aniónico y en las demás especies se mantuvo en 0.97 Å. El momento magnético del oxígeno aumentó en los tres casos, a -0.04 μB para el complejo neutro, a +0.01 μB para el complejo aniónico y a -0.05 μB en el complejo catiónico.

### 7.3.10 Complejos $[\text{Fe}_9\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

En este caso el cúmulo de Fe<sub>9</sub> presentó la misma geometría del cúmulo desnudo (B.D.B.P.2A), es decir, sin la molécula de agua. En la Figura 24 se observa la forma en la que interactúa la molécula del agua con los cúmulos de hierro, en el caso de los complejos, Fe<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O, neutro y catiónico la molécula de agua interactúa de manera lateral superior y opuesta a los dos átomos que se encuentran encima de una de las caras de la bipirámide pentagonal. En el caso del complejo aniónico la molécula interactúa por un costado inferior y sobre uno de los átomos de hierro que se encuentran sobre una de las caras de la bipirámide pentagonal. El complejo Fe<sub>9</sub>-H<sub>2</sub>O presentó una multiplicidad de M=27, la molécula de agua interactúa con Fe<sub>9</sub> por medio de un enlace Fe-O de magnitud 2.15 Å y dos enlaces débiles Fe-H de magnitud 2.60 Å. La distribución de carga para el Fe interactuante con la molécula de agua es de +0.09e y para el oxígeno e hidrógeno adsorbidos es de -0.88e y +0.50e, respectivamente. La molécula de agua mantuvo la distancia de enlace O-H de 0.97 Å y cambió ligeramente el ángulo H-O-H a 105.4°. La multiplicidad de los complejos iónicos es la misma,  $[\text{Fe}_9\text{-H}_2\text{O}]^{\pm}$ , y corresponde a M=28, también presentan el mismo momento magnético promedio de 3.00 μB. En el complejo  $[\text{Fe}_9\text{-H}_2\text{O}]^+$  la molécula de agua interactúa por medio de un enlace Fe-O de magnitud 2.09 Å y por medio de dos enlaces débiles Fe-H de 2.74 Å. El complejo aniónico presenta tres enlaces Fe<sub>1</sub>-H<sub>1</sub>, Fe<sub>1</sub>-O y Fe<sub>1</sub>-H<sub>2</sub> de magnitudes 2.46 Å, 2.26 Å y 2.33 Å, respectivamente. En el complejo aniónico la magnitud del ángulo H-O-H disminuyó a

101.3° y en el complejo catiónico aumento a 107.2°. La distancia de enlace O-H creció a 0.99 Å en el complejo aniónico y en las demás especies se mantuvo en 0.97 Å. El momento magnético del oxígeno aumenta para los complejos neutro y catiónico de -0.45  $\mu\text{B}$  a -0.04  $\mu\text{B}$  y aumento para el complejo aniónico de -0.45  $\mu\text{B}$  a -0.06  $\mu\text{B}$ . por otro lado, el complejo  $\text{Fe}_9\text{-H}_2\text{O}$  presento un momento dipolar de 4.09 D, lo cual indica que es un complejo poco simétrico, pero al compararlo con los complejos iónicos se aprecia que  $[\text{Fe}_9\text{-H}_2\text{O}]^+$  de 11.45 D es el menos simétrico seguido de  $[\text{Fe}_9\text{-H}_2\text{O}]^{-1}$  con 9.37 D.

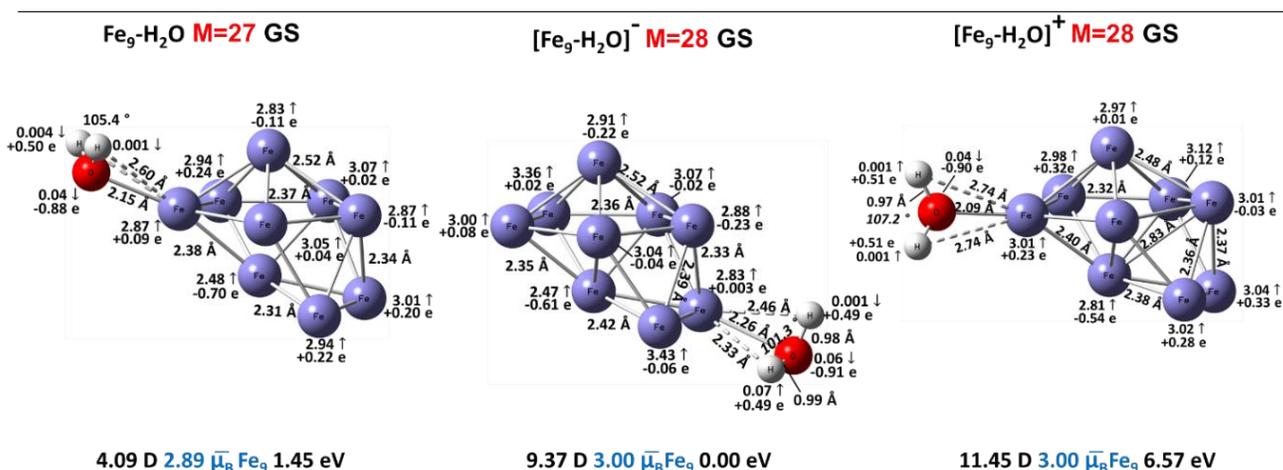


Figura 24. Estructuras de mínima energía de los complejos  $[\text{Fe}_9\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

### 7.3.11 Complejos $[\text{Fe}_{10}\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

En este caso el cúmulo de  $\text{Fe}_{10}$  presento la misma geometría del cúmulo desnudo (B.D.B.P.3A). En la Figura 25 se observa la forma en la que interactúa la molécula de agua con los cúmulos de hierro, en los tres casos,  $[\text{Fe}_{10}\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ , el agua interactúa por un costado inferior y sobre uno de los átomos de hierro que se encuentran sobre una de las caras de la bipirámide pentagonal. En el complejo neutro  $\text{Fe}_{10}\text{-H}_2\text{O}$ , de multiplicidad de  $M=31$ , la molécula de agua interactúa con  $\text{Fe}_{10}$  por medio de un enlace Fe-O de magnitud 2.15 Å y dos enlaces débiles Fe-H de magnitud 2.63 Å y 2.60 Å. La distribución de carga para el Fe interactuante con la molécula de agua es de +0.16e y para el oxígeno e hidrogeno adsorbidos es de -

0.88e y +0.50e, respectivamente. La molécula de agua mantuvo la distancia de enlace O-H de 0.97 Å y cambio ligeramente el ángulo H-O-H a 105.5°.

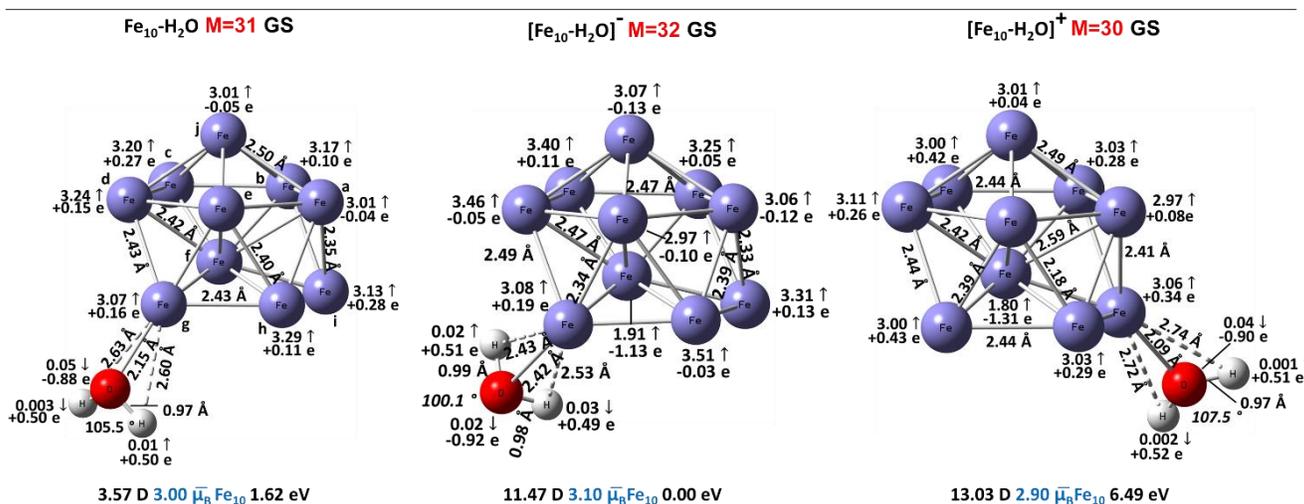


Figura 25. Estructuras de mínima energía de los complejos  $[\text{Fe}_{10}\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

La multiplicidad de los complejos iónicos,  $[\text{Fe}_{10}\text{-H}_2\text{O}]^{\pm}$ , es par y son  $M=32$  para el anión y  $M=30$  para el catión. En el complejo  $[\text{Fe}_{10}\text{-H}_2\text{O}]^+$  la molécula de agua interactúa por medio de un enlace Fe-O de magnitud 2.09 Å y por medio de dos enlaces débiles Fe-H de 2.74 Å y 2.72 Å. El complejo aniónico presenta tres enlaces  $\text{Fe}_1\text{-H}_1$ ,  $\text{Fe}_1\text{-O}$  y  $\text{Fe}_1\text{-H}_2$  de magnitudes 2.43 Å, 2.42 Å y 2.53 Å, respectivamente. En el complejo aniónico la magnitud del ángulo H-O-H disminuyó a 101.1° y en el complejo catiónico aumentó a 107.5°. La distancia de enlace O-H creció a 0.99 Å en el complejo aniónico y en las demás especies se mantuvo en 0.97 Å. El momento magnético del oxígeno aumentó en los tres casos, a -0.05  $\mu_B$  para el complejo neutro, a +0.02  $\mu_B$  para el complejo aniónico y a -0.04  $\mu_B$  en el complejo catiónico, por otro lado, el complejo  $\text{Fe}_{10}\text{-H}_2\text{O}$  presentó un momento dipolar de 3.57 D, lo cual indica que es un complejo poco simétrico, pero al compararlo con los complejos iónicos se aprecia que  $[\text{Fe}_{10}\text{-H}_2\text{O}]^+$  de 13.03 D es el menos simétrico seguido de  $[\text{Fe}_{10}\text{-H}_2\text{O}]^{-1}$  con 11.47 D.

### 7.3.12 Energía de ionización y afinidad electrónica de los complejos $\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$

En la Tabla 16 se observan los valores de la afinidad electrónica (A.E) y energía de ionización (E.I) obtenidos para los complejos  $\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$ , n=1-10, mediante el funcional BPW91 y con la dispersión de Grimme. Los valores de afinidad electrónica calculados oscilan entre 0.79 eV y 1.85 eV, indicando el máximo en el complejo  $\text{Fe}_5\text{H}_2\text{O}$  y un mínimo en  $\text{Fe}_1\text{H}_2\text{O}$ . Esta información indica que el complejo  $\text{Fe}_5\text{H}_2\text{O}$ , en estado gaseoso, libera mayor energía cuando captura un electrón y forma el complejo  $[\text{Fe}_5\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ , por el contrario, el complejo  $\text{Fe}_1\text{H}_2\text{O}$  libera menos energía cuando capta un electrón. Con respecto a la energía de ionización, los valores oscilan entre 4.87 eV y 6.49 eV, en donde el máximo corresponde a  $\text{Fe}_1\text{H}_2\text{O}$  y el mínimo a  $\text{Fe}_{10}\text{H}_2\text{O}$ . Esta información indica que el complejo  $\text{Fe}_1\text{H}_2\text{O}$  requiere mayor energía para extraer un electrón y formar el complejo  $[\text{Fe}_1\text{H}_2\text{O}]^{+1}$ , por el contrario, el complejo  $\text{Fe}_{10}\text{H}_2\text{O}$  requiere menos energía para formar su catión.

**Tabla 16.** Energía de ionización y afinidad electrónica del complejo  $\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$

$\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$	E.I (eV)	A.E (eV)
1	6.49	0.79
2	5.98	0.97
3	5.30	1.30
4	5.27	1.54
5	5.60	1.85
6	5.70	1.61
7	5.60	1.63
8	5.41	1.58
9	5.12	1.45
10	4.87	1.62

En la Figura 26 se observa la tendencia de la energía de ionización y de la afinidad electrónica, en donde se observan con claridad los valores máximos y mínimos. Se realizaron las gráficas de E.I y A.E de los cúmulos de hierro libres y de su complejación con la molécula de agua con la finalidad de observar las diferencias de energía cuando se efectúa la adsorción de la molécula de agua. Para el caso de la

energía de ionización, se observa que los cúmulos desnudos y con una molécula de agua presentan la misma tendencia y por ende el mismo valor de  $n$  para los máximos y mínimos en energía, la variación radica en los valores de la energía de ionización. Para el caso de los complejos,  $\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$ , la E.I se encuentra por debajo de los cúmulos libres por un factor, aproximado, de entre 1.5 y 1.0 unidades en energía. Esta información indica que los cúmulos de hierro unidos a una molécula de agua requieren de menos energía para extraer un electrón,  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{+1}$ , que los cúmulos libres. Para el caso de la afinidad electrónica los cúmulos de hierro desnudos y con la molécula de agua siguen básicamente la misma tendencia y presentan los mismos valores en energía excepto para  $n=1, 3, 4, 7$  y  $8$ . Para  $n=1$  y  $7$ , la afinidad electrónica de los cúmulos libres se encuentra por debajo, por el contrario, para  $n=3$  y  $4$  la energía se encuentra por arriba de los complejos  $\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$ . Esto indica que la molécula de agua no altera drásticamente los valores de la afinidad electrónica. De manera general los valores de la energía de ionización son más grandes que los de la afinidad electrónica, lo cual implica que es más fácil aceptar un electrón que donarlo.

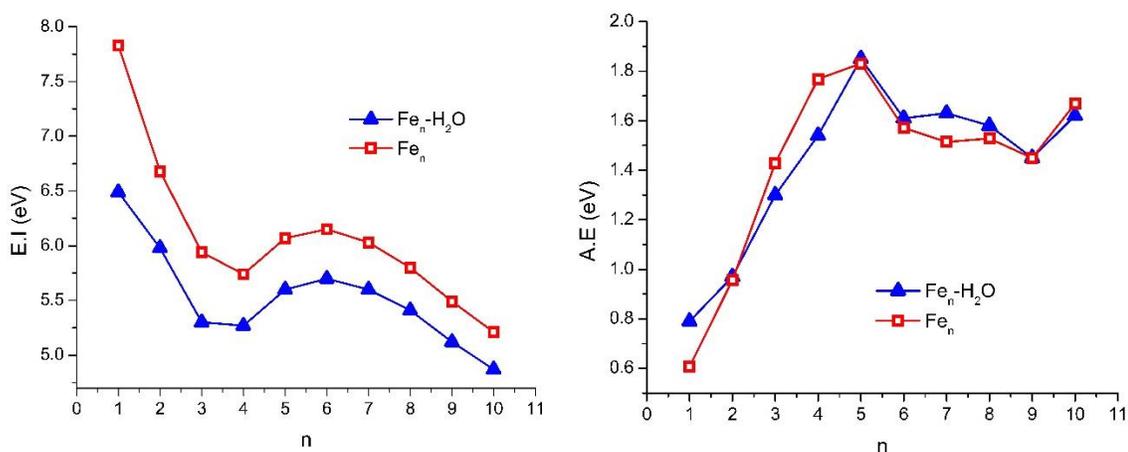


Figura 26. Cambios en la A.E y E.I por la adsorción de la molécula de agua

Cabe mencionar que al pasar de un estado neutro a iónico la multiplicidad se ve afectada porque pasa de un valor impar a un valor par, con la finalidad de observar claramente este cambio de multiplicidades se realizó una gráfica de número de átomos de hierro con respecto a la multiplicidad, Figura 26. Tomando como base la especie neutra se observa que para formar los complejos aniónicos la multiplicidad

aumenta y disminuye en una unidad, es decir,  $\pm 1$ . Para formar los complejos catiónicos tomando como base la especie neutra observamos que ocurre lo mismo, es decir, la multiplicidad sube o disminuye una unidad, para este caso observamos una anomalía en el complejo de cuatro átomos de hierro porque para pasar a la especie catiónica la multiplicidad cambia dos unidades.

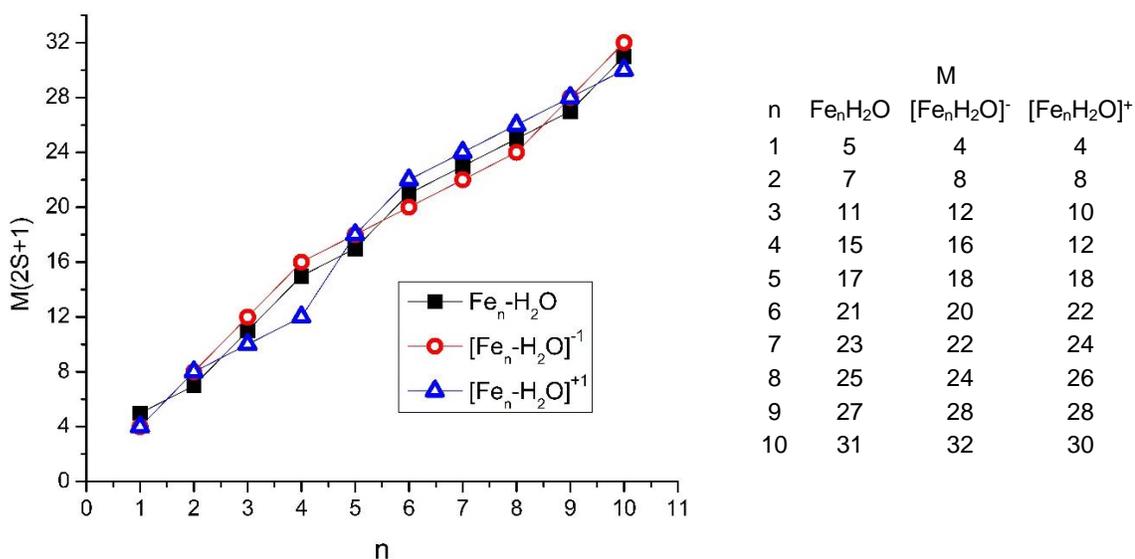


Figura 27. Variación de M con respecto a la carga de los complejo  $\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$

### 7.3.13 Energía de disociación de los complejos $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$

En las Tablas 17 y 18 se muestra el mecanismo de disociación de los complejos  $\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$  en estado iónico y neutro, en todos los casos se propone la fragmentación de la molécula de agua en estado neutro, es decir,  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{0\pm 1} \rightarrow \text{Fe}_n^0 \text{ iónicos }^1 + \text{H}_2\text{O}$ . Las energías de disociación (Ed) calculadas para los complejos catiónicas oscilan en un rango de 0.80 eV y 1.69 eV, el máximo corresponde al complejo  $[\text{Fe}_1\text{H}_2\text{O}]^{+1}$  y el mínimo a  $[\text{Fe}_7\text{H}_2\text{O}]^{+1}$ . Para los complejos aniónicos,  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ , Ed oscila en un rango de 0.39 eV y 0.52 eV, el máximo corresponde a  $[\text{Fe}_1\text{H}_2\text{O}]^{-1}$  y el mínimo al complejo  $[\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ . Hasta este punto los complejos  $[\text{Fe}_1\text{H}_2\text{O}]^{\pm 1}$  presentan los valores de Ed más grandes, pero para el complejo neutro estos resultados son opuestos porque se requiere menos energía para separar a la molécula de agua del monómero de hierro.

**Tabla 17.** Energía de disociación de los complejos  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{\pm 1}$

Cationes	Ed (eV) BPW91-D2
$[\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}]^+(\text{M} = 4, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}^+(\text{M} = 4, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	1.69
$[\text{Fe}_2 - \text{H}_2\text{O}]^+(\text{M} = 8, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_2^+(\text{M} = 8, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	1.13
$[\text{Fe}_3 - \text{H}_2\text{O}]^+(\text{M} = 10, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_3^+(\text{M} = 10, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	1.26
$[\text{Fe}_4 - \text{H}_2\text{O}]^+(\text{M} = 12, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_4^+(\text{M} = 12, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	1.09
$[\text{Fe}_5 - \text{H}_2\text{O}]^+(\text{M} = 18, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_5^+(\text{M} = 16, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.85
$[\text{Fe}_5 - \text{H}_2\text{O}]^+(\text{M} = 16, 0.02\text{eV}) \rightarrow \text{Fe}_5^+(\text{M} = 16, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.84
$[\text{Fe}_6 - \text{H}_2\text{O}]^+(\text{M} = 22, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_6^+(\text{M} = 22, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.83
$[\text{Fe}_7 - \text{H}_2\text{O}]^+(\text{M} = 24, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_7^+(\text{M} = 24, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.80
$[\text{Fe}_8 - \text{H}_2\text{O}]^+(\text{M} = 26, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_8^+(\text{M} = 26, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.81
$[\text{Fe}_9 - \text{H}_2\text{O}]^+(\text{M} = 28, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_9^+(\text{M} = 28, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.85
$[\text{Fe}_{10} - \text{H}_2\text{O}]^+(\text{M} = 30, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_{10}^+(\text{M} = 30, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.84
Aniones	Ed (EV) BPW91-D2
$[\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}]^-(\text{M} = 4, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}^-(\text{M} = 4, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.52
$[\text{Fe}_2 - \text{H}_2\text{O}]^-(\text{M} = 8, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_2^-(\text{M} = 8, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.44
$[\text{Fe}_3 - \text{H}_2\text{O}]^-(\text{M} = 12, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_3^-(\text{M} = 12, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.47
$[\text{Fe}_4 - \text{H}_2\text{O}]^-(\text{M} = 16, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_4^-(\text{M} = 16, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.39
$[\text{Fe}_5 - \text{H}_2\text{O}]^-(\text{M} = 18, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_5^-(\text{M} = 18, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.41
$[\text{Fe}_6 - \text{H}_2\text{O}]^-(\text{M} = 20, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_6^-(\text{M} = 20, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.42
$[\text{Fe}_7 - \text{H}_2\text{O}]^-(\text{M} = 22, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_7^-(\text{M} = 22, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.48
$[\text{Fe}_8 - \text{H}_2\text{O}]^-(\text{M} = 24, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_8^-(\text{M} = 24, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.47
$[\text{Fe}_9 - \text{H}_2\text{O}]^-(\text{M} = 28, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_9^-(\text{M} = 28, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.48
$[\text{Fe}_{10} - \text{H}_2\text{O}]^-(\text{M} = 32, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_{10}^-(\text{M} = 32, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.44

**Tabla 18.** Energía de disociación de los complejos  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]$ 

Neutros	Ed (eV) BPW91-D2
$[\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}] (\text{M} = 5, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe} (\text{M} = 5, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.34
$[\text{Fe}_2 - \text{H}_2\text{O}] (\text{M} = 7, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_2 (\text{M} = 7, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.42
$[\text{Fe}_3 - \text{H}_2\text{O}] (\text{M} = 11, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_3 (\text{M} = 11, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.61
$[\text{Fe}_4 - \text{H}_2\text{O}] (\text{M} = 15, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_4 (\text{M} = 15, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.62
$[\text{Fe}_5 - \text{H}_2\text{O}] (\text{M} = 17, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_5 (\text{M} = 19, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.39
$[\text{Fe}_5 - \text{H}_2\text{O}] (\text{M} = 19, 0.03\text{eV}) \rightarrow \text{Fe}_5 (\text{M} = 19, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.36
$[\text{Fe}_6 - \text{H}_2\text{O}] (\text{M} = 21, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_6 (\text{M} = 21, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.38
$[\text{Fe}_7 - \text{H}_2\text{O}] (\text{M} = 23, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_7 (\text{M} = 23, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.37
$[\text{Fe}_8 - \text{H}_2\text{O}] (\text{M} = 25, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_8 (\text{M} = 25, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.41
$[\text{Fe}_9 - \text{H}_2\text{O}] (\text{M} = 27, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_9 (\text{M} = 27, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.48
$[\text{Fe}_{10} - \text{H}_2\text{O}] (\text{M} = 31, \text{GS}) \rightarrow \text{Fe}_{10} (\text{M} = 29, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.49
$[\text{Fe}_{10} - \text{H}_2\text{O}] (\text{M} = 29, 0.03\text{eV}) \rightarrow \text{Fe}_{10} (\text{M} = 29, \text{GS}) + \text{H}_2\text{O} (\text{M} = 1, \text{GS})$	0.49

Al observar los valores de la energía de disociación de las tablas anteriores, se puede apreciar que los complejos catiónicos requieren una mayor energía para poder fraccionarse en un cúmulo de hierro catiónico,  $\text{Fe}_n^+$  y en una molécula de agua, esto indica que los complejos catiónicos son más estables que los neutros y aniónicos. De manera general los valores Ed de los complejos aniónicos son muy parecidos a los complejos neutros, excepto para n=1 y 7 que se encuentran por arriba y para n=3 y 4 que se encuentra por debajo de la energía del complejo neutro.

### 7.3.14 Análisis vibracional de los complejos $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ (n=1-10)

Las figuras 28, 29 y 30 tienen como objetivo mostrar las frecuencias vibracionales que se presentan en cada uno de los complejos  $\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}$  en estado iónico y neutro, así como observar las vibraciones comunes cuando n se mantiene constante y solo varía la carga. En la Tabla 19 se capturaron las frecuencias, de los complejos  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-, +, 0}$ , de mayor intensidad, para el caso de  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^-$  los valores oscilan alrededor de  $594.18 \text{ cm}^{-1}$  y  $3468.98 \text{ cm}^{-1}$ , el máximo corresponde a n=1 y el mínimo a n=10, para el caso del complejo catiónico,  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^+$ , los valores oscilan alrededor de  $99.87 \text{ cm}^{-1}$  y  $3468.98 \text{ cm}^{-1}$ , el máximo corresponde a n=1 y el mínimo a n=10 y para el caso del complejo neutro,  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^0$  los valores oscilan alrededor de  $405.56 \text{ cm}^{-1}$  y  $3779.56 \text{ cm}^{-1}$ , el máximo corresponde a n=10 y el mínimo a n=3. Al comparar las frecuencias de los cúmulos desnudos con los ligados a una molécula de agua, observamos que los complejos presentan frecuencias mayores que los cúmulos libres, cuyos valores se encuentran por debajo de los  $400 \text{ cm}^{-1}$ . las frecuencias de los complejos son mayores porque corresponden a los nodos normales de vibración del agua, experimentalmente se reportó que la molécula del agua tiene tres modos de vibración que corresponden a la tensión simétrica ( $3657.1 \text{ cm}^{-1}$ ), flexión ( $1594.7 \text{ cm}^{-1}$ ) y tensión asimétrica ( $3755.9 \text{ cm}^{-1}$ ).

**Tabla 19.** Frecuencias de mayor intensidad de los complejos  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$  (n=1-10)

n	$[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^-$	$[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^0$	$[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^+$
1	3468.98	418.32	3776.09
2	3335.20	405.56	164.07
3	1613.06	422.53	99.87
4	1603.96	444.91	145.12
5	1600.39	411.75	3781.88
6	1602.43	449.50	141.23
7	3465.00	424.18	192.27
8	3458.23	429.14	122.93
9	3278.02	436.69	203.53
10	594.18	445.55	3779.56

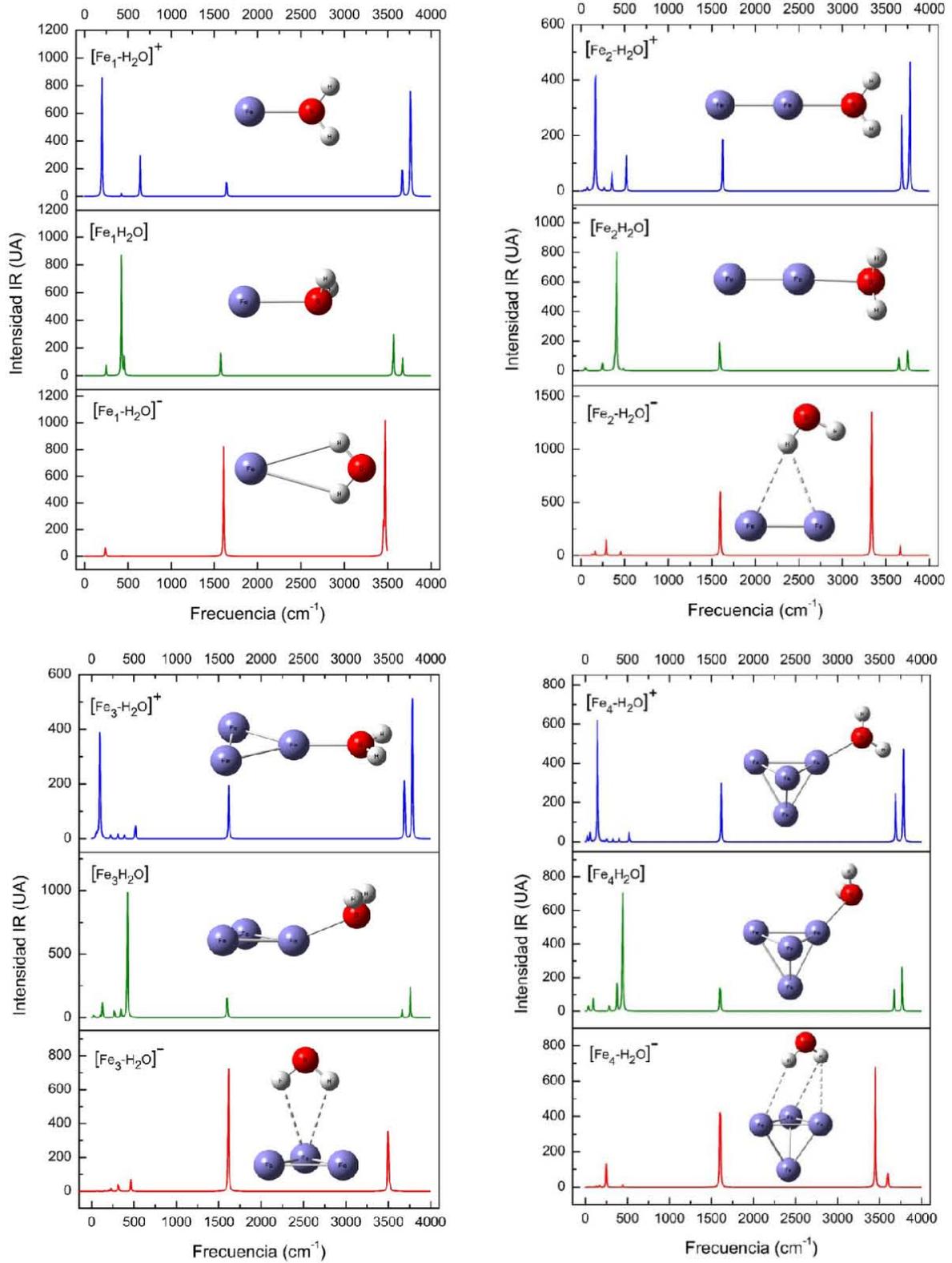


Figura 28. Espectros IR de los complejos  $[\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm}$ ,  $n=1-4$

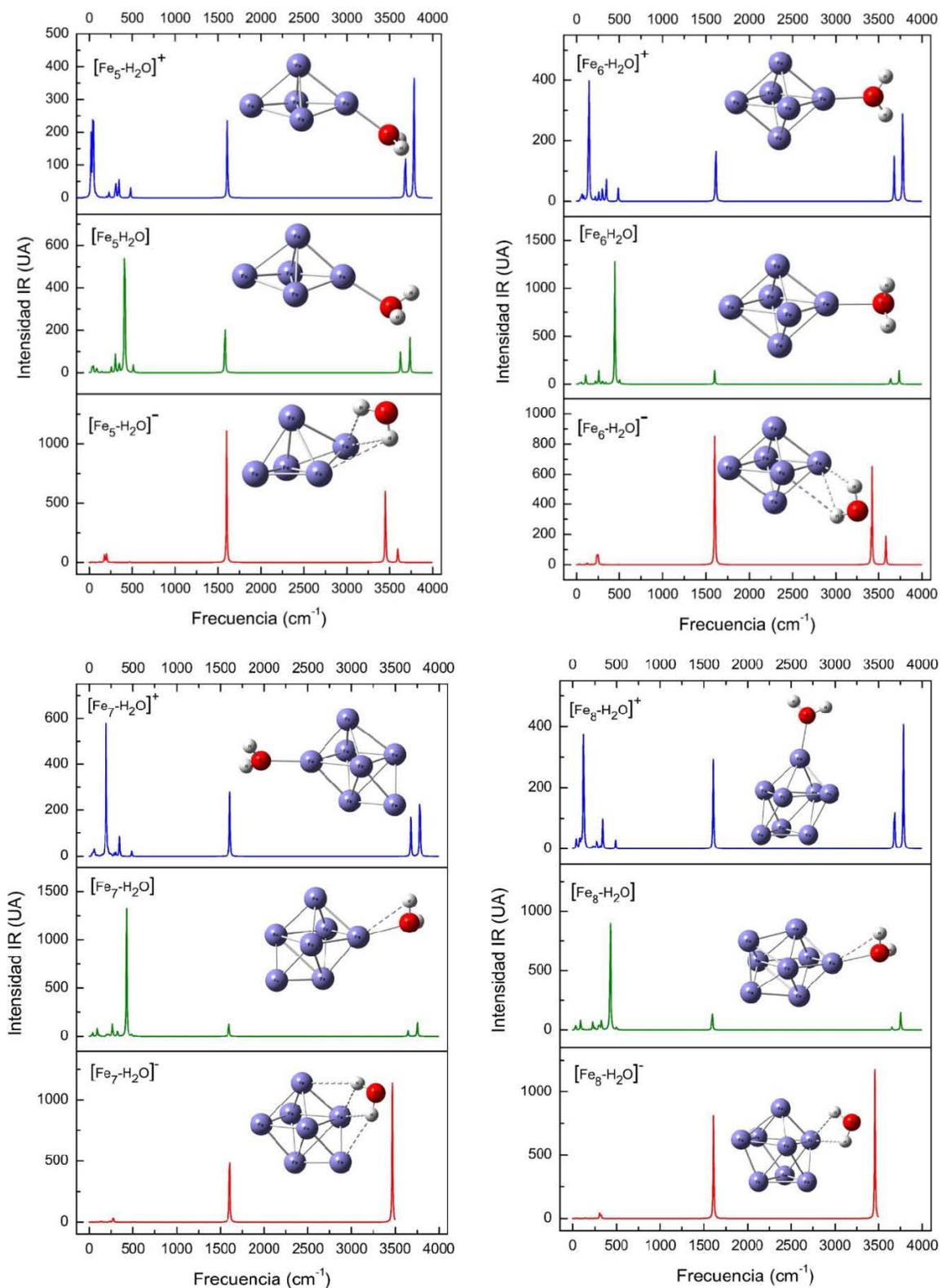


Figura 29. Espectros IR de los complejos  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{0, \pm}$ ,  $n=5-8$

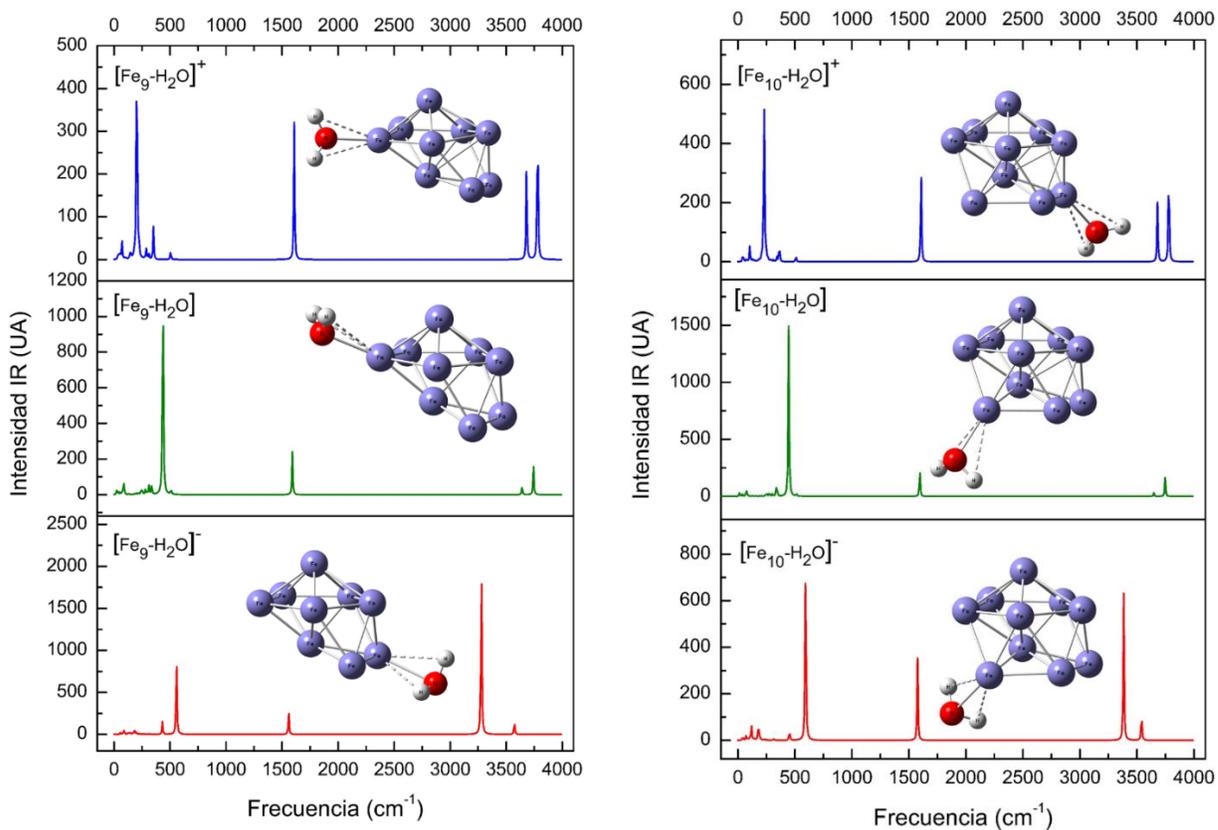


Figura 30. Espectro IR de los complejos  $[\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm}$ ,  $n=9-10$

### 7.3.15 Orbitales moleculares alfa y beta de los complejos $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ (n=1-10)

En la Tabla 20 se muestran los valores de las brechas energéticas HOMO-LUMO de los complejos  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{+, \cdot, 0}$ , n=1-10. Para los complejos aniónicos,  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^-$ , la brecha energética HOMO-LUMO alfa oscila entre 0.19 eV y 1.99 eV, el máximo corresponde a  $[\text{Fe}_1\text{H}_2\text{O}]^-$  y el mínimo a  $[\text{Fe}_{10}\text{H}_2\text{O}]^-$ , por otro lado, los valores de las brechas energéticas HOMO-LUMO beta oscilan entre 0.34 eV y 0.88 eV, el mínimo corresponde a  $[\text{Fe}_7\text{H}_2\text{O}]^-$  y el máximo a  $[\text{Fe}_8\text{H}_2\text{O}]^-$ .

**Tabla 20.** Orbitales moleculares del complejo  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ , n=1-10

n	$[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^-$		$[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^+$		$[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^0$	
	Brecha	Brecha	Brecha	Brecha	Brecha	Brecha
	HOMO-LUMO alfa	HOMO-LUMO beta	HOMO-LUMO alfa	HOMO-LUMO beta	HOMO-LUMO alfa	HOMO-LUMO beta
1	1.99	0.50	1.78	1.05	2.55	1.04
2	1.41	0.68	3.34	0.27	1.67	0.66
3	1.26	0.61	1.49	0.65	0.79	0.53
4	1.80	0.43	1.18	1.00	0.83	0.54
5	1.38	0.48	0.65	0.56	0.47	0.48
6	1.61	0.36	2.17	0.51	1.80	0.47
7	1.10	0.34	1.55	0.48	1.51	0.51
8	1.11	0.88	1.72	0.45	1.45	0.51
9	0.47	0.43	1.36	0.32	0.97	0.43
10	0.19	0.40	1.14	0.47	0.23	0.41

Los complejos catiónicos,  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^+$ , presentan brechas energéticas HOMO-LUMO alfa dentro del rango de 0.64 eV y 3.34 eV, el valor máximo se presenta en  $[\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}]^+$  y el mínimo en  $[\text{Fe}_5\text{H}_2\text{O}]^+$ , por otro lado, los valores de las brechas energéticas HOMO-LUMO beta oscilan entre 0.27 eV y 1.05 eV, el mínimo corresponde a  $[\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}]^+$  y el máximo a  $[\text{Fe}_1\text{H}_2\text{O}]^+$ . Finalmente, los complejos neutros,  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^0$ , presentan brechas energética HOMO-LUMO alfa dentro del intervalo de 0.23 eV y 2.55 eV, el máximo corresponde a  $[\text{Fe}_1\text{H}_2\text{O}]^0$  y el mínimo a  $[\text{Fe}_{10}\text{H}_2\text{O}]^0$ , por otro lado, los valores de las brechas energéticas HOMO-LUMO beta oscilan entre 0.41 eV y 1.04 eV.

eV, el mínimo corresponde a  $\text{Fe}_{10}\text{H}_2\text{O}$  y el máximo a  $\text{Fe}_1\text{H}_2\text{O}$ . De forma general los valores de la brecha energética HOMO-LUMO se encuentran por debajo de los 3.34 eV y las brechas energéticas beta son mucho más pequeñas comparadas con las brechas alfa. Dado que la brecha energética HOMO-LUMO refleja la capacidad de moverse de un electrón desde un orbital ocupado hasta otro desocupado, podemos indicar que el cúmulo más estable presenta una mayor brecha energética HOMO-LUMO.

### 7.3.16 Información general de los parámetros estructurales y energéticos de los complejos $[\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ (n=1-10)

En la Tabla 22 se realizó un resumen de las propiedades estructurales, eléctricas, magnéticas y polares de los estados de mínima energía de  $[\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}]^+$ , (n=1-10). La multiplicidad para estos complejos es par y oscila entre  $M=4$  y  $M=30$ , la multiplicidad aumenta cada dos o cuatro unidades. El momento dipolar indica la simetría del complejo en este caso los complejos más simétricos son  $[\text{Fe}_5\text{-H}_2\text{O}]^+$ ,  $[\text{Fe}_6\text{-H}_2\text{O}]^+$  y  $[\text{Fe}_1\text{-H}_2\text{O}]^+$ . El momento magnético promedio de los complejos catiónicos oscila alrededor de los 0.75  $\mu\text{B}$  y 2.33  $\mu\text{B}$  y de los cúmulos desnudos alrededor de 2.90  $\mu\text{B}$  y 3.51  $\mu\text{B}$ . Los valores de los momento magnético de los átomos de hierro enlazados a la molécula de agua oscilan entre 2.73  $\mu\text{B}$  y 3.54  $\mu\text{B}$ . Las distancias de enlace Fe-Fe indican la estabilidad de los cúmulos, entre mayor sea la longitud de enlace más débil es la fuerza de este, en este caso todas las distancias promedio Fe-Fe oscilan alrededor del 2 Å, la distancia promedio mayor es de 2.44 Å y corresponde al cúmulo  $\text{Fe}_6$ , mientras que la distancia más corta es de 2.01 Å y corresponde a  $\text{Fe}_2$ . Las distancias de enlace Fe-O indican la estabilidad de los complejos, entre mayor sea la longitud de enlace más débil es la fuerza de unión entre la molécula de agua y el cúmulo de hierro, en este caso todas las distancias Fe-O oscilan alrededor de 1.97 Å y 2.12 Å, la distancia mayor corresponde  $[\text{Fe}_6\text{-H}_2\text{O}]^+$ , mientras que la distancia más corta es de  $[\text{Fe}_1\text{-H}_2\text{O}]^+$

Al igual que en el caso anterior, en la Tabla 23 se realizó un resumen de las propiedades estructurales, eléctricas, magnéticas y polares de los estados de mínima

energía de  $[\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}]^-$ , (n=1-10). La multiplicidad para estos complejos es par y oscila entre  $M=4$  y  $M=32$ . En este caso todos los complejos son poco simétricos, el más asimétrico corresponde al complejo  $[\text{Fe}_4\text{-H}_2\text{O}]^-$ . El momento magnético promedio de los complejos aniónicos oscila alrededor de los  $1.40 \mu\text{B}$  y  $3.06 \mu\text{B}$  y de los cúmulos desnudos alrededor de  $2.87 \mu\text{B}$  y  $3.75 \mu\text{B}$ . Los valores de los momento magnético de los átomos de hierro enlazados a la molécula de agua oscilan entre  $2.78 \mu\text{B}$  y  $3.76 \mu\text{B}$ . Las distancias de enlace Fe-Fe indican la estabilidad de los cúmulos, entre mayor sea la longitud de enlace más débil es la fuerza de este, en este caso todas las distancias promedio Fe-Fe oscilan alrededor del  $2 \text{ \AA}$ , la distancia promedio mayor es de  $2.44 \text{ \AA}$  y corresponde al cumulo  $\text{Fe}_{10}$ , mientras que la distancia más corta es de  $2.07 \text{ \AA}$  y corresponde a  $\text{Fe}_2$ . Las distancias promedio del enlace Fe-H indican la estabilidad de los complejos, entre mayor sea la longitud de enlace más débil es la fuerza de unión entre la molécula de agua y el cumulo de hierro, en este caso todas las distancias Fe-H oscilan alrededor de  $2.33 \text{ \AA}$  y  $2.81 \text{ \AA}$ , la distancia mayor corresponde  $[\text{Fe}_5\text{-H}_2\text{O}]^-$ , mientras que la distancia más corta es de  $[\text{Fe}_9\text{-H}_2\text{O}]^-$ .

En la Tabla 24 se observa que la multiplicidad para los complejos neutros,  $\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}$ , es impar y oscila entre  $M=5$  y  $M=31$ . El momento dipolar indica la simetría del complejo en este caso los complejos más simétricos son  $[\text{Fe}_5\text{-H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Fe}_6\text{-H}_2\text{O}]$  y  $[\text{Fe}_{11}\text{-H}_2\text{O}]$ . El momento magnético promedio de los complejos neutros oscila alrededor de los  $0.75 \mu\text{B}$  y  $2.33 \mu\text{B}$  y de los cúmulos desnudos alrededor de  $2.90 \mu\text{B}$  y  $3.51 \mu\text{B}$ . Los valores de los momento magnético de los átomos de hierro enlazados a la molécula de agua oscilan entre  $2.73 \mu\text{B}$  y  $3.54 \mu\text{B}$ . Las distancias de enlace Fe-Fe indican la estabilidad de los cúmulos, entre mayor sea la longitud de enlace más débil es la fuerza de este, en este caso todas las distancias promedio Fe-Fe oscilan alrededor del  $2 \text{ \AA}$ , la distancia promedio mayor es de  $2.44 \text{ \AA}$  y corresponde al cumulo  $\text{Fe}_6$ , mientras que la distancia más corta es de  $2.19 \text{ \AA}$  y corresponde a  $\text{Fe}_2$ . Las distancias de enlace Fe-O indican la estabilidad de los complejos, entre mayor sea la longitud de enlace más débil es la fuerza de unión entre la molécula de agua y el cumulo de hierro, en este caso todas las distancias Fe-O oscilan alrededor de  $1.97 \text{ \AA}$  y  $2.12 \text{ \AA}$ , la distancia mayor corresponde  $[\text{Fe}_6\text{-H}_2\text{O}]$ , mientras que la distancia más corta es de  $[\text{Fe}_{11}\text{-H}_2\text{O}]$ .

**Tabla 21.** Parámetros estructurales, eléctricos, magnéticos y polares de  $[\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}]^+$  (n=1-10)

n	M	d, Å				Angulo	Carga, e				M.D	M.M, $\mu_B$		
		Fe-Fe	R. Fe-Fe	Fe-O	O-H max	H-O-H	Fe-ads.	cumulo	O	H	D	complejo	cumulo	Fe ads.
1	4	0.00	0.00	1.97	0.97	107.62	0.93	0.93	-0.99	0.53	6.19	0.75	3.00	3.00
2	8	2.19	2.19	2.10	0.97	107.16	0.51	0.46	-0.96	0.52	7.27	1.40	3.51	3.47
3	10	2.24	2.21-2.26	2.06	0.97	107.55	0.24	0.30	-0.94	0.52	23.76	1.50	3.01	2.98
4	12	2.29	2.28-2.30	2.05	0.97	107.45	0.08	0.22	-0.92	0.52	34.2	1.57	2.76	2.73
5	18	2.36	2.31-2.43	2.10	0.97	107.63	0.28	0.18	-0.93	0.52	3.21	2.13	3.41	3.40
6	22	2.44	2.36-2.70	2.12	0.97	107.24	0.21	0.15	-0.92	0.51	5.77	2.33	3.5	3.54
7	24	2.43	2.25-2.73	2.11	0.97	107.1	0.12	0.13	-0.91	0.51	11.71	2.3	3.29	3.31
8	26	2.42	2.29-2.67	2.10	0.97	107.34	0.15	0.11	-0.91	0.51	11.98	2.27	3.13	3.10
9	28	2.40	2.31-2.57	2.09	0.97	107.18	0.23	0.10	-0.9	0.51	11.45	2.25	3.00	3.01
10	30	2.43	2.27-2.61	2.09	0.97	107.16	0.34	0.09	-0.9	0.51	13.03	2.23	2.9	3.06

**Tabla 22.** Parámetros estructurales, eléctricos, magnéticos y polares de  $[\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}]^{\pm}$  (n=1-10)

n	M	d, Å				Angulo	Carga, e				M.D	M.M, $\mu_B$			
		Fe-Fe	R. Fe-Fe	Fe-H	O-H max	H-O-H	Fe-ads.	cumulo	O	H	D	complejo	cumulo	Fe ads.	O ads.
<b>1</b>	4	0.00	0.00	2.70	0.98	98.12	-0.91	-0.91	-0.99	0.45	8.47	3.06	3.06	3.06	0.09
<b>2</b>	8	2.07	2.07	2.67	0.99	99.58	-0.45	-0.47	-0.97	0.46	12.10	1.40	3.52	3.51	0.04
<b>3</b>	12	2.27	2.27-2.27	2.71	0.98	99.05	-0.35	-0.33	-0.94	0.47	23.59	1.83	3.67	3.63	0.03
<b>4</b>	16	2.35	2.30-2.39	2.78	0.99	98.95	-0.27	-0.25	-0.94	0.48	33.42	2.14	3.75	3.76	-0.02
<b>5</b>	18	2.37	2.29-2.65	2.81	0.99	98.44	-0.06	-0.20	-0.94	0.48	4.60	2.13	3.40	3.29	-0.01
<b>6</b>	20	2.39	2.31-2.68	2.77	0.99	98.34	-0.09	-0.17	-0.94	0.48	3.94	2.11	3.17	3.20	0.00
<b>7</b>	22	2.39	2.24-2.74	2.75	0.98	97.55	-0.01	-0.14	-0.95	0.48	9.21	2.10	3.00	2.87	0.02
<b>8</b>	24	2.38	2.26-2.60	2.75	0.98	97.77	-0.27	-0.13	-0.94	0.48	10.63	2.09	2.87	2.78	0.02
<b>9</b>	28	2.43	2.31-2.78	2.33	0.99	101.27	0.00	-0.12	-0.91	0.49	9.37	2.25	3.00	2.83	-0.06
<b>10</b>	32	2.44	2.32-2.65	2.43	0.99	100.06	0.19	-0.11	-0.92	0.51	11.47	2.38	3.10	3.08	-0.02

**Tabla 23.** Parámetros estructurales, eléctricos, magnéticos y polares de  $[\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}]$  (n=1-10)

n	M	d, Å				Angulo	Carga, e				M.D	M.M, $\mu_B$			
		Fe-Fe	R. Fe-Fe	Fe-O	O-H max	H-O-H	Fe-ads.	cumulo	O	H	D	complejo	cumulo	Fe ads.	O ads.
1	5	0.00	0.00	1.97	0.97	107.62	0.93	0.93	-0.99	0.53	6.19	0.75	3.00	3.00	0.00
2	7	2.19	2.19	2.10	0.97	107.16	0.51	0.46	-0.96	0.52	7.27	1.40	3.51	3.47	-0.02
3	11	2.24	2.21-2.26	2.06	0.97	107.55	0.24	0.30	-0.94	0.52	23.76	1.50	3.01	2.98	-0.03
4	15	2.29	2.28-2.30	2.05	0.97	107.45	0.08	0.22	-0.92	0.52	34.20	1.57	2.76	2.73	-0.03
5	17	2.36	2.31-2.43	2.10	0.97	107.63	0.28	0.18	-0.93	0.52	3.21	2.13	3.41	3.40	-0.04
6	21	2.44	2.36-2.70	2.12	0.97	107.24	0.21	0.15	-0.92	0.51	5.77	2.33	3.50	3.54	-0.05
7	23	2.43	2.25-2.73	2.11	0.97	107.10	0.12	0.13	-0.91	0.51	11.71	2.30	3.29	3.31	-0.05
8	25	2.42	2.29-2.67	2.10	0.97	107.34	0.15	0.11	-0.91	0.51	11.98	2.27	3.13	3.10	-0.05
9	27	2.40	2.31-2.57	2.09	0.97	107.18	0.23	0.10	-0.90	0.51	11.45	2.25	3.00	3.01	-0.04
10	31	2.43	2.27-2.61	2.09	0.97	107.16	0.34	0.09	-0.90	0.51	13.03	2.23	2.90	3.06	-0.04

## 8. CONCLUSIONES

A continuación, se mencionan las observaciones más relevantes que se obtuvieron de este estudio.

Para los cúmulos de hierro,  $\text{Fe}_n^{0, \pm 1-}$  ( $n=1-10$ ):

- Los valores de afinidad electrónica y energía de ionización obtenidos teóricamente (BPW91-D2) presentaron un bajo porcentaje de error respecto a los datos reportados experimentalmente, también se obtuvo una buena estimación de la distancia de enlace Fe-Fe del dímero neutro.
- Las geometrías para el dímero y trímero son planas y a partir del tetrámero se favorece la distribución tridimensional.
- En general las especies iónicas son poco simétricas, especialmente el  $\text{Fe}_4^-$  y  $\text{Fe}_4^+$ .
- La energía de enlace por átomo (EE/A) aumenta conforme crece el cúmulo.
- El momento magnético promedio de los cúmulos de hierro oscila alrededor de los 3  $\mu\text{B}$  y las distancias promedio Fe-Fe oscilan alrededor de 2 Å.
- Los valores de la brecha energética no siguen una tendencia con respecto al tamaño del cúmulo, en su defecto presentan mínimos y máximos locales, hay máximos en  $\text{Fe}_5$ ,  $\text{Fe}_2^-$ ,  $\text{Fe}_5^-$ ,  $\text{Fe}_8^-$  y  $\text{Fe}_4^+$ .
- La energía de ionización presenta un mínimo en  $\text{Fe}_4$  y la afinidad electrónica presenta un máximo en  $\text{Fe}_5$ .
- Las energías de fragmentación más grandes corresponden a  $\text{Fe}_6$ ,  $\text{Fe}_3^+$ ,  $\text{Fe}_5^+$  y  $\text{Fe}_7^+$ .

Para los complejos metal-ligando,  $[\text{Fe}_n - \text{H}_2\text{O}]^{0\pm 1}$  ( $n=1-10$ ):

- La adsorción de los complejos  $[\text{Fe}_n - \text{H}_2\text{O}]^{0, +1}$  se presenta por medio del enlace Fe-O y en los complejos  $[\text{Fe}_n - \text{H}_2\text{O}]^{-1}$ , por medio del enlace Fe-H. Independientemente de la carga del complejo, a partir de  $n=5$  se empiezan a observar enlaces débiles y múltiples de Fe-H.

- Para  $[\text{Fe}_n\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ , los complejos iónicos y neutros son poco simétricos, pero los más asimétricos son  $[\text{Fe}_3\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$  y  $[\text{Fe}_4\text{-H}_2\text{O}]^{0, \pm 1}$ .
- De manera general, la adsorción de la molécula de agua no afecto las distancias de enlace Fe-Fe, siguen teniendo una longitud de alrededor de 2 Å.
- El momento magnético promedio de los complejos catiónicos y neutros oscila alrededor de los 0.75  $\mu\text{B}$  y 2.33  $\mu\text{B}$  y de los complejos aniónicos oscila alrededor de los 1.40  $\mu\text{B}$  y 3.06  $\mu\text{B}$ .
- La mayor distancia promedio del enlace Fe-H corresponde a  $[\text{Fe}_5\text{-H}_2\text{O}]^-$ , mientras que la distancia más corta es de  $[\text{Fe}_9\text{-H}_2\text{O}]^-$ .
- Las distancias Fe-O mayores corresponden a  $[\text{Fe}_6\text{-H}_2\text{O}]^{0, +}$  mientras que la distancia más corta es de  $[\text{Fe}_1\text{-H}_2\text{O}]^{0, +}$ .

## 9. ANEXOS

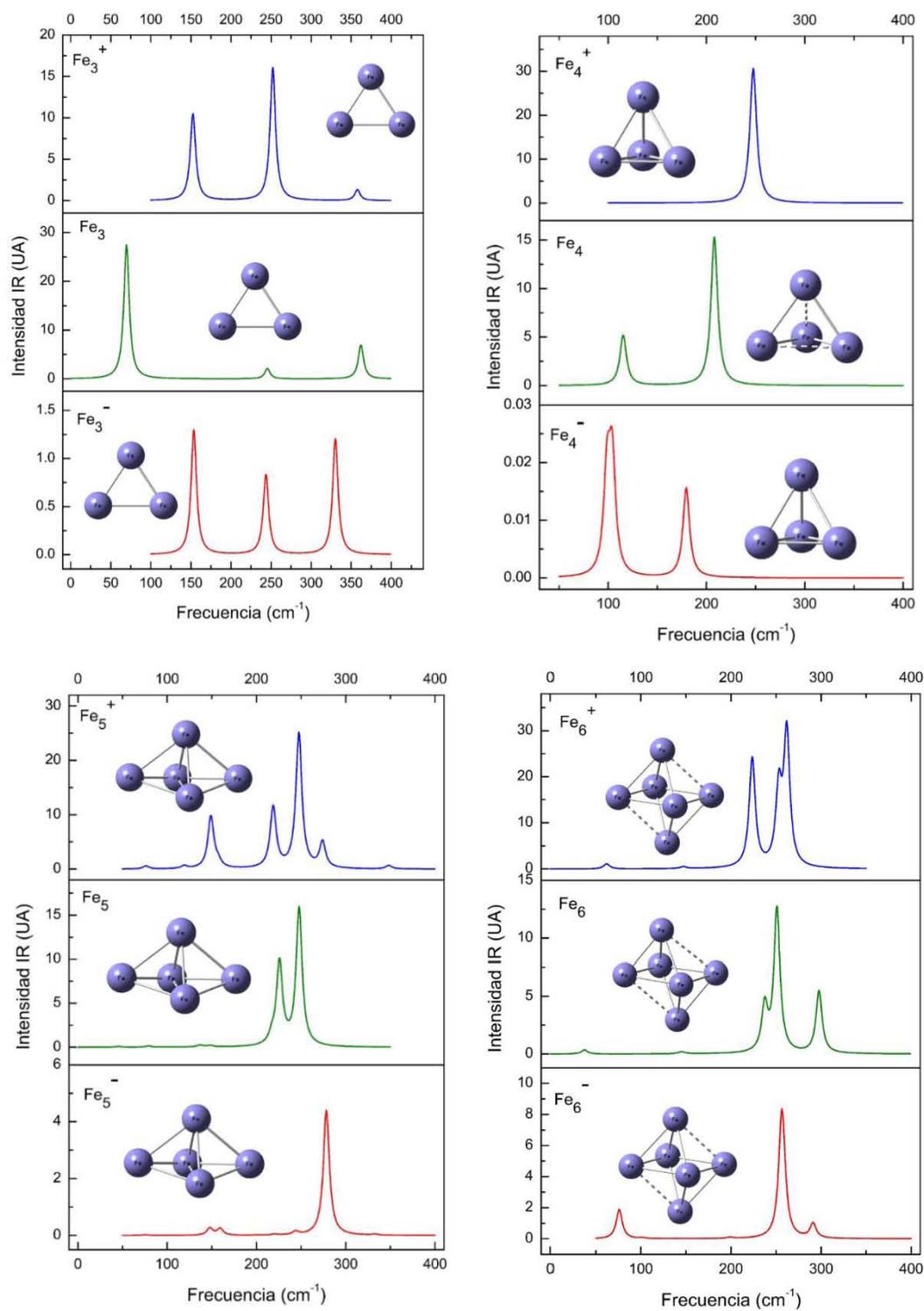


Figura 31. Espectros IR de los cúmulos  $\text{Fe}_n^{0,\pm}$ ,  $n=3-6$

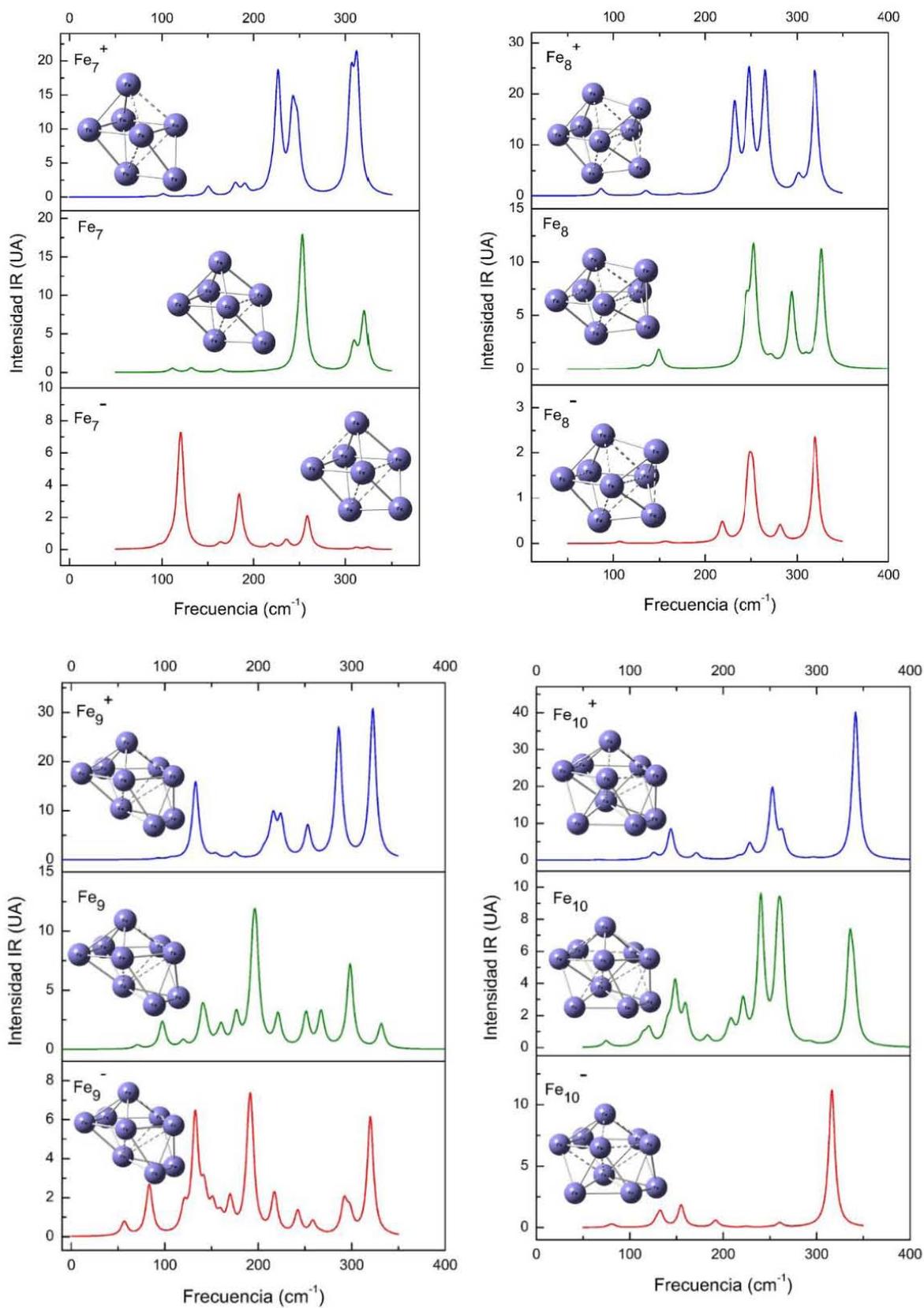


Figura 32. Espectros IR de los cúmulos  $\text{Fe}_n^{0,\pm}$ ,  $n=3-6$

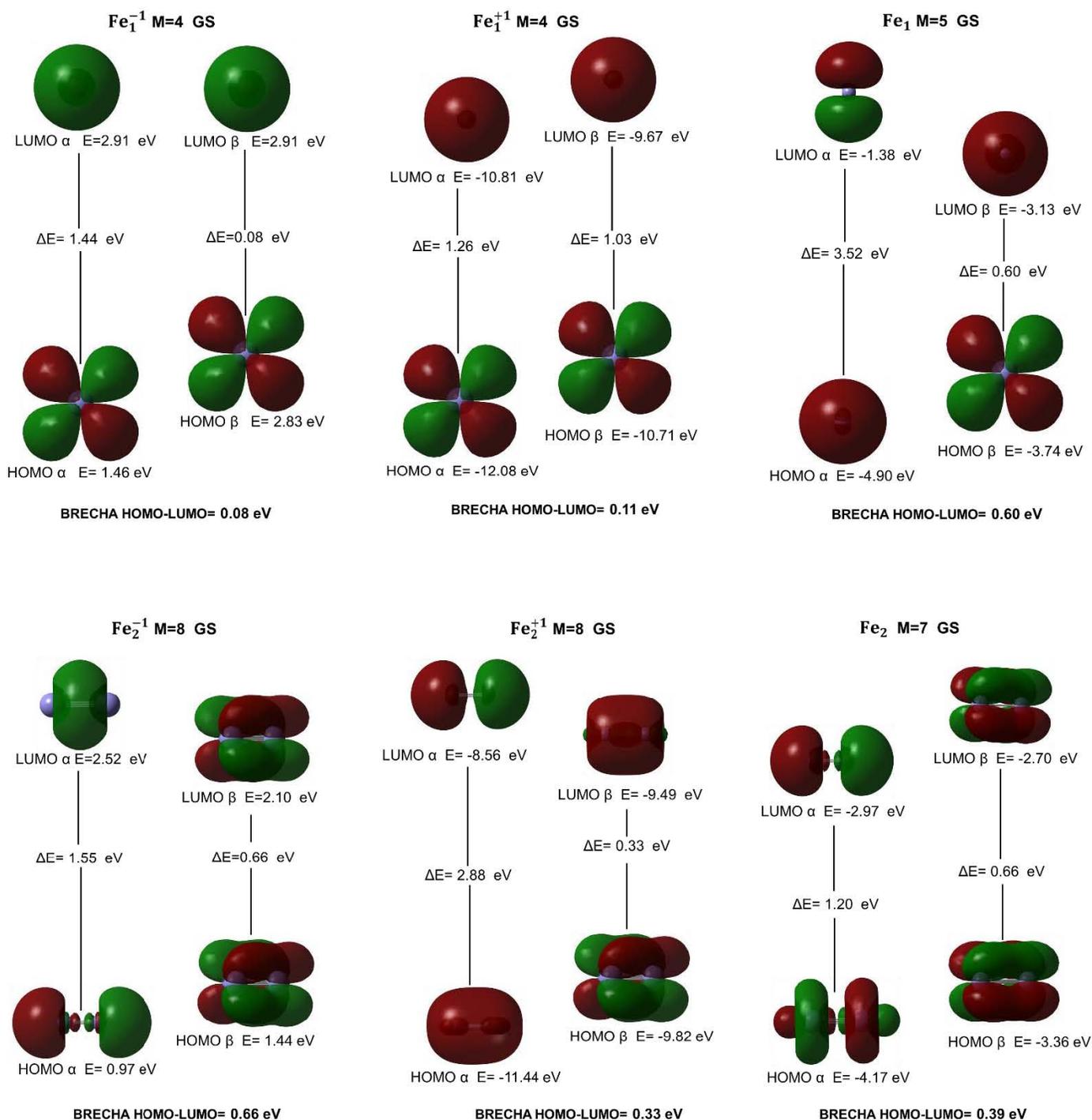


Figura 33. Orbitales moleculares de sistema Fe<sub>n</sub><sup>0, ±</sup>, n=1-2

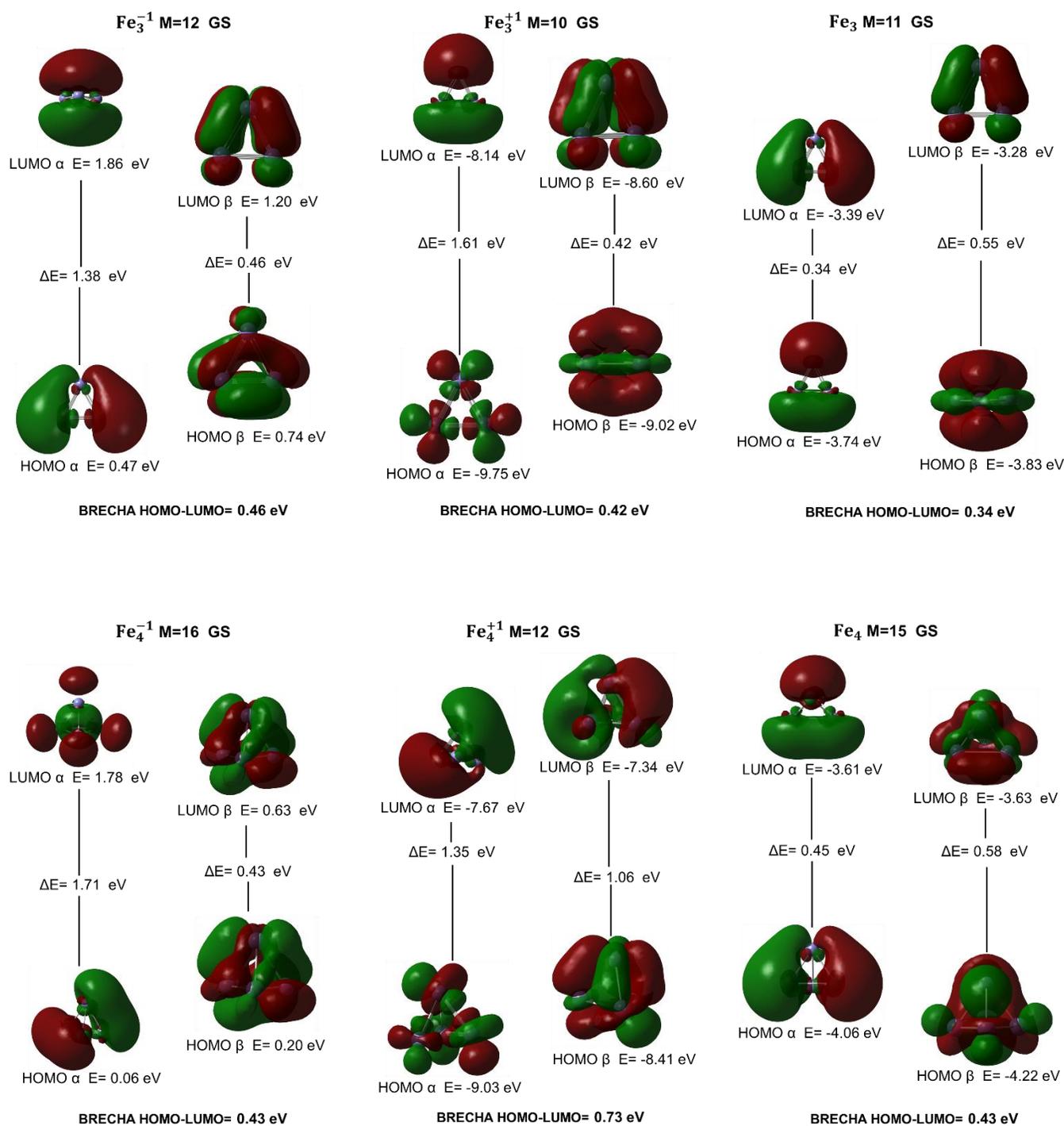


Figura 34. Orbitales moleculares de sistema Fe<sub>n</sub><sup>0, ±</sup>, n=3-4

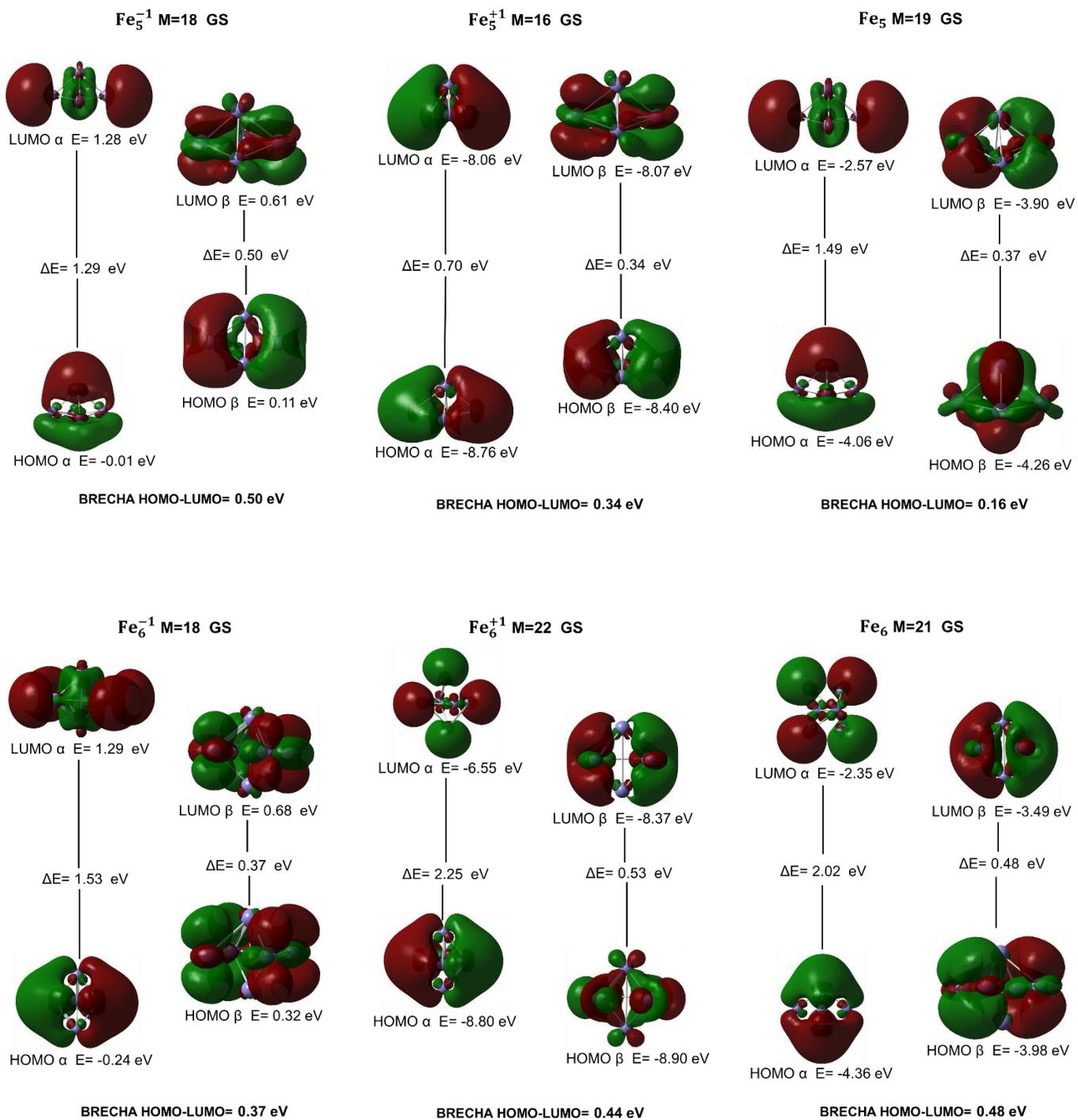


Figura 35. Orbitales moleculares de sistema Fe<sub>n</sub><sup>0, ±</sup>, n=5-6

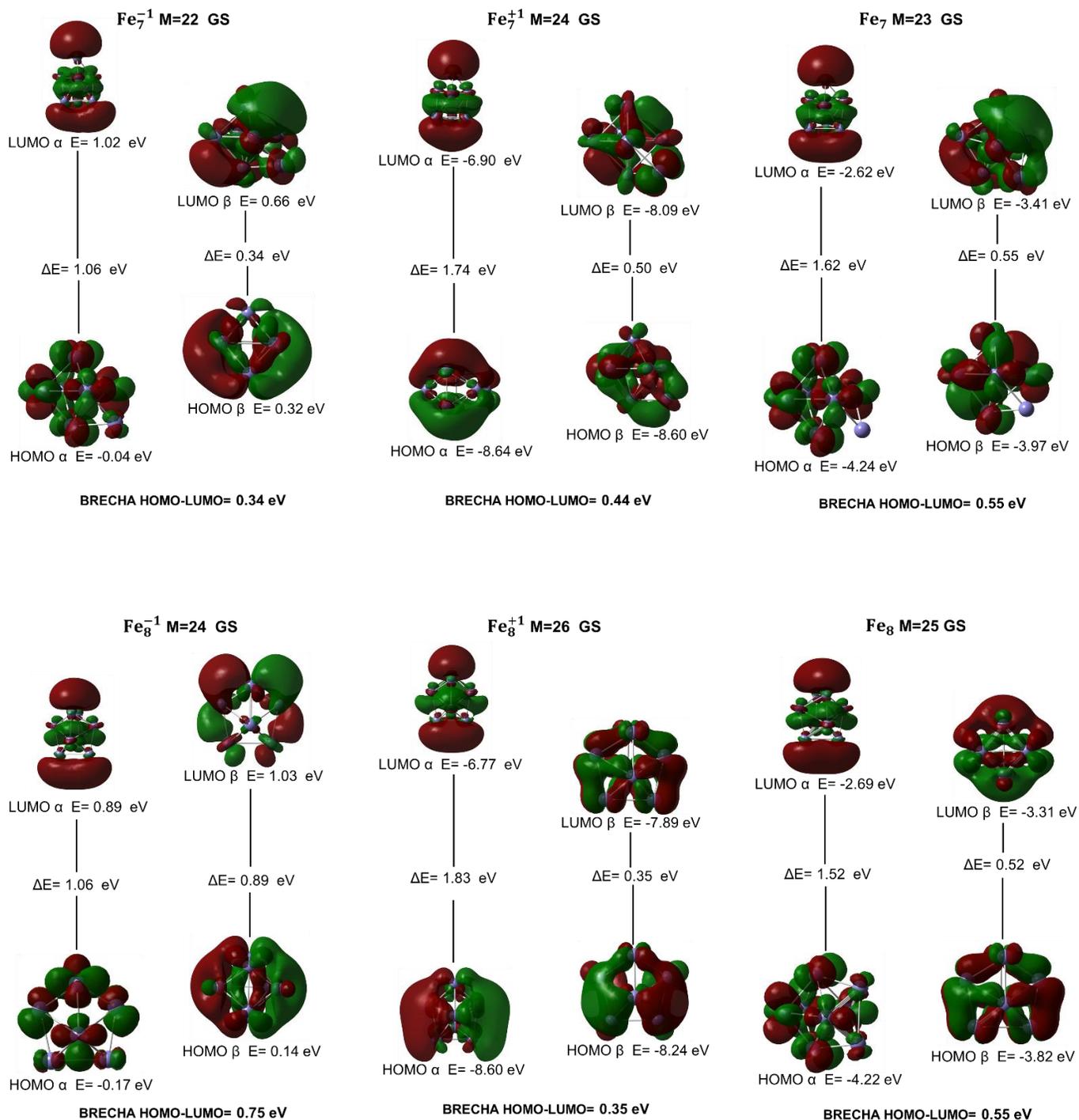


Figura 36. Orbitales moleculares de sistema Fe<sub>n</sub><sup>0,±</sup>, n=7-8

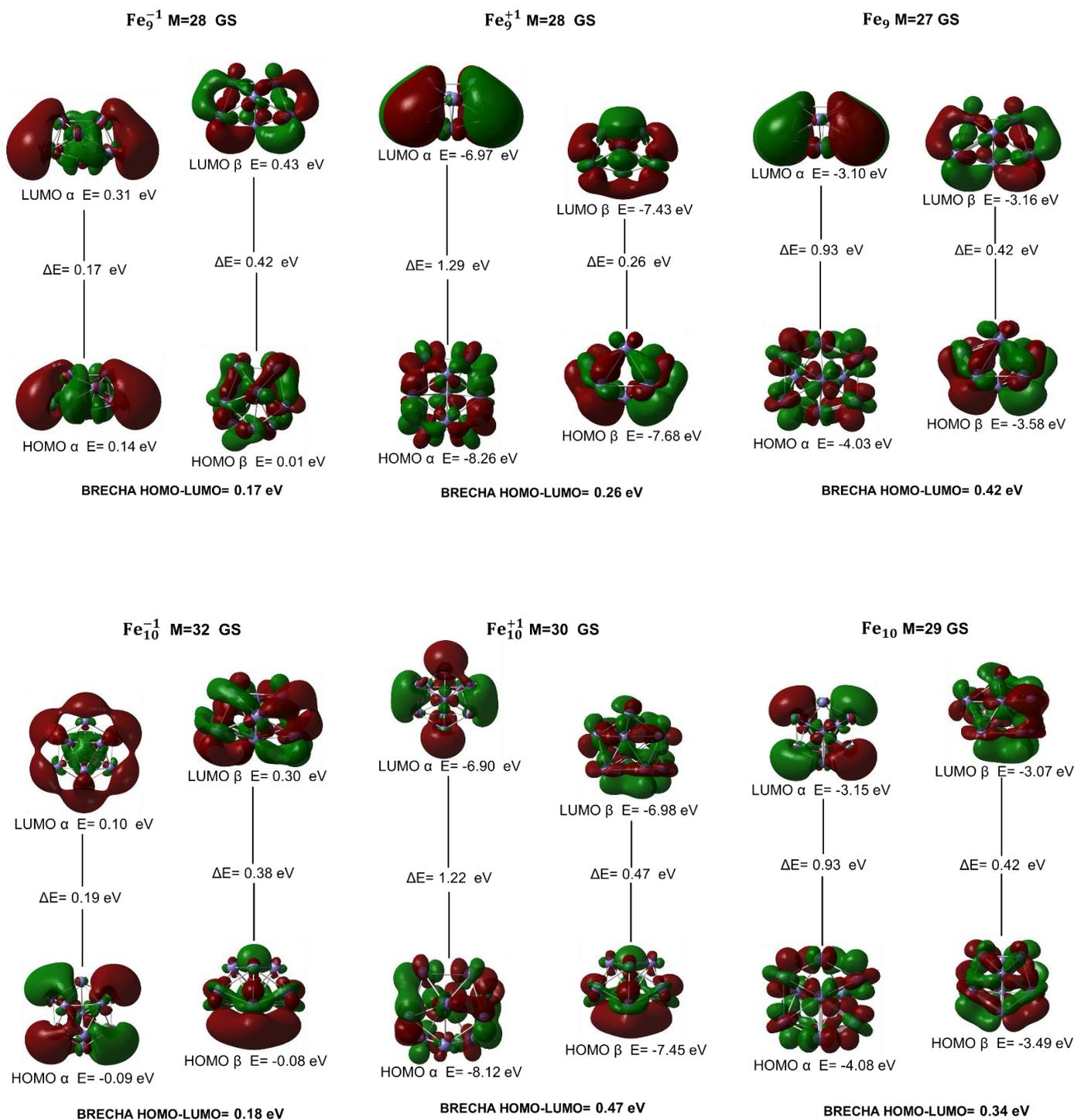
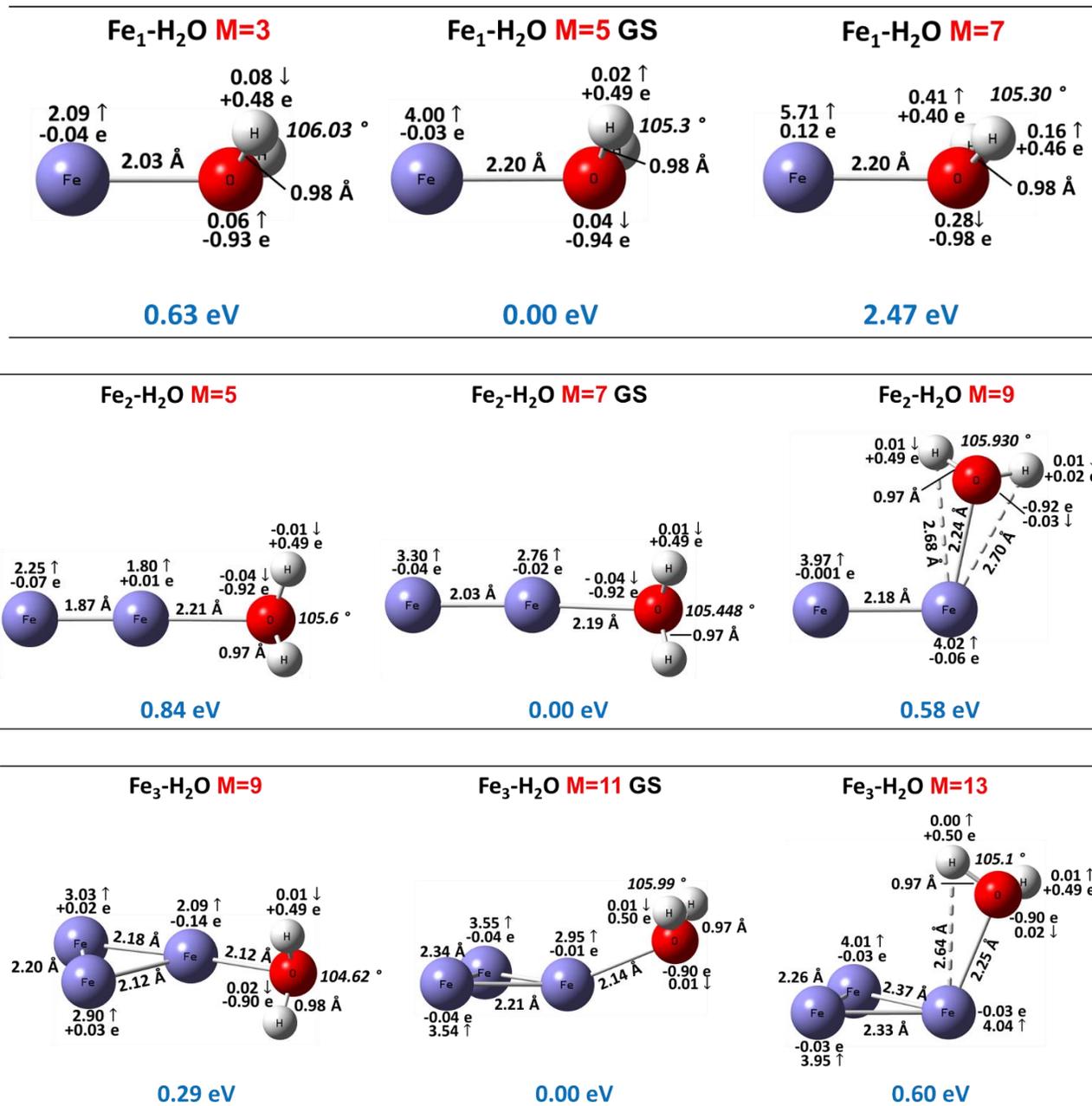
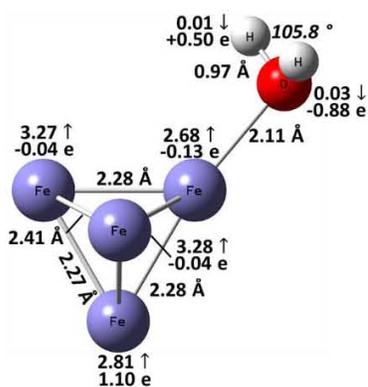
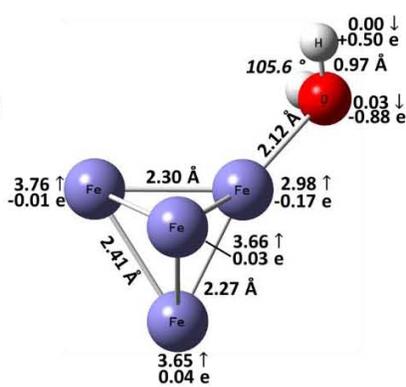


Figura 37. Orbitales moleculares de sistema  $\text{Fe}_n^{0,\pm}$ ,  $n=9-10$

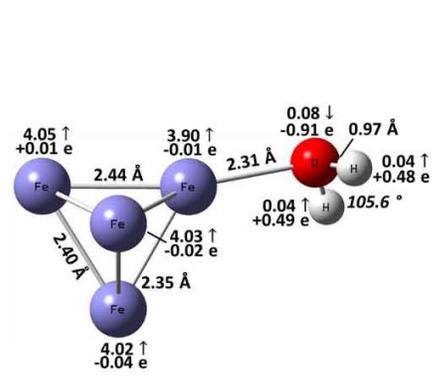
$\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n \leq 10$ 

 Figura 38. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de  $\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$ ,  $n=1-3$

**Fe<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O M=13**

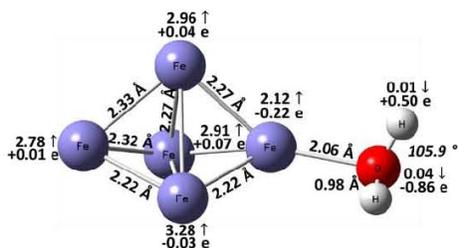
0.11 eV

**Fe<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O M=15 GS**

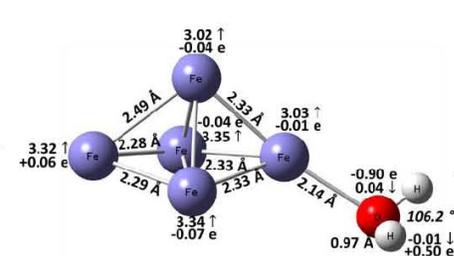
0.00 eV

**Fe<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O M=17**

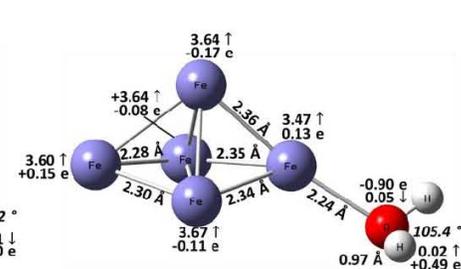
0.75 eV

**Fe<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O M=15**

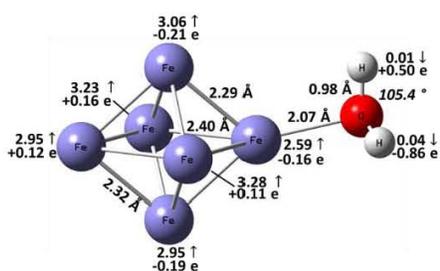
0.24 eV

**Fe<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O M=17 GS**

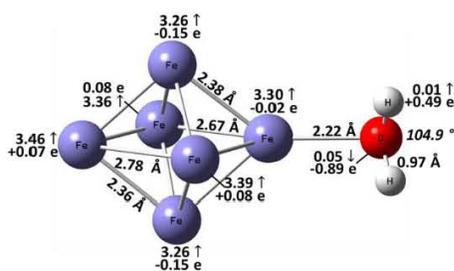
0.00 eV

**Fe<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O M=19**

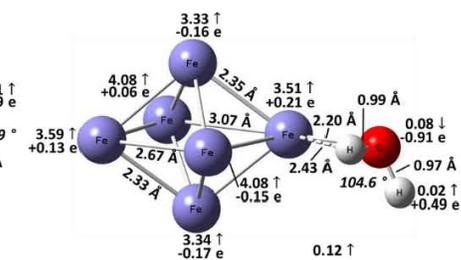
0.03 eV

**Fe<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>O M=19**

0.32 eV

**Fe<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>O M=21 GS**

0.00 eV

**Fe<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>O M=23**

1.29 eV

Figura 39. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de Fe<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O, n=4-6

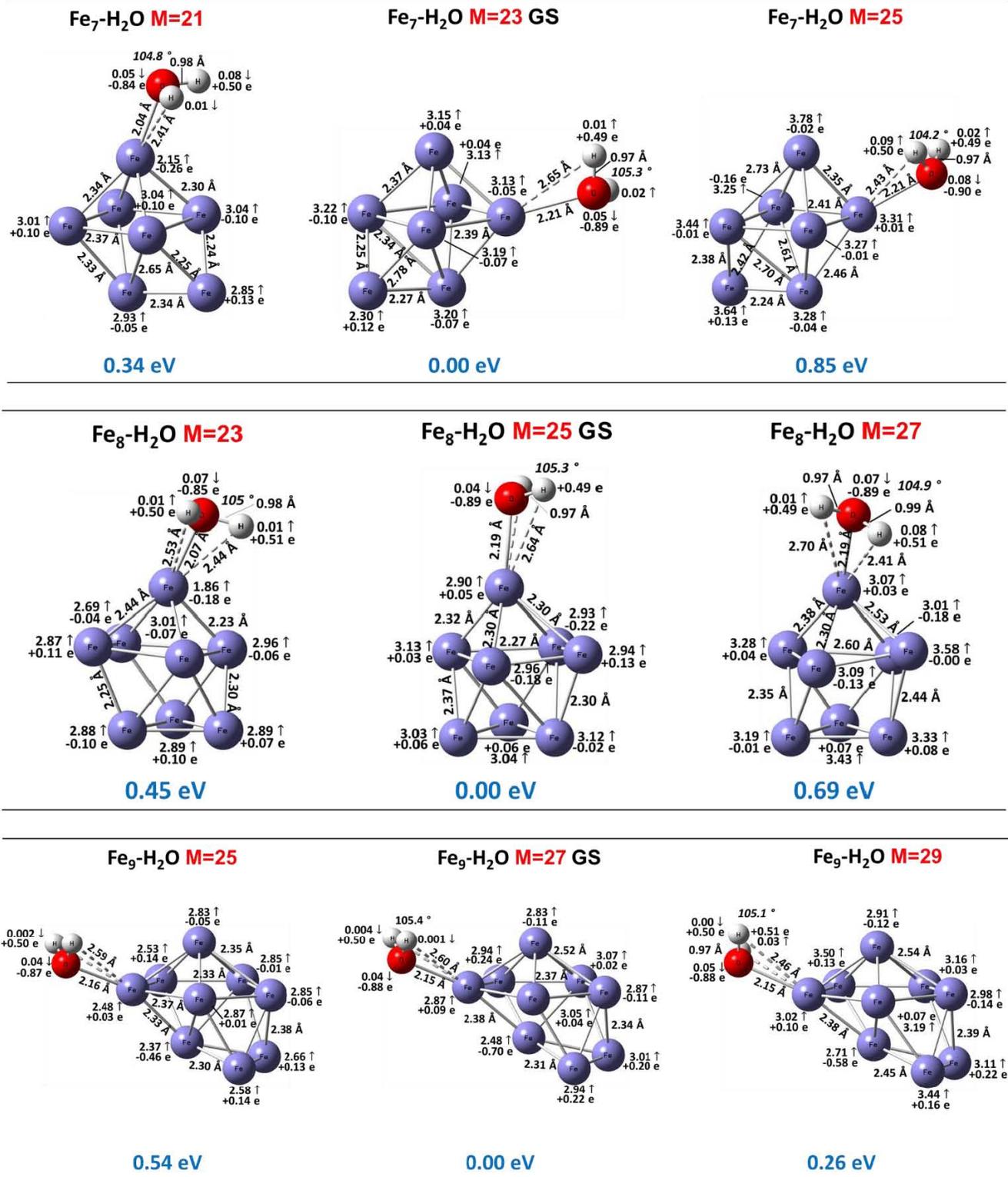


Figura 40. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de Fe<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O, n=7-9

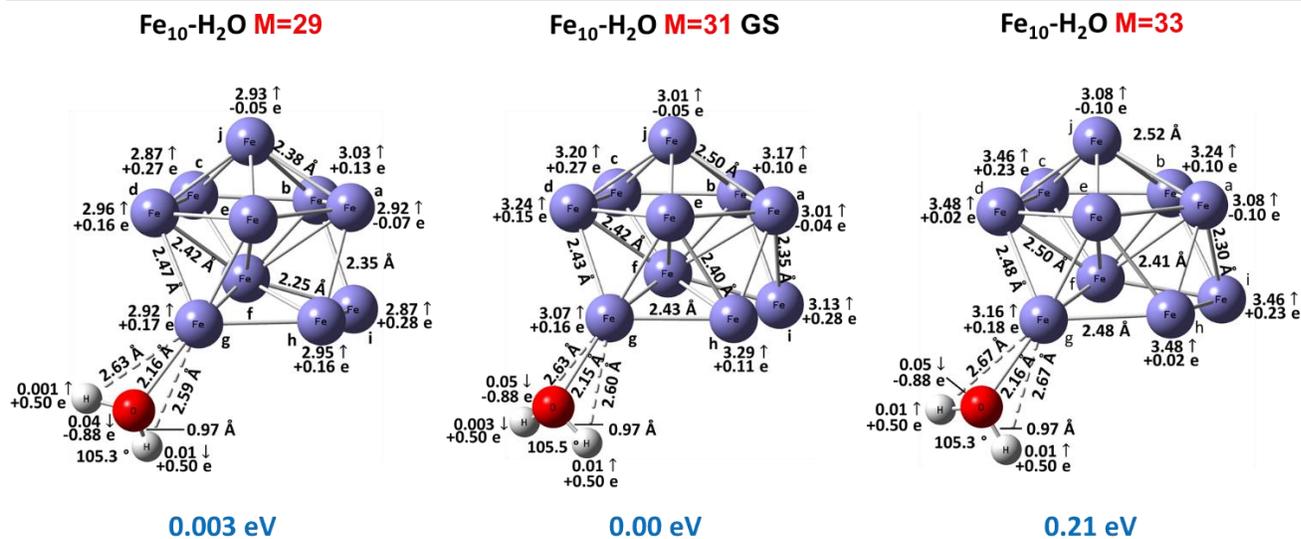


Figura 41. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de Fe<sub>10</sub>H<sub>2</sub>O, n=10

**[Fe<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, n ≤ 10**

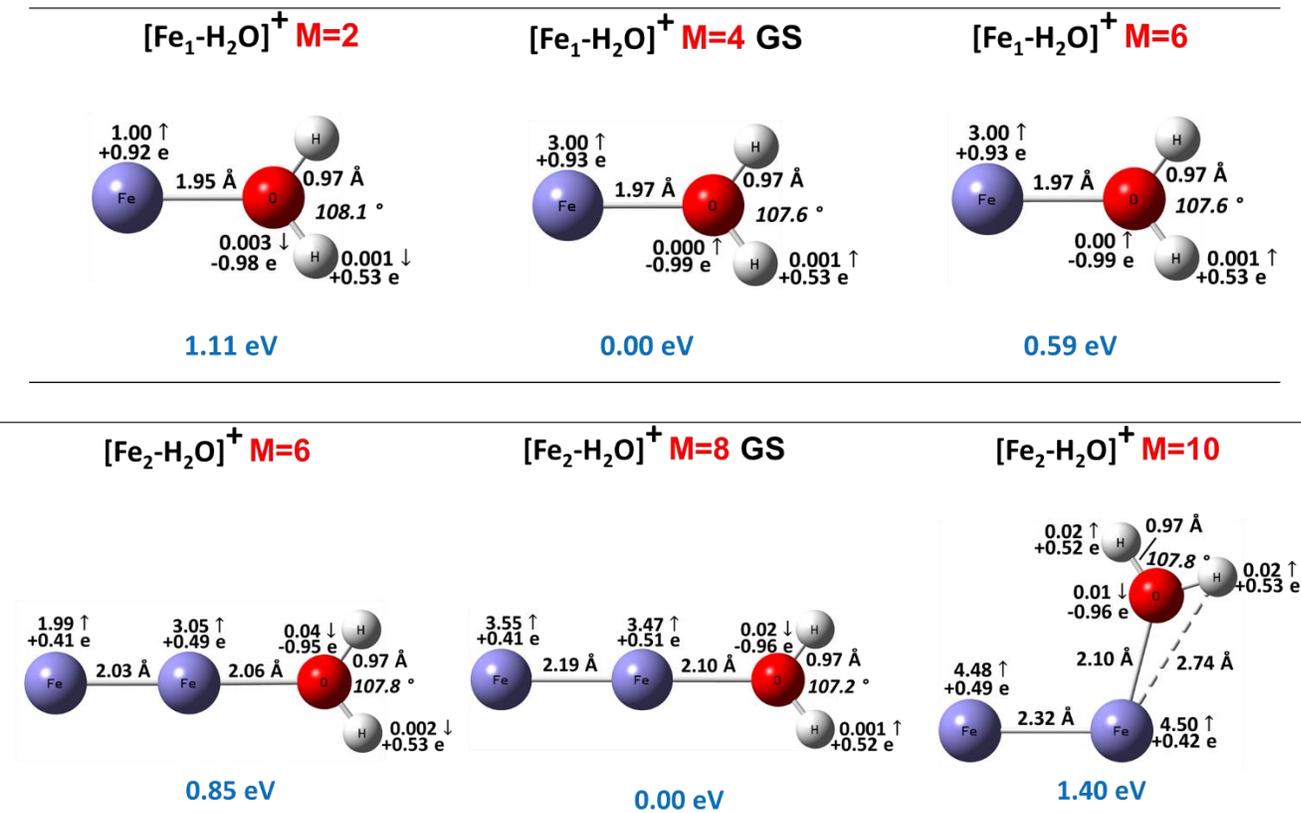


Figura 42. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de [Fe<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, n=1-2

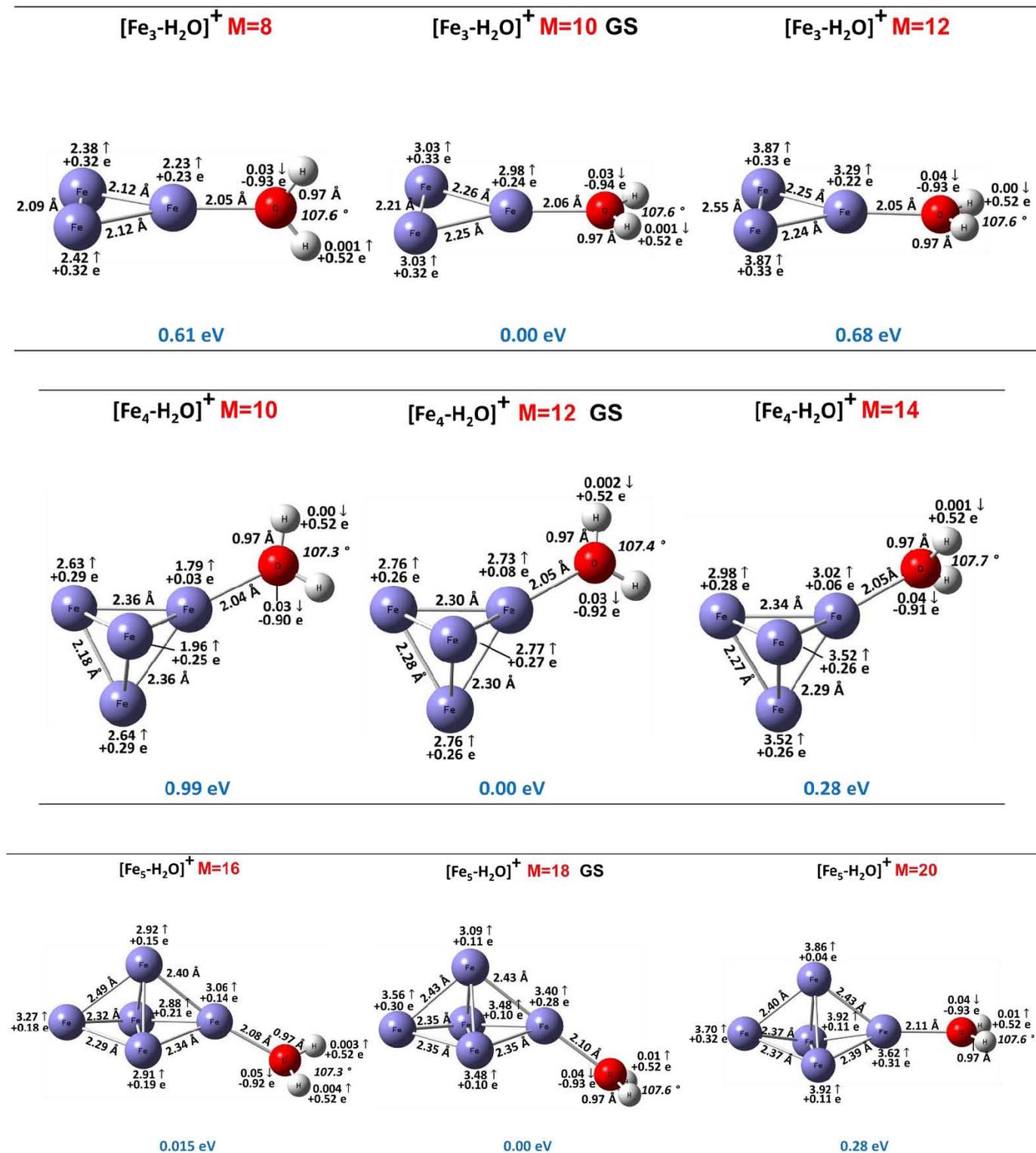


Figura 43. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^+$ ,  $n=3-5$

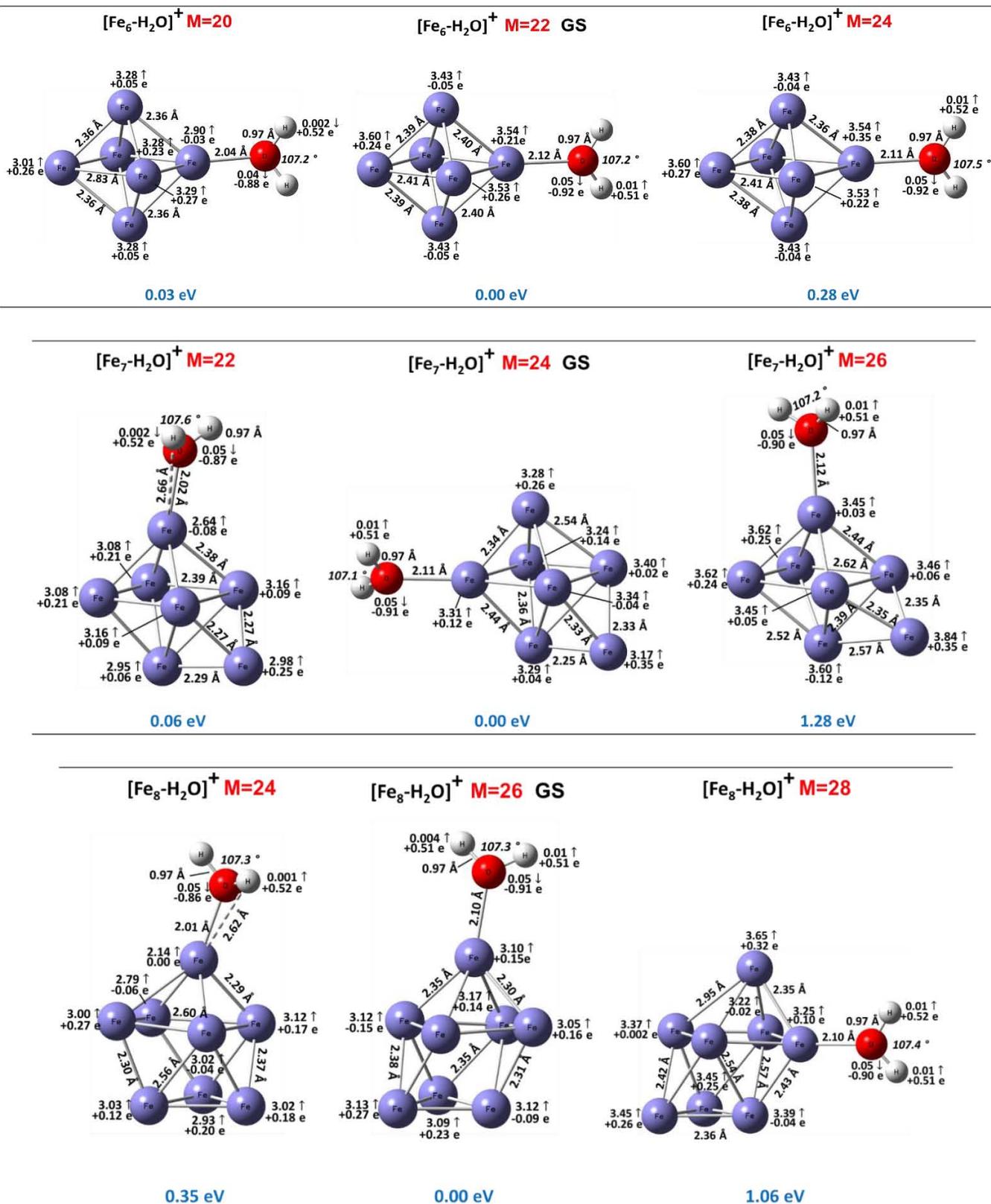


Figura 44. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de [Fe<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, n=6-8

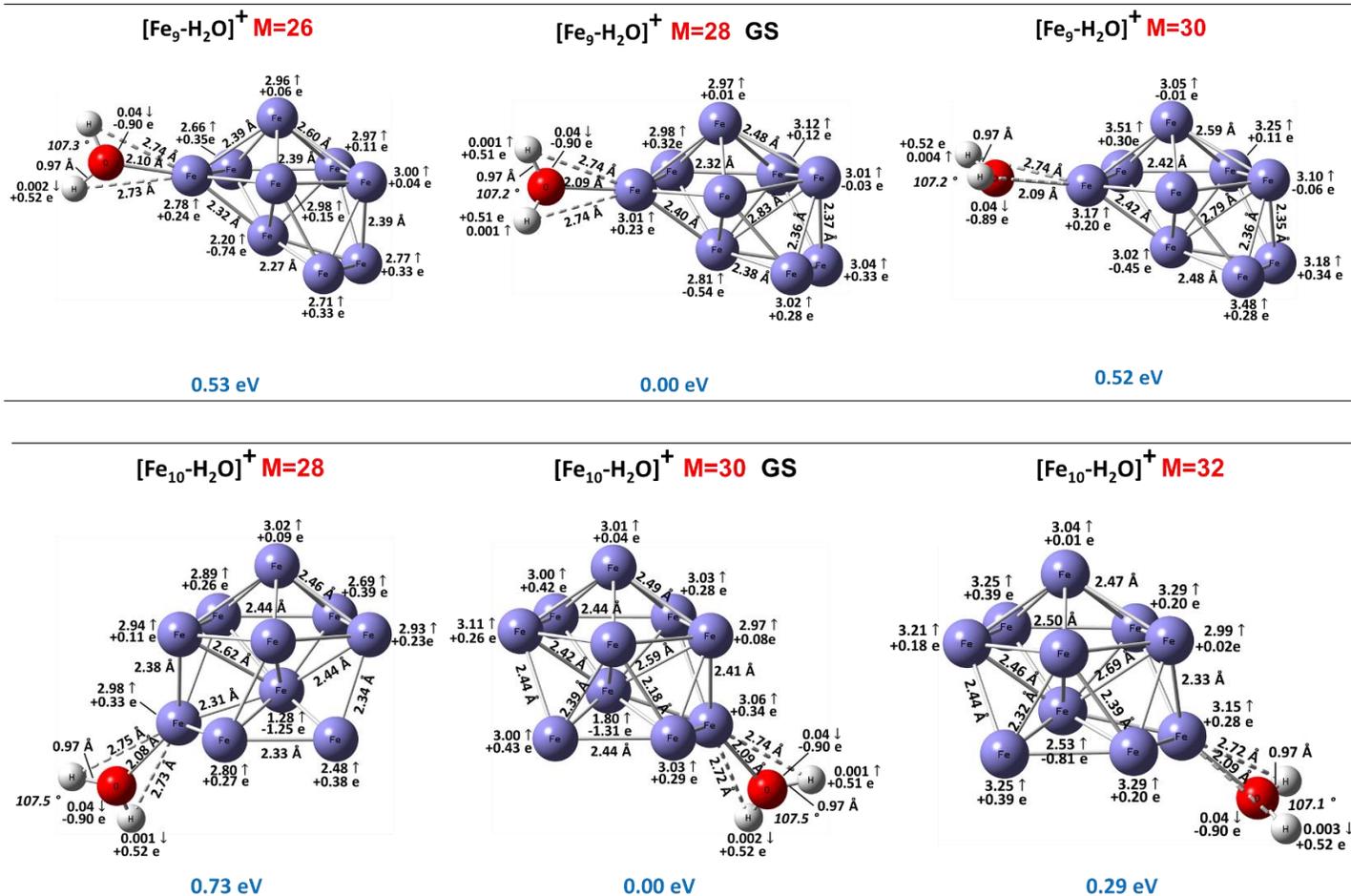


Figura 45. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^+$ ,  $n=9-10$

**$[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ ,  $n \leq 10$**

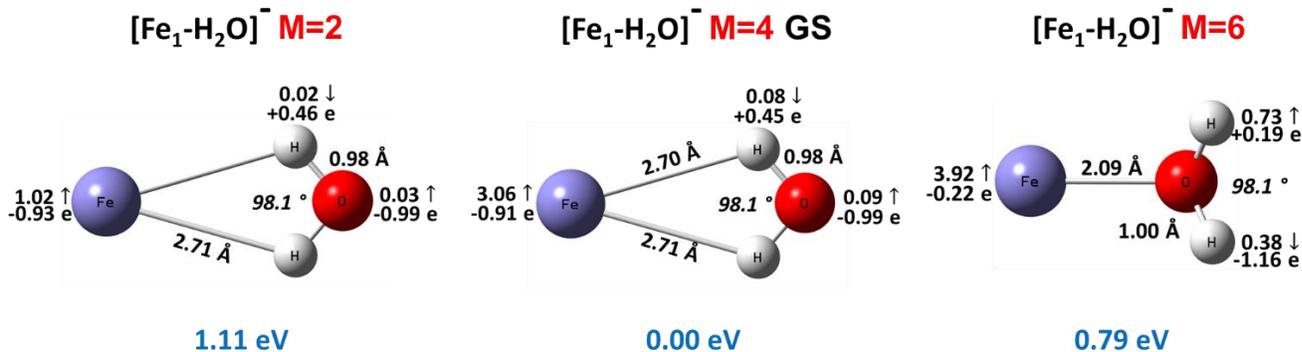


Figura 46. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ ,  $n=1$

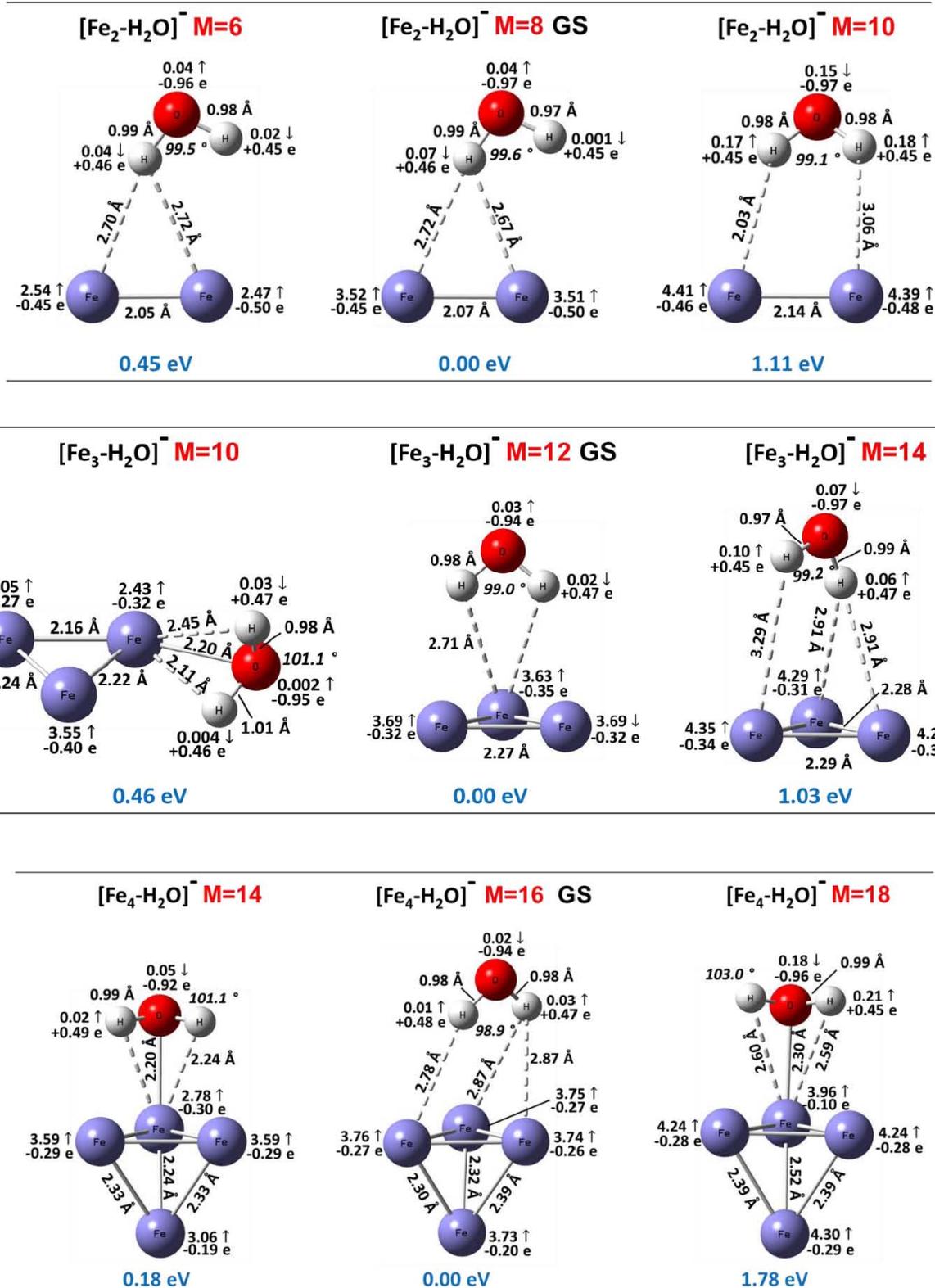


Figura 47. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ ,  $n=2-4$

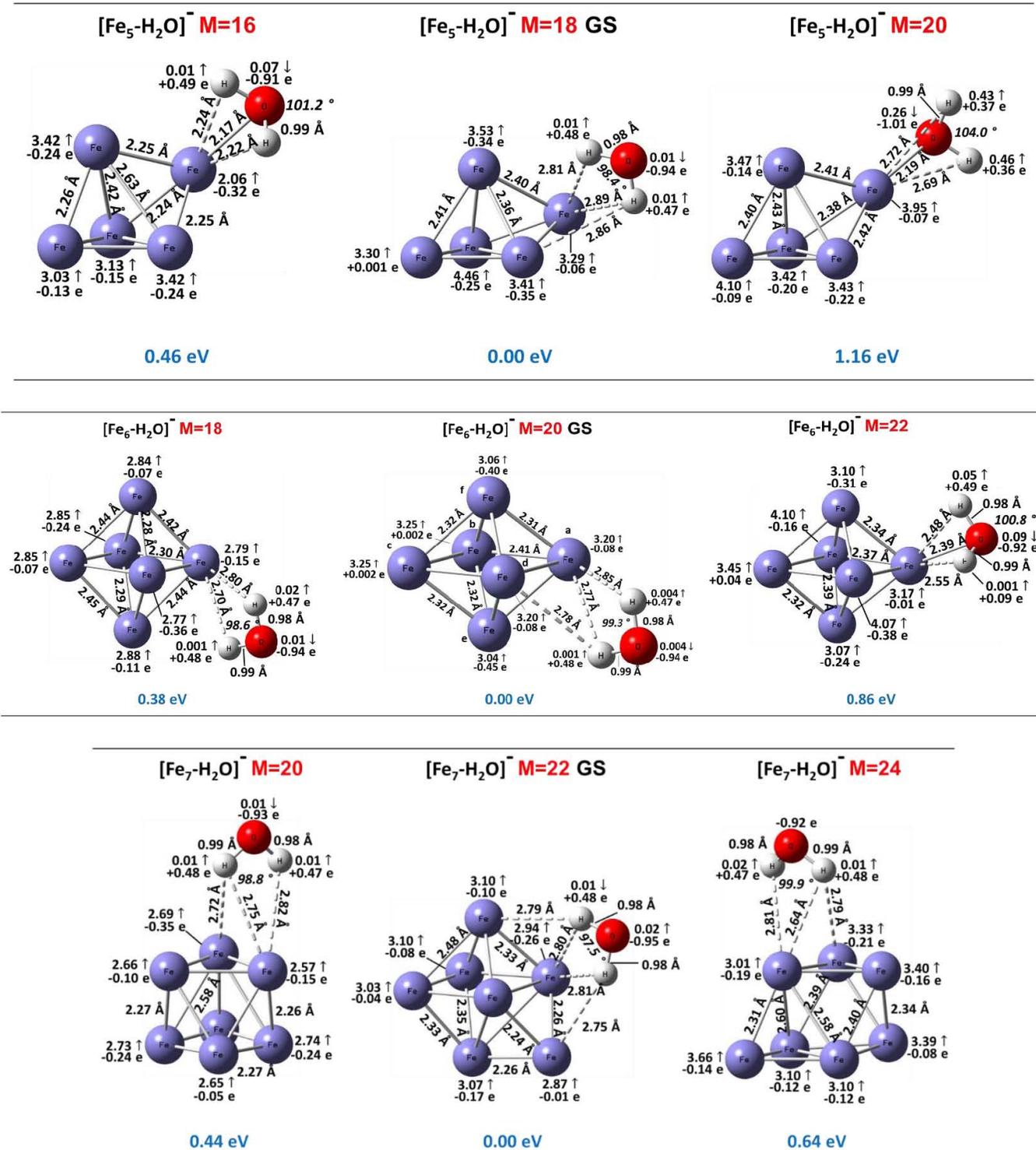


Figura 48. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ ,  $n=5-7$

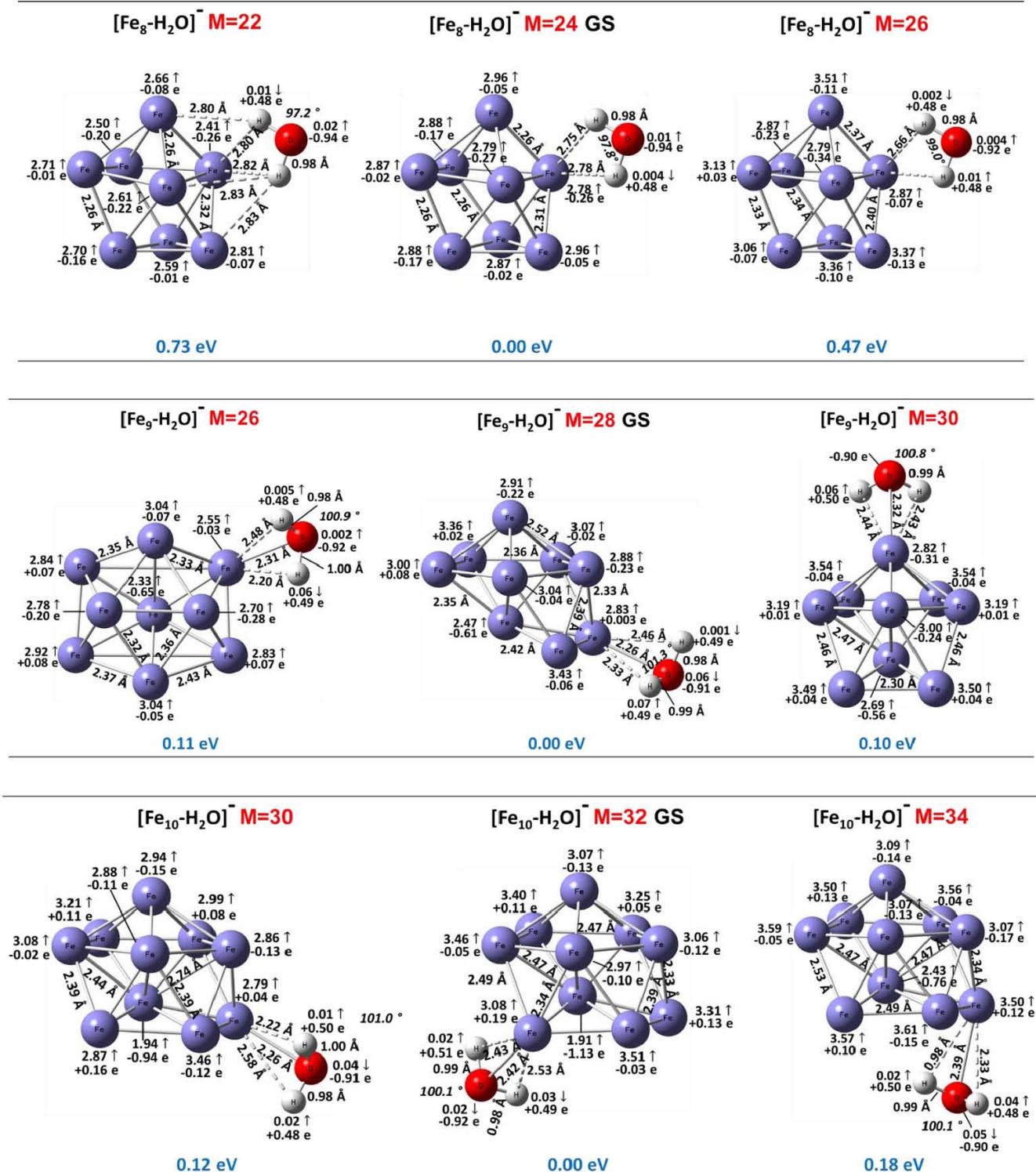


Figura 49. Parámetros estructurales, electrónicos y magnéticos de  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ ,  $n=8-10$

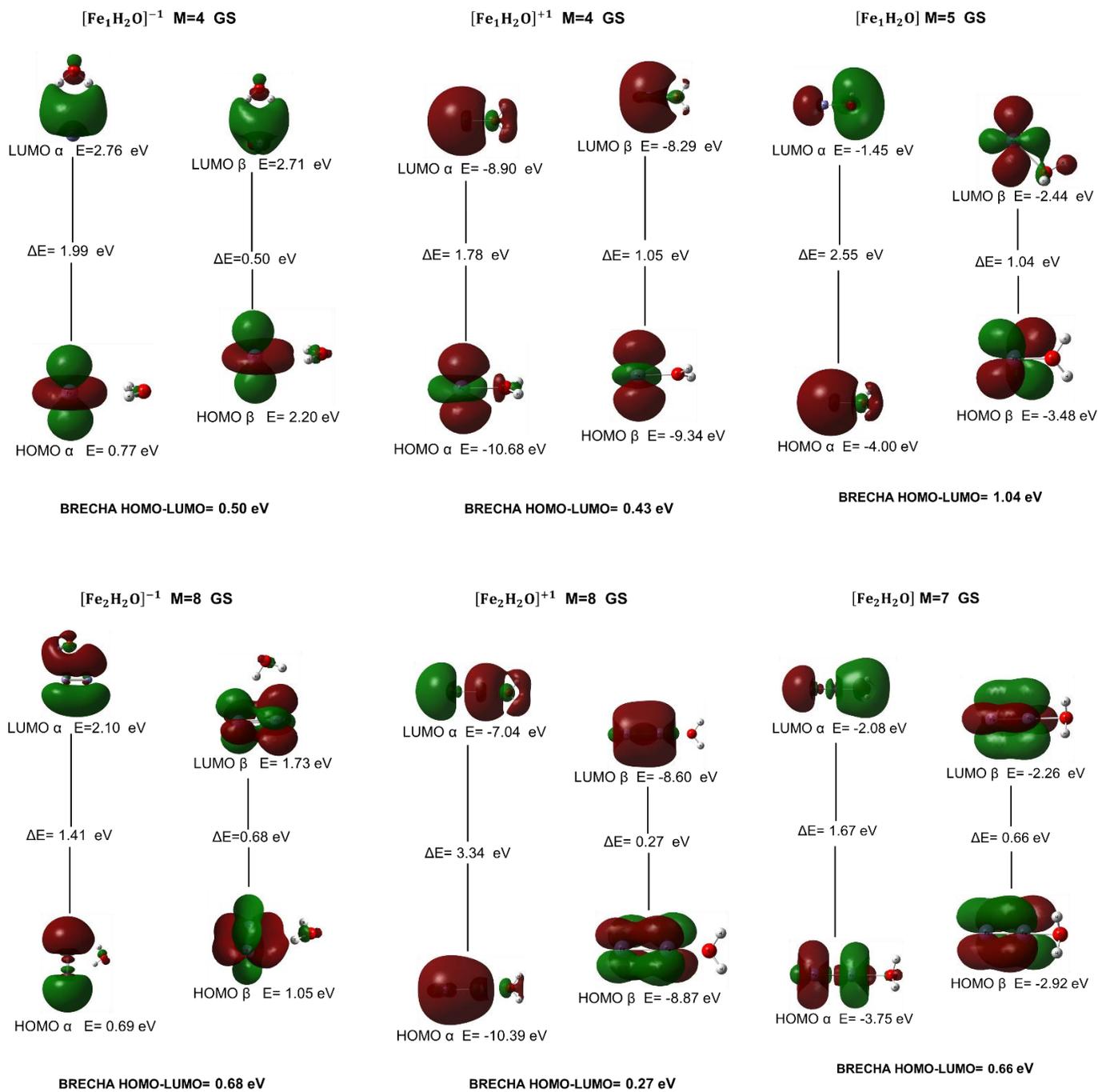


Figura 50. Orbitales moleculares del sistema  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{\tau, \pm 0}$ ,  $n=1-2$

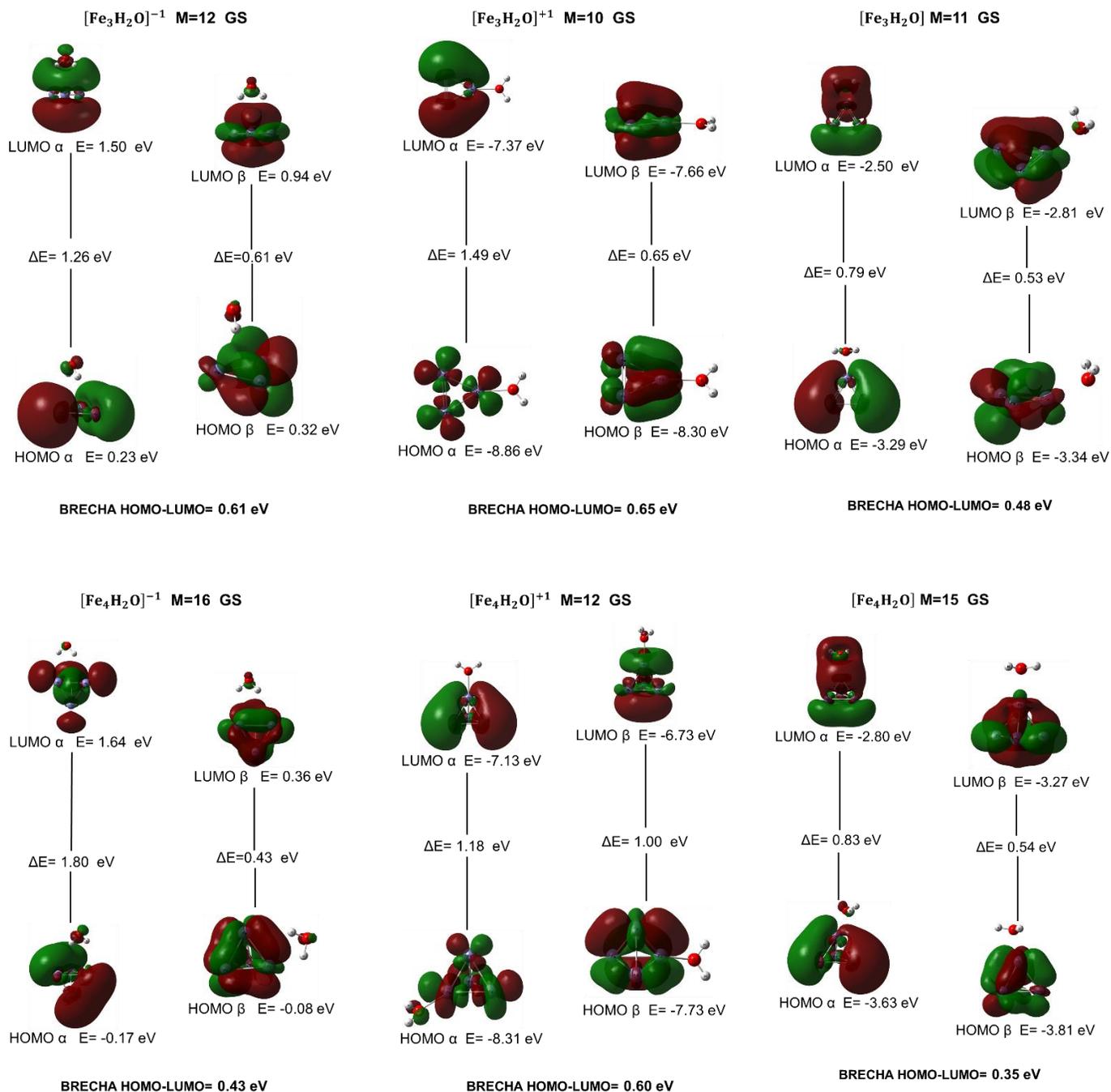


Figura 51. Orbitales moleculares del sistema  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{\pm, +, 0}$ ,  $n=3-4$

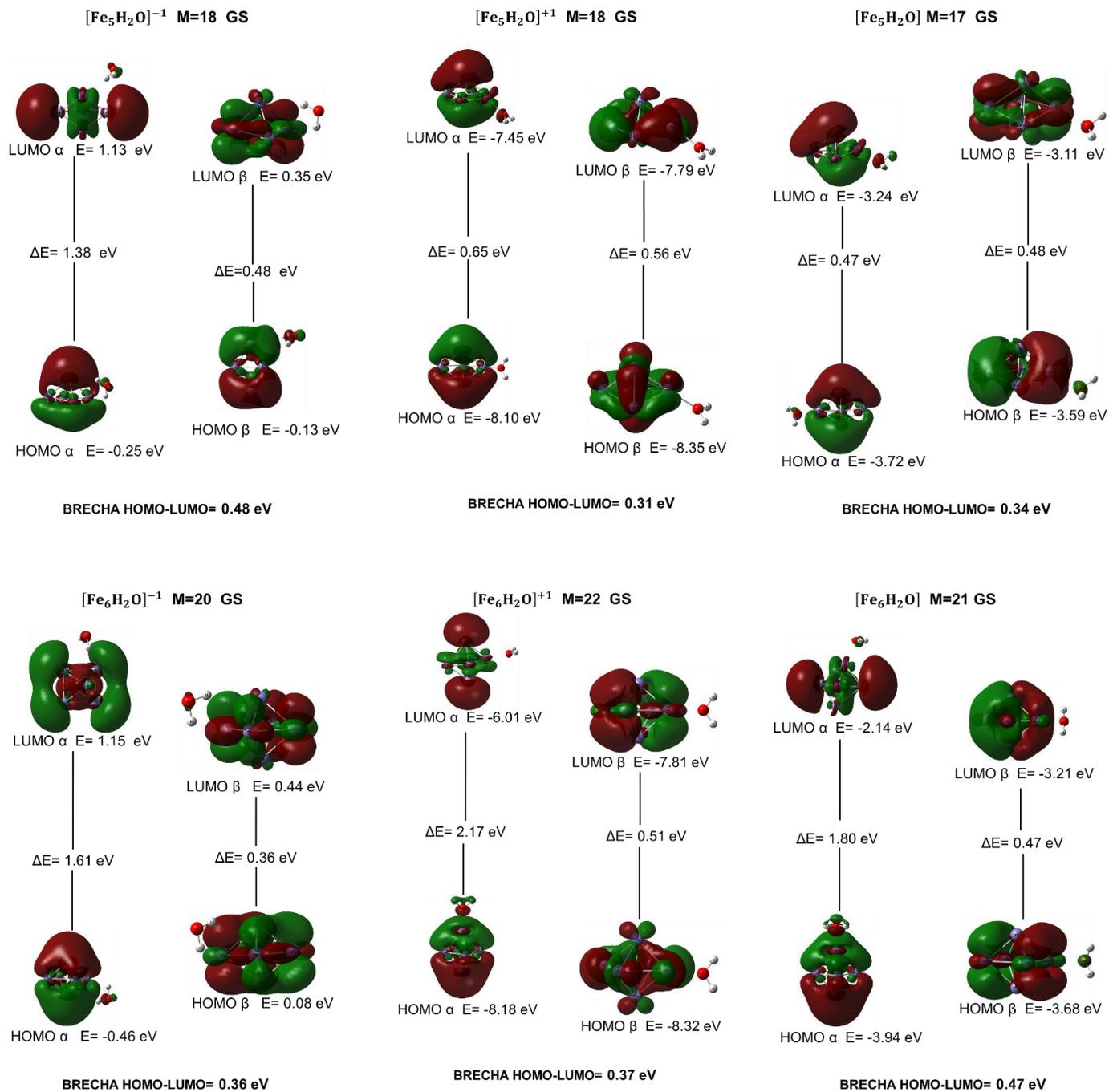


Figura 52. Orbitales moleculares del sistema  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{\cdot\pm,0}$ ,  $n=5-6$

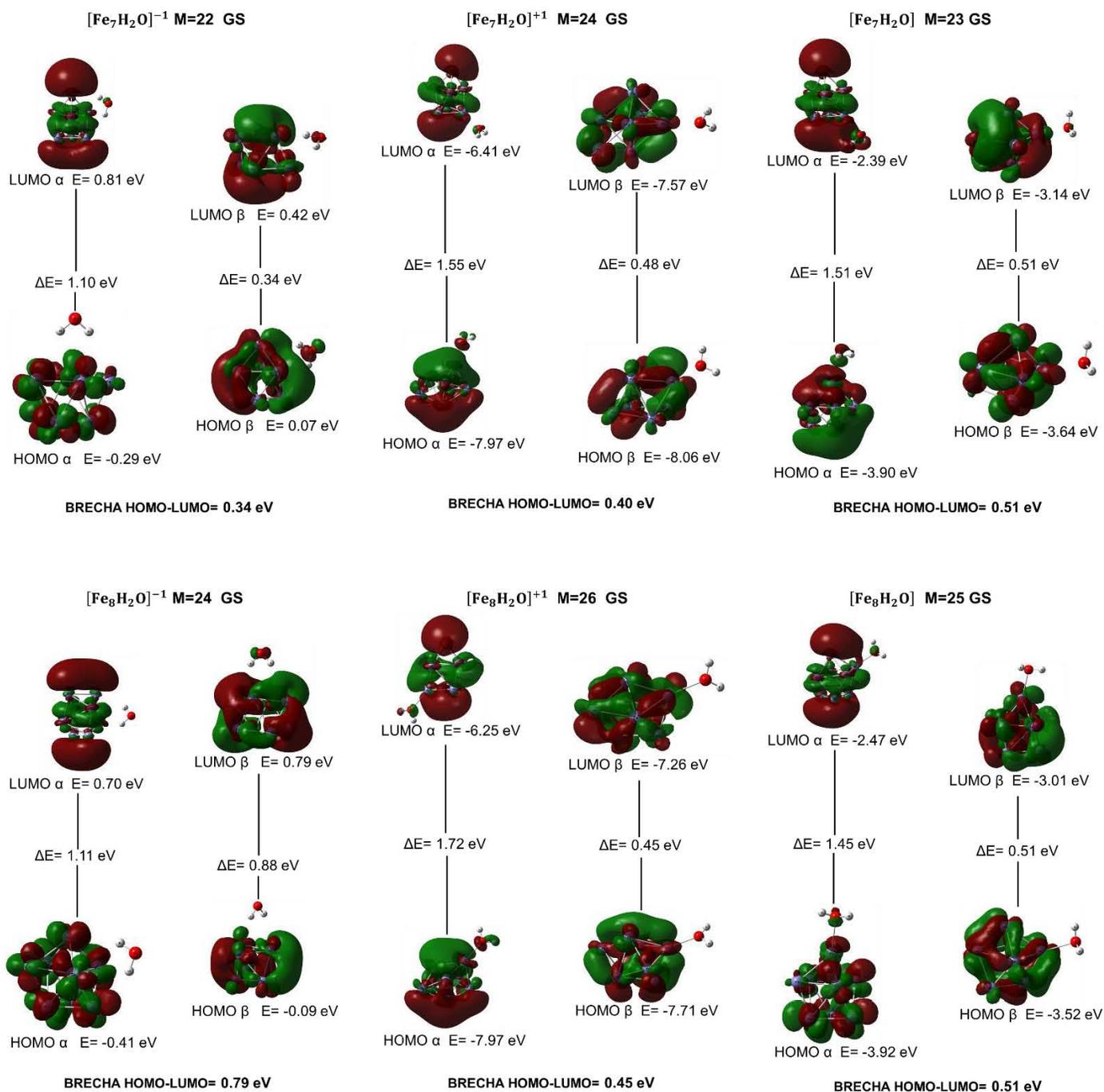


Figura 53. Orbitales moleculares del sistema  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{\cdot-/+0}$ ,  $n=7-8$

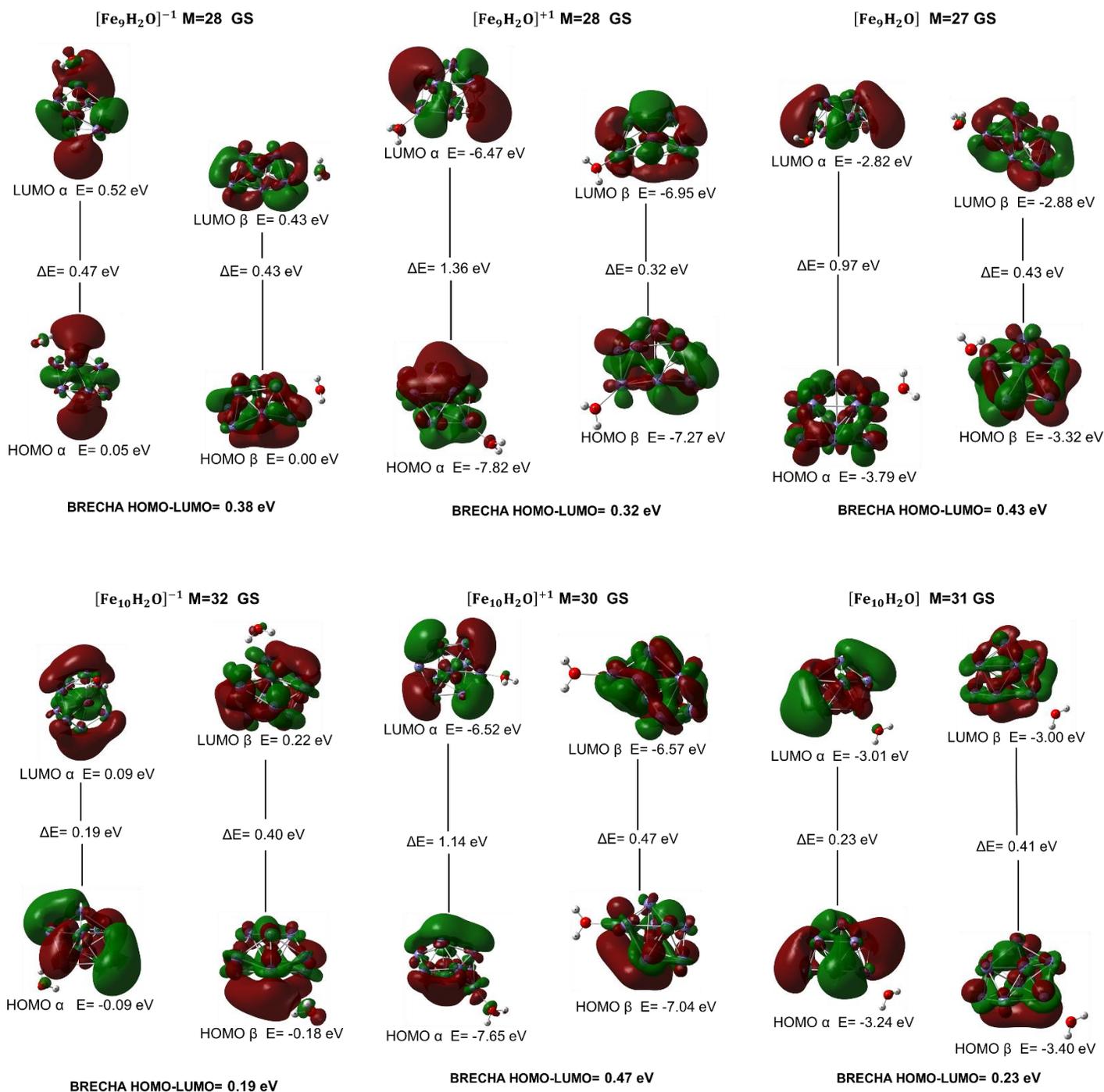


Figura 54. Orbitales moleculares del sistema  $[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^{\cdot-, +, 0}$ ,  $n=9-10$

## 10. REFERENCIAS

1. Attia, Y. & Samer, M. Metal clusters : New era of hydrogen production. **79**, 878–892 (2017).
2. Kashtanov, P. V & Smirnov, B. M. Nanoclusters : Properties and Processes. **48**, 886–900 (2010).
3. Cheng, H. W. and L. C. Quintuple super bonding between superatoms of metallic clusters. *Nanoscale* **0**, 1–5 (2013).
4. Heer, W. A. De. The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models. **65**, (1993).
5. Jena, P. Beyond the Periodic Table of Elements : Role of Superatoms. *Phys. Chem. Lett.* (2013). doi:10.1021/jz400156t
6. Claridge, S. A. *et al.* Cluster-Assembled Materials. *ACS Nano* **3**, 244–255 (2009).
7. O. Echt, K. Sattler, and E. R. Magic Numbers for Sphere Packings: Experimental Verification in Free Xenon Clusters. *Phys. Rev. B* **47**, 1121–1124 (1981).
8. Sakurai, M., Watanabe, K., Sumiyama, K. & Suzuki, K. Magic numbers in transition metal (Fe, Ti, Zr, Nb, and Ta) clusters observed by time-of-flight mass spectrometry. *Chem. Phys.* **111**, 235–238 (1999).
9. Sakurai, M., Watanabe, K., Sumiyama, K. & Suzuki, K. Magic Numbers in Fe Clusters Produced by Laser Vaporization Source. *Phys. Soc. Japan* **67**, 2571–2573 (1998).
10. Hoare, M. R. Structure and Dynamics of Simple Microclusters. *Adv. Chem. Phys.* **XL**, 49–135 (1979).
11. Duan, H. M. & Zheng, Q. Q. Symmetry and magnetic properties of transition metal clusters. *Phys. Lett. A* **280**, 333–339 (2001).

12. Fernando, A., Weerawardene, K. L. D. M., Karimova, N. V & Aikens, C. M. Quantum Mechanical Studies of Large Metal , Metal Oxide , and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Clusters. *Chem. Rev.* **115**, 6112–6216 (2014).
13. Zemski, K. A., Justes, D. R. & and A. W. Castleman, J. Studies of Metal Oxide Clusters : Elucidating Reactive Sites Responsible for the Activity of Transition Metal Oxide Catalysts. *Phys. Chem. B* **106**, 6136–6148 (2002).
14. Tsunoyama, H., Ichikuni, N., Sakurai, H. & Tsukuda, T. Effect of Electronic Structures of Au Clusters Stabilized by Poly (N-vinyl-2-pyrrolidone) on Aerobic Oxidation Catalysis. *J. AM. CHEM. SOC* **131**, 7086–7093 (2009).
15. Kroes, A. V. and G.-J. Cluster Study of the Photo-Oxidation of Water on Rutile Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>). *Phys. Chem. C* **114**, 1701–1708 (2010).
16. Zainullina, V. M., Zhukov, V. P. & Korotin, M. A. Influence of oxygen nonstoichiometry and doping with 2p-, 3p-, 6p- and 3d-elements on electronic structure, optical properties and photocatalytic activity of rutile and anatase: Ab initio approaches. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **22**, 58–83 (2015).
17. Reilly, N. M. *et al.* Experimental and Theoretical Study of the Structure and Reactivity of FemOn<sup>+</sup> (m=1, 2; n=1–5) with CO. *J. Phys. Chem. C* **111**, 19086–19097 (2007).
18. Limon, P., Miralrio, A. & Castro, M. Adsorption and dissociation of carbon monoxide on iron and iron-carbon clusters: Fen + 2CO and Fen + 2CO, n = 4 and 7. A theoretical study. *Comput. Theor. Chem.* **1129**, 37–47 (2018).
19. Shaw III, C. F. Gold-based therapeutic agents. *Chem. Rev.* **99**, 2589–600 (1999).
20. Gupta, S. K., He, H., Liu, C., Dutta, R. & Pandey, R. Interaction of metallic clusters with biologically active curcumin molecules. *Chem. Phys. Lett.* **636**, 163–166 (2015).

21. Zhang, H. *et al.* Photoreductive synthesis of water-soluble fluorescent metal nanoclusters. *Chem. Commun.* **48**, 567–569 (2012).
22. Reetz, M. T. & Helbig, W. Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7401–7402 (1994).
23. Lopez. Precipitation of Carbonates. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8**, 145–155 (2003).
24. López-Quintela, M. A., Tojo, C., Blanco, M. C., García Rio, L. & Leis, J. R. Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **9**, 264–278 (2004).
25. Capek, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **110**, 49–74 (2004).
26. Wei, W., Lu, Y., Chen, W. & Chen, S. One-pot synthesis, photoluminescence, and electrocatalytic properties of subnanometer-sized copper clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2060–2063 (2011).
27. Hopkins, J. B., Langridge-Smith, P. R. R., Morse, M. D. & Smalley, R. E. Supersonic metal cluster beams of refractory metals: Spectral investigations of ultracold Mo<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.* **78**, 1627–1637 (1983).
28. Smalley, R. E. Laser Studies of Metal Cluster Beams. *Laser Chem.* **2**, 167–184 (2007).
29. Haberland, H., Karrais, M., Mall, M. & Thurner, Y. Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **10**, 3266–3271 (1992).
30. Magnetron plasma and nanotechnology. *Physics-Uspokhi* **50**, 455–488 (2007).
31. Hagen, O. F. Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows. *Surf. Sci.* **106**, 101–116 (1981).
32. Montano, P. A. Exafs study of iron monomers and dimers isolated in solid

- Argon. *Solid State Commun.* **35**, 53–56 (1980).
33. Extended-x-ray-absorption-fine-structure study of small Fe molecules isolated in solid neon. *Phys. Rev. B* **25**, 4412–4417 (1982).
34. Moskovits, M. & DiLella, D. P. Di-iron and nickeliron. *J. Chem. Phys.* **73**, 4917–4924 (1980).
35. Brucat, P. J., Zheng, L. S., Pettiette, C. L., Yang, S. & Smalley, R. E. Metal cluster ion photofragmentation. *J. Chem. Phys.* **84**, 3078–3088 (1986).
36. Loh, S. K., Hales, D. A., Lian, L. & Armentrout, P. B. Collision-induced dissociation of  $\text{Fe}_n^+$  ( $n=2-10$ ) with Xe: Ionic and neutral iron binding energies. *J. Chem. Phys.* **90**, 5466–5485 (1989).
37. E. A. Rohlfing, D. M. C. and A. K. Photoionization measurements on isolated iron-atom clusters. *Chem. Phys. Lett.* **99**, (1983).
38. D. M. Cox, D. J. Trevor, R. L. Whetten, E. A. Rohlfing, and A. K. Magnetic behavior of free-iron and iron oxide clusters. *Phys. Rev. B* **32**, 7290–7298 (1985).
39. Wang, J. L. C. and C. S. Theory of magnetic and structural ordering in iron. *Phys. Rev. B* **44**, 6558–6561 (1991).
40. Ma, Q. M., Xie, Z., Wang, J., Liu, Y. & Li, Y. C. Structures, binding energies and magnetic moments of small iron clusters: A study based on all-electron DFT. *Solid State Commun.* **142**, 114–119 (2007).
41. Xu, X. *et al.* Metastability of free cobalt and iron clusters: A possible precursor to bulk ferromagnetism. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 1–4 (2011).
42. Rollmann, G., Entel, P. & Sahoo, S. Competing structural and magnetic effects in small iron clusters. *Comput. Mater. Sci.* **35**, 275–278 (2006).
43. Kim, E. *et al.* Magic numbers in small iron clusters: A first-principles study. *Chem. Phys. Lett.* **613**, 59–63 (2014).
44. Salahub, M. C. and D. R. Theoretical study of the structure and binding of iron

- clusters:  $\text{Fe}_n(n=5)$ . **47**, (1993).
45. Ballone, P. & Jones, R. O. Structure and spin in small iron clusters. *Chem. Phys. Lett.* **233**, 632–638 (1995).
  46. Castro, M., Jamorski, C. & Salahub, D. R. Structure, bonding, and magnetism of small  $\text{Fe}_n$ ,  $\text{Co}_n$ , and  $\text{Ni}_n$  clusters,  $n \leq 5$ . *Chem. Phys. Lett.* **271**, 133–142 (1997).
  47. Yu, S., Chen, S., Zhang, W. W., Yu, L. & Yin, Y. Theoretical study of electronic structures and magnetic properties in iron clusters ( $n \leq 8$ ). *Chem. Phys. Lett.* **446**, 217–222 (2007).
  48. Cervantes-salguero, K. & Seminario, J. M. Structure and energetics of small iron clusters. (2012). doi:10.1007/s00894-012-1395-2
  49. Yuan, H. K. *et al.* The spin and orbital moment of  $\text{Fe}_n$  ( $n = 2 - 20$ ) clusters. *Chem. Phys.* **139**, (2013).
  50. Aktürk, A. & Sebetci, A. BH-DFTB / DFT calculations for iron clusters BH-DFTB / DFT calculations for iron clusters. *AIP Adv.* **6**, (2016).
  51. Dunlap, B. I. Symmetry and cluster magnetism. *Phys. Rev. A* **41**, 5691–5694 (1990).
  52. P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. S. and M. H. Density-functional investigations of the spin ordering in  $\text{Fe}_{13}$  clusters. *Phys. Rev. B* **66**, 1–10 (2002).
  53. Christof Kohler, Gotthard Seifert, T. F. Density functional based calculations for  $\text{Fe}$  ( $n=3-32$ ). *Chem. Phys.* **309**, 23–31 (2004).
  54. Castro, M. & Salahub, D. R. Density-functional calculations for small iron clusters:  $\text{Fe}_n$ ,  $\text{Fe}_n^+$ , and  $\text{Fe}_n^-$  for  $n \leq 5$ . *Phys. Rev. B* **49**, 11842–11852 (1994).
  55. Lian, L., Su, C. & Armentrout, P. B. structures, and dissociation pathways Collision-induced dissociation of  $\text{Fe}_n$  ( $n = 2-19$ ) with Xe: Bond energies, geometric structures, and dissociation pathways. **4072**, (1999).

56. Gutsev, G. L. *et al.* An all-electron density functional theory study of the structure and properties of the neutral and singly charged M12 and M13 clusters : M = Sc – Zn. **164303**, (2013).
57. Gutsev, G. L. & Bauschlicher, C. W. Electron Affinities , Ionization Energies , and Fragmentation Energies of Fe *n* Clusters ( n=2-6 ): A Density Functional Theory Study. *Phys. Chem. A* **107**, 7013–7023 (2003).
58. Gutsev, G. L., Weatherford, C. A., Jena, P., Johnson, E. & Ramachandran, B. R. Structure and Properties of Fe<sub>n</sub>, Fe<sub>n</sub><sup>-</sup>, and Fe<sub>n</sub><sup>+</sup> Clusters, n=7–20. *Phys. Chem. A* **116**, 10218–10228 (2012).
59. Meyer, J. *et al.* The spin and orbital contributions to the total magnetic moments of free Fe , Co , and Ni clusters The spin and orbital contributions to the total magnetic moments of free Fe , Co , and Ni clusters. **104302**, (2015).
60. Niemeyer, M. *et al.* Spin Coupling and Orbital Angular Momentum Quenching in Free Iron Clusters. **057201**, 1–5 (2012).
61. Castro, M. & Anot, E. C. Growth of iron clusters on octahedral B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> cage : a time-dependent-DFT analysis. 10–15 (2018).
62. Madej, E., Spiridis, N., Socha, R. P., Wolanin, B. & Korecki, J. The nucleation , growth and thermal stability of iron clusters on a TiO<sub>2</sub>(110) surface. *Appl. Surf. Sci.* **416**, 144–151 (2017).
63. Feng, C. & Cai, L. Density functional theory study of small bimetallic Mn – Fe clusters. *Phys. B Phys. Condens. Matter* **454**, 210–216 (2014).
64. Gutsev, G. L., Johnson, L. E., Belay, K. G. & Weatherford, C. A. Structure and magnetic properties of Fe *n* Gd clusters , n=12–19. *Eur. Phys. J. D* **68**, 1–9 (2014).
65. Mikhailov, O. V & Chachkov, D. V. Models of Molecular Structures of Aluminum – Iron Clusters AlFe<sub>3</sub> , Al<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub> , and Al<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub> according to Quantum-Chemical DFT Calculations. **62**, 336–343 (2017).

66. Chen, Y., Wang, H., Li, X., Zhang, T. & Wang, H. DFT calculations of the structures, electronic and spectral properties for  $Fe_n S_m$  ( $2 \leq n + m \leq 5$ ) clusters. (2019).
67. Carrasco, J., Hodgson, A. & Michaelides, A. metal interfaces. *Nat. Publ. Gr.* **11**, 667–674 (2012).
68. Hodgson, A. & Haq, S. Surface Science Reports Water adsorption and the wetting of metal surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **64**, 381–451 (2009).
69. Zhang, H., Cui, C. & Luo, Z. The Doping Effect of 13-Atom Iron Clusters on Water Adsorption and O-H Bond Dissociation. *Phys. Chem. A* **XXX**, XXX–XXX (2019).
70. Deguin, V. *et al.* Photochemistry of Fe:H<sub>2</sub>O Adducts in Argon Matrixes: A Combined Experimental and Theoretical Study in the Mid-IR and UV-Visible Regions. *Phys. Chem. A* **122**, 529–542 (2018).
71. Karlicky, F. & Otyepka, M. First Step in the Reaction of Zerovalent Iron with Water. *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 2876–2885 (2011).
72. Liu, S. *et al.* High Coverage Water Aggregation and Dissociation on Fe (100): A Computational Analysis. *Phys. Chem. C* **118**, 26139–26154 (2014).
73. Zhang, C. H., Chen, B. & Sun, D.-B. A DFT study of H<sub>2</sub>O dissociation on metal-precovered Fe(100) surface. *Surf. Interface Anal.* **50**, 420–429 (2018).
74. Lian, X. *et al.* A density functional study of water dissociation on small cationic, neutral, and anionic Ni-based alloy clusters. *Chem. Phys.* **521**, 44–50 (2019).
75. Gutsev, G. L., Mochena, M. D. & Jr., C. W. B. Interaction of water with small  $Fe_n$  clusters. *Chem. Phys.* **314**, 291–298 (2005).
76. Garza-galindo, R., Castro, M. & Duncan, M. A. Theoretical Study of Nascent Hydration in the  $Fe^+(H_2O)_n$  System. *Phys. Chem. A* **116**, 1906–1913 (2012).
77. Castro, M. Theoretical Study of Negatively Charged  $Fe^-(H_2O)_n$   $n \leq 6$  Clusters.

- Phys. Chem. A* **116**, 5529–5540 (2012).
78. Kiawi, D. M. *et al.* Water Dissociation upon Adsorption onto Free Iron Clusters is Size Dependent. *Phys. Chem. Lett.* 1–22 (2016).  
doi:10.1021/acs.jpcllett.6b00891
79. Gabriel Cuevas y Fernando Cortes. *Introducción a la química computacional.* (2003).
80. María Inés Nicolás Vázquez, Eric Marín Chiñas, F. M. C. M. y R. M. R. *Algunos aspectos básicos de la química computacional.* (2006).
81. Bort, J. A. *Química teórica y computacional.* (2000).
82. Levine, I. N. *Química Cuántica.* (2001).
83. Reports, B. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
84. Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **27**, (2006).
85. Yang, S., Knickelbein, M. B., Yang, S. & Knickelbein, M. B. Photoionization studies of transition metal clusters : Ionization potentials for Fen and Photoionization studies of transition metal clusters : Ionization potentials for Fen and CO<sub>n</sub>. **1533**, (1995).
86. Wang, Lai-Sheng, Han-Song Cheng, J. F. Photoelectron spectroscopy of size-selected transition metal clusters : Fen-, n=3-24. **102**, (1995).
87. Hasted, J. B. Liquid Water: Dielectric Properties. *Phys. Phys. Chem. Water.* 255–309 (1977).