



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

DETERMINACIÓN DE LA CAPA DE SOLVATACIÓN, POR MOLÉCULAS DE AGUA, EN
CÚMULOS MAGNÉTICOS DE ÁTOMOS DE HIERRO:

$\text{Fe}_n\text{-(H}_2\text{O)}_m$ y $\text{Fe}_n^+\text{-(H}_2\text{O)}_m$, $n = 2, 3, 4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

Q. EMMA CRUZ MONTES

DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNEZ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA, FACULTAD DE QUIMICA

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO

PRESIDENTE: Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy

VOCAL: Dra. Marcela Beltrán Sánchez

VOCAL: Dr. Alan Joel Miralrío Pineda

VOCAL: Dr. Rodolfo Gómez Balderas

SECRETARIO: Dr. José Enrique Barquera Lozada

AGRADECIMIENTOS

- ❖ A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y a la Facultad de Química, por ofrecerme la oportunidad de seguir formándome académicamente.
- ❖ Al CONACYT por el apoyo económico que me otorgo durante la realización de mis estudios de maestría (No. Registro becario: 891139).
- ❖ 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 Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, especialmente a la Q.F.B. Josefina Tenopala García, al Lic. Jesús Gumaro Viacobo Flores y al Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué, por todo su apoyo administrativo.
- ❖ Al mi tutor, el Dr. Francisco Miguel De Jesús Castro Martínez por su atención, calidez humana y sus valiosos comentarios.
- ❖ A los miembros del jurado: Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy, Dra. Marcela Beltrán Sánchez, Dr. Alan Joel Miralrío Pineda, Dr. Rodolfo Gómez Balderas y Dr. José Enrique Barquera Lozada. Por sus valiosas observaciones, que, sin duda alguna, me han apoyado para mejorar la calidad de este escrito.
- ❖ A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico, DGAPA UNAM, por el Proyecto PAPIIT IN-102622.



Dedicada, con especial afecto, a la memoria de mi padre Romualdo José Cruz Moran por enseñarme la importancia de la humildad y el trabajo, y por llenar mi vida de alegría y amor.

CONTENIDO

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 Obtención y caracterización de cúmulos metálicos	4
2.4 Cúmulos de hierro y su interacción con la molécula de agua.....	6
3. MARCO TEÓRICO	9
3.1 La Química computacional y teórica	9
3.2 Teoría de funcionales de la densidad (DFT).....	10
3.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	10
3.2.2 Método Kohn-Sham	12
3.3 Funcionales	14
3.3.1 BPW91	14
3.3.1.2 Corrección de dispersión aplicado a BPW91 (BPW91-D2)	15
3.4 Optimización de la geometría	16
4. OBJETIVOS.....	17
4.1 Objetivo general.....	17
4.2 Objetivos particulares	17
5. HIPÓTESIS	17
6. METODOLOGÍA.....	18
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES	21
7.1 Análisis estructural, magnético, energéticas y vibracional de $\text{Fe}_n^{0, \pm 1}$ (n= 1-4, 7 y 8).....	21
7.1.1 Comparación de datos experimentales de Fe_2 con valores teóricos obtenidos.....	25

7.2 Análisis estructural, energético, magnético, eléctrico, polar y vibracional de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n=2, 3, 4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$	26
7.2.1 Análisis estructural de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n=1-4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$	26
7.2.2 Análisis de distribución de cargas NBO en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ ($n=1-4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$)	33
7.2.3 Análisis del momento magnético y dipolar en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n=2, 3, 4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$..	39
7.2.4 Análisis de los modos normales de vibración de las moléculas de agua en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_n]^{0,+}$	45
7.2.5 Energía de disociación (D_0) de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n=2, 3, 4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$	49
8. CONCLUSIONES.....	52
10. REFERENCIAS	59

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Distancia promedio Fe-Fe, momento magnético promedio, momento dipolar, grupo puntual, frecuencia de mayor intensidad en IR y energía de enlace por átomo de $\text{Fe}_n^{0\pm 1}$ ($n=1-4, 7$ y 8) obtenidos con el funcional BPW91-D2 y la base 6311++G(2d,2p).....	24
Tabla 2. Comparación teórica y experimental de la energía y distancia de enlace, momento magnético y frecuencia vibracional de Fe_2	25
Tabla 3. Energías de ionización y afinidad electrónica calculada con el funcional BPW91-D2/6-311++G(2d,2p) (eV).....	25
Tabla 4. Distancias de enlace Fe-Fe, O-Fe y O-H en Å de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$ ($n=1-4, 7$ y $8; m \leq 4$)	31
Tabla 5. G.P, $\alpha(\text{H}_2\text{O})$, distancia P.H y distancia máxima O-H de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$ ($n=1-4, 7$ y $8; m \leq 4$).....	32
Tabla 6. Distribución de cargas NBO en los complejos $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ ($n=1-4, 7$ y $8; m \leq 4$).....	34
Tabla 7. Momento magnético y dipolar de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$ ($n=1-4, 7$ y $8; m \leq 4$). El μ se reporta en magnetones de Bohr (μB) y el MD en Debye (D).....	41
Tabla 8. Vibración de flexión del agua en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n=2, 3, 4, 7$ y $8; m \leq 4$	46
Tabla 9. Estiramiento simétrico del agua en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n=2, 3, 4, 7$ y $8; m \leq 4$	47
Tabla 10. Estiramiento asimétrico del agua en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n=2, 3, 4, 7$ y $8; m \leq 4$	48
Tabla 11. Energía de disociación de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n=2, 3, 4, 7$ y $8; m \leq 4$	51
Tabla 12. Porcentaje de contaminación de espín de los GS de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4]^{0,+}$, $n=2, 3, 4, 7$ y $8; m \leq 4$	57
Tabla 13. Variación de la energía relativa (eV), respecto a los diferentes valores de $M(2S+1)$ para $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4]^{0,+}$, $n=2, 3, 4, 7$ y $8; m \leq 4$	58

INDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Geometría y multiplicidad de $\text{Fe}_n^{0,+1}$ ($n= 1-4, 7$ y 8)	22
Fig. 2. Monómero y dimero del agua. H_2O tiene un MD de 1.92 D y un GP Cs. El $(\text{H}_2\text{O})_2$ presenta un M.D de 2.23 D y un GP C1	27
Fig. 3. Geometría GS de $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, $n=1-4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$	29
Fig. 4. Geometría GS de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$, $n=1-4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$	30
Fig. 5. Distribución de cargas NBO de $\text{Fe}_4, \text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_m$, $m \leq 4$	37
Fig. 6. Momento magnético del $\text{H}_2\text{O}, \text{Fe}_7$ y $\text{Fe}_7-(\text{H}_2\text{O})_m$	43
Fig. 7. Modos normales de vibración del agua obtenidos con BPW91-D2/6-311++G(2d,2p).....	45
Fig. 8. Flexión de los complejos que presentaron mayores desviaciones con respecto al valor de 1609 cm^{-1}	46
Fig. 9. Distribución de cargas NBO de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3$ y $\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}$	49
Fig. 10. Isómeros de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_2]^{0,+}$, $n=1-4, 7-8$	53
Fig. 11. Isómeros de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_3]^{0,+}$, $n=1-4, 7-8$	54
Fig. 12. Isómeros de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4]^{0,+}$, $n=1-3$	55
Fig. 13. Isómeros de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4]^{0,+}$, $n=4, 7$ y 8	56

1. RESUMEN

En esta tesis se reportan y describen los resultados de los cálculos teóricos realizados con métodos de la química cuántica computacional a nivel BPW91-D2/6-311++G(2d, 2p), de las propiedades estructurales, magnéticas, dipolares, electrónicas y energéticas de cúmulos de Fe_n , Fe_n^+ y Fe_n^- ($n=1-4, 7$ y 8). Los valores obtenidos de la energía de ionización (EI), afinidad electrónica (AE) y energía de disociación (Do) se compararon con datos experimentales con la finalidad de observar el error que se obtiene al emplear este funcional.

Mediante la teoría BPW91-D2, se estudió la solvatación de los cúmulos de hierro, Fe_n^- y Fe_n^+ ($n=1-4, 7$ y 8), por hasta cuatro moléculas de agua. Se buscaron diferentes configuraciones espaciales y se encontró que los cúmulos neutros tienden a formar puentes de hidrógeno mientras que las especies catiónicas enlace Fe-O.

Para todos los cúmulos de hierro, $\text{Fe}_n^{0, \pm 1}$ ($n=1-4, 7$ y 8), la energía de enlace por átomo (EE/A) aumenta conforme crece el cúmulo, su momento magnético promedio (μ) oscila alrededor de los $3 \mu\text{B}$, el enlace Fe-Fe mide alrededor de 2 \AA y las especies catiónicas tienen altos momentos dipolares, especialmente Fe_4^+ .

La adición de las moléculas de agua no afecto las distancias de enlace Fe-Fe porque siguen teniendo una longitud de alrededor de 2 \AA . Por el contrario, el momento magnético y las cargas NBO presentaron una redistribución, de tal forma que la molécula de agua dona μ y carga a los cúmulos de hierro.

2. ANTECEDENTES

2.1 Definición y descripción general de los cúmulos

El estudio de cúmulos metálicos y nanopartículas es realizado en 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 en una configuración estable, el cual presenta un tamaño geométrico comparable con la longitud de onda de Fermi de un electrón, es decir, $<2 \text{ nm}$* . 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 muestren propiedades de partículas macroscópicas que a menudo son distintas a las de sus átomos componente.^{1,2}

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 superatomo (SA).^{3,4} 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 presentan 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.⁴⁻⁶

Los números mágicos caracterizan a los cúmulos,² 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,⁷ se correlacionan con los diferentes parámetros del cúmulo (la energía de unión, el potencial de ionización, la afinidad electrónica, etc.) si están en función del número de átomos.^{8,9} 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.¹⁰

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.¹¹ 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.² 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.¹² Las propiedades magnéticas, electrónicas, ópticas, catalíticas, etc. están influenciadas por la estructura, composición, estado de oxidación, tamaño, longitud del enlace, número de coordinación, etc.,^{11,13} 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.¹⁴

Los cúmulos y superficies de óxido de metal se usan comúnmente como catalizadores para reacciones tales como la división en agua,¹ para identificar sus sitios activos se estudian en fase gaseosa.¹³ El TiO₂ 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,¹ también se ha estudiado el cúmulo (TiO₂)₂₆ 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.¹⁵ Los materiales de óxido de metal y calcógeno de metal pueden ser semiconductores, lo que lleva a aplicaciones en sensores, electrónica y celdas solares.¹² 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.¹⁶

Los óxidos de hierro ganaron más interés debido a su notable capacidad para resistir la humedad y el CO₂ 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 económicos.

2.3 Obtención 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.¹

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 de cobre, plata y oro, se preparan mediante esta técnica.²¹

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.²²

El método de microemulsión, es una técnica amigable con el medio ambiente,²³ 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.²⁴ Los dos sistemas más interesantes son las microemulsiones de agua en aceite y viceversa.²⁵ Estos sistemas coloidales son ópticamente isotrópicos, con un tamaño característico muy pequeño (2–50 nm).²³

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.^{1,26}

Los métodos laser, expansión de vapor y magnetron 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.² 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.²⁷ 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.²⁸

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 cúmulo puede variar entre 50 y más de 106 átomos. Se propone el nombre "impacto de clúster energético" para este nuevo método de deposición.^{29,30} 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.²

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.³¹

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 las 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.²

La caracterización de los cúmulos de metales se desarrolla para comprender la relación estructura-propiedad. 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, espectroscopía de fluorescencia, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), etc.¹

2.4 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, solvatación, electroquímica, el autoensamblaje de nanopartículas, los lubricantes, la catálisis heterogénea, la química ambiental y la división de H₂O. Industrialmente, el hierro se puede usar como un catalizador para convertir H₂O en H₂.^{32,33} 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.³⁴ 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.^{33,34}

Las interacciones Fe-H₂O es importante 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.³⁵

Chuan-Hui Zhang et al., estudiaron, mediante DFT, la adsorción y disociación de H₂O en la superficie de Fe(100) recubierta con diferentes metales. Los átomos de impureza de cromo, manganeso, cobalto, níquel, cobre y molibdeno se recubrieron sobre la superficie para controlar la interacción entre H₂O y Fe. Encontraron que las moléculas de H₂O 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 aceptores de electrones. La rotación y la disociación de la molécula de H₂O se producen en las superficies precubiertas con Co y Mn.³⁸

Xin Liana et al. investigaron, usando DFT, las actividades catalíticas de Ni₃M (M = Ni, Cr, Mn, Fe y Co) neutros y con carga, 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.³⁹

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_n , Fe_n^- y Fe_n^+ ($n=1-4$). Encontraron que FeH_2O y Fe_2H_2O poseen un gran número de isómeros con energías cercanas a los estados fundamentales. Los estados basales de FeH_2O , FeH_2O^- y $Fe_2H_2O^+$ presentan el agua parcialmente disociada, para FeH_2O^+ el agua está intacta y para $Fe_2H_2O^-$, Fe_2H_2O , Fe_3H_2O , $Fe_3H_2O^-$, $Fe_3H_2O^+$, Fe_4H_2O , $Fe_4H_2O^-$ y $Fe_4H_2O^+$ el agua se presenta completamente disociada. Para FeH_2O^+ y $Fe_4H_2O^+$ la desorción de H_2 es energéticamente más favorable que la desorción de agua.⁴⁰

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 espectroscopía de vibración infrarroja. Encontraron que la multiplicidad del estado fundamental de $Fe^+(H_2O)$, $Fe^+(H_2O)-Ar_2$ y $Fe^+(H_2O)_2-Ar$ es un cuarteto. Para $Fe^+(H_2O)-Ar_2$ y $Fe^+(H_2O)_2-Ar$ los diferentes sitios de unión para la adición de argón producen diferentes geometría y multiplicidad en un rango de energía relativamente pequeño respecto al estado base. En los espectros de IR la mayoría de las bandas principales están asignadas a los isómeros unidos al argón.⁴¹

Miguel Castro estudio, mediante DFT/B3LYP, las interacciones de un átomo de hierro cargado negativamente con moléculas de agua, $Fe^-(H_2O)_n$ ($n \leq 6$), observó 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 hidrógeno, originando la hidratación naciente del anión 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.⁴²

Denis M. Kiawi et al. obtuvieron cúmulos de hierro catiónico, mediante ablación con láser, posteriormente añadieron una molécula de agua para formar los complejos $Fe_n^+-H_2O$ ($n=6-15$). También realizaron cálculos DFT/ OPBE para el sistema $Fe_{13}^+-H_2O$. 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 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.⁴³

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 de 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 reales de 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.^{44,45}

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 y complejidad.⁴⁶

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, ρ_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, aproximación Born-Oppenheimer, 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 terminos 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 α . 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 ec.5 no proporciona una vía práctica para calcular E_0 a partir de ρ_0 .

Para transformar la ec.5 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 ρ_0 .⁴⁷

3.2.2 Método Kohn-Sham

En 1965 Kohn y Sham idearon un método práctico para obtener la densidad ρ_0 y la energía E_0 a partir de ρ_0 . Este método en principio permite obtener resultados exactos, pero en realidad sólo 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 σ_i es la función de espín orbital (α o β). 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 ε_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 ΔT 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 ρ .

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 ΔT y ΔV_{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 θ_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.⁴⁷

3.3 Funcionales

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

La energía de correlación del funcional 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

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

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

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.^{47,48}

3.3.1.2 Corrección de dispersión aplicado a BPW91 (BPW91-D2)

Se propone un nuevo funcional de la densidad (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 $C_6 R^{-6}$, que son las fuerzas de London o dispersión.

La corrección de dispersión se calcula con la siguiente ecuación:

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

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

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

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

N_{at} 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 evitar singularidades en distancias pequeñas, se utiliza la función de amortiguamiento $f_{dmp}(R_{ij})$, la cual está dada por:

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

Donde R_r 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 .⁴⁹

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 visualizar 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.⁴⁴

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Determinar la capa de solvatación de $\text{Fe}_n^{0,+1}$ ($n = 1-4, 7$ y 8) con hasta cuatro moléculas de agua y mostrar, a nivel DFT, las propiedades estructurales, magnéticas, electrónicas, vibracionales y energéticas de $\text{Fe}_n^{0,\pm 1}$ y $[\text{Fe}_n\text{-(H}_2\text{O)}_m]^{0,+1}$, $n = 1-4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$.

4.2 Objetivos particulares

- Obtener las geometrías, de menor energía, de los cúmulos de hierro ($\text{Fe}_n^{0,\pm 1}$, $n = 1-4, 7$ y 8) y de los complejos $[\text{Fe}_n\text{-(H}_2\text{O)}_m]^{0,+1}$, $n = 2, 3, 4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$.
- Determinar las propiedades energéticas (energía de ionización, afinidad electrónica, energía de disociación y energía de enlace), magnéticas y vibracionales de $\text{Fe}_n^{0,\pm 1}$ y comparar estos resultados con datos experimentales existentes.
- Observar los cambios en las propiedades magnéticas, vibracionales, eléctricas y polares de los cúmulos de hierro al añadir moléculas de agua.

5. HIPÓTESIS

Se considera que, al observar el fenómeno de solvatación sobre los cúmulos de hierro neutros, las moléculas de agua sienten más atracción entre ellas que por los átomos de hierro, esto sucede porque al ir añadiendo una molécula de agua, estas se van acoplando para formar puentes de hidrógeno, los cuales tienden a estabilizar la energía del sistema.

Partiendo de la ley de Coulomb, en 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 covalente metal-oxígeno, Fe-O, y con los átomos de hidrógeno apuntando lejos del metal (para evitar repulsiones).

6. METODOLOGÍA

Los cálculos realizados en este trabajo se basaron en la DFT, se utilizó el funcional BPW91 y las bases gaussianas triple zeta 6-311++G(2d,2p) desarrolladas por Pople, al cálculo también se le agregó la corrección de dispersión de Grimme (DFT-D2), para describir las interacciones débiles de Van der Waals entre el ligante y el cúmulo.⁴⁹ Las estructuras estudiadas se calcularon en fase gas con ausencia de solvente. En resumen, el método utilizado se conoce como BPW91-D2/6-311++G(2d,2p). 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.

Por otro lado, las geometrías de los cúmulos de hierro neutros, Fe_n , se tomaron como referencia de diferentes artículos publicados por Castro et al.^{44,53} y G. L. Gutsev et al.^{54,55}, estas geometrías se optimizaron sin restricción de simetría. Las estructuras optimizadas se confirmaron como verdaderos mínimos locales al observar que todos los valores de las frecuencias vibracionales son reales. Una vez obtenidas las geometrías optimizadas de los cúmulos neutros, se prosiguió a la remoción de un electrón para obtener las especies catiónicas, Fe_n^{+1} . Con la finalidad de encontrar el estado fundamental (GS) de cada especie se realizaron cálculos de al menos tres multiplicidades (M) diferentes, se aplicó el análisis poblacional de los orbitales naturales de enlace (NBO) para describir la distribución electrónica, también se calculó la densidad de spin de Mulliken para describir el momento magnético por átomo de Fe. Se han utilizado estos métodos porque describen bien a los cúmulos de hierro⁵⁵. Las frecuencias se obtienen con el comando Freq, en este caso el programa utiliza la aproximación del oscilador armónico y la ley de Hooke.

Una vez obtenidos y analizados los GS de $Fe_n^{0\pm 1}$ ($n=1-4, 7$ y 8), se realizó el estudio de su interacción con hasta cuatro moléculas de agua, $[Fe_n-(H_2O)_m]^{0,+1}$ ($m \leq 4$), bajo el método computacional anteriormente mencionado. Para obtener los GS se propusieron geometrías considerando las ideas generadas en las hipótesis, específicamente se plantearon estructuras donde la molécula de agua se adsorbe por medio del “sitio atop” y de forma trigonal para no favorecer la disociación de las moléculas de agua. Una vez adsorbida la primera molécula de agua se empezaron a proponer una serie de estructuras en donde se favorece la formación de puentes de hidrógeno y otras en donde no, para observar las diferencias en energía, esto llevó a la obtención de varios isómeros. Durante la búsqueda de las estructuras más estables también se averiguó la multiplicidad

($M=2S+1$) que arrojaba valores de menor energía, por esta razón se realizaron cálculos de, por lo menos, tres M diferentes para cada especie estudiada. Para observar la diferencia de energía entre las estructuras más y menos estables, de un mismo sistema con la misma y diferente M , se calculó la energía relativa (E_R), la cual se obtiene al restar a cada especie obtenida la energía de la especie más estable.

Las energías electrónicas 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. A continuación, indico la ecuación para obtener esta energía.

$$E(\text{Fe}_n^{0,+}) = E_{\text{tot}}^{\text{el}}(\text{Fe}_n^{0,+}) + \text{ZPE}(\text{Fe}_n^{0,+}) \text{ ec. 27}$$

$$E[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+} = E_{\text{tot}}^{\text{el}}[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+} + \text{ZPE}[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+} \text{ ec. 28}$$

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. 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 GS de la especie química catiónica neutra.

$$\text{EI}(\text{Fe}_n) = E(\text{Fe}_n^+) - E(\text{Fe}_n) \text{ ec. 29}$$

La afinidad electrónica (AE) se define como el cambio de energía cuando un cúmulo neutro atrae un electrón para convertirse en un ion negativo. 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 y se calcularon con la siguiente ecuación:

$$\text{AE}(\text{Fe}_n) = E(\text{Fe}_n) - E(\text{Fe}_n^-) \text{ ec. 30}$$

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:

$$\text{EE/A} = \frac{nE(\text{Fe}^{0,+}) - E(\text{Fe}_n^{0,+})}{n} \text{ ec. 31}$$

Donde n es el número de átomos

La energía de disociación de los cúmulos se calculó mediante la expresión.

$$D_0(\text{Fe}_n^x) = [E(\text{Fe}_{n-1}^{0,+}) + E(\text{Fe}_1^0)] - E(\text{Fe}_n^{0,+}) \text{ ec. 32}$$

Donde n es el número de átomos

Las energías de disociación (D_0) estudiadas en los complejos se definen como la energía necesaria para separar una molécula de agua de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$. En este caso no se calculó el error de superposición de base (BSSE) porque los cálculos se efectuaron con una base gaussiana extendida, lo cual disminuye dicho error.

$$D_0([\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}) = [E[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_{m-1}]^{0,+} + E(\text{H}_2\text{O})] - E[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+} \text{ ec. 33}$$

Donde n es el número de átomos y m es el número de H_2O

Factor de escala para Fe_2 de la frecuencia armónica teórica.

$$\lambda = \frac{\sum_i^n \omega_i^{\text{teorico}} \nu_i^{\text{exp}}}{\sum_i^n (\omega_i^{\text{teorico}})^2} \text{ ec. 34 }^{57}$$

Donde ω_i es la frecuencia teórica y ν_i la frecuencia experimental en cm^{-1} .

7. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la primera parte de este escrito se reportan los resultados de los cálculos teóricos a nivel BPW91-D2/6-311++G(2d,2p), de las propiedades estructurales, magnéticas, polares, electrónicas y energéticas de los cúmulos Fe_n , Fe_n^+ y Fe_n^- ($n=1-4, 7$ y 8). Los valores obtenidos de la energía de ionización (EI), afinidad electrónica (AE) y energía de disociación (D_0) se compararon con datos experimentales con la finalidad de observar el error que se obtiene al utilizar este funcional.

Mediante el mismo nivel de teoría, se estudió en la segunda parte de la tesis, la solvatación de los cúmulos de hierro, Fe_n^- y Fe_n^+ ($n = 2, 3, 4, 7$ y 8), por hasta cuatro moléculas de agua. Se buscaron diferentes configuraciones espaciales y se encontró que los cúmulos neutros tienden a formar puentes de hidrógeno mientras que las especies catiónicas tienden a formar enlaces Fe-O.

7.1 Análisis estructural, magnético, energéticas y vibracional de $Fe_n^{0,\pm 1}$ ($n= 1-4, 7$ y 8).

En la Fig. 1 se muestra las estructuras de menor energía (GS) de $Fe_n^{0,\pm 1}$, las multiplicidades para Fe_n son impar y oscila entre $M=5$ y $M=25$, regularmente, aumenta cada dos unidades por átomo que se adiciona al cúmulo inicial. Las geometrías de las especies iónicas, $Fe_n^{\pm 1}$ son similares a las especies neutras y sus multiplicidades son pares y oscila entre $M=4$ y $M=26$.

En la Tabla 1 se realizó un resumen de las propiedades estructurales, energéticas, magnéticas, vibracionales y dipolares de los GS de $Fe_n^{0,\pm 1}$. En cuanto a los grupos puntuales (GP), $Fe_2^{0,\pm 1}$ presenta $D_{\infty h}$ porque tiene dos átomos de hierro idénticos, $Fe_3^{0,\pm 1}$ tiene el GP C_s , el cual tiene solamente un plano de simetría, y a partir $Fe_4^{0,\pm 1}$ 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.

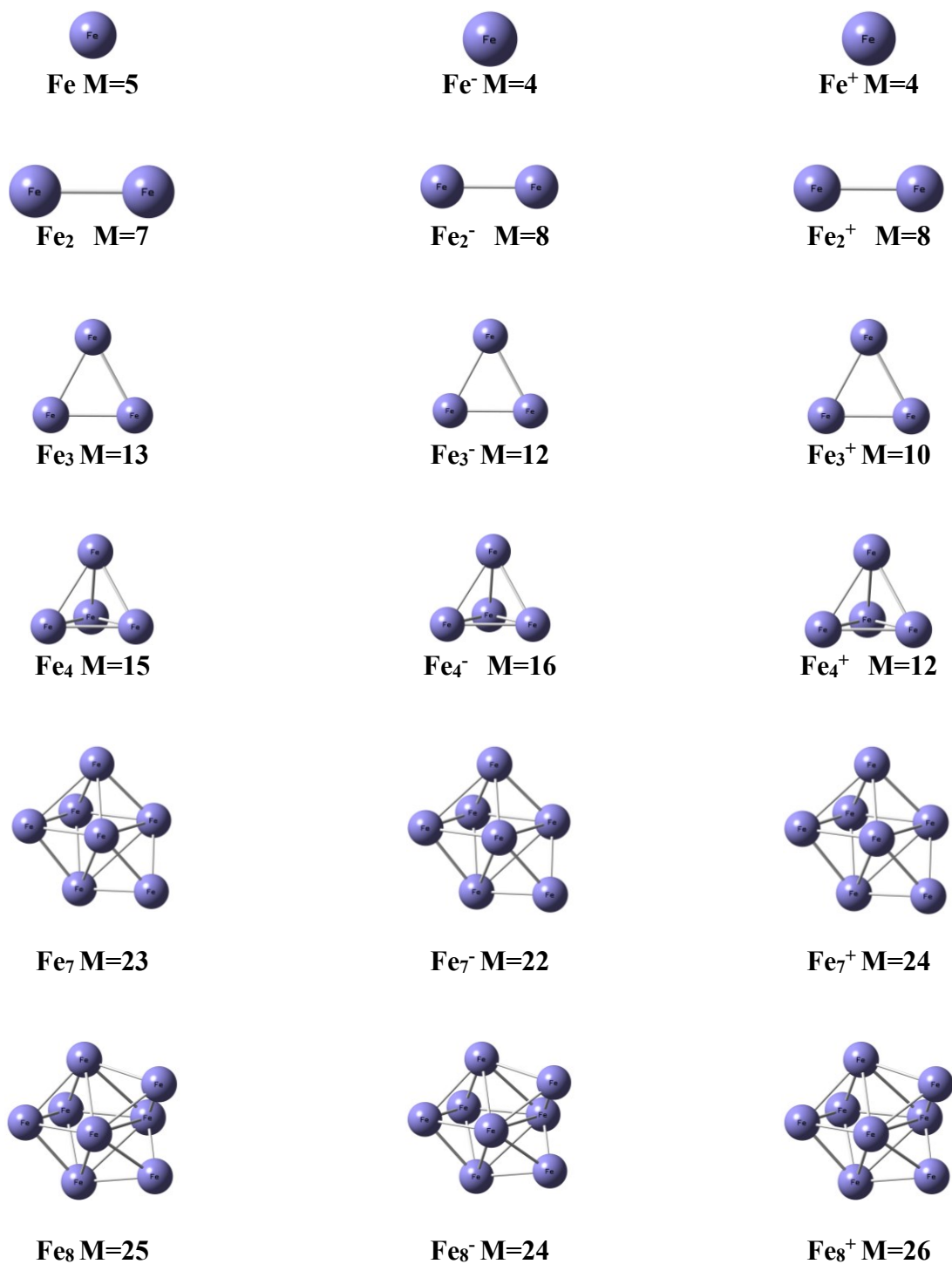


Fig. 1. Geometría y multiplicidad de $Fe_n^{0,+1}$ ($n= 1-4, 7$ y 8)

La distancia promedio Fe-Fe ($d_{\text{Fe-Fe}}$), de Fe_n está en el intervalo de 2.01-2.40 Å, el mínimo corresponde a Fe_2 y el máximo a Fe_7 . Para Fe_n^+ el límite inferior de 2.17 Å se presenta en Fe_2^+ y el máximo en Fe_7^+ , con un valor de 2.42 Å. Finalmente, Fe_n^- presentó un intervalo de 2.07-2.39 Å, el mínimo corresponde a Fe_2^- y el máximo a Fe_7^- . Se observa que las $d_{\text{Fe-Fe}}$ máximas se presentan en $\text{Fe}_7^{0,\pm 1}$ y las mínimas en $\text{Fe}_2^{0,\pm 1}$, también se muestra que las $d_{\text{Fe-Fe}}$ de las especies catiónicas son ligeramente mayores.

La EE/A aumenta conforme crece el cúmulo, el comportamiento de los datos se ajusta a una tendencia logarítmica con coeficiente de determinación de 0.99. En la Tabla 1 se observa que esta energía es mayor para las especies catiónicas que para las especies neutras y aniónicas. Esto quiere decir, que se necesita más energía para romper el enlace Fe-Fe de Fe_n^{+1} que de Fe_n y Fe_n^- . De las especies estudiadas, Fe_8^{+1} presenta la mayor EE/A con una $d_{\text{Fe-Fe}}$ de 2.41 Å, esta distancia es de las más largas, entonces con conocer la $d_{\text{Fe-Fe}}$ no podemos indicar la estabilidad del cúmulo.

La D_0 de $\text{Fe}_n^{0,\pm 1}$ oscila entre 2.03 eV y 3.93 eV, el mínimo corresponde a Fe_3 y el máximo a Fe_8^+ , esto quiere decir, que se necesita más energía para separar un átomo de Fe de la especie Fe_8^+ . Con la información analizada hasta el momento se indica que la especie más estable es Fe_8^+ y las especies más inestables son $\text{Fe}_3^{0,-1}$ y $\text{Fe}_2^{0,-1}$. Lo anterior está de acuerdo con los números de coordinación (NC) altos para Fe_8 (NC=4 y 5) y bajos para Fe_3 (NC=2) y Fe_2 (NC=1).

El momento dipolar (MD) indica la distribución electrónica del cúmulo, es decir, si la carga se distribuye de manera simétrica el MD es cero. Las especies iónicas presentan mayor MD, especialmente Fe_1^\pm con 34 D, Fe_3^+ con 33 D y Fe_3^- con 32 D. Las especies con MD de cero son Fe_1 y Fe_2 , las cuales a su vez son las más simétricas.

En todos los casos estudiados, el momento magnético promedio por átomo de hierro (μ_{Fe}), se encuentra en el intervalo de 2.8-4.0 μB . La especie con el valor inferior corresponde a Fe_4^+ y el valor superior a Fe_1 y Fe_3 . De manera general, no se observa una tendencia en el μ_{Fe} , solo se puede indicar que el valor de este parámetro oscila alrededor de los 3 μB .

Las frecuencias de vibración de mayor intensidad (ν_{max}) para $\text{Fe}_n^{0,\pm 1}$, oscilan entre 104 cm^{-1} y 352 cm^{-1} , Fe_n^{+1} presenta una mayor intensidad de vibración, mientras que las especies aniónicas tienen intensidades de vibración que tienden a cero, es decir, vibran muy poco.

Tabla 1. Distancia promedio Fe-Fe, momento magnético promedio, momento dipolar, grupo puntual, frecuencia de mayor intensidad en IR y energía de enlace por átomo de $\text{Fe}_n^{0\pm 1}$ ($n= 1-4, 7$ y 8) obtenidos con el funcional BPW91-D2 y la base 6311++G(2d,2p)

Fe_n	E_T (eV)	$R_{\text{Fe-Fe}}(\text{Å})$	$d_{\text{Fe-Fe}}(\text{Å})$	MD (D)	$\mu_{\text{Fe}}(\mu_B)$	GP	ν_{max}	I-IR	EE/A (Kcal/mol)	D_0 (eV)
Fe_1	-34388.56	0	0.00	0.00	4.0	oh	0		0.0	
Fe_2	-68779.33	2.01	2.01	0.00	3.0	$D_{\infty h}$	400	0	25.5	2.21
Fe_3	-103169.93	2.28-2.29	2.28	0.24	4.0	CS	193	1	32.6	2.03
Fe_4	-137561.92	2.26-2.56	2.36	0.00	3.5	C1	208	2	44.2	3.42
Fe_7	-240738.29	2.26-2.65	2.40	0.10	3.1	C1	253	2	60.4	3.37
Fe_8	-275130.55	2.27-2.67	2.39	0.04	3.0	C1	245	1	63.6	3.71
Fe_1^+	-34380.73	0.00	0.00	33.91	3.0	oh	0	0	0.00	
Fe_2^+	-68772.65	2.17	2.17	22.88	3.5	$D_{\infty h}$	319	0	129.11	3.36
Fe_3^+	-103164.31	2.15-2.28	2.23	32.65	3.0	Cs	253	5	170.05	3.09
Fe_4^+	-137556.18	2.29-2.29	2.29	31.00	2.8	C1	248	3	191.77	3.31
Fe_7^+	-240732.26	2.24-2.697	2.42	6.82	3.3	C1	227	5	221.26	3.50
Fe_8^+	-275124.75	2.28-2.58	2.41	7.71	3.1	C1	320	7	227.51	3.93
Fe_1^-	-34389.17	0.00	0.00	33.91	3.0	oh	0	0	0.00	
Fe_2^-	-68780.29	2.07	2.07	22.88	3.5	$D_{\infty h}$	352	0	22.51	
Fe_3^-	-103171.68	2.18-2.30	2.26	32.39	3.7	Cs	153	0	32.08	
Fe_4^-	-137563.68	2.32-2.39	2.35	31.00	3.8	C1	104	0	40.41	
Fe_7^-	-240739.80	2.26-2.74	2.39	6.93	3.0	C1	121	1	51.45	
Fe_8^-	-275132.08	2.26-2.59	2.38	7.69	2.9	C1	320	1	53.99	

I-IR: Intensidad de vibración en u.a

7.1.1 Comparación de datos experimentales de Fe₂ con valores teóricos obtenidos.

En la Tabla 2 se muestran los valores experimentales de energía de enlace, momento magnético total y distancia de enlace de Fe₂. Al comparar estos con los obtenidos mediante BPW91-D2/6-311++G(2d,2p), se muestra que se obtuvieron valores dentro del intervalo experimental. En el caso de la frecuencia vibracional se encontró un porcentaje de error del 25%, por esta razón se calculó el factor de escala con la ec.32 y se obtuvo una frecuencia con una diferencia de 0.6 unidades.

Tabla 2. Comparación teórica y experimental de la energía y distancia de enlace, momento magnético y frecuencia vibracional de Fe₂

	Exp.	BPW91-D2/6-311++G(2d,2p)
Momento magnético total	6.5 ± 1 ³⁸	6.0
EE/A (eV)	1.14 ± 0.10 ⁵⁵	1.10
d_{Fe-Fe} (Å)	2.02 ± 0.02 ³³	2.01
ν (cm⁻¹)	299.6 ³⁴	399.8
ν^a (cm⁻¹)	299.6 ³⁴	299.8

**El factor de escala calculado es de 0.7*

En la Tabla 3 se muestra la energía de ionización y la afinidad electrónica de Fe_n en unidades de eV. La AE de Fe₂, Fe₄ y Fe₇ están dentro del intervalo experimental. La EI calculada presenta porcentajes de error del 3 al 15%.

Tabla 3. Energías de ionización y afinidad electrónica calculada con el funcional BPW91-D2/6-311++G(2d,2p) (eV)

	Exp ^{37,50,51, 56}	BPW91-D2/6-311++G(2d,2p)
		ENERGÍAS DE IONIZACIÓN
Fe ₂	6.30 ± 0.01	6.68
Fe ₃	6.45 ± 0.05	5.62
Fe ₄	6.40 ± 0.10	5.74
Fe ₇	5.76 ± 0.05	6.03
Fe ₈	5.48 ± 0.05	5.80
		AFINIDAD ELECTRÓNICA
Fe ₂	0.90 ± 0.06	<u>0.96</u>
Fe ₃	1.43 ± 0.06	1.75
Fe ₄	1.78 ± 0.06	<u>1.77</u>
Fe ₇	1.50 ± 0.06	<u>1.51</u>
Fe ₈	1.76 ± 0.06	1.53

7.2 Análisis estructural, energético, magnético, eléctrico, polar y vibracional de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n=2, 3, 4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$

La segunda parte del estudio consistió en determinar los GS de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n=1-4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$. Una vez identificados se realizó el análisis de cargas NBO para identificar si el agua dona o acepta carga y se estudió la relación de esta propiedad con el momento dipolar. También se analizó el momento magnético antes y después de agregar H_2O , con la finalidad de conocer si el H_2O , que no es magnética, afecta el carácter magnético de los cúmulos.

Para conocer la estabilidad de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$ se calculó la energía necesaria para eliminar una molécula de agua, se analizó la modificación estructural que presentan las moléculas de agua, especialmente el ángulo H-O-H y las distancias O-H. Finalmente se realizó la comparación de los modos normales de vibración del agua aislada (flexión, simétrica y asimétrica) con las moléculas de agua presentes en los complejos.

7.2.1 Análisis estructural de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n=1-4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$

En la Fig.4 se observa que en los complejos GS de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ se favorece la adsorción de moléculas de agua por medio de enlaces Fe-O, cuya magnitud se encuentra en el rango de 1.93-2.18 Å, el enlace se efectúa en el “sitio atop” del cúmulo. Por otro lado, en la Fig.3 se observa, en la mayoría de los casos, la formación de puentes de hidrógeno (PH) a partir de la segunda molécula de agua añadida, es decir, se forma el enlace O-H---O, cuya magnitud se encuentran en un intervalo de 1.53-2.07 Å. Estas distancias son más cortas comparadas con los enlaces Fe-O presentes en los complejos catiónicos.

Con la finalidad de verificar que las estructuras mostradas son las de mínima energía se propusieron otras configuraciones espaciales y se usaron diferentes multiplicidades. En las Fig.10-14 se muestra la energía relativa y los isómeros obtenidos a partir de $m=2$. Dentro de estas estructuras se observan puentes de hidrógeno en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$, en este caso se presentan energías relativas de hasta 1.30 eV.

Para $n=1, 2, 7$ y 8 , se observó que las multiplicidades de Fe_n no cambiaron al añadir las moléculas de agua. Para $n=3$ la multiplicidad pasó de 13 a 11 cuando se añadió la primera H_2O y este valor se mantuvo constante para las demás adiciones. Para $n=4$, la multiplicidad se mantiene constante hasta que se añade la cuarta molécula de agua, en este punto la multiplicidad pasa de 15 a 13. En el caso de las especies catiónicas, Fe_n^+ , al añadir las moléculas de agua, se mantuvieron los valores de multiplicidad a excepción de $[Fe_7(H_2O)_3]^+$ y $[Fe_8(H_2O)_3]^+$, porque las multiplicidades pasan de 24 y 26 a 22 y 24, respectivamente. Con esta información se puede observar, de manera general, que la multiplicidad de los cúmulos de hierro disminuye al interactuar con moléculas de agua.

En la Tabla 4 se muestra la d_{Fe-Fe} presente en $[Fe_n-(H_2O)_m]^{0,+}$, los valores se encuentran dentro del intervalo 2.03-2.43 Å. Este rango de distancias es muy cercano al obtenido para los cúmulos “desnudos”. Por esta razón la adición de moléculas de agua no afecta significativamente la estructura inicial de los cúmulos de hierro.

La distancia promedio O-H (d_{O-H}) de la molécula de agua “desnuda” es de 0.97 Å (Fig.2). En la Tabla 4 se observa que los valores d_{O-H} de todas las moléculas de agua añadidas a los cúmulos de hierro oscilan entre 0.96-1.00 Å, la mayoría de las especies neutras forman puentes de hidrógeno a partir de $m=2$, por ello la distancia promedio O-H se encuentra por arriba de los 0.97 Å. Por otro lado, las especies catiónicas que no forman PH presentan d_{O-H} de 0.97 Å.

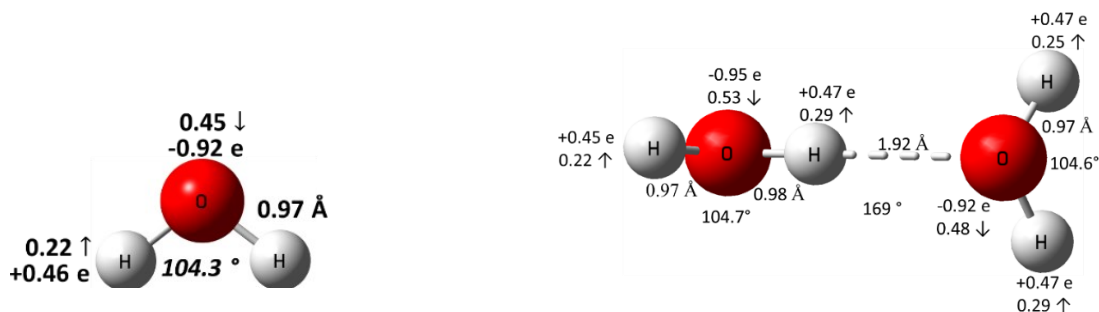


Fig. 2. Monómero y dímero del agua. H_2O tiene un MD de 1.92 D y un GP Cs. El $(H_2O)_2$ presenta un M.D de 2.23 D y un GP C1.

La formación de enlaces Fe-O se favorece en $[Fe_n-(H_2O)_m]^+$, por esta razón varios complejos presentan hasta cuatro enlaces Fe-O con valores en el rango de 1.93-2.18 Å. El mínimo corresponde a las especies $[Fe(H_2O)_3]^+$ y $[Fe(H_2O)_4]^+$ y el máximo a $[Fe_2(H_2O)_4]^+$. Cabe mencionar que las únicas especies catiónicas que forman PH son: $[Fe(H_2O)_3]^+$, $[Fe(H_2O)_4]^+$ y $[Fe(H_2O)_8]^+$.

$\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_1$ y $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_2$ presentan un enlace Fe-O; $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_3$ y $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4$ muestran hasta dos enlaces Fe-O. Las $d_{\text{Fe-O}}$ se encuentran en el intervalo de 2.04-2.25 Å, el mínimo corresponde a $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3$ y el máximo a $\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_4$. En la mayoría de los casos, las $d_{\text{Fe-O}}$ son muy parecidas, sin embargo, son ligeramente más pequeñas en los complejos catiónicos. Las $d_{\text{Fe-O}}$ mínimas de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ se presentan en $n=1$ y de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]$ en $n=4$. Esta información se puede comparar con D_0 para conocer si las especies con menor distancia Fe-O son las más estables.

En la Tabla 5 se observa que todas las especies estudiadas tienen el grupo puntual C_1 , es decir, su único elemento de simetría es la identidad. Los complejos neutros empezaron a formar puentes de hidrógeno a partir de la adición de la segunda molécula de agua, en el caso de las especies catiónicas se favorece la formación de enlaces Fe-O, es decir, en la mayoría de los casos no se formaron puentes de hidrógeno a excepción de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ y $[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. La distancia O-H perteneciente al puente de hidrógeno ($d_{\text{P.H}}$) está en el rango de 1.53-2.07 Å. El límite inferior pertenece a la especie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ y el límite superior a $\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_4$. En principio se puede creer que las especies con menor distancia de unión son más estables y por lo tanto se requiere más energía para romper dicho puente de hidrógeno. Esta información se va a esclarecer en la sección 7.2.5 porque se muestran las energías de disociación. También se puede observar, en la Tabla 5, que la molécula de agua tiende a mostrar distancias de enlace O-H ($d_{\text{O-Hmax}}$) más largas que el promedio cuando se involucran en la formación de PH, que es lo esperado o requerido para este tipo de unión (O-H---O). La $d_{\text{O-Hmax}}$ más corta es de 0.99 Å y la más larga de 1.03 Å. El primer valor pertenece las especies $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ y $\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_4^+$ y el segundo a $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$ y $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4$. Esto indica que la formación de puentes de hidrógeno “activa” a la molécula de agua porque elongan su distancia de enlace por arriba de 0.97 Å.

Para $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, los ángulos de las moléculas de agua ($\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$) están en el intervalo de 100-108°, el primer valor pertenece a $(\text{H}_2\text{O})_c$ del complejo $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ y el segundo valor pertenece a $(\text{H}_2\text{O})_a$ de $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ y a $(\text{H}_2\text{O})_c$ de $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ y $\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_4$. El $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ presentó un intervalo de 106-110°, el primer valor se encuentra, repetidamente, a partir de $m=3$ y el segundo pertenece a $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. El $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ que más se repite en todas las especies es de 107°. Esta información indica que se activa a las moléculas de agua porque se presentan ángulos por arriba y por abajo de 104°, principalmente por arriba.

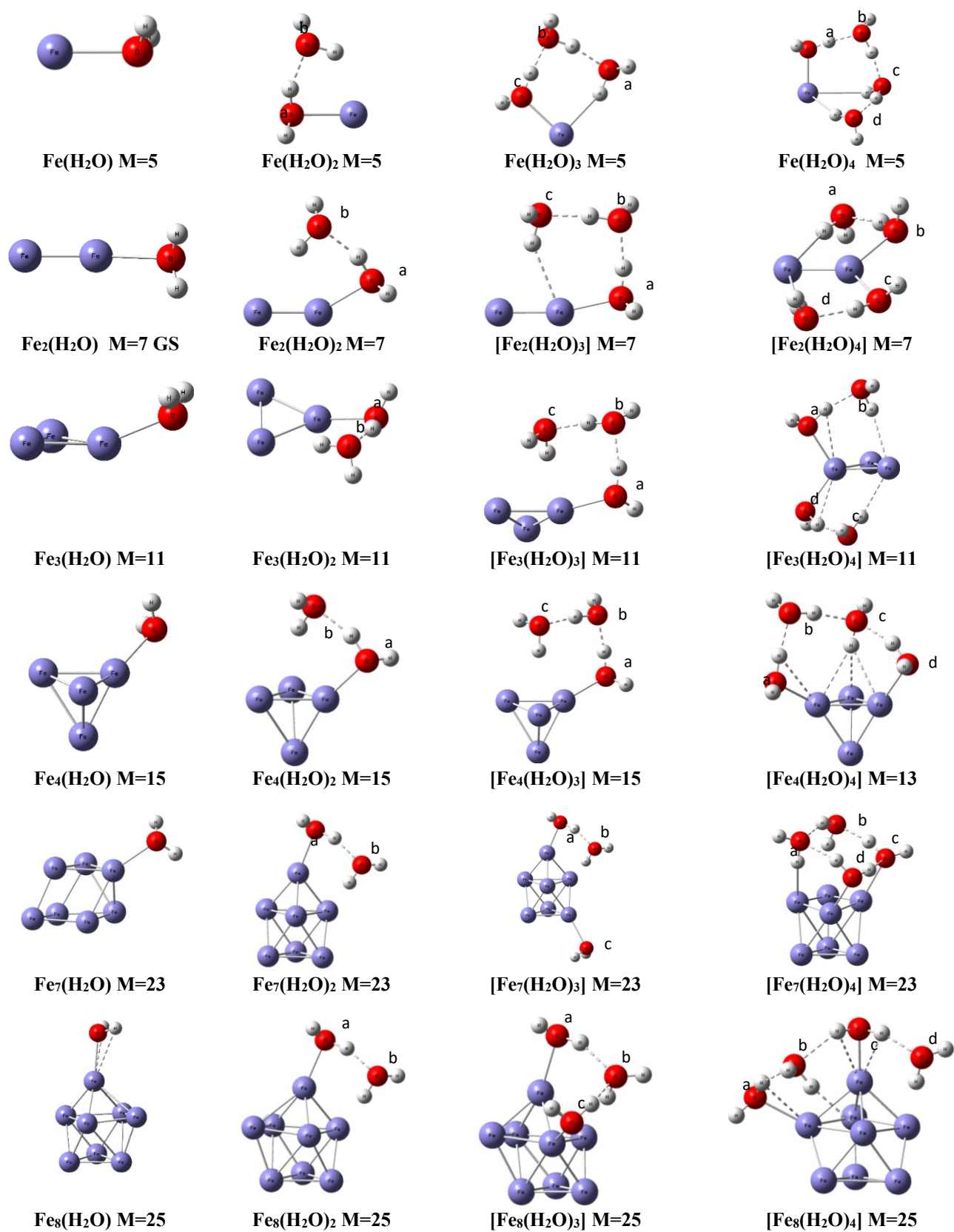


Fig. 3. Geometría GS de Fe_n(H₂O)_m, n=1-4, 7 y 8; m ≤ 4

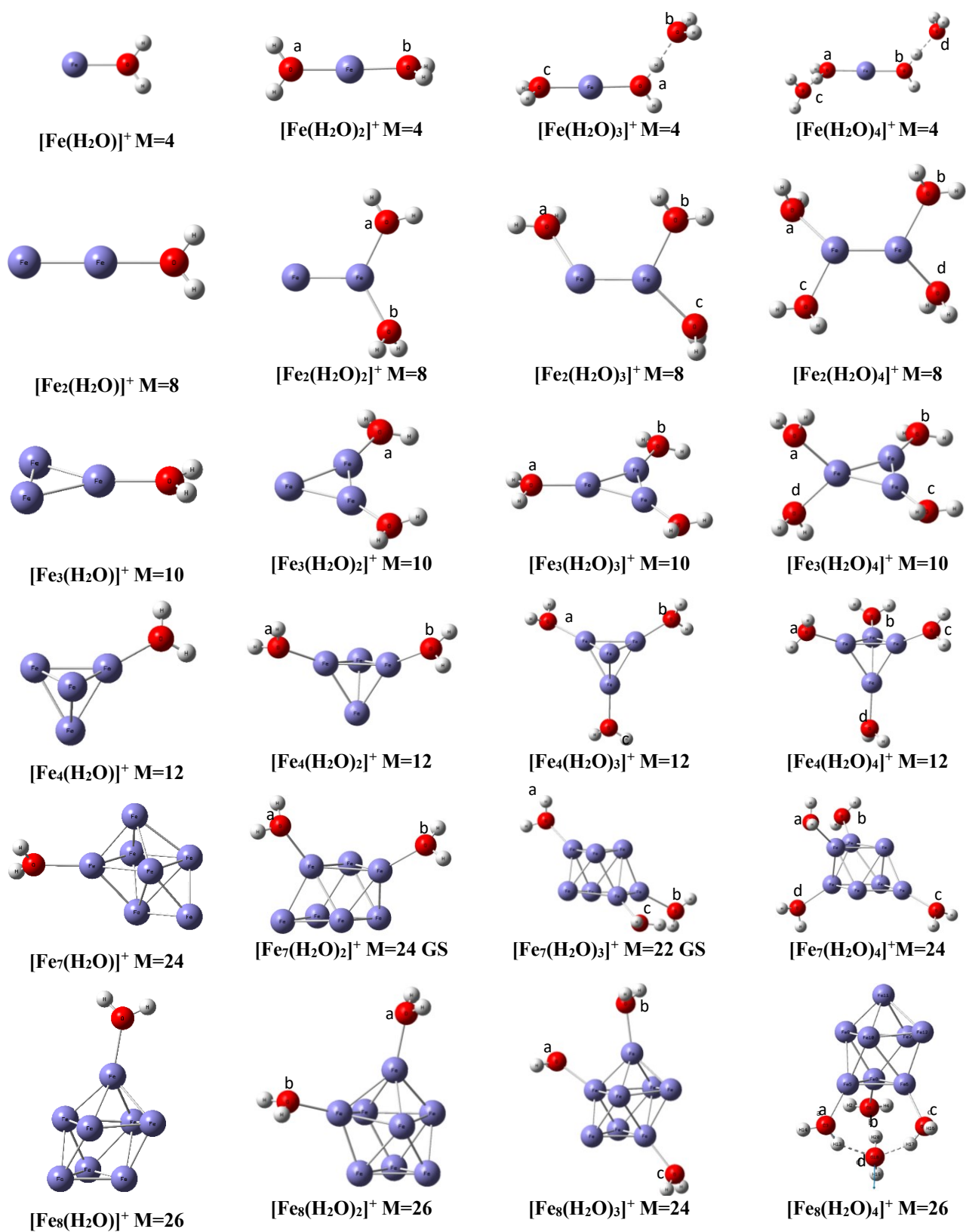


Fig. 4. Geometría GS de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$, $n=1-4, 7 \text{ y } 8$; $m \leq 4$

Tabla 4. Distancias de enlace Fe-Fe, O-Fe y O-H en Å de $[\text{Fe}_n\text{-(H}_2\text{O)}_m]^{0,+}$ ($n=1-4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$)

	R. Fe-Fe	$d_{\text{Fe-Fe}}$	$d_{\text{Fe-O}}$	$d_{\text{Oa-H}}$	$d_{\text{Ob-H}}$	$d_{\text{Oc-H}}$	$d_{\text{Od-H}}$
Fe H ₂ O	0.00	0.00	2.20	0.98			
Fe ₂ H ₂ O	2.03	2.03	2.19	0.97			
Fe ₃ H ₂ O	2.21-2.34	2.25	2.14	0.97			
Fe ₄ H ₂ O	2.27-2.42	2.35	2.12	0.97			
Fe ₇ H ₂ O	2.39-2.34	2.40	2.21	0.97			
Fe ₈ H ₂ O	2.27-2.69	2.40	2.19	0.97			
[FeH ₂ O] ⁺	0.00	0.00	1.97	0.97			
[Fe ₂ H ₂ O] ⁺	2.17	2.17	2.10	0.96			
[Fe ₃ H ₂ O] ⁺	2.21-2.26	2.24	2.06	0.97			
[Fe ₄ H ₂ O] ⁺	2.28-2.30	2.29	2.06	0.98			
[Fe ₇ H ₂ O] ⁺	2.24-2.70	2.43	2.11	0.97			
[Fe ₈ H ₂ O] ⁺	2.28-2.64	2.42	2.10	0.97			
Fe (H ₂ O) ₂	0.00	0.00	2.16	0.99	0.98		
Fe ₂ (H ₂ O) ₂	2.04	2.04	2.14	0.99	0.99		
Fe ₃ (H ₂ O) ₂	2.22 -2.31	2.26	2.09	0.99	0.98		
Fe ₄ (H ₂ O) ₂	2.28-2.41	2.35	2.08	0.99	0.98		
Fe ₇ (H ₂ O) ₂	2.28-2.65	2.40	2.14	0.99	0.98		
Fe ₈ (H ₂ O) ₂	2.26-2.68	2.40	2.13	0.99	0.99		
[Fe (H ₂ O) ₂] ⁺	0.00	0.00	1.97; 1.97	0.97	0.97		
[Fe ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺	2.19	2.19	2.11; 2.11	0.97	0.97		
[Fe ₃ (H ₂ O) ₂] ⁺	2.23-2.27	2.24	2.08; 2.08	0.97	0.97		
[Fe ₄ (H ₂ O) ₂] ⁺	2.27-2.31	2.29	2.07; 2.07	0.97	0.97		
[Fe ₇ (H ₂ O) ₂] ⁺	2.23-2.75	2.43	2.14; 2.12	0.97	0.97		
[Fe ₈ (H ₂ O) ₂] ⁺	2.28-2.63	2.42	2.12; 2.11	0.97	0.97		
Fe (H ₂ O) ₃	0.00	0.00	2.10	1.00	0.98	0.98	
Fe ₂ (H ₂ O) ₃	2.04	2.04	2.10	0.99	0.99	0.99	
Fe ₃ (H ₂ O) ₃	2.21-2.36	2.26	2.07	1.00	0.99	0.99	
Fe ₄ (H ₂ O) ₃	2.27-2.42	2.35	2.04	1.00	0.99	0.99	
Fe ₇ (H ₂ O) ₃	2.28-2.64	2.41	2.15; 2.24	0.99	0.98	0.97	
Fe ₈ (H ₂ O) ₃	2.26-2.65	2.40	2.19; 2.18	0.98	0.99	0.98	
[Fe (H ₂ O) ₃] ⁺	0.00	0.00	1.93; 1.97	1.00	0.97	0.97	
[Fe ₂ (H ₂ O) ₃] ⁺	2.15	2.15	2.14; 2.10; 2.17	0.97	0.97	0.97	
[Fe ₃ (H ₂ O) ₃] ⁺	2.25-2.25	2.25	2.11; 2.11; 2.11	0.97	0.97	0.97	
[Fe ₄ (H ₂ O) ₃] ⁺	2.28-2.31	2.30	2.08; 2.08; 2.08	0.97	0.97	0.97	
[Fe ₇ (H ₂ O) ₃] ⁺	2.28-2.67	2.40	2.06; 2.13; 2.07	0.97	0.97	0.97	
[Fe ₈ (H ₂ O) ₃] ⁺	2.27-2.72	2.40	2.08; 2.10; 2.06	0.97	0.97	0.97	
Fe (H ₂ O) ₄	0.00	0.00	2.08	1.00	0.99	0.99	0.98
Fe ₂ (H ₂ O) ₄	2.07	2.07	2.17; 2.15	0.99	0.99	0.99	0.99
Fe ₃ (H ₂ O) ₄	2.24-2.33	2.27	2.13; 2.12	0.99	0.98	0.99	0.99
Fe ₄ (H ₂ O) ₄	2.27-2.38	2.31	2.06; 2.11	0.99	0.98	1.00	0.98
Fe ₇ (H ₂ O) ₄	2.26-2.70	2.41	2.25; 2.19	0.99	0.99	1.00	0.98
Fe ₈ (H ₂ O) ₄	2.27-2.67	2.40	2.17; 2.15	0.98	0.99	0.99	0.98
[Fe (H ₂ O) ₄] ⁺	0	0	1.94; 1.93	1.00	1.00	0.97	0.97
[Fe ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	2.15	2.15	2.18; 2.16; 2.16; 2.18	0.97	0.97	0.97	0.97
[Fe ₃ (H ₂ O) ₄] ⁺	2.25-2.26	2.26	2.17; 2.12; 2.12; 2.17	0.97	0.97	0.97	0.97
[Fe ₄ (H ₂ O) ₄] ⁺	2.30	2.30	2.09; 2.09; 2.09; 2.09	0.97	0.97	0.97	0.97
[Fe ₇ (H ₂ O) ₄] ⁺	2.26-2.67	2.43	2.17; 2.16; 2.15; 2.17	0.97	0.97	0.97	0.97
[Fe ₈ (H ₂ O) ₄] ⁺	2.29-2.64	2.42	2.11; 2.17; 2.11	0.98	0.97	0.98	0.98

Tabla 5. G.P, $\alpha(\text{H}_2\text{O})$, distancia P.H y distancia máxima O-H de $[\text{Fe}_n-(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$ ($n=1-4, 7$ y $8; m \leq 4$)

	G.P	$\alpha(\text{H}_2\text{O})_a$	$\alpha(\text{H}_2\text{O})_b$	$\alpha(\text{H}_2\text{O})_c$	$\alpha(\text{H}_2\text{O})_d$	α P.H	$d_{\text{O-Hmax}}$ (Å)	$d_{\text{P.H}}$ (Å)
Fe H ₂ O	C1	105						
Fe ₂ H ₂ O	C1	105						
Fe ₃ H ₂ O	C1	106						
Fe ₄ H ₂ O	C1	106						
Fe ₇ H ₂ O	C1	105						
Fe ₈ H ₂ O	C1	105						
[FeH ₂ O] ⁺	C1	108						
[Fe ₂ H ₂ O] ⁺	C1	107						
[Fe ₃ H ₂ O] ⁺	C1	108						
[Fe ₄ H ₂ O] ⁺	C1	108						
[Fe ₇ H ₂ O] ⁺	C1	107						
[Fe ₈ H ₂ O] ⁺	C1	107						
Fe (H ₂ O) ₂	C1	106	104			157	1.00	1.75
Fe ₂ (H ₂ O) ₂	C1	106	104			157	1.01	1.72
Fe ₃ (H ₂ O) ₂	C1	108	104			158	1.01	1.67
Fe ₄ (H ₂ O) ₂	C1	107	104			159	1.01	1.68
Fe ₇ (H ₂ O) ₂	C1	106	104			158	1.00	1.72
Fe ₈ (H ₂ O) ₂	C1	107	105			159	1.01	1.71
[Fe (H ₂ O) ₂] ⁺	C1	108	108					
[Fe ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺	C1	107	107					
[Fe ₃ (H ₂ O) ₂] ⁺	C1	107	107					
[Fe ₄ (H ₂ O) ₂] ⁺	C1	107	107					
[Fe ₇ (H ₂ O) ₂] ⁺	C1	107	107					
[Fe ₈ (H ₂ O) ₂] ⁺	C1	107	107					
Fe (H ₂ O) ₃	C1	106	106	104		174; 166	1.02	1.60; 1.72
Fe ₂ (H ₂ O) ₃	C1	107	106	103		171; 173	1.02	1.60; 1.68
Fe ₃ (H ₂ O) ₃	C1	106	106	100		167; 170	0.99	1.60; 1.70
Fe ₄ (H ₂ O) ₃	C1	107	106	102		173; 171	1.03	1.56; 1.68
Fe ₇ (H ₂ O) ₃	C1	106	104	105		159	1.00	1.72
Fe ₈ (H ₂ O) ₃	C1	106	106	106		152; 154	1.02	1.85; 1.86
[Fe (H ₂ O) ₃] ⁺	C1	110	106	108		175	1.03	1.53
[Fe ₂ (H ₂ O) ₃] ⁺	C1	107	107	106				
[Fe ₃ (H ₂ O) ₃] ⁺	C1	107	107	107				
[Fe ₄ (H ₂ O) ₃] ⁺	C1	107	107	107				
[Fe ₇ (H ₂ O) ₃] ⁺	C1	107	106	107				
[Fe ₈ (H ₂ O) ₃] ⁺	C1	106	106	107				
Fe (H ₂ O) ₄	C1	107	106	102	104	161; 169; 174	1.03	1.55; 1.66; 1.82
Fe ₂ (H ₂ O) ₄	C1	104	105	108	103	160; 157	1.01	1.68; 1.70
Fe ₃ (H ₂ O) ₄	C1	105	104	104	106	160; 163	1.01	1.68; 1.69
Fe ₄ (H ₂ O) ₄	C1	107	105	104	106	173; 169; 155	1.03	1.63; 1.75; 1.81
Fe ₇ (H ₂ O) ₄	C1	106	102	108	105	146; 153; 163; 152	1.02	1.94; 1.61; 1.97
Fe ₈ (H ₂ O) ₄	C1	106	105	106	104	154; 145; 157	1.01	1.85; 2.07; 1.78
[Fe (H ₂ O) ₄] ⁺	C1	109	108	106	107	176; 175	1.02	1.56; 1.56
[Fe ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	C1	106	107	107	106			
[Fe ₃ (H ₂ O) ₄] ⁺	C1	106	107	107	106			
[Fe ₄ (H ₂ O) ₄] ⁺	C1	107	107	107	107			
[Fe ₇ (H ₂ O) ₄] ⁺	C1	106	106	107	106			
[Fe ₈ (H ₂ O) ₄] ⁺	C1	108	106	108	107	144; 146	0.99	1.88; 1.88

7.2.2 Análisis de distribución de cargas NBO en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ ($n=1-4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$)

La carga NBO promedio por átomos de hierro (q_{Fe}) presente en los cúmulos de Fe_n es de $0e$, al adicionar las moléculas de H_2O , en la mayoría de los casos, se encuentra en un rango de $-0.12e$ a $+0.01e$. La q_{Fe} presente en Fe_n^+ está en el intervalo de $+0.13e$ a $+1.0e$, el valor menor corresponde a Fe_8^+ y el mayor a Fe_1^+ . Esto sucede porque al ir adicionando átomos de Fe al cúmulo, la carga $+1$ se distribuye entre más átomos y por eso “les toca” menos carga. Al adicionar las moléculas de H_2O se encuentra en un rango de $+0.06e$ a $+0.93e$, el mínimo pertenece a $[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ y el máximo a $[\text{Fe}_1(\text{H}_2\text{O})_1]^+$. De manera general, la adición de moléculas de agua a $\text{Fe}_n^{0,+}$ hace que disminuya o aumente su carga, es decir, hay una transferencia electrónica agua-cúmulo.

En $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]$ la carga de los átomos de oxígeno (q_{O}) está en un intervalo de $-1.03e$ a $-0.88e$, al tomar como referencia la q_{O} de la fig. 2, se observa que el átomo de oxígeno puede aceptar $0.11e$ y ceder $0.04e$, respectivamente. La carga de $-0.94e$ presenta la mayor frecuencia, esto revela que, en la mayoría de los complejos neutros, el átomo de oxígeno acepta carga. En $[\text{Fe}_n-(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ la q_{O} está en un intervalo de $-0.84e$ a $-0.99e$, esto muestra que el átomo de oxígeno puede ceder $0.08e$ y aceptar $0.07e$, respectivamente. Las cargas con mayor frecuencia son de $-0.90e$ y $-0.92e$, lo cual indica que, en la mayoría de los complejos catiónicos, el átomo de oxígeno dona y mantiene constante su carga.

En $[\text{Fe}_n-(\text{H}_2\text{O})_2]^{0,+}$ la q_{O} está en un intervalo de $-0.97e$ a $-0.92e$ para las especies neutras, y de $-0.95e$ a $-0.90e$ para las especies catiónicas. En todos los casos, conforme crece “ n ”, la q_{O} se vuelve menos negativa. En $[\text{Fe}_n-(\text{H}_2\text{O})_3]^{0,+}$ la q_{O} se encuentra entre $-1.0e$ a $-0.89e$ para las especies neutras, y de $-0.97e$ a $-0.84e$ para las especies catiónicas. En casi todos los casos, conforme crece “ n ”, la q_{O} se vuelve menos negativa, a excepción de $\text{Fe}_8-(\text{H}_2\text{O})_3$ porque el oxígeno del $(\text{H}_2\text{O})_b$ tiene carga de $-1.0e$. Para $[\text{Fe}_n-(\text{H}_2\text{O})_4]^{0,+}$ la q_{O} es $-1.03e$ a $-0.90e$ para las especies neutras y de $-0.97e$ a $-0.90e$ para las especies catiónicas. Para las especies neutras se observa un mínimo en $n=4$. Para las especies catiónicas se observan los valores más negativos en $n=1$ y $n=2$.

De manera general, se observa que en $[\text{Fe}_n-(\text{H}_2\text{O})]^{0,+}$ la carga de los átomos de “O” se vuelve menos negativa (cede carga negativa) conforme crece “ n ” y además los complejos neutros presentan, de manera regular, cargas menos negativas.

Tabla 6. Distribución de cargas NBO en los complejos $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ ($n=1-4, 7 \text{ y } 8; m \leq 4$)

	q_{Fe}	q_{Feads}	q_{O} (H_2O) _a	q_{O} (H_2O) _b	q_{O} (H_2O) _c	q_{O} (H_2O) _d	q_{H} (H_2O) _a	q_{H} (H_2O) _b	q_{H} (H_2O) _c	q_{H} (H_2O) _d
FeH_2O	-0.03	-0.03	-0.94				0.49			
$\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}$	-0.03	-0.03	-0.92				0.49			
$\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}$	-0.03	-0.01	-0.90				0.50			
$\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}$	-0.03	-0.17	-0.88				0.50			
$\text{Fe}_7\text{H}_2\text{O}$	-0.01	-0.05	-0.89				0.49			
$\text{Fe}_8\text{H}_2\text{O}$	-0.01	0.05	-0.89				0.49			
$[\text{FeH}_2\text{O}]^+$	0.93	0.93	-0.99				0.53			
$[\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}]^+$	0.46	0.51	-0.97				0.52			
$[\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}]^+$	0.30	0.24	-0.94				0.52			
$[\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}]^+$	0.22	0.08	-0.91				0.52			
$[\text{Fe}_7\text{H}_2\text{O}]^+$	0.13	0.16	-0.91				0.51			
$[\text{Fe}_8\text{H}_2\text{O}]^+$	0.11	0.19	-0.91				0.51			
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$	-0.03	-0.03	-0.97	-0.93			0.50	0.47		
$\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	-0.01	0.08	-0.95	-0.95			0.50	0.47		
$\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_2$	-0.02	0.04	-0.94	-0.94			0.50	0.47		
$\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	-0.03	-0.16	-0.92	-0.94			0.50	0.48		
$\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_2$	-0.02	0.07	-0.93	-0.94			0.50	0.49		
$\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	-0.01	0.06	-0.92	-0.94			0.50	0.49		
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	0.80	0.80	-0.95	-0.95			0.52	0.52		
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	0.39	0.44	-0.92	-0.92			0.52	0.52		
$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	0.27	0.25; 0.25	-0.93	-0.93			0.52	0.52		
$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	0.19	-0.91; -0.91	-0.91	-0.91			0.52	0.51		
$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	0.11	-0.01; 0.18	-0.90	-0.90			0.51	0.51		
$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	0.10	0.16; 0.00	-0.90	-0.90			0.51	0.51		
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3$	0.01	0.00	-0.99	-0.95	-0.95		0.50	0.49	0.45	
$\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3$	-0.01	0.06; 0.00	-0.97	-0.95	-0.96		0.49	0.49	0.47	
$\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3$	-0.12	-0.06; 0.00	-0.94	-0.95	-0.93		0.50	0.49	0.48	
$\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3$	-0.03	-0.16; 0.00	-0.93	-0.94	-0.95		0.50	0.49	0.48	
$\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_3$	-0.03	0.07; -0.06	-0.93	-0.94	-0.89		0.50	0.49	0.49	
$\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3$	-0.02	0.01; -0.14	-0.91	-1.00	-0.90		0.50	0.50	0.50	
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0.72	0.72; 0.00	-0.97	-0.92	-0.93		0.52	0.50	0.53	
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0.36	0.35; 0.37	-0.94	-0.92	-0.92		0.51	0.51	0.51	
$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0.24	0.24; 0.24	-0.93	-0.93	-0.93		0.51	0.51	0.51	
$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0.16	0.13; 0.12	-0.90	-0.90	-0.91		0.51	0.51	0.51	
$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0.08	-0.07; 0.20	-0.87	-0.91	-0.87		0.51	0.51	0.51	
$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	0.06	-0.32; 0.10	-0.85	-0.89	-0.84		0.51	0.51	0.51	
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$	-0.01	-0.01	-1.00	-0.95	-0.95	-0.94	0.50	0.49	0.48	0.46
$\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	-0.02	-0.16; 0.11	-0.96	-0.94	-0.94	-0.95	0.47	0.49	0.49	0.46
$\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_4$	-0.06	-0.03; -0.15	-0.91	-0.94	-0.94	-0.91	0.50	0.48	0.47	0.50
$\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4$	-0.03	-0.06; -0.08; -0.06	-0.92	-0.94	-1.03	-0.91	0.50	0.49	0.47	0.50
$\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_4$	-0.03	-0.32; -0.13; 0.03	-0.97	-0.95	-0.96	-0.92	0.49	0.50	0.50	0.51
$\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_4$	-0.03	-0.08; 0.00;	-0.90	-0.98	-0.93	-0.94	0.50	0.49	0.51	0.49
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	0.69	0.69	-0.96	-0.97	-0.92	-0.92	0.52	0.52	0.50	0.50
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	0.32	0.32; 0.32	-0.92	-0.92	-0.92	-0.92	0.50	0.50	0.50	0.50
$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	0.20	0.17; 0.22; 0.22	-0.90	-0.92	-0.92	-0.90	0.50	0.51	0.51	0.50
$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	0.14	0.14; 0.12; 0.14; 0.15	-0.90	-0.90	-0.90	-0.90	0.51	0.51	0.51	0.51
$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	0.09	0.12; 0.19; 0.25; 0.09	-0.90	-0.90	-0.91	-0.90	0.50	0.50	0.50	0.50
$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	0.08	0.15; 0.00; 0.04	-0.91	-0.90	-0.90	-0.95	0.51	0.50	0.51	0.50

Para los complejos neutros, las cargas NBO promedio de los átomos de hidrógeno (q_H), pertenecientes a las moléculas de agua añadidas, están en un intervalo de +0.45e a +0.51e, el mínimo pertenece a $Fe(H_2O)_3$ y el máximo a los complejos $Fe_7(H_2O)_4$ y $Fe_8(H_2O)_4$. El valor de +0.45e indica que los átomos de H aceptan una ligera carga negativa. Los valores más frecuentes de q_H son +0.49e y +0.50e, lo cual indica que, en la mayoría de los complejos, el “H” dona carga.

Para $Fe_n-(H_2O)$ el máximo de q_H es de +0.50e y se encuentra en $n=3$ y $n=4$. Para $Fe_n(H_2O)_2$, la primera H_2O añadida presenta una q_H de +0.50e y la segunda H_2O un intervalo de +0.47e a +0.49e, en este caso la *carga aumenta conforme crece “n”*. Para $Fe_n(H_2O)_3$, la primera H_2O añadida presenta una q_H de +0.50e, la segunda H_2O de +0.50e y la tercera H_2O tiene valores de +0.45e a +0.50e, en este caso la *carga aumenta conforme crece “n”*. Para $Fe_n(H_2O)_4$, la primera H_2O presenta, mayormente, una q_H de +0.50e, la segunda H_2O tiene valores de +0.48e a +0.50e, la tercera H_2O tiene valores de +0.47e a +0.51e y la cuarta H_2O añadida tiene valores de q_H de +0.46e, +0.49e, +0.50e y +0.51e.

Para $[Fe_n(H_2O)_n]^+$, los valores de q_H , se encuentran en un intervalo de +0.50e a +0.53e, el mínimo se encuentra, mayormente, en los complejos con $m=4$, y el máximo en los complejos $[Fe(H_2O)]^+$ y $[Fe(H_2O)_3]^+$. Estos intervalos de carga indican que los átomos de H donan carga. Se encuentra con mayor frecuencia la carga de +0.51e, es decir, en la mayoría de los casos se donan 0.05e.

Para $[Fe_n(H_2O)]^+$ el máximo de q_H es de +0.53e y se encuentra para $n=1$, en este caso la *carga disminuye conforme crece “n”*. Para $[Fe_n(H_2O)_2]^+$, la primera y segunda H_2O añadida presenta una q_H de +0.51e y +0.52e, también, en este caso la *carga disminuye conforme crece “n”*. Para $[Fe_n(H_2O)_3]^+$, la primera, segunda y tercer H_2O añadida presenta, mayormente, una q_H de +0.51e y para $n=1$ se mostraron valores de +0.52e y +0.53e. Para $[Fe_n(H_2O)_4]^+$, las moléculas de H_2O presentan, una q_H de +0.50e, +0.51e y +0.52e, este último valor se encuentra en $n=1$.

Para $Fe_n-(H_2O)_m$ las cargas NBO de los átomos de hierro que adsorben las moléculas de agua (q_{Feads}), presentan valores que van de -0.32e a +0.11e, el mínimo se encuentra en $Fe_7(H_2O)_4$ y el máximo en $Fe_2(H_2O)_4$. Para $Fe_n(H_2O)$, un átomo de Fe adsorbe una molécula de agua y presenta cargas NBO en el rango de -0.17e y +0.05e, en este caso se observa un mínimo en $n=4$. Para $Fe_n(H_2O)_2$, un átomo de Fe adsorbe una molécula de agua y la segunda H_2O forma un PH. Se presentan q_{Feads} en el rango de -0.16e y +0.08e, en este caso se observa un mínimo en $n=4$. Para $Fe_n(H_2O)_3$, las moléculas de H_2O se adsorben en un átomo de Fe para $n=1-4$ y en dos átomos de Fe

para $n=7$ y 8 . Se presentan q_{Feads} en el rango de $-0.16e$ y $+0.07e$, se observa un mínimo en $n=4$. Para $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4$, las moléculas de H_2O se adsorben en un átomo de Fe para $n=1$, en dos átomos de Fe para $n=2, 3, 4$ y 8 , y en tres átomos de Fe para $n=4$ y 7 . Se presentan q_{Feads} en el rango de $-0.32e$ y $+0.11e$. Al observar los intervalos de q_{Feads} , se encuentra que los complejos con cuatro moléculas de agua presentan el intervalo más amplio. Al analizar la frecuencia de las cargas, se encontró que los valores de $0.00e$ y $-0.03e$ se repiten más. En general los átomos de Fe que se involucran, directamente, en la adsorción de las moléculas de agua presentan una adición y sustracción de carga.

En $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ los átomos de hierro, que adsorben a la molécula de agua, presentan cargas NBO que van de $-0.91e$ a $+0.93e$, estos valores corresponden a $[\text{Fe}_4-(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ y $[\text{Fe}_1-(\text{H}_2\text{O})]^+$, respectivamente. En los complejos catiónicos se favorece la formación de enlaces Fe-O, por esta razón se presentan complejos con hasta cuatro adsorciones. Para $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})]^+$, un átomo de Fe adsorbe una molécula de agua y presenta q_{Feads} en el rango de $+0.93e$ y $+0.08e$, en este caso *conforme crece “n” la carga disminuye* y se observó un mínimo en $n=4$.

En $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ las moléculas de H_2O se adsorben en un átomo de Fe para $n=1$ y $n=2$. De $n=3$ en adelante la segunda molécula de H_2O se adsorbe en otro átomo de Fe. Se presentan q_{Feads} en el rango de $-0.91e$ y $+0.8e$, en este caso se forma una tendencia “parabólica”, es decir, conforme crece “n” disminuye el valor de las cargas hasta llegar a $n=4$, en donde se presenta un mínimo, y por arriba de $n=4$ el valor de la carga aumenta. En $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ las moléculas de H_2O se adsorben en un átomo de Fe para $n=1$, en dos Fe para $n=2$ y en tres Fe para $n=3, 4, 7$ y 8 . Se presentan q_{Feads} en el rango de $-0.32e$ y $+0.72e$, de manera general conforme crece “n”, la carga disminuye. En $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ las moléculas de H_2O se adsorben en un átomo de Fe para $n=1$, en dos átomos de Fe para $n=2$ y en tres átomos de Fe para $n=3$ y 7 , en cuatro átomos de Fe para $n=4$ y 7 . Se presentan q_{Feads} en el rango de $0.00e$ y $+0.69e$, de manera general, *conforme crece “n”, la carga disminuye*. En general los átomos de Fe que se involucran, directamente, en la adsorción de las moléculas de agua presentan una adición y sustracción de carga. En el caso de los complejos catiónicos se presentaron cargas mayormente negativas y positivas, comparadas con las cargas de los complejos neutros. Esto indica que la transferencia electrónica, es ligeramente más significativas en los complejos catiónicos.

La molécula de agua neutra presenta una carga de $+0.46e$ para los átomos de hidrógeno y $-0.92e$ para el átomo de oxígeno (Fig.2). En la Fig.5 se muestra la distribución de cargas NBO para

$Fe_4(H_2O)_m$. Fe_4 tiene 0.00e en cada átomo de Fe, al agregar 1 H_2O las cargas de los átomos de Fe pasan de 0.00e a +0.03e, -0.02e y -0.17e. Esto indica que la molécula de agua afecta la distribución de las cargas, de tal forma que el átomo de oxígeno cede carga al átomo de Fe con el que está directamente ligado. Al adicionar la segunda molécula de agua, se presenta la formación de un puente de hidrógeno, en este caso la segunda H_2O cede carga a la primera molécula de agua, específicamente al átomo de oxígeno, porque pasa de tener una carga de -0.88e a -0.92e. Los átomos de Fe presentan cargas de -0.03e, -0.02e, -0.16e y +0.10 e. Con estos valores se puede deducir que el cumulo de Fe_4 , en presencia de dos moléculas de agua, pierde carga negativa, es decir, el oxígeno enlazado directamente al cumulo se ve favorecida porque recibe carga electrónica del cumulo y de la segunda H_2O . El hidrógeno que forma el puente de hidrógeno tiene una carga de 0.51e, los cual indica que transfiere carga electrónica.

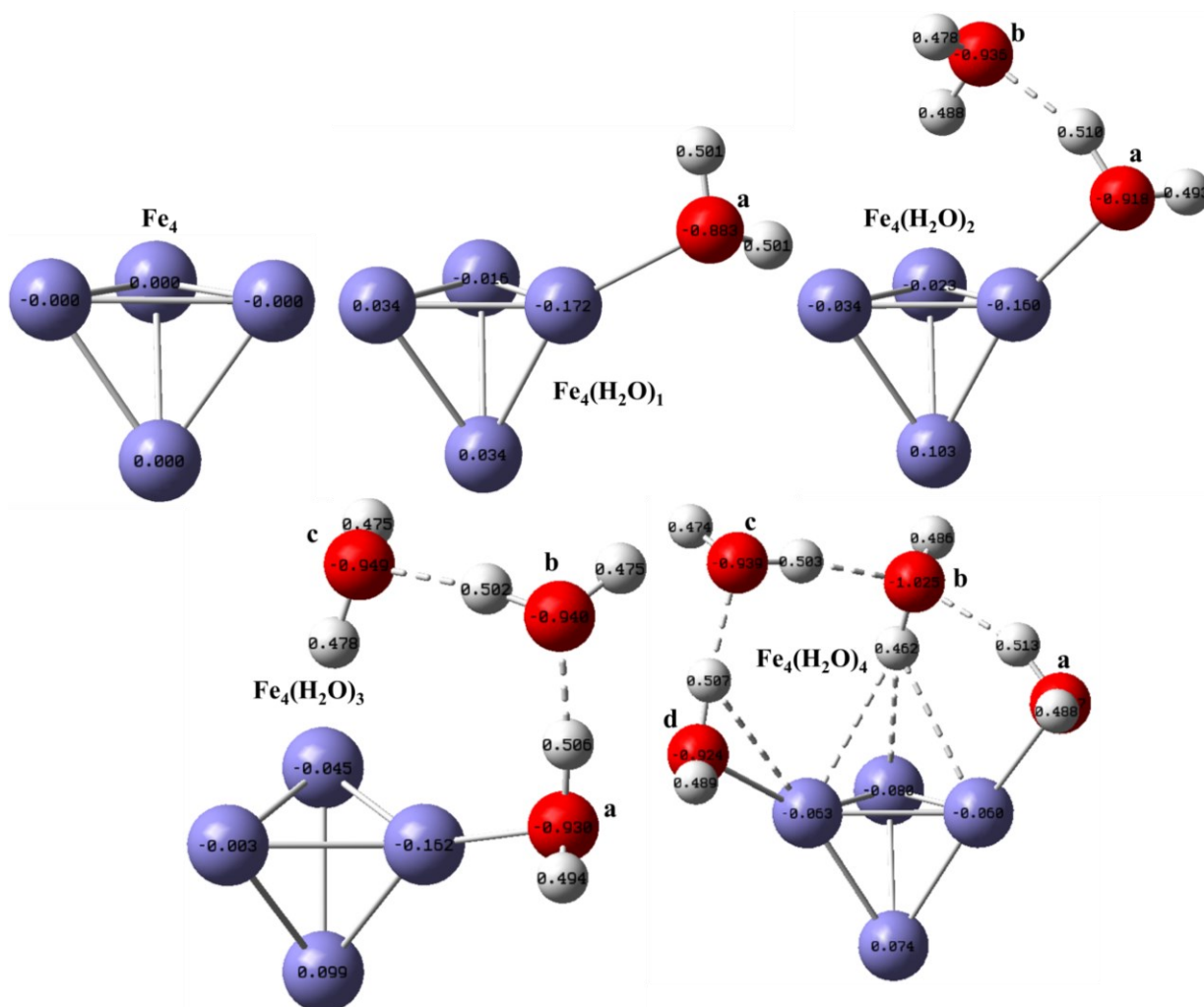


Fig. 5. Distribución de cargas NBO de Fe_4 , $Fe_4(H_2O)_m$, $m \leq 4$

En el complejo $\text{Fe}_4\text{-(H}_2\text{O)}_3$, los átomos de Fe tienen cargas de $0.00e$, $-0.04e$, $-0.16e$ y $+0.10e$, esto indica que el átomo de Fe con $0.00e$ cedió su carga a un átomo de Fe vecino. Al añadir la tercera molécula de H_2O se mantiene constante la carga total del cúmulo y se forma un segundo puente de hidrógeno. El oxígeno que forma el enlace Fe-O adquiere carga electrónica y el H que forma el segundo puente de hidrógeno cede carga electrónica.

En $\text{Fe}_4\text{-(H}_2\text{O)}_4$ se forman hasta tres puentes de hidrógeno, dos enlaces Fe-O y cuatro interacciones débiles Fe-H. El átomo de oxígeno que forma dos puentes de hidrógeno presenta una carga de $-1.02e$, esto quiere decir que la formación de puentes de hidrógeno favorece la adición de carga electrónica. El hidrógeno que forma los enlaces Fe-H presenta una carga de $+0.46e$, mientras que los hidrógenos que forman los puentes de hidrógeno tienen una carga positiva mayor, esto indica que perdieron carga, la cual fue transferida a través del PH.

En todos los casos de la Fig. 5, los átomos de oxígeno que formaron el enlace con Fe presentan cargas menores, los átomos de H que forman PH ceden carga y el Fe más alejado de las moléculas de agua presentan cargas positivas, es decir ceden carga electrónica a los demás átomos de Fe.

7.2.3 Análisis del momento magnético y dipolar en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n=2, 3, 4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$

La multiplicidad (M) de Fe_1 es de 5, al agregar la primera, segunda, tercera y cuarta molécula de agua, la multiplicidad no cambio, es decir, en todas las adiciones de agua se mantuvo constante M . Esto sucede, también, para Fe_2 , Fe_7 y Fe_8 porque sus multiplicidades no cambiaros al agregar hasta las cuatro moléculas de agua.

Al adicionar la primera molécula de agua ($m=1$) a Fe_3 , M disminuye de 13 a 11 y esta última multiplicidad se mantiene constante para $m=2-4$. La multiplicidad de Fe_4 es de 15, este valor no cambia para $m=1-3$, pero si al añadir la cuarta H_2O porque la multiplicidad disminuye dos unidades, es decir, pasa de $M=15$ a $M=13$ para $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4$, esto indica una interacción relativamente fuerte entre el cúmulo y las moléculas de agua.

Las multiplicidades de las especies Fe_n^+ ($n=1-4, 7$ y 8) oscilan en un rango de 4 a 26, al agregar hasta cuatro moléculas de agua, las multiplicidades se mantienen constante para Fe^+ , Fe_2^+ , Fe_3^+ y Fe_4^+ . En el caso $[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ y $[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_m]^+$, M se mantiene constante para $m=1$ y $m=2$, estas multiplicidades disminuyen dos unidades cuando $m=3$ y $m=4$, es decir, M pasa de 24 a 22 para $[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ y $[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, y pasa de 26 a 24 para $[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ y $[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Cabe mencionar, que para cada especie se utilizaron al menos tres multiplicidades diferentes para obtener los complejos en estado basal.

El momento magnético (μ) de Fe_1 y de Fe_8 es de $4.0\mu\text{B}$ y $3.0\mu\text{B}$, respectivamente, al añadir una, dos, tres y cuatro moléculas de H_2O el μ no cambia, es decir, la adición de moléculas de agua no afecta el momento magnético promedio del hierro.

El μ promedio de Fe_2 y Fe_7 es de $3.0\mu\text{B}$ y $3.1\mu\text{B}$, respectivamente, estos valores llegan a aumentar hasta $0.1\mu\text{B}$ cuando se adicionan moléculas de agua, es decir, tenemos un μ de $3.1\mu\text{B}$ para $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ y un μ de $3.2\mu\text{B}$ para $\text{Fe}_7\text{H}_2\text{O}$.

El μ promedio de Fe_3 es de $4.0\mu\text{B}$ (igual que Fe_1), al adicionar la primera, segunda y cuarta molécula de H_2O el μ disminuye a $3.3\mu\text{B}$ y al adicionar la tercera agua el μ es de $3.4\mu\text{B}$. Para Fe_4 , el μ promedio es de $3.5\mu\text{B}$, al adicionar la primera, segunda y tercera molécula de agua el μ no cambia, pero al añadir la cuarta molécula de agua, el μ disminuye porque pasa de $3.5\mu\text{B}$ a $3.01\mu\text{B}$. En estos casos *las moléculas de agua afectan significativamente el momento magnético* de los átomos de hierro. Sería interesante realizar experimentos Stern–Gerlach para verificar estos resultados teóricos.

Para $[\text{Fe}_n\text{-(H}_2\text{O)}_m]^+$, los valores del μ promedio de los átomos de hierro, oscilan entre 2.8-3.5 μB . El primer valor corresponde a Fe_4^+ y a $[\text{Fe}_4\text{-(H}_2\text{O)}_m]^+$ y el segundo a Fe_2^+ y a $[\text{Fe}_2\text{-(H}_2\text{O)}_m]^+$. En este caso, las moléculas de agua no afectan el valor de μ .

$[\text{Fe}_1\text{-(H}_2\text{O)}_m]^+$ presenta valores de 3.0-3.1 μB , el primer valor se presenta cuando el cúmulo está “desnudo” y cuando se añade la primera molécula de agua y el segundo valor a partir de $m=2$. En este caso *el momento magnético aumentó ligeramente*.

$[\text{Fe}_3\text{-(H}_2\text{O)}_m]^+$ presenta valores de 3.0 μB , Fe_3^+ presenta el mismo momento magnético, en este caso, el agua no afecta el valor de μ .

$[\text{Fe}_7\text{-(H}_2\text{O)}_m]^+$ presenta 3.0 μB para $m=3$ y 3.3 μB cuando $m=1, 2$ y 4. Fe_7^+ tiene un μ de 3.3 μB . Con estos valores se observa que el μ , *disminuye al adicionar 3 moléculas de H_2O* .

$[\text{Fe}_8\text{-(H}_2\text{O)}_m]^+$ presenta 2.9 μB para $m=3$ y 3.1 μB $m=1, 2$ y 4. Fe_8^+ tiene un μ de 3.1 μB . Con estos valores se observa que el μ , *disminuye al adicionar 3 moléculas de H_2O* .

El momento magnético de los átomos de hierro que adsorben a la molécula de agua oscila entre 2.8 y 4.0 μB para las especies neutras. El primer valor corresponde a algunos átomos de hierro presentes en los complejos $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ y $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4$. El segundo valor corresponde a Fe_1 y $\text{Fe}_1\text{-(H}_2\text{O)}_m$, $m=1-4$, es decir, la adición de hasta cuatro moléculas de agua a un átomo de hierro no afecta su momento magnético.

Para $\text{Fe}_3\text{-(H}_2\text{O)}_m$ y $\text{Fe}_4\text{-(H}_2\text{O)}_m$ el μ del Fe adsorbido es *menor* al μ promedio de Fe_3 y Fe_4 . Para $\text{Fe}_2\text{-(H}_2\text{O)}_m$ y $\text{Fe}_8\text{-(H}_2\text{O)}_m$ el μ del Fe adsorbido es *mayor* al μ promedio de Fe_2 y Fe_8 cuando se adiciona la cuarta molécula de agua. Para $\text{Fe}_7\text{-(H}_2\text{O)}_m$ el μ del Fe adsorbido es *mayor* al μ promedio de Fe_7 cuando se adiciona la tercera y cuarta molécula de agua, y es ligeramente *menor* cuando se adiciona la primera y segunda molécula de agua.

Para $[\text{Fe}_n\text{-(H}_2\text{O)}_m]^+$ el μ de los átomos de hierro que adsorben a las moléculas de agua oscila entre 2.6 y 3.6 μB . El primer valor corresponde a los átomos de hierro presentes en $[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ y el segundo valor a $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.

Para $[\text{Fe}_1\text{-(H}_2\text{O)}_m]^+$ el μ de los átomos de hierro que adsorben a las moléculas de agua presenta un valor de 3.0 μB cuando $m=1$ y un valor de 3.1 μB cuando $m=2-4$. El primer valor también se presenta cuando el cúmulo está “desnudo”. En este caso *el momento magnético aumentó ligeramente al añadir más de dos moléculas de H_2O* .

Tabla 7. Momento magnético y dipolar de $[\text{Fe}_n\text{-(H}_2\text{O)}_m]^{0,+}$ ($n=1-4, 7$ y $8; m \leq 4$). El μ se reporta en magnetones de Bohr (μ_B) y el MD en Debye (D).

	M (2S+1)	μ Complejo	μ_{Fe}	$\mu_{\text{Fe}_{\text{ads}}}$	μ (H ₂ O) _a	μ (H ₂ O) _b	μ (H ₂ O) _c	M.D (D)
FeH ₂ O	5	1.0	4.0	4.0	0.00			3.16
Fe ₂ H ₂ O	7	1.2	3.0	2.8	-0.01			3.69
Fe ₃ H ₂ O	11	1.7	3.3	3.0	-0.01			4.20
Fe ₄ H ₂ O	15	2.0	3.5	3.0	-0.01			4.16
Fe ₇ H ₂ O	23	2.2	3.2	3.1	-0.01			4.04
Fe ₈ H ₂ O	25	2.2	3.0	2.9	-0.01			4.05
[FeH ₂ O] ⁺	4	0.8	3.0	3.0	-0.01			3.83
[Fe ₂ H ₂ O] ⁺	8	1.4	3.5	3.5	0.00			10.88
[Fe ₃ H ₂ O] ⁺	10	1.5	3.0	3.0	-0.01			23.77
[Fe ₄ H ₂ O] ⁺	12	1.6	2.8	2.7	-0.01			33.97
[Fe ₇ H ₂ O] ⁺	24	2.3	3.3	3.3	-0.01			10.05
[Fe ₈ H ₂ O] ⁺	26	2.3	3.1	3.1	-0.01			11.91
Fe(H ₂ O) ₂	5	0.6	4.0	4.0	0.00	-0.01		2.21
Fe ₂ (H ₂ O) ₂	7	0.8	3.0	2.9	-0.01	-0.01		1.89
Fe ₃ (H ₂ O) ₂	11	1.1	3.3	3.0	-0.01	0.01		2.39
Fe ₄ (H ₂ O) ₂	15	1.4	3.5	3.0	-0.01	0.01		2.00
Fe ₇ (H ₂ O) ₂	23	1.7	3.1	2.8	-0.01	0.01		2.30
Fe ₈ (H ₂ O) ₂	25	1.7	3.0	2.9	-0.01	0.00		2.37
[Fe(H ₂ O) ₂] ⁺	4	0.4	3.1	3.1	-0.01	-0.01		1.77
[Fe ₂ (H ₂ O) ₂] ⁺	8	0.9	3.5	3.4	0.00	0.00		5.33
[Fe ₃ (H ₂ O) ₂] ⁺	10	1.0	3.0	3.0; 3.0	-0.01	-0.01		14.70
[Fe ₄ (H ₂ O) ₂] ⁺	12	1.1	2.8	2.8; 2.8	-0.01	-0.01		10.11
[Fe ₇ (H ₂ O) ₂] ⁺	24	1.8	3.3	3.4; 3.3	-0.01	-0.01		19.96
[Fe ₈ (H ₂ O) ₂] ⁺	26	1.8	3.1	3.1; 3.1	-0.01	-0.01		16.95
Fe(H ₂ O) ₃	5	0.4	4.0	4.0	0.00	0.00	0.00	2.58
Fe ₂ (H ₂ O) ₃	7	0.6	3.0	2.8	-0.02	0.00	-0.01	2.19
Fe ₃ (H ₂ O) ₃	11	0.8	3.4	2.9	-0.01	0.00	0.00	3.05
Fe ₄ (H ₂ O) ₃	15	1.1	3.5	3.0	-0.01	0.00	0.01	2.65
Fe ₇ (H ₂ O) ₃	23	1.4	3.2	2.9; 3.2	-0.01	0.01	-0.01	2.30
Fe ₈ (H ₂ O) ₃	25	1.4	3.0	2.9; 3.0	-0.01	0.00	-0.01	5.79
[Fe(H ₂ O) ₃] ⁺	4	0.3	3.1	3.1	-0.01	0.00	-0.01	9.57
[Fe ₂ (H ₂ O) ₃] ⁺	8	0.6	3.5	3.6; 3.4	0.00	0.00	0.00	3.06
[Fe ₃ (H ₂ O) ₃] ⁺	10	0.8	3.0	3.0; 3.0	-0.01	-0.01	-0.01	30.43
[Fe ₄ (H ₂ O) ₃] ⁺	12	0.8	2.8	2.8; 2.8	-0.01	-0.01	-0.01	11.57
[Fe ₇ (H ₂ O) ₃] ⁺	22	1.3	3.0	2.8; 3.0	-0.01	-0.01	-0.01	15.27
[Fe ₈ (H ₂ O) ₃] ⁺	24	1.4	2.9	2.6; 2.9	-0.01	-0.01	-0.01	16.13
Fe(H ₂ O) ₄	5	0.3	4.0	4.0	0.00	0.00	0.00	1.10
Fe ₂ (H ₂ O) ₄	7	0.4	3.1	3.2; 2.9	-0.01	0.00	0.00	2.89
Fe ₃ (H ₂ O) ₄	11	0.7	3.3	3.0; 3.6; 3.5	0.00	-0.01	0.01	2.02
Fe ₄ (H ₂ O) ₄	13	0.8	3.0	2.8; 3.3; 2.8	-0.01	0.00	0.01	4.53
Fe ₇ (H ₂ O) ₄	23	1.2	3.1	3.1; 3.1; 3.2	0.01	0.00	0.00	3.32
Fe ₈ (H ₂ O) ₄	25	1.2	3.0	3.05; 2.9	-0.01	0.01	-0.01	3.33
[Fe(H ₂ O) ₄] ⁺	4	0.2	3.1	3.1	-0.01	-0.01	0.00	6.24
[Fe ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	8	0.5	3.5	3.5; 3.5	0.00	0.00	0.00	3.25
[Fe ₃ (H ₂ O) ₄] ⁺	10	0.6	3.0	3.0; 3.0; 3.1	0.00	-0.01	-0.01	13.62
[Fe ₄ (H ₂ O) ₄] ⁺	12	0.7	2.8	2.8; 2.8; 2.8; 2.8	-0.01	-0.01	-0.01	13.99
[Fe ₇ (H ₂ O) ₄] ⁺	24	1.2	3.3	3.3; 3.3; 3.3; 3.3	-0.01	-0.01	-0.01	24.01
[Fe ₈ (H ₂ O) ₄] ⁺	26	1.2	3.1	3.0; 3.0; 3.2	-0.01	-0.01	-0.01	20.77

Para $[\text{Fe}_2-(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ el μ de los átomos de hierro que adsorben a las moléculas de agua presentan valores de 3.4-3.6 μB . Se tiene un μ de 3.5 μB cuando $m=1$ y $m=4$. Los valores de 3.4 μB y 3.6 μB se presentan cuando $m=2-3$. En este caso la adición de moléculas de agua aumenta y disminuye en μ del cúmulo.

Para $[\text{Fe}_3-(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ el μ de los átomos de hierro que adsorben a las moléculas de agua presentan valores de 3.0-3.1 μB . Fe_3^+ tiene un μ de 3.0 μB , este valor permanece constante cuando se añaden hasta tres moléculas de agua. El valor de 3.1 μB se presenta cuando $m=4$.

Para $[\text{Fe}_4-(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ el μ de los átomos de hierro que adsorben a las moléculas de agua tienen 2.7 μB cuando $m=1$ y 2.8 μB cuando $m=3-4$. Con estos valores se observa que el μ , *disminuye al adicionar la primera molécula de H_2O* .

Para $[\text{Fe}_7-(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ el μ de los átomos de hierro que adsorben a las moléculas de agua tienen 2.8 μB , 3.3 μB y 3.4 μB , el μ disminuye cuando $m=3$ y aumenta cuando $m=2$.

Para $[\text{Fe}_8-(\text{H}_2\text{O})_m]^+$ el μ de los átomos de hierro que adsorben a las moléculas de agua es de 3.1 μB cuando $m=1-2$, este valor tema bien se presenta para Fe_8^+ , es decir, no se ve afectado el μ . Cuando $m=3$ y 4 se observa una ligera disminución del μ .

Al calcular el promedio del μ de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$ se observa una disminución porque el H_2O presenta valores promedio de μ entre -0.02 a 0.00 μB . Los complejos con menos μ son aquellos que presentan más moléculas de agua y menos átomos de hierro.

Hasta este momento se concluye que la adición de moléculas de agua afecta el μ de los cúmulos de hierro, es decir, se observa que en los sistemas $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$ hay una transferencia del momento magnético entre $\text{Fe}_n^{0,+}$ y $m\text{H}_2\text{O}$. Con los datos mencionados anteriormente no se observa de manera clara como se efectúa la transferencia del μ , por esta razón se muestra la Fig. 6. El μ del átomo de "O" en la molécula de agua es de -0.45 μB y de los átomos de H es de 0.22 μB , el μ total del agua es de -0.01 μB . El μ de los átomos de hierro en Fe_7 es de 3.2 μB para seis átomos de hierro y de 2.9 μB para un átomo de hierro, el μ total de Fe_7 es de 22.00 μB . Al adicionar la primera H_2O , el μ del oxígeno y de los átomos de H disminuye, de tal forma que el μ total del agua es de -0.03 μB . En el caso de los átomos de hierro, su μ está en el intervalo de 3.0-3.2 μB , lo cual nos indica una redistribución del μ , el μ total de Fe_7 embebido en una molécula de agua es de 22.03 μB . Este valor nos muestra que Fe_7 acepta μ de la molécula de H_2O .

Para $\text{Fe}_7\text{-(H}_2\text{O)}_2$, se tienen 5 átomos de hierro con $3.2\mu\text{B}$, un átomo de hierro con $3.3\mu\text{B}$ y otro átomo de hierro con $2.8\mu\text{B}$. El μ total de Fe_7 es de $22\mu\text{B}$. El μ de las dos moléculas de agua disminuye y se redistribuye de tal forma que al sumar el μ total de cada H_2O se obtienen $0\mu\text{B}$. Entonces, al añadir dos moléculas de H_2O a Fe_7 , este no acepta ni cede μ .

Para $\text{Fe}_7\text{-(H}_2\text{O)}_3$, se tienen 3Fe con $3.1\mu\text{B}$, 2Fe con $3.2\mu\text{B}$, 1Fe con $3.3\mu\text{B}$ y 1Fe con $2.9\mu\text{B}$. El μ total de Fe_7 es de $22.03\mu\text{B}$. El μ de las tres moléculas de agua disminuye y se redistribuye de tal forma que al sumar el μ total de todas las moléculas H_2O se obtienen $-0.03\mu\text{B}$. Entonces, al añadir tres moléculas de H_2O a Fe_7 , este acepta $0.03\mu\text{B}$.

Para $\text{Fe}_7\text{-(H}_2\text{O)}_4$, se tienen 1Fe con $3.0\mu\text{B}$, 3Fe con $3.1\mu\text{B}$, 2Fe con $3.2\mu\text{B}$ y 1Fe con $3.3\mu\text{B}$. El μ total de Fe_7 es de $22.01\mu\text{B}$. El μ de las cuatro moléculas de agua disminuye y se redistribuye de tal forma que al sumar el μ total de todas las moléculas H_2O se obtienen $-0.01\mu\text{B}$. Entonces, al añadir cuatro moléculas de H_2O a Fe_7 , este acepta $0.01\mu\text{B}$.

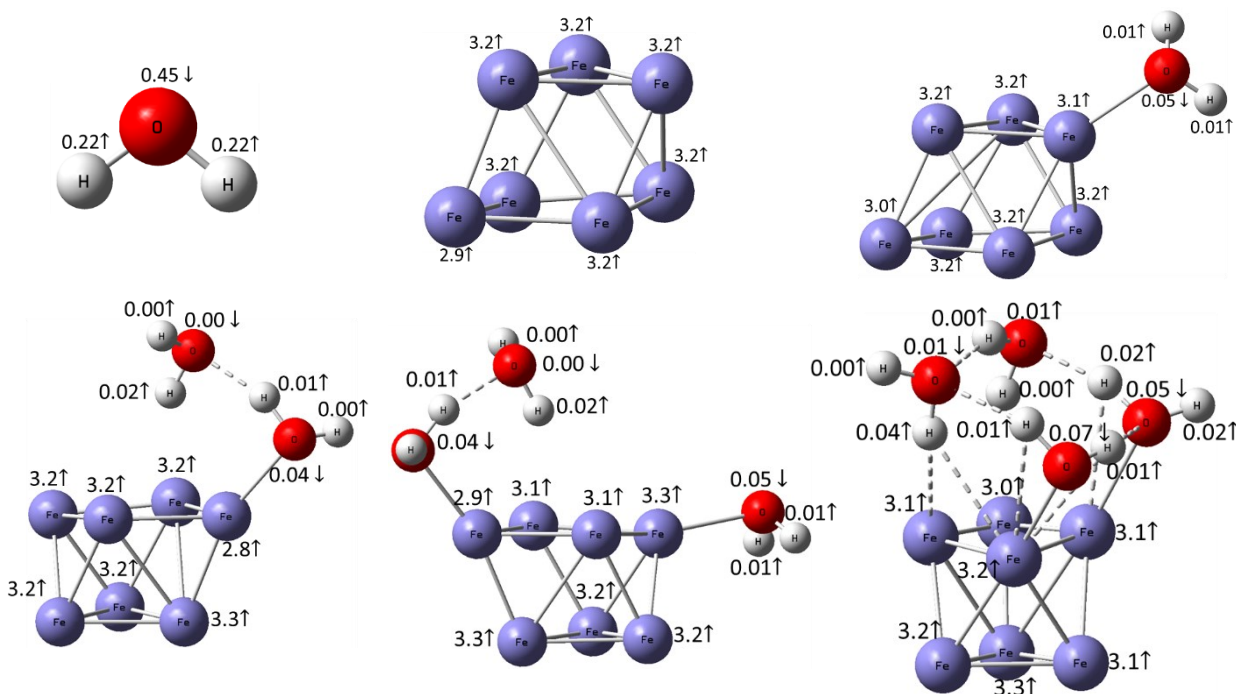


Fig. 6. Momento magnético del H_2O , Fe_7 y $\text{Fe}_7\text{-(H}_2\text{O)}_m$

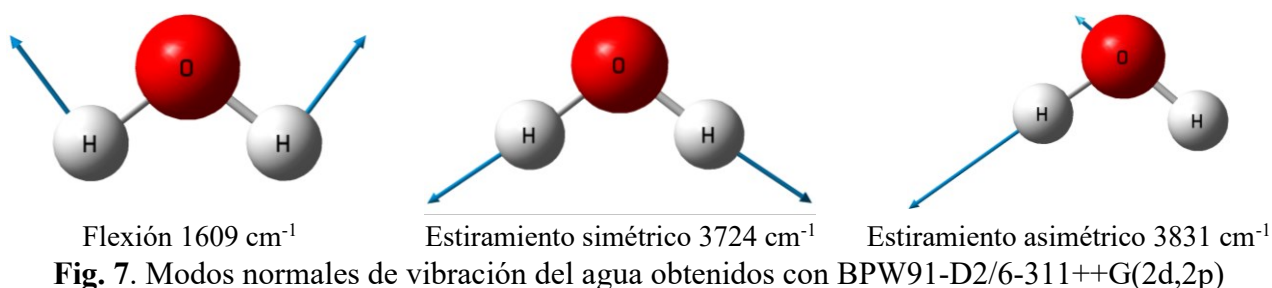
Para $[\text{Fe}_1(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, el μ del átomo de hierro es de $3.03\mu\text{B}$, los átomos de oxígeno tienen un μ de $-0.01\mu\text{B}$ y los átomos de hidrógeno de $0.00\mu\text{B}$. El μ de Fe_1^+ es de $3.00\mu\text{B}$ y el μ de las dos moléculas de agua disminuye y se redistribuye de tal forma que al sumar el μ total de las dos moléculas H_2O

se obtiene $-0.03\mu\text{B}$. Entonces, al añadir dos moléculas de H_2O a Fe_1^+ , *este acepta $0.03\mu\text{B}$* . En resumen, se observa que *en los sistemas $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$ hay una transferencia del momento magnético del H_2O hacia $\text{Fe}_n^{0,+}$* .

El momento dipolar (MD), es directamente proporcional a la diferencia de electronegatividades e indica cuán distorsionada está la nube electrónica entorno al enlace, el átomo más electronegativo atrae los electrones con más fuerza, produciéndose así un dipolo en el enlace. En la Tabla 7, se observan los valores del MD y se aprecia que esta propiedad se modifica conforme se adicionan las moléculas de agua. Para las especies neutras, los valores más grandes del MD se presentan para $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})$ a excepción de $\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3$ y los valores más pequeños de MD se presentan en $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_2$ a excepción de $\text{Fe}_1(\text{H}_2\text{O})_4$. Par $n=1-4, 7$ y 8 *los Fe_n tienen menor MD que $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]$* .

De $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, los momentos dipolares más grande se presentan en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$. De las especies catiónicas los máximos se observan en $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})]^+$ y $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, y el mínimo en $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. *Par $n=1-3$ los Fe_n^+ tienen mayor MD que $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$* .

Debido a que el momento dipolar es un parámetro para conocer la distribución electrónica podemos inferir que todas las especies cuyos átomos, tienen la misma distribución electrónica, presentan un MD de 0D o cercano a este valor. De manera efectiva todos los cúmulos neutros (Fe_n) y Fe_1^+ tienen valores cercanos a cero. El valor más grande de MD lo presenta el complejo $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_1]^+$, lo cual indica una polarización electrónica.

7.2.4 Análisis de los modos normales de vibración de las moléculas de agua en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_n]^{0,+}$ 

En la Tabla 8 se muestran las frecuencias de flexión (ν_{flex}) de las moléculas H_2O presentes en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_n]^{0,+}$, cada H_2O tiene una ν_{flex} característica, por ello se presentan hasta cuatro valores. Las ν_{flex} están dentro del rango de $1503\text{-}1684 \text{ cm}^{-1}$, al considerar el valor teórico de la Fig. 7, se nota que la ν_{flex} de las moléculas de agua tienen valores por debajo de las 106 unidades y por arriba de las 75 unidades. Esto sucede por las interacciones metal-ligando.

Para $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_1$, los valores de ν_{flex} están por debajo de los 1609 cm^{-1} , mientras que para $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_1]^+$, están por arriba cuando $n=1\text{-}3$ y ligeramente por debajo cuando $n=4$ y 8 .

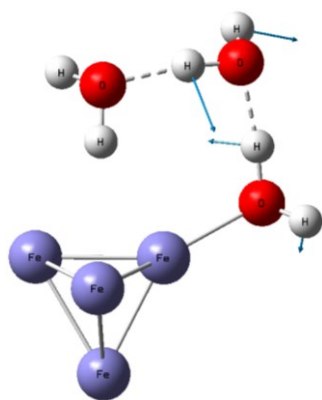
Para $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_2$ los valores de ν_{flex} están por debajo de la ν_{flex} del H_2O pura, mientras que para $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, están por arriba cuando $n=1\text{-}4$ y ligeramente por debajo cuando $n=7$ y 8 .

Los valores de ν_{flex} de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_3]^{0,+}$ y $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4]^{0,+}$ presentan una mayor dispersión, es decir, se encuentran valores por encima y por debajo de ν_{flex} del agua pura. Las especies que presentan mayor desviación “positiva” son $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ y $\text{Fe}_1(\text{H}_2\text{O})_3$, cuyo incremento es de 75 cm^{-1} , 66 cm^{-1} y 59 cm^{-1} , respectivamente. A este fenómeno se le denomina corrimiento hacia el azul. Las especies que presentan mayor desviación “negativa” son $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3$ y $\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_4$ cuyo decremento es de 106 cm^{-1} , 75 cm^{-1} y 60 cm^{-1} , respectivamente. A este fenómeno se le denomina red shift. Se puede observar que los complejos neutros presentan las mayores desviaciones de ν_{flex} , esto se debe a la formación de puentes de hidrógeno.

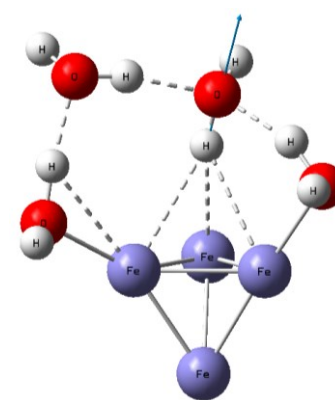
Al seguir analizando los datos, se encontró que alrededor de 18 moléculas de H_2O presentes en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$, que no forman puentes de hidrógeno, presentan una ν_{flex} con una desviación de hasta 2 cm^{-1} .

Tabla 8. Vibración de flexión del agua en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n= 2, 3, 4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$

n	$\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^+$	$\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_2$	$[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	$\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_3$	$[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	$\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4$	$[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
1	1575	1644	1:1605 2: 1584	1: 1645 2: 1645	1: 1615 2: 1668 3: 1563	1: 1582 2: 1650 3: 1610	1: 1616 2: 1675 3: 1645 4: 1585	1: 1647 2: 1649 3: 1586 4: 1592
2	1595	1622	1:1613 2: 1568	1: 1617 2: 1615	1:1624 2:1664 3: 1590	1: 1600 2: 1605 3: 1613	1: 1563 2: 1635 3: 1632 4: 1577	1: 1605 2: 1594 3: 1593 4: 1604
3	1596	1619	1:1610 2: 1573	1: 1615 2: 1614	1: 1662 2: 1655 3: 1592	1: 1610 2: 1612 3: 1610	1: 1632 2: 1574 3: 1573 4: 1629	1: 1606 2: 1606 3: 1607 4: 1604
4	1604	1601	1:1614 2: 1572	1: 1612 2: 1614	1: 1628 2: 1684 3: 1577	1: 1610 2: 1610 3: 1608	1: 1619 2: 1658 3: 1503 4: 1608	1: 1607 2: 1607 3: 1606 4: 1607
7	1597	1609	1: 1613 2: 1572	1: 1601 2: 1609	1: 1618 2: 1573 3: 1599	1: 1608 2: 1605 3: 1599	1: 1552 2: 1617 3: 1591 4: 1643	1: 1604 2: 1604 3: 1602 4: 1602
8	1597	1608	1: 1614 2: 1571	1: 1607 2: 1608	1: 1622 2: 1605 3: 1534	1: 1604 2: 1607 3: 1600	1: 1623 2: 1549 3: 1618 4: 1582	1: 1596 2: 1607 3: 1603 4: 1564



$\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3$, 1684 cm^{-1}



$\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4$, 1503 cm^{-1}

Fig. 8. Flexión de los complejos que presentan mayores desviaciones con respecto al valor de 1609 cm^{-1}

En la Fig.8 se observa $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3$, tiene una molécula de agua involucrada en la formación de dos puentes de hidrógeno, la cual vibra a 1684 cm^{-1} . La segunda especie, $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4$, tiene una molécula de agua rodeada por dos hidrógenos, es decir, se forman dos puentes de hidrógeno y además uno

de los hidrógenos de esta molécula interactúa con el cúmulo de hierro formando interacciones débiles Fe-H, la flexión del H₂O es de 1503 cm⁻¹.

En la Tabla 9 se muestran las frecuencias de estiramiento simétrico (ν_{sim}) que presentan las moléculas de agua en [Fe_n(H₂O)_m]^{0,+}, cada H₂O tiene una frecuencia característica, por ello se presentan hasta cuatro valores. Las ν_{sim} están dentro del rango de 2549-3714 cm⁻¹, al considerar el valor de la Fig. 7. Se observa que las ν_{sim} obtenidas tienen una desviación que va de -1175 cm⁻¹ a -10 cm⁻¹. Con esta información concluimos que las ν_{sim} de los complejos positivos y negativos, se encuentran por debajo de la ν_{sim} de la molécula de agua aislada. Las ν_{sim} de [Fe_n(H₂O)_m]⁺, presentan una menor desviación, principalmente a m=1-2. Esto sucede porque las geometrías optimizadas de [Fe_n(H₂O)_m]⁺ no forma PH y por esta razón no tiene impedimentos de movimiento, por el contrario, las moléculas de agua que forman varios puentes de hidrógeno modifican drásticamente su ν_{sim} .

Tabla 9. Estiramiento simétrico del agua en [Fe_n(H₂O)_m]^{0,+}, n= 2, 3, 4, 7 y 8; m ≤ 4

n	Fe _n H ₂ O	[Fe _n H ₂ O] ⁺	Fe _n (H ₂ O) ₂	[Fe _n (H ₂ O) ₂] ⁺	Fe _n (H ₂ O) ₃	[Fe _n (H ₂ O) ₃] ⁺	Fe _n (H ₂ O) ₄	[Fe _n (H ₂ O) ₄] ⁺
1	3567	3668	1: 3150	1: 3681	1: 2810	1: 2747	1: 2638	1: 2818
			2: 3407	2: 3683	2: 3132	2: 3710	2: 3020	2: 2841
					3: 3222	3: 3686	3: 3284	3: 3712
							4: 3370	4: 3714
2	3647	3644	1: 3056	1: 3676	1: 2818	1: 3660	1: 2967	1: 3662
			2: 3199	2: 3676	2: 3074	2: 3671	2: 3110	2: 3660
					3: 3167	3: 3668	3: 3135	3: 3658
							4: 3001	4: 3659
3	3663	3692	1: 2985	1: 3690	1: 2816	1: 3689	1: 3027	1: 3678
			2: 3200	2: 3691	2: 3134	2: 3687	2: 3211	2: 3683
					3: 3420	3: 3688	3: 3180	3: 3682
							4: 3035	4: 3677
4	3674	---	1: 2986	1: 3689	1: 2719	1: 3681	1: 3296	1: 3677
			2: 3237	2: 3684	2: 3075	2: 3681	2: 2932	2: 3677
					3: 3198	3: 3687	3: 2549	3: 3678
							4: 3240	4: 3677
7	3647	3679	1: 3087	1: 3669	1: 3081	1: 3680	1: 3094	1: 3667
			2: 3238	2: 3675	2: 3223	2: 3664	2: 3236	2: 3668
					3: 3629	3: 3680	3: 2789	3: 3671
							4: 3462	4: 3664
8	3652	3683	1: 3055	1: 3677	1: 3352	1: 3674	1: 3282	1: 3453
			2: 3203	2: 3677	2: 2872	2: 3676	2: 3197	2: 3657
					3: 3398	3: 3676	3: 2991	3: 3409
							4: 3331	4: 3268

En la Tabla 10 se muestran las frecuencias de estiramiento asimétricas (ν_{asim}) que presentan las moléculas de agua en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4]^{0,+}$, cada H_2O tiene una frecuencia característica, por ello se presentan hasta cuatro ν_{asim} . Las vibraciones están dentro del rango de $3470\text{-}3950\text{ cm}^{-1}$, al considerar el valor de la Fig. 7. Se observa que las ν_{asim} obtenidas tienen una desviación que va de -361 cm^{-1} a -19 cm^{-1} . Las ν_{asim} de los complejos positivos y negativos, se encuentran por debajo de la ν_{asim} de la molécula de agua aislada, a excepción de $\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})^+$ porque presenta un estiramiento asimétrico de 3950 cm^{-1} .

En resumen, las frecuencias de flexión presentan menor desviación al valor de la molécula de agua aislada. Se ha encontrado experimentalmente que la frecuencia de flexión o “bending” del H_2O , puede analizar la unión del agua en cúmulos de metales de transición, esto fue reportado por Duncan para el complejo $[\text{V}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+$.⁴¹

Tabla 10. Estiramiento asimétrico del agua en $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n= 2, 3, 4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$

n	$\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}_n\text{H}_2\text{O}]^+$	$\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_2$	$[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	$\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_3$	$[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	$\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4$	$[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
1	3672	3770	1: 3694 2: 3737	1: 3754 2: 3774	1: 3699 2: 3778 3: 3738	1: 3767 2: 3806 3: 3770	1: 3714 2: 3779 3: 3524 4: 3747	1: 3759 2: 3753 3: 3809 4: 3812
2	3746	3756	1: 3740 2: 3739	1: 3770 2: 3771	1: 3741 2: 3778 3: 3740	1: 3764 2: 3773 3: 3764	1: 3738 2: 3742 3: 3758 4: 3739.	1: 3763 2: 3769 3: 3767 4: 3761
3	3760	3783	1: 3748 2: 3737	1: 3784 2: 3785	1: 3744 2: 3785 3: 3470	1: 3785 2: 3782 3: 3784	1: 3734 2: 3744 3: 3741 4: 3742	1: 3779 2: 3781 3: 3780 4: 3778
4	3768	---	1: 3749 2: 3735	1: 3782 2: 3776	1: 3752 2: 3782 3: 3719	1: 3775 2: 3776 3: 3783	1: 3745 2: 3773 3: 3692 4: 3735	1: 3772 2: 3772 3: 3774 4: 3773
7	3751	3779	1: 3737 2: 3740	1: 3773 2: 3775	1: 3736 2: 3739 3: 3727	1: 3773 2: 3763 3: 3778	1: 3738 2: 3542 3: 3729 4: 3515	1: 3770 2: 3771 3: 3775 4: 3769
8	3754	3782	1: 3742 2: 3738	1: 3777 2: 3776	1: 3740 2: 3710 3: 3732	1: 3772 2: 3773 3: 3773	1: 3742 2: 3566 3: 3719 4: 3728	1: 3744 2: 3757 3: 3747 4: 3729

7.2.5 Energía de disociación (D_0) de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n = 2, 3, 4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$

En la Tabla 11 se muestra la energía de disociación de los complejos $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ en estado catiónico y neutro, en todos los casos se propone la abstracción de una molécula de agua en estado neutro, es decir, $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+} \rightarrow [\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_{m-1}]^{0,+} + \text{H}_2\text{O}$. Las D_0 calculadas para los complejos catiónicos oscilan en un rango de 0.43-1.69 eV, el máximo corresponde al complejo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{+1}$ y el mínimo a $[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_4]^{+1}$. Por otro lado, en los complejos neutros, la D_0 oscila en un rango de 0.31-0.93 eV, el máximo corresponde a $\text{Fe}_3\text{-H}_2\text{O}$ y el mínimo a $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$.

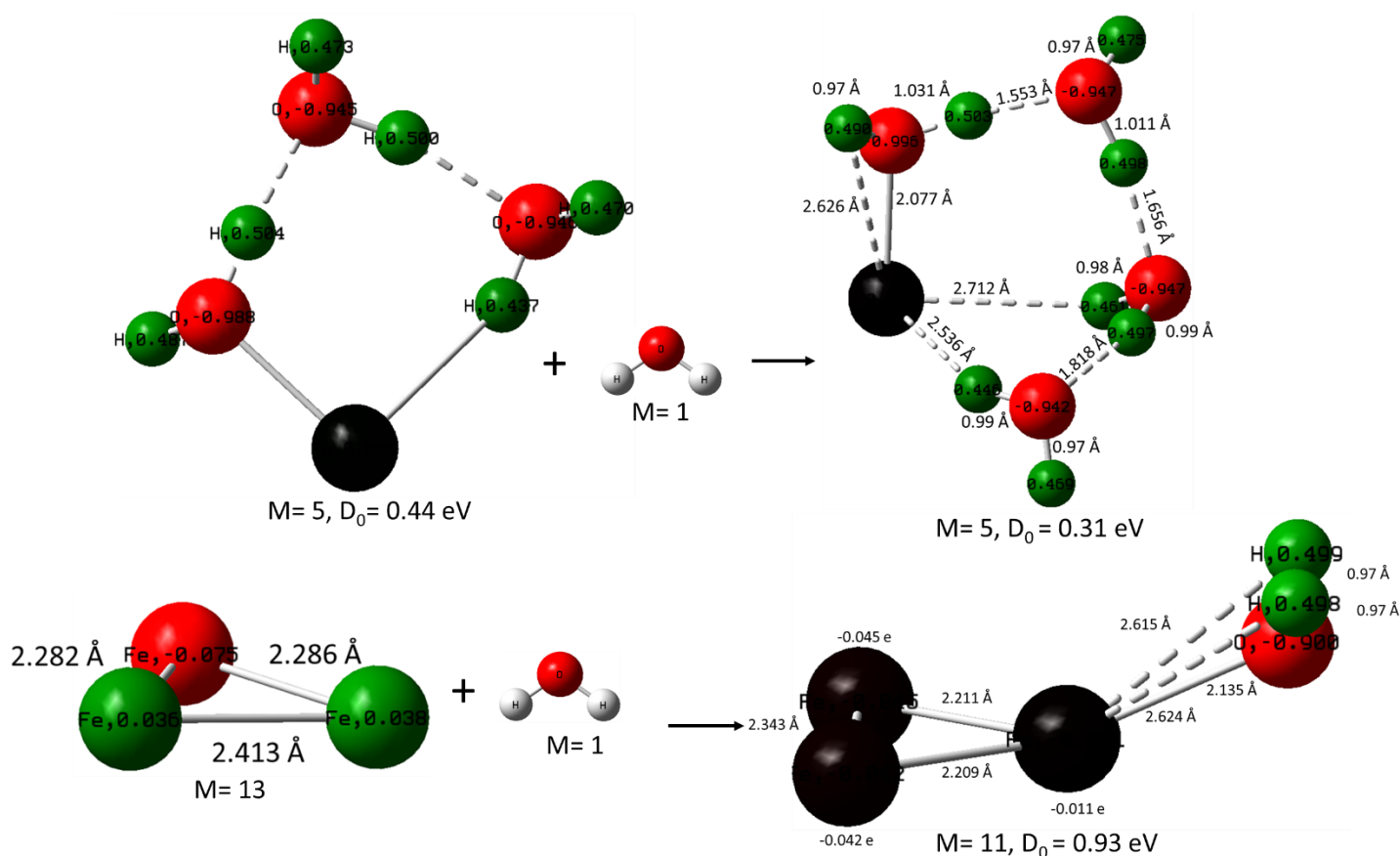


Fig. 9. Distribución de cargas NBO de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3$ y $\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}$

De manera general, $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{+1}$ tiene valores de D_0 mayores en comparación con los complejos neutros, es decir, se requiere mayor energía para poder eliminar una molécula de agua de un complejo cargado positivamente. Esto se debe a la formación del enlace covalente Fe-O y a las contribuciones electrostáticas. Nótese también que la geometría de los complejos catiónicos

presentó un mayor número de enlaces Fe-O, es decir, al ir adicionando moléculas de H₂O a los cúmulos de hierro catiónicos, estas se ven mayormente atraídas por los átomos de hierro y de esta forma no se favorecen los puentes de hidrógeno (Fig.4). Por otro lado, si analizamos las especies catiónicas, podemos observar que *entre más moléculas de agua tenga el complejo es más fácil eliminar una molécula de agua*, es decir, se necesita menor energía para poder eliminar la última molécula de agua.

En la Fig.3 se observa que Fe_n-H₂O forma un enlace Fe-O, Fe_n-(H₂O)₂ forma un enlace Fe-O y un PH, Fe_n-(H₂O)₃ forma hasta dos PH, al menos un enlace Fe-O y en algunos casos enlaces Fe-H y finalmente, la especie Fe_n-(H₂O)₄ presenta diferentes enlaces Fe-O, Fe-H y hasta cuatro puentes de hidrógeno. El complejo neutro con mayor D₀ corresponde a Fe₃(H₂O)₁, esta especie presenta un enlace Fe-O, y el complejo neutro con menor D₀ es Fe(H₂O)₄ esta especie está formada por tres puentes de hidrógeno, un enlace Fe-O y dos enlaces Fe-H. De esta información se puede inferir que la diferencia en energías se debe a los enlaces formados, es decir, se aplica menor energía para romper un enlace Fe-H y/o O-H que un enlace Fe-O. No se observa una tendencia ideal en el cambio de la D₀ para Fe_n-(H₂O)_n, pero de forma general, las especies que tienen más enlaces Fe-H presentan valores de D₀ menores.

Con la finalidad de observar a detalle las diferencias entre las especies neutras con mayor y menor D₀, se van a analizar sus propiedades estructurales y su distribución de cargas NBO. Fe₃ presenta dos átomos con carga 0.036e y uno de -0.075e, al adicionar una molécula de agua esta distribución cambia, de tal forma que todos los átomos presentan cargas negativas que van de -0.045e a -0.011e, lo cual indica que hay una transferencia de carga, es decir, la molécula de agua dona cierta carga negativa al cúmulo. También se percibe un cambio de multiplicidad que va de M=13 a M=11, lo cual implica que hay un cambio en la cantidad de electrones desapareados, el cúmulo desnudo presenta 6 electrones desapareados, mientras que el complejo cúmulo-agua tiene 5 electrones desapareados. En resumen, Fe₃(H₂O)₁ presenta la mayor energía de disociación porque también se presenta un cambio de multiplicidad.

En la Fig. 9 se observa un átomo de hierro rodeado de tres moléculas de agua, este complejo presenta una M=5 y dos PH. Los átomos de hidrógeno pertenecientes a la molécula de agua tienen una carga que va de +0.437e a +0.504e, los hidrógenos que participan en la formación de puentes de hidrógeno presentan valores por arriba de +0.50e, esto quiere decir que “conservan” su carga porque presentan valores similares a los expresados cuando la molécula de agua está aislada. Al

adicionar otra molécula de agua al complejo $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3$, se conserva M y se presenta otro PH, es decir, esta especie tiene tres puentes de hidrógeno. La distribución de carga para los átomos de oxígeno se encuentra en un intervalo de $-0.942e$ a $-0.996e$ y para los átomos de hidrógeno de $+0.446e$ a $+0.503e$, se observa que, al adicionar una molécula de agua, aumentó ligeramente la carga del átomo de oxígeno que forma el enlace Fe-O y disminuyó ligeramente la carga en los H que forman los puentes de hidrógeno, entonces, hay una redistribución electrónica, favoreciendo al átomo de oxígeno, dicho de otra forma, se infiere que al añadir la cuarta molécula de agua se debilita el PH.

Tabla 11. Energía de disociación de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$, $n=2, 3, 4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$

	D_0 (eV)		D_0 (eV)
$[\text{FeH}_2\text{O}]^+ \rightarrow \text{Fe}^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.69	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \rightarrow [\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.72
$[\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}]^+ \rightarrow \text{Fe}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.14	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \rightarrow [\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.79
$[\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}]^+ \rightarrow \text{Fe}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.26	$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \rightarrow [\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.83
$[\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}]^+ \rightarrow \text{Fe}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.09	$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \rightarrow [\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.87
$[\text{Fe}_7\text{H}_2\text{O}]^+ \rightarrow \text{Fe}_7^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.86	$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \rightarrow [\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.81
$[\text{Fe}_8\text{H}_2\text{O}]^+ \rightarrow \text{Fe}_8^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.84	$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3]^+ \rightarrow [\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.54
$\text{FeH}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$	0.34	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.44
$\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.43	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3] \rightarrow \text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.45
$\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.93	$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \rightarrow \text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.38
$\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0.62	$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3] \rightarrow \text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.44
$\text{Fe}_7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_7 + \text{H}_2\text{O}$	0.37	$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_3] \rightarrow \text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.35
$\text{Fe}_8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_8 + \text{H}_2\text{O}$	0.41	$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3] \rightarrow \text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.46
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \rightarrow [\text{FeH}_2\text{O}]^+ + \text{H}_2\text{O}$	1.67	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightarrow [\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.66
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \rightarrow [\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.85	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightarrow [\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.54
$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \rightarrow [\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.97	$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightarrow [\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.50
$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \rightarrow [\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.98	$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightarrow [\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.78
$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \rightarrow [\text{Fe}_7\text{H}_2\text{O}]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.66	$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightarrow [\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.43
$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^+ \rightarrow [\text{Fe}_8\text{H}_2\text{O}]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.74	$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_4]^+ \rightarrow [\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3]^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.53
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{FeH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0.37	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.31
$\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0.51	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \rightarrow \text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.43
$\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0.58	$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_4] \rightarrow \text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.59
$\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{Fe}_4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0.60	$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4] \rightarrow \text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.73
$\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{Fe}_7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0.56	$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_4] \rightarrow \text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.49
$\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_2 \rightarrow \text{Fe}_8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	0.57	$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_4] \rightarrow \text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.48

8. CONCLUSIONES

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

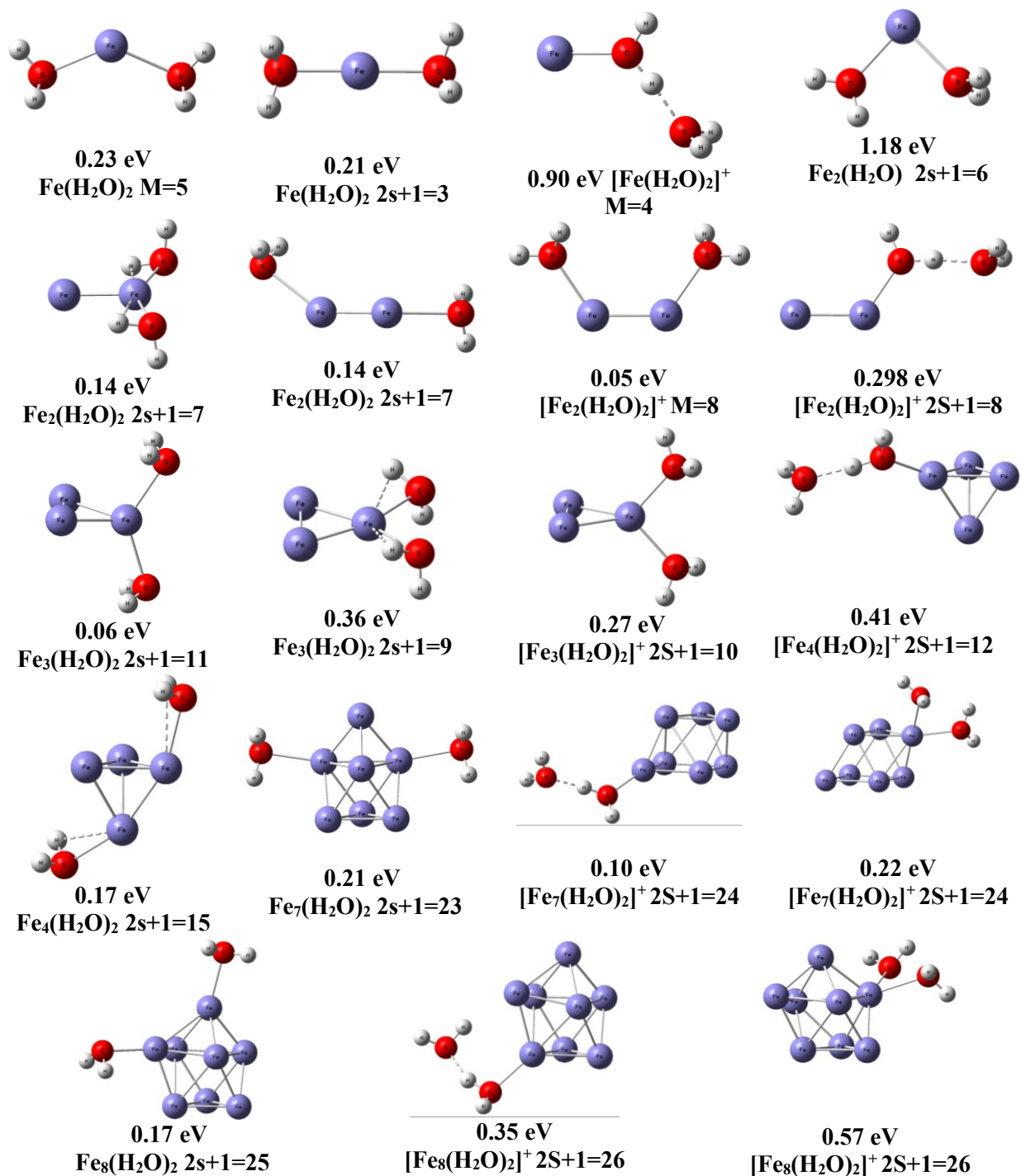
Para los estados basales de $\text{Fe}_n^{0,\pm 1}$ ($n=1-4, 7$ y 8):

- La distancia de enlace Fe-Fe, el momento magnético total y la energía de enlace del Fe_2 son muy similares a los datos experimentales (Referencias 38, 55 y 33).
- Las energías de fragmentación más grandes corresponden a Fe_8^+ , esto se debe a los números de coordinación altos ($\text{NC}=4$ y 5).
- Las especies neutras presentan el menor MD, especialmente Fe_1 , Fe_2 y Fe_4 presentan 0D, por el contrario, las especies iónicas presentan mayor MD, especialmente Fe_1^+ con 34 D, Fe_3^+ con 33 D y Fe_3^- con 32 D.
- La energía de enlace por átomo aumenta conforme crece el cúmulo y las distancias promedio Fe-Fe oscilan alrededor de 2 Å.
- El momento magnético promedio por átomo de hierro de $\text{Fe}_n^{0,\pm 1}$, se encuentra en el intervalo de 2.8-4.0 μB . La especie con el valor inferior corresponde a Fe_4^+ y el valor superior a Fe_1 y Fe_3 .

Para $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_m]^{0,+}$

- La adición de moléculas de agua se favorece mediante puentes de hidrógeno para los complejos neutros y mediante enlaces Fe-O para los complejos catiónicos.
- La distancia de los puentes de hidrógeno formados en las especies neutras es menor al puente de hidrógeno del dímero de agua. En cuanto al ángulo, se presentan valores de 144-176°. Regularmente los complejos $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_3$, presentaron ángulos PH mayores que el ángulo PH del $(\text{H}_2\text{O})_2$
- Los complejos $[\text{Fe}_1\text{H}_2\text{O}]^+$ y $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ son más estables porque presentan energías de disociación mayor, esto se debe por la presencia de enlaces Fe-O, los cuales son altamente estables debido a sus contribuciones electrostáticas.
- $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$ es menos estable porque presenta la energía de disociación menor, debido a que se rompe un PH.
- La adición de molécula de agua no afectó las distancias de enlace Fe-Fe, siguen teniendo una longitud de alrededor de 2 Å.
- El átomo de oxígeno dona carga electrónica al átomo de hierro vecino.
- Las moléculas de agua provocan pequeños aumentos en los momentos magnéticos de los cúmulos de hierro.
- Los modos normales de vibración de la molécula de agua se ven afectados al interactuar con otras moléculas de agua y con los cúmulos de hierro. Los estiramiento simétrico y asimétrico presentaron una “gran” desviación por debajo de los valores observados en la molécula de agua aislada, es decir, se presentó un red shift. En el caso de la flexión, se observaron valores con menor desviación.
- Los cúmulos de hierro neutros actúan como centros de nucleación para la formación de cúmulos o gotas de agua. (observar $\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4$).

9. ANEXOS

Fig. 10. Isómeros de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_2]^{0,+}$, $n=1-4, 7$ y 8 .

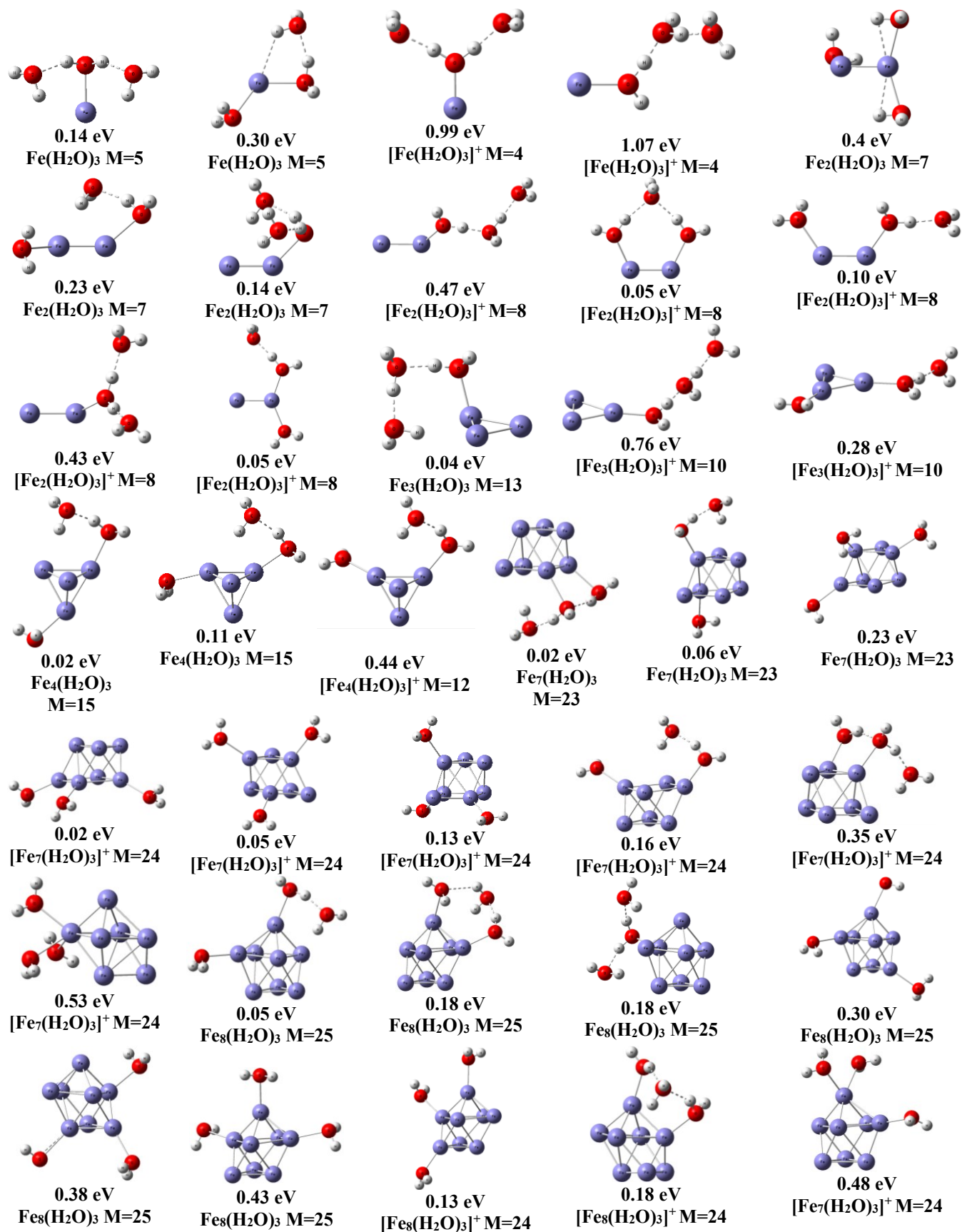


Fig. 11. Isómeros de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_3]^{0,+}$, $n=1-4, 7$ y 8 .

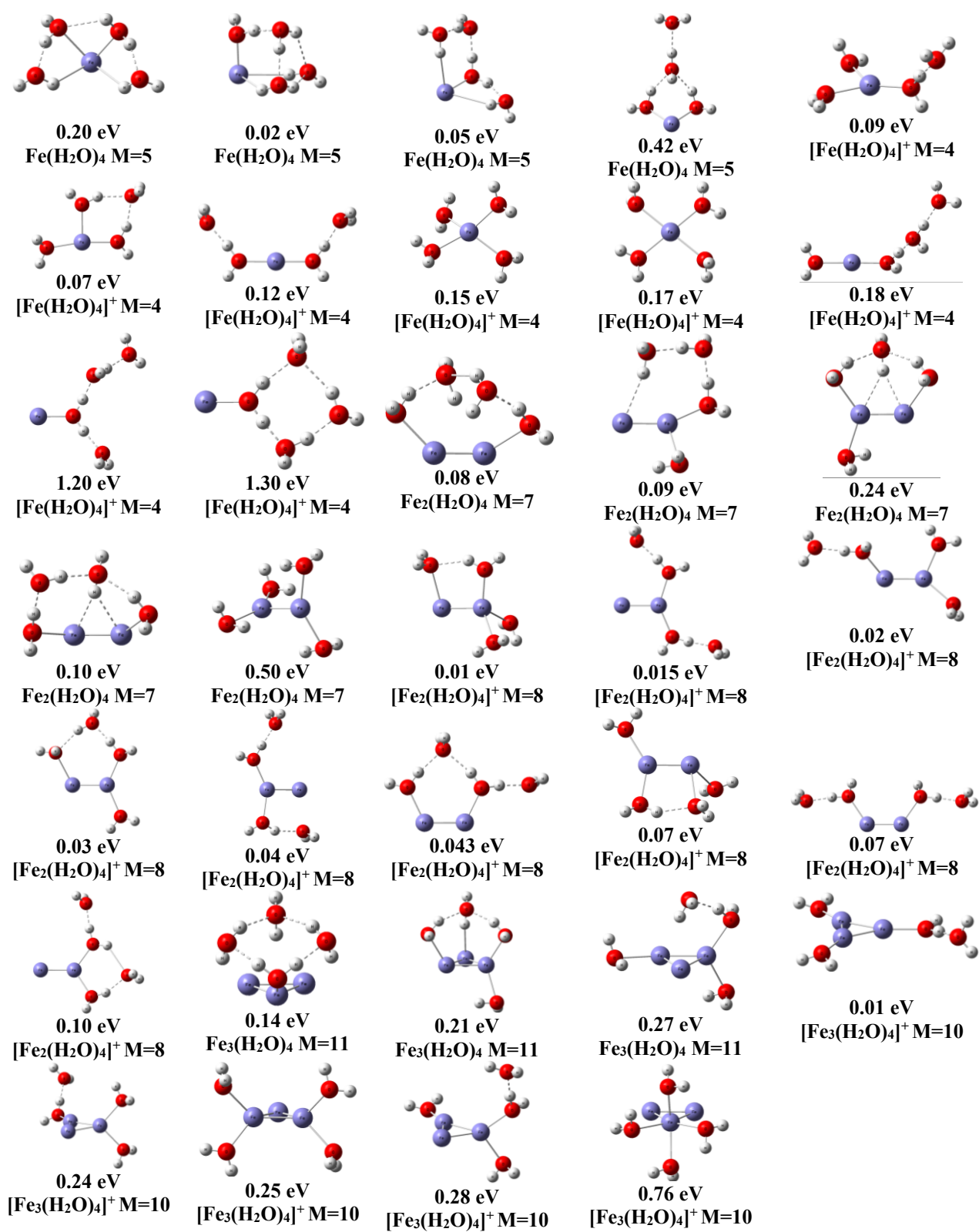


Fig. 12. Isómeros de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4]^{0,+}$, $n=1-3$.

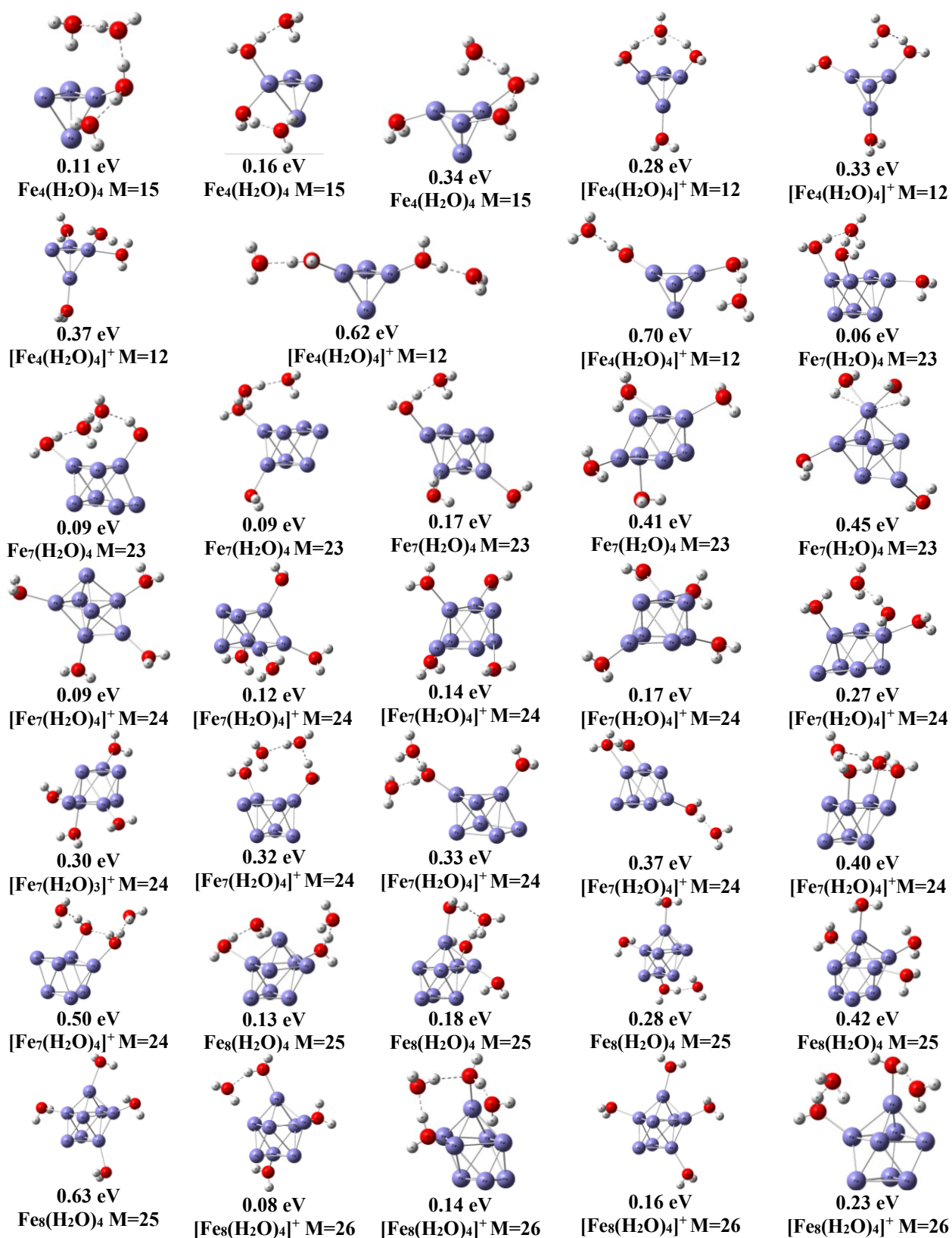


Fig. 13. Isómeros de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4]^{0,+}$, $n=4, 7$ y 8 .

Tabla 12. Porcentaje de contaminación de espín de los GS de $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4]^{0,+}$; $n= 2, 3, 4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$

	% Contaminación de espín		% Contaminación de espín
FeH_2O	-0.3	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3$	-0.3
$\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}$	-0.7	$\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3$	-0.8
$\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}$	-0.5	$\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3$	-0.5
$\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}$	-0.2	$\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3$	-0.2
$\text{Fe}_7\text{H}_2\text{O}$	-0.2	$\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_3$	-0.2
$\text{Fe}_8\text{H}_2\text{O}$	-0.2	$\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3$	-0.2
$[\text{FeH}_2\text{O}]^+$	-0.5	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-1.1
$[\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}]^+$	-0.2	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-0.4
$[\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}]^+$	-0.5	$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-0.5
$[\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}]^+$	-0.6	$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-0.6
$[\text{Fe}_7\text{H}_2\text{O}]^+$	-0.1	$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-0.2
$[\text{Fe}_8\text{H}_2\text{O}]^+$	-0.2	$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	-0.2
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$	-0.3	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$	-0.3
$\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	-0.8	$\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	-1.1
$\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_2$	-0.4	$\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_4$	-0.5
$\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	-0.2	$\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4$	-0.5
$\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_2$	-0.2	$\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_4$	-0.2
$\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	-0.2	$\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_4$	-0.2
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	-0.2	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	-1.1
$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	-0.3	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	-0.3
$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	-0.5	$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	-0.5
$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	-0.6	$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	-0.6
$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	-0.1	$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	-0.1
$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	-0.2	$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	-0.2

Tabla 13. Variación de la energía relativa (eV), respecto a los diferentes valores de $M(2S+1)$ para $[\text{Fe}_n(\text{H}_2\text{O})_4]^{0,+}$, $n=2, 3, 4, 7$ y 8 ; $m \leq 4$

	M	$E_R(\text{eV})$		M	$E_R(\text{eV})$		M	$E_R(\text{eV})$		M	$E_R(\text{eV})$
	3	0.69		3	0.68		3	0.68		3	0.09
FeH_2O	5	0.00	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2$	5	0.00	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3$	5	0.00	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$	5	0.00
	7	2.48		7	2.31		7	2.32		7	2.12
	5	0.84		5	0.79		5	0.70		5	0.69
$\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}$	7	0.00	$\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2$	7	0.00	$\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3$	7	0.00	$\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4$	7	0.00
	9	0.59		9	0.70		9	0.73		9	0.84
	9	0.29		9	0.28		9	0.13		9	0.21
$\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}$	11	0.00	$\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_2$	11	0.00	$\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3$	11	0.00	$\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_4$	11	0.00
	13	0.60		13	0.73		13	0.68		13	0.83
	13	0.11		13	0.06		13	0.01		15	0.18
$\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}$	15	0.00	$\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2$	15	0.00	$\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3$	15	0.00	$\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4$	13	0.00
	17	0.75		17	0.85		17	0.92		17	1.32
	21	0.34		21	0.34		21	0.42		21	0.09
$\text{Fe}_7\text{H}_2\text{O}$	23	0.00	$\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_2$	23	0.00	$\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_3$	23	0.00	$\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_4$	23	0.00
	25	0.85		25	1.16		25	0.98		25	0.74
	23	0.45		23	0.39		23	0.44		23	0.37
$\text{Fe}_8\text{H}_2\text{O}$	25	0.00	$\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_2$	25	0.00	$\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3$	25	0.00	$\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_4$	25	0.00
	27	0.76		27	0.76		27	0.73		27	0.75
	2	1.01		2	1.09		2	1.03		2	0.87
$[\text{FeH}_2\text{O}]^+$	4	0.00	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	4	0.00	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	4	0.00	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	4	0.00
	6	0.51		6	1.18		6	1.20		6	1.36
	6	0.86		6	0.36		6	0.17		6	0.13
$[\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}]^+$	8	0.00	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	8	0.00	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	8	0.00	$[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	8	0.00
	10	1.42		10	1.49		10	1.53		10	1.36
	8	0.61		8	0.55		8	0.52		8	0.52
$[\text{Fe}_3\text{H}_2\text{O}]^+$	10	0.00	$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	10	0.00	$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	10	0.00	$[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	10	0.00
	12	0.68		12	1.09		12	1.04		12	0.99
	10	0.98		10	0.93		10	0.88		10	0.84
$[\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}]^+$	12	0.00	$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	12	0.00	$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	12	0.00	$[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	12	0.00
	14	0.27		14	0.18		14	0.29		14	0.84
	22	0.12		22	0.04		24	0.17		22	0.05
$[\text{Fe}_7\text{H}_2\text{O}]^+$	24	0.00	$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	24	0.00	$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	22	0.00	$[\text{Fe}_7(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	24	0.00
	26	1.30		26	1.23		26	1.41		26	1.42
	24	0.38		24	0.35		26	0.08		24	0.40
$[\text{Fe}_8\text{H}_2\text{O}]^+$	26	0.00	$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^+$	26	0.00	$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_3]^+$	24	0.00	$[\text{Fe}_8(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	26	0.00
	28	1.09		28	1.17		28	1.05		28	1.00

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 (TiO₂). *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 Fe_mO_n⁺ (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: $\text{Fe}_n + 2\text{CO}$ and $\text{Fe}_n + 2\text{CO}$, $n = 4$ 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 Mo₂. *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-Uspekhi* 50, 455–488 (2007).
31. Hagen, O. F. Nucleation and growth of clusters in expanding nozzle flows. *Surf.*
32. Carrasco, J., Hodgson, A. & Michaelides, A. metal interfaces. *Nat. Publ. Gr.* 11, 667–674 (2012).
33. Hodgson, A. & Haq, S. Surface Science Reports Water adsorption and the wetting of metal surfaces. *Surf. Sci. Rep.* 64, 381–451 (2009).
34. 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* (2019).
35. Deguin, V. et al. Photochemistry of Fe:H₂O 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).
36. Karlicky, F. & Otyepka, M. First Step in the Reaction of Zerovalent Iron with Water. *J. Chem. Theory Comput.* 7, 2876–2885 (2011).
37. Liu, S. et al. High Coverage Water Aggregation and Dissociation on Fe(100): A Computational Analysis. *Phys. Chem. C* 118, 26139–26154 (2014).
38. Zhang, C. H., Chen, B. & Sun, D.-B. A DFT study of H₂O dissociation on metal-precovered Fe(100) surface. *Surf. Interface Anal.* 50, 420–429 (2018).

39. 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).
40. Gutsev, G. L., Mochena, M. D. & Jr., C. W. B. Interaction of water with small Fe_n clusters. *Chem. Phys.* 314, 291–298 (2005).
41. 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).
42. Castro, M. Theoretical Study of Negatively Charged $Fe-(H_2O)_n$ $n \leq 6$ Clusters. *Phys. Chem. A* 116, 5529–5540 (2012).
43. 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.jpcclett.6b00891
44. Gabriel Cuevas y Fernando Cortes. *Introducción a la química computacional.* (2003).
45. María Inés Nicolás Vázquez, Eric Marín Chiñas, F. M. C. M. y R. M. R. *Algunos aspectos básicos de la química computacional,* (2006).
46. Bort, J. A. *Química teórica y computacional.* (2000).
47. Levine, I. N. *Química Cuántica.* (2001).
48. Perdew, J. P. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys. Rev. A* 38, 3098–3100 (1988).
49. Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* 27, (2006).
50. Yang, S., Knickelbein, M. B., Yang, S. & Knickelbein, M. B. Photoionization studies of transition metal clusters : Ionization potentials for Fe_n and Photoionization studies of transition metal clusters : Ionization potentials for Fe_n and CO_n . 1533, (1995).
51. Wang, Lai-Sheng, Han-Song Cheng, J. F. Photoelectron spectroscopy of size-selected transition metal clusters : Fe_n^- , $n=3-24$. 102, (1995).
52. Hasted, J. B. Liquid Water: Dielectric Properties. *Phys. Phys. Chem. Water.* 255–309 (1977).
53. Castro, M. & Salahub, D. R. Density-functional calculations for small iron clusters: Fe_n , Fe_n^+ , and Fe_n^- for $n \leq 5$. *Phys. Rev. B* 49, 11842–11852 (1994).
54. 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).
55. Gutsev, G. L., Weatherford, C. A., Jena, P., Johnson, E. & Ramachandran, B. R. Structure and Properties of Fe_n , Fe_n^- , and Fe_n^+ Clusters, $n=7-20$. *Phys. Chem. A* 116, 10218–10228 (2012).
56. Lian, L., Su, C. & Armentrout, P. B. structures , and dissociation pathways Collision-induced dissociation of Fe^+ ($n = 2-19$) with Xe : Bond energies , geometric structures , and dissociation pathways. 4072, (1999).
57. Jeffrey P. Merrick, Damian Moran & Leo Radom. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *J. Phys. Chem. A*, 111, 11683-11700 (2007).