



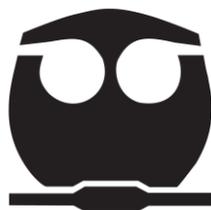
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA**

---

**ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE LA MOLÉCULA  
DE AGUA CON CÚMULOS DE VANADIO  $V_x$  Y  $V_x^+$ ,  
DONDE  $x \leq 7$ , MEDIANTE LA TEORÍA  
DE FUNCIONALES DE LA DENSIDAD**

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

**PRESENTA  
BRANDON MEZA GONZÁLEZ**



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017**



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 ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**      **Profesor: FRANCISO MIGUEL DE JESUS CASTRO MARTINEZ**

**VOCAL:**              **Profesor: LUIS EMILIO ORGAZ BAQUE**

**SECRETARIO:**      **Profesor: JUAN RAUL ALVAREZ IDABOY**

**1er. SUPLENTE:**    **Profesor: PAULINO GUILLERMO ZERON ESPINOSA**

**2° SUPLENTE:**      **Profesor: BRUNO CHRISTIAN LANDEROS RIVERA**

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

**FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO B, DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO,  
CUBÍCULO DE ESTUDIANTES, DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRI-  
CA**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**FRANCISCO MIGUEL DE JESUS CASTRO MARTINEZ**

**SUSTENTANTE:**

---

**BRANDON MEZA GONZÁLEZ**

# Tabla de contenido

|  |    |
|--|----|
| 1. Introducción.....   | 1  |
| 2. Antecedentes.....   | 3  |
| 2.1. Cúmulos metálicos: propiedades generales .....  | 3  |
| 2.2. Síntesis y caracterización de cúmulos metálicos .....                                     | 5  |
| 2.3. Cúmulos metálicos y su interacción con moléculas .....                                    | 7  |
| 3. Justificación y objetivos .....   | 8  |
| 4. Metodología.....  | 10 |
| 5. Resultados y discusión .....  | 14 |
| 5.1 Análisis estructural y electrónico de los estados basales de cúmulos $V_x$ y $V_x^+$ ..... | 14 |
| 5.1.1 Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 1$ .....   | 14 |
| 5.1.2 Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 2$ .....   | 16 |
| 5.1.3 Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 3$ .....   | 19 |
| 5.1.4 Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 4$ .....   | 21 |
| 5.1.5 Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 5$ .....   | 23 |
| 5.1.6 Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 6$ .....   | 25 |
| 5.1.7 Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 7$ .....   | 27 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.2 Energía de ionización de cúmulos $V_x$ .....   | 34  |
| 5.3 Energía de disociación de los sistemas $V_x$ y $V_x^+$ .....   | 38  |
| 5.4 Espectros de Infrarrojo de cúmulos $V_x$ y $V_x^+$ .....   | 41  |
| 5.5 Orbitales moleculares de cúmulos $V_x$ y $V_x^+$ .....   | 46  |
| 5.6 Análisis estructural y electrónico de los estados basales de complejos $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ ..... | 53  |
| 5.6.1 Sistemas $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ , con $x = 1$ .....   | 53  |
| 5.6.2 Sistemas $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ , con $x = 2$ .....   | 55  |
| 5.6.3 Sistemas $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ , con $x = 3$ .....   | 57  |
| 5.6.4 Sistemas $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ , con $x = 4$ .....   | 59  |
| 5.6.5 Sistemas $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ , con $x = 5$ .....   | 61  |
| 5.6.6 Sistemas $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ , con $x = 6$ .....   | 63  |
| 5.6.7 Sistemas $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ , con $x = 7$ .....   | 65  |
| 5.7 Energía de ionización de los complejos $V_x - H_2O$ .....  | 70  |
| 5.8 Energía de disociación de los complejos $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ .....                                | 75  |
| 5.9 Análisis vibracional de los complejos $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ .....                                  | 81  |
| 5.10 Orbitales moleculares de complejos $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ .....                                    | 93  |
| 6. Conclusiones.....   | 104 |
| 7. Lista de tablas .....   | 107 |
| 8. Lista de figuras .....  | 108 |

|   |     |
|---|-----|
| 9. Apéndices .....  | 111 |
| 9.1 Teoría de funcionales de la densidad .....  | 111 |
| 9.1.1 Antecedentes.....   | 111 |
| 9.1.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn .....  | 113 |
| 9.1.3 Aproximación de Kohn y Sham .....   | 116 |
| 9.1.4 Funcional BPW91 .....   | 119 |
| 9.1.5 Corrección por dispersión de Grimme D2.....   | 121 |
| 9.2 Orbitales moleculares de especies $V_2$ , $V_3$ y complejo $V - H_2O$ .....                       | 123 |
| 9.3 Estados excitados de los sistemas $V_x$ y $V_x^+$ y complejos $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ ..... | 126 |
| 9.4 Comparación teórico experimental de espectros de Infrarrojo para $V_x^+$ .....                    | 135 |
| 10. Referencias .....   | 140 |

# 1. Introducción

Tanto en la física como en la química, los cúmulos de átomos son un tema de gran interés debido a su notable comportamiento en función de su tamaño. Las propiedades de los elementos desde los átomos hasta el sólido macroscópico (también referido como bulto o *bulk*), pueden ser divididas en dos regímenes, (i) una región en donde las propiedades no cambian de forma apreciable mientras el número de átomos aumenta de y (ii) un régimen de gran variación en el comportamiento de las especies dependiente del tamaño del sistema, menor a 100 nm [1]. Los cúmulos (o *clusters* referidos en idioma inglés) son especies químicas clasificadas en el segundo régimen descriptivo. El concepto de cúmulo se usa para describir agregados atómicos demasiado grandes para ser referidos como moléculas y muy pequeños para asemejarse a nano partículas.

En química se ha prestado atención al uso de cúmulos, en procesos catalíticos, dinámica de reacciones, estudiando efectos de solvatación y en química organometálica [2]. En catálisis química existe una dependencia clara entre su estructura electrónica y su tamaño, así como de su interacción con el material que lo soporta [3]. La investigación de cúmulos metálicos ha ganado atención desde los años ochenta con el desarrollo de técnicas de análisis. Igualmente, existen trabajos experimentales realizados por Morse y colaboradores [4] en los cuales se observan distintos intentos para describir las interacciones químicas entre cúmulos de vanadio y moléculas pequeñas como  $D_2$ ,  $N_2$  y etano ( $C_2H_6$ ).

Diversos trabajos computacionales utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad, o *DFT* por sus siglas en inglés (*Density Functional Theory*), logran describir las estructuras y propiedades químicas de cúmulos de vanadio, como los grupos de trabajo de Wu [5] y Grönbeck [6] han presentado.

En el trabajo que se presenta, se determina la estructura y el estado electrónico de cúmulos de vanadio de 1 a 7 átomos en sus estados neutro y catiónico. Los resultados obtenidos se comparan con datos experimentales reportados en la literatura, para dar confiabilidad del método. Posteriormente, se describe la interacción cúmulo-ligante en función de los sitios

preferentes, de la energía de adsorción y de las frecuencias de vibración de la molécula de agua. Además, se hace uso de un parámetro utilizado ampliamente en el estudio de *clusters* [7], [8]: la brecha energética entre el orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Por último, se realiza un análisis de los espectros de infrarrojo obtenidos computacionalmente y los experimentales descritos por Duncan *et al.* [9]. Con esto se pretende explicar los sitios preferentes de sorción del agua y su deformación estructural.

En este trabajo se presentan los antecedentes acerca de rasgos generales de cúmulos metálicos, síntesis, caracterización y estudios de reactividad. Con dicha información se expone después la justificación del trabajo y sus objetivos particulares. En la siguiente sección se describe la metodología seguida y los resultados obtenidos de los cúmulos neutros y catiónicos ( $V_n$ ,  $V_n^+$ ) y sistemas cúmulo agua ( $V_n - H_2O$  y  $V_n^+ - H_2O$ ). Finalmente se expondrán las conclusiones del trabajo y los apéndices.

Los resultados más relevantes de este trabajo se presentan en el artículo Structural and Electronic Properties of Hydrated  $V_nH_2O$  and  $V_n^+H_2O$ ,  $n \leq 13$ , Systems, B. Meza, P. Miranda, M. Castro. Journal of Physical Chemistry C. 2017, 121 (8), pp 4635–4649.

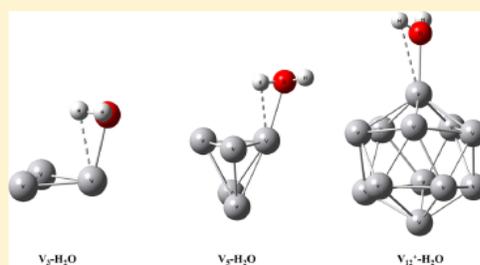
## Structural and Electronic Properties of Hydrated $V_nH_2O$ and $V_n^+H_2O$ , $n \leq 13$ , Systems

Brandon Meza, Patricia Miranda, and Miguel Castro\*<sup>ORCID</sup>

Departamento de Física y Química Teórica, DEPg, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Del. Coyoacán, México D.F., C.P. 04510, México

 Supporting Information

**ABSTRACT:** Water adsorption on small vanadium clusters,  $V_n-H_2O$  and  $V_n^+-H_2O$ ,  $n \leq 13$ , is crucial to understanding the details of the metal-solvation process, very difficult to determine experimentally. Therefore, by means of density functional theory, BPW91-D2 all-electron calculations with dispersion corrections, the low-lying states of  $V_n$  and  $V_n^+$  are studied in this work, where dimer motifs, acting as basic building blocks, give origin to distorted structures. The results for  $V_n$  and  $V_n^+$  are consistent with experimental determinations for ionization energies (IE), dissociation energies, and IR spectra. We found that multiple isomers are involved in the spectrum of some  $V_n^+$  ions and that the IEs are reduced by water attachment in  $V_n-H_2O$ . By means of metal–oxygen bonding,  $V-O$ , water adsorption is done on atop sites of the  $V_n^+$  cations. This is confirmed by the results of vibrational analysis, which are in agreement with reported experimental findings, revealing small blue and red shifts of the bending frequency of the adsorbed water molecule. In neutral  $V_n-H_2O$ , hydrogen bonding also contributes. Notably, in  $V_5-H_2O$ , the metal atom lies in between the O and H atoms, forming agostic bonds, producing activation of the O–H bond:  $V_n$  clusters show some catalytic behavior in their interaction with water molecules.



## 2. Antecedentes

Por definición, un cúmulo es un sistema de número finito de átomos o moléculas enlazadas. Aunque un cúmulo puede jugar el rol de un único objeto físico, podría esperarse que uno constituido por una gran cantidad de átomos podrá tener un comportamiento similar al de sistemas nano particulados o hasta macroscópicos, esta dependencia de sus propiedades físicas y químicas con el número de átomos objeto de importantes estudios.

### 2.1. Cúmulos metálicos: propiedades generales

Los cúmulos metálicos tienen propiedades interesantes que han sido descritas y aplicadas en diversos ámbitos. En ciencias físicas, por ejemplo, la importancia de la estructura espacial y el estado electrónico es crucial.

Las aplicaciones químicas más importantes se centran en su utilización como catalizadores, y en reacciones organometálicas. Estos objetivos llevan como base el estudio de los procesos de sorción (sustratos orgánicos e inorgánicos) y de efectos de solvatación [2].

Como presentan Kashtanoy y Smirnov [10], existen diversos parámetros que caracterizan a los cúmulos, uno de ellos son los denominados “números mágicos”. Un número mágico es cierta cantidad de átomos formando un cúmulo en el cual diferentes parámetros del mismo presentan un comportamiento extremo repentino.

Comúnmente los números mágicos se presentan en cúmulos grandes [11], como se puede observar en la figura 2.1. Se muestra un espectro de masas de cúmulos de magnesio, los picos más intensos expresan una estabilidad límite en cierto número de átomos.

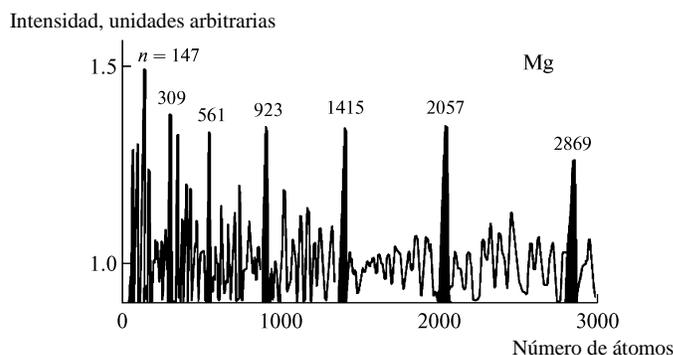


Figura 2.1. Espectro de masas de cúmulos de magnesio generados por fotoionización. [11]

Se han estudiado orbitales moleculares de cúmulos con simetría similar a la de átomos aislados, llamados orbitales de súper átomo, o *superatom orbitals* [12]. Además, sistemas con alta simetría aproximadamente esférica, con un número de electrones correspondiente a estructuras electrónicas llenas, o capas cerradas, tienden a comportarse como cúmulos mágicos, o súper átomos, ya que los sistemas pueden tener un comportamiento químico similar que ciertos elementos de la tabla periódica [13].

Otro parámetro importante en la descripción de cúmulos de metales de transición es la brecha energética entre orbitales HOMO-LUMO, conocida en el idioma inglés como *HOMO-LUMO energy gap*, el cual es un parámetro dependiente del tamaño del sistema. La brecha energética HOMO-LUMO refleja la capacidad de un electrón de moverse desde un orbital ocupado hasta otro desocupado [14], es decir, una gran diferencia entre los orbitales HOMO y LUMO es una forma de caracterizar la estabilidad química como la incapacidad de donar o recibir carga [15], asimismo, las energías de unión entre un cúmulo y algún ligante son mayores cuando la energía del orbital LUMO del cúmulo es relativamente profundo, ya que de esta forma se facilita la transferencia de carga en el sistema [16], [17].

## 2.2. Síntesis y caracterización de cúmulos metálicos

La síntesis de cúmulos metálicos se realiza principalmente por vaporización láser [18], aunque recientemente se han encontrado nuevas formas de síntesis.

En el método de generación de cúmulos por láser los átomos metálicos se obtienen al irradiar con un haz, o calentar una pieza del metal (comúnmente, una placa, o un alambre). Posteriormente, los átomos formados se capturan con un flujo de helio a alta presión, en donde estos se unen para formar el *cluster*. Este método es ampliamente usado en propósitos de investigación, pero debido a la baja intensidad de los haces formados restringe su aplicación tecnológica [10].

Otro método usado es el basado en la generación a través de un magnetrón [19], para este proceso, en el cual el magnetrón emite una descarga para formar el cúmulo, se emplea un cátodo que soporta altas corrientes. Diversos tipos de generadores por magnetrón se encuentran disponibles comercialmente [20], la eficiencia de este método es reducida por la baja presión de la descarga que se emite [10] y por las pérdidas de materia en las paredes del sistema.

A partir del 2005 distintas investigaciones en el *Joint Institute for High Temperatures* (JIHTRAS, por sus siglas en inglés), dieron pie a un método de generación de cúmulos y de implementación sencilla basado en la fotólisis de moléculas que contienen metales en su estructura [18], [21]–[23].

El proceso por microemulsiones es otra técnica utilizada en la preparación de cúmulos de tamaño considerable. Esta técnica permite un control preciso del tamaño y la forma de los sistemas formados [3]. La manera más común de preparar estos cúmulos es con el mezclado de dos microemulsiones distintas, una con la sal metálica y otra con un agente reductor [24].

Para nanocúmulos del orden de 1 nm, que comprenden ya un mayor número de átomos, existen distintos métodos de síntesis [25], como son:

- 1) La síntesis por micela inversa, en donde el crecimiento del cúmulo se controla por un ambiente micro heterogéneo de micelas inversas.

- 2) Formación por reducción química en presencia de estabilizadores, que utiliza reducción de una sal metálica que funciona como precursor, esta reducción puede ser inducida por radiación [26].
- 3) Descomposición de compuestos organometálicos, mayoritariamente de metal carbonilos.

Como las propiedades de los cúmulos dependen principalmente de la nucleación en su proceso de síntesis, se han adaptado diferentes técnicas para obtener resultados certeros, especialmente cuando el número de átomos es pequeño [26]. La caracterización de cúmulos estables se ha logrado con técnicas espectroscópicas como UV/VIS y Espectroscopía de Infrarrojo (IR). Estas técnicas son usadas para determinar la interacción de la superficie con el solvente circundante al cúmulo formado [26], [25].

Diversos autores como Boronat y Leyva-Pérez [27] han logrado la caracterización de cúmulos metálicos a través del uso de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS, por sus siglas en inglés: *X-ray Absorption Spectroscopy*), con esta técnica, aunada a estudios EPR (*Electron Paramagnetic resonance*) y de EDAX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) se pueden obtener ideas de la estructura y composición de los *clusters* a estudiar [28]–[30]. Además, técnicas de microscopía como TEM (*Transition Electron Microscopy*) y AFM (*Atomic-force microscopy*) se utilizan en ciertos casos para estudiar el tamaño y la morfología de los sistemas [25], [26]

Se encuentra reportada en la literatura información acerca de *HOMO-LUMO gaps* como forma de caracterización de la estabilidad de los cúmulos metálicos [31]–[33]. La espectroscopía fotoelectrónica [34], [35] y los potenciales de ionización logran brindar información importante: Las energías de ionización describen la estabilidad de los electrones de valencia del cúmulo, dando un indicio de la naturaleza del enlace metálico originado por dichos electrones [36].

Aunque en cúmulos pequeños de vanadio el carácter magnético no se exhibe en general, es una propiedad medida recurrentemente a través del experimento de Stern-Gerlach [37].

Liu y colaboradores, utilizando la teoría de funcionales de la densidad, lograron advertir que en cúmulos pequeños de vanadio se podría presentar carácter magnético si el tamaño y dimensiones fuesen reducidas y las distancias interatómicas incrementadas [38], hecho que Salahub y Messmer [39] afirman y complementan con un estudio magnético del cúmulo  $V_{15}$ .

### 2.3. Cúmulos metálicos y su interacción con moléculas

Para metales de transición con una capa  $d$  no llena, el enlace direccional y efectos magnéticos dominan las propiedades del sistema. El enlace direccional puede ser contrastado con el enlace deslocalizado en elementos del bloque  $p$  y  $s$ . También, en consecuencia, las estructuras de estos sistemas pueden variar ampliamente de cúmulo a cúmulo, en función de la ocupación de sus orbitales  $d$  [12].

La reactividad de los cúmulos, o su capacidad de adsorber moléculas en su estructura, es resultado de estos enlaces direccionales. Para explicarlo se utiliza la teoría de orbitales moleculares. De forma experimental, la reactividad de los cúmulos se mide y caracteriza a través de técnicas espectroscópicas y mediciones termodinámicas. Diversos estudios teóricos (en su gran mayoría utilizando DFT) y experimentales de la interacción de ligantes con cúmulos de vanadio han sido reportados [4], [9], [40]–[49]. En ellos se observa que el sitio de absorción de especies químicas tales como, CO, NO,  $H_2$  y  $H_2O$ , depende de la geometría del cúmulo, de su tamaño y visiblemente de su carga.

### 3. Justificación y objetivos

El estudio estructural y electrónico de cúmulos de vanadio, así como su reactividad química, ha sido una línea de investigación presente desde los años noventa [4]. Los trabajos posteriormente publicados por distintos autores divergen en cuanto a las geometrías, estados de espín y energías de ionización de cúmulos pequeños de vanadio [5], [6], [43], [50]–[52], por esta razón, utilizando un método que describe de forma muy cercana el carácter electrónico de sistemas metálicos [53], [54] se procede a realizar el estudio, sabiendo bien que en los cálculos utilizando DFT los resultados que se obtienen dependen fuertemente del funcional de intercambio y correlación usado, así como del conjunto de bases empleado [12].

Asimismo, se ha observado una dependencia importante del número de átomos en el *cluster* con la reactividad del mismo. Se pretende obtener indicios estructurales de esta dependencia, caracterizando el sitio de adsorción preferente del agua como ligante en las estructuras metálicas y su deformación estructural.

Como objetivos del proyecto se tienen los siguientes:

- 1) Caracterización estructural y electrónica de cúmulos de vanadio neutros y catiónicos:  $V_x$  y  $V_x^+$ , donde  $x=1-7$ .
  - a) Análisis de la distribución de carga en la estructura metálica
  - b) Estudio del carácter magnético de los cúmulos
  - c) Obtención de la energía de ionización para los cúmulos y comparación con experimentos reportados
  - d) Determinación de la energía de disociación de cada cúmulo, neutro y positivo
  - e) Análisis de frecuencias en el infrarrojo
  - f) Obtención de energías de orbitales moleculares y brecha energética

- 2) Estudio del sitio de adsorción preferente de la molécula de agua en cada cúmulo estudiado: neutros y catiónicos en estados basales y excitados.
  - a) Obtención de la energía de unión en el enlace cúmulo-ligante
  - b) Estudio del enlace a través de orbitales moleculares
  
- 3) Análisis del carácter de la molécula de agua enlazada en los cúmulos.
  - a) Estudio de la distribución de carga en los sistemas metal-oxígeno
  - b) Estudio del cambio en la magnetización del sistema cúmulo-ligante
  - c) Análisis de frecuencias en el infrarrojo y modos normales de vibración del agua, particularmente del modo *bending* para su comparación con experimentos reportados
  
- 4) Construcción de tendencias entre en la reactividad del cúmulo, su distribución de carga y estado energético de orbitales moleculares (OM), frecuencias en el infrarrojo, en función del tamaño de cada cúmulo de vanadio y de cada sistema cúmulo-agua.

En cada uno de los sistemas se realiza un análisis de frecuencias, descartando estados excitados; y de contaminación de espín, asegurando una obtención de las estructuras estables y de un correcto análisis de carga [55].

## 4. Metodología

Los cálculos realizados se basaron en la teoría de funcionales de la densidad. Se usó el funcional de Becke '88 para el intercambio [53] y el funcional de Perdew y Wang '91 para la correlación [54], esta combinación se conoce como BPW91. Este funcional ha mostrado una buena caracterización de sistemas con metales de transición y su interacción con ligantes [7], [56]–[58]. Además, se integró al cálculo una corrección para la correlación electrónica en un rango amplio de distancia, tomando en cuenta fuerzas débiles de Van der Waals, permitiendo así describir interacciones entre el ligante y el cúmulo. Esta corrección es un modelo semi-empírico, introducido por Grimme en 2006 [59], denominado D2. El método utilizado en el presente se referirá en adelante como BPW91-D2.

La base empleada en el trabajo fue la base triple- $\zeta$  6-311++G(2d,2p), conjunto de bases gaussianas de valencia dividida desarrolladas por Pople [60], que ha sido usadas en la caracterización de sistemas de *clusters* metálicos y su interacción con ligantes, por Castro y colaboradores [7], [56]–[58]. El conjunto de bases quedaron definidos para cada átomo como: H(6s2p)/[4s2p], O(12s6p2d)/[5s4p2d] y V(15s11p6d2f)/[10s7p4d2f].

La obtención de las estructuras más estables, y de los estados excitados, se realizó con cálculos del tipo *all electron*, o todos los electrones, utilizando el software Gaussian 09 [61] para llevar a cabo los cálculos cuánticos, y los paquetes Gaussview 5.0 [62] y Chemcraft 1.8 para la visualización de los archivos de salida.

Se usó un criterio de convergencia de  $10^{-6}$  unidades atómicas (au) para la energía total en las estructuras. Se obligó a los sistemas a prevenir una reorientación molecular, causada por la imposición de un grupo puntual en cada geometría a optimizar en el proceso. Con este método se realizó un estudio de todas las posibles geometrías adoptadas por los sistemas en cada estado de espín definido con la multiplicidad,  $M=2S+1$ , en donde  $S$  es el espín total del sistema; se examinaron mínimo tres multiplicidades diferentes para cada sistema. Las distintas geometrías fueron optimizadas con un límite de  $3 \times 10^{-4}$  au para la media cuadrática o RMS (del inglés, *root mean square*) en las fuerzas.

La evaluación de los estados basales o *ground states* (GS) para cada sistema se llevó a cabo utilizando una malla ultra fina en el cálculo. Los estados basales obtenidos fueron confirmados como estados de mínima energía en la superficie de energía potencial (PES, *Potential Energy Surface*) por medio de la estimación de los modos normales de vibración, llevados a cabo en una aproximación armónica. Las energías totales incluyen la energía vibracional en el punto cero.

El análisis de distribución de carga y ocupación electrónica en los sistemas optimizados se llevó a cabo utilizando la aproximación NBO (*Natural Bond Orbitals*) [63]–[65], la cual permite describir la distribución electrónica de sistemas con alto carácter iónico, como metales.

Para el cálculo de las energías de ionización se utilizó la siguiente relación:

$$EI = E[V_x^+] - E[V_x] \quad (4.1)$$

Donde  $E(V_x^+)$  es la energía del estado basal del cúmulo catiónico y  $E(V_x)$  la energía del estado basal del cúmulo neutro. Se calcularon energías de ionización adiabáticas, EIA y energías verticales, EIV. La EIA se obtuvo sin retención de geometría, es decir, se obtuvieron las estructuras optimizadas basales para cúmulo neutro y catión y posteriormente se realizó la diferencia de energía. Esta forma de cálculo difiere de la energía de ionización vertical, en la cual se calcula la estructura más estable en la molécula neutra, y se realiza un cálculo de energía simple en la estructura catiónica con la geometría inicial, es decir, se fija una geometría en el estado catiónico.

En los cúmulos aislados, los resultados obtenidos se compararon con la energía de ionización reportada experimentalmente.

La energía de ionización en los sistemas cúmulo-agua se llevó a cabo de una manera similar a la mostrada en la ecuación 4.1:

$$EI = E[V_x^+ H_2O] - E[V_x H_2O] \quad (4.2)$$

La obtención de la energía de disociación de los cúmulos se define como:

$$D_x = [E V_{x-n} + E V_n] - [E(V_x)] \quad (4.3)$$

para el cúmulo de estudio en estado neutro, donde  $E[V_x]$  es la energía del estado basal del cúmulo con  $x$  átomos y las cantidades  $E V_{x-n}$  y  $E V_n$  dependen de la ruta de desfragmentación descrita, donde  $1 \leq n \leq x$ .

De forma análoga, la energía de disociación para cúmulos catiónicos se encuentra definida con la siguiente relación:

$$D_x^+ = [E V_{x-n}^+ + E V_n] - [E V_x^+] \quad (4.4)$$

Con  $E V_x^+$  como la energía del estado basal o GS (*Ground State*) del cúmulo catiónico con  $x$  átomos [5]. Nótese que las relaciones 4.3 y 4.4, pueden adecuarse para obtener la energía de desfragmentación de dos o más átomos en el sistema, adecuando los valores de  $n$  [42].

Se realizó un análisis de los sitios preferentes de adsorción de la molécula de agua en el cúmulo, se estudiaron todos los sitios posibles de interacción del ligante, en tres multiplicidades distintas para cada posición.

Para el cálculo de la energía de disociación entre cada cúmulo y la molécula de agua se usó la siguiente relación:

$$E_d = E[V_x^n] + E[H_2O] - E[V_x^n H_2O] \quad (4.5)$$

donde  $n = 0, +1$ , expresa el estado de carga de los complejos.

El análisis de las frecuencias de vibración en el infrarrojo, los momentos magnéticos por átomo (obtenidos usando el análisis de densidad de espín local bajo la aproximación de Mulliken) y las energías de los orbitales moleculares, especialmente entre orbitales HOMO y LUMO, para cada uno de los sistemas estudiados se llevó a cabo con la paquetería Gaussview 5.0.

En los cálculos realizados se generan dos tipos de orbitales, alfa y beta, estos dos conjuntos de orbitales son ligeramente distintos, efecto llamado polarización de espín. De esta forma la función de onda que describe al sistema no es una eigenfunción del espín total, por esta situación, se introduce un error en el cálculo, llamado contaminación de espín. El análisis de esta propiedad es importante ya que tiende a ser relevante en estados de transición o en compuestos con metales de transición en alto espín [55].

## 5. Resultados y discusión

Se obtuvieron estados de mínima energía para cada cúmulo de vanadio, en función de su tamaño y su carga total, así como los estados en los cuales el agua se adsorbe de forma preferencial en los cúmulos. Se caracterizaron sus propiedades electrónicas y estructurales para cada sistema. En el caso de la energía de ionización, la energía de unión por átomo y las frecuencias de vibración del agua en el infrarrojo, los datos obtenidos fueron comparados con los resultados experimentales. Por último, se marcaron tendencias generales encontradas en las propiedades en función del tamaño del cúmulo y de su estado de carga.

### 5.1. Análisis estructural y electrónico de los estados basales de cúmulos $V_x$ y $V_x^+$

Las secciones consecutivas se refieren a un análisis individual de cada sistema en función del número de átomos que lo componen. Las tablas 5.13-5.15, al final del apartado, presenta un resumen de las características principales encontradas en la serie de resultado.

#### 5.1.1. Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 1$

El estado basal obtenido para el átomo de vanadio neutro correspondió a una multiplicidad de  $M=6$ , en términos de configuración electrónica representa  $[Ar]3d^44s^1$ . Los resultados experimentales [66] apuntan a una multiplicidad de  $M=4$ , es decir, una configuración electrónica  $[Ar]3d^34s^2$ .

Se ha encontrado en muchos estudios teóricos que la energía total de átomos de metales de transición representa la mayor fuente de error, lo cual desemboca en la aseveración de que una descripción apropiada del átomo de vanadio, requiere una gran precisión en cálculos de

estados electrónicos de capa abierta. Utilizando DFT no se puede realizar una predicción acertada de estos sistemas [48], [67], [68], debido a que no es una teoría de carácter multiterminantal, es difícil describir estados en capas abiertas, lo que se desemboca en una mala caracterización de estados basales de átomos.

Russo y colaboradores [67], utilizando DFT con el funcional BLYP, encontraron un estado basal para el vanadio correspondiente a una multiplicidad de  $M=6$ , con una diferencia energética con el estado cuadruplete de  $-0.38$  eV. Se comparó en la tabla 5.1.1 dicho valor con el reportado experimentalmente y el obtenido en este trabajo.

Tabla 5.1.1: Energía de transición correspondiente a  $3d^34s^2 \rightarrow 3d^44s^1$  para el átomo de vanadio.

| Transición                                | Presente trabajo<br>(eV) | Russo <i>et. al.</i><br>(eV) | Experimento <sup>a</sup><br>(eV) |
|---|--------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| $(^4F)3d^34s^2 \rightarrow (^6D)3d^44s^1$ | -0.76                    | -0.38                        | 0.25                             |

<sup>a</sup>Obtenido por espectroscopía fotoelectrónica. Referencia [66]

Los dos resultados teóricos mostrados en la tabla 5.1.1 muestran que el estado  $3d^44s^1$  es el basal, debido a la energía negativa obtenida en el cómputo de la energía de transición. Los resultados experimentales aseguran que esta transición requiere 0.25 eV para llevarse a cabo, 0.25 eV y 0.11eV después de la corrección relativista 0.11 eV hecha por Raghavachari [68].

El momento magnético encontrado experimentalmente para el átomo neutro es de  $5 \mu_B$ , obtenido con la relación 5.1. Este valor diverge del resultado obtenido con  $M=4$ , es decir  $3 \mu_B$ .

Para el átomo de vanadio en estado catiónico se encontró un estado basal quintuplete, con  $[Ar]3d^4$ , en total acuerdo con la determinación experimental [66]. El momento magnético obtenido para esta configuración electrónica es de  $4 \mu_B$ . Se concluye que el funcional utilizado en este trabajo logra describir de manera correcta el estado catiónico del átomo de vanadio, pero existen dificultades al analizar el estado neutro, debido a la construcción del funcional, no es capaz de explicar estados multireferenciales.

La determinación de la contaminación de espín se lleva a cabo comparando el valor de  $s(s + 1)$ , donde  $s$  es la mitad del número de electrones desapareados, con el valor de contaminación de espín obtenido con el cálculo  $\langle S^2 \rangle$ .

La comparación de la contribución se realiza con los datos en la tabla 5.1.2. La contaminación de espín resulta ser despreciable si el valor de  $\langle S^2 \rangle$  difiere de  $s(s + 1)$  por menos del 10%.

*Tabla 5.1.2: Eigenfunciones de espín [55]*

| Número de electrones desapareados | $s$ | Multiplicidad | $\langle S^2 \rangle$ |
|-----------------------------------|-----|---------------|-----------------------|
| 0                                 | 0   | 1             | 0                     |
| 1                                 | 0.5 | 2             | 0.75                  |
| 2                                 | 1   | 3             | 2.00                  |
| 3                                 | 1.5 | 4             | 3.75                  |
| 4                                 | 2   | 5             | 6.00                  |
| 5                                 | 2.5 | 6             | 8.75                  |

Para el átomo neutro se obtuvo del cálculo un valor de  $\langle S^2 \rangle = 8.75$ , correspondiente a una multiplicidad de  $M = 6$ , dicho de otra forma, 5 electrones desapareados. En el caso del catión se obtiene  $\langle S^2 \rangle = 6.00$ , para 4 electrones desapareados. Ambos resultados expresan que no existe una contribución de contaminación de espín en el sistema, es decir, no se encuentran mezclados estados de más alta energía con el basal.

### 5.1.2. Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 2$

El dímero neutro de vanadio presentó una distancia de equilibrio de 1.741 Å, en un estado electrónico correspondiente a  $M=3$ . Spain, Behm y Morse, reportaron una distancia para este

sistema de forma experimental correspondiente a  $1.774 \text{ \AA}$ , a través de mediciones de resonancia de ionización de dos fotones [69]. Los resultados estructurales, así como el momento magnético por átomo se puede observar en la figura 5.1.

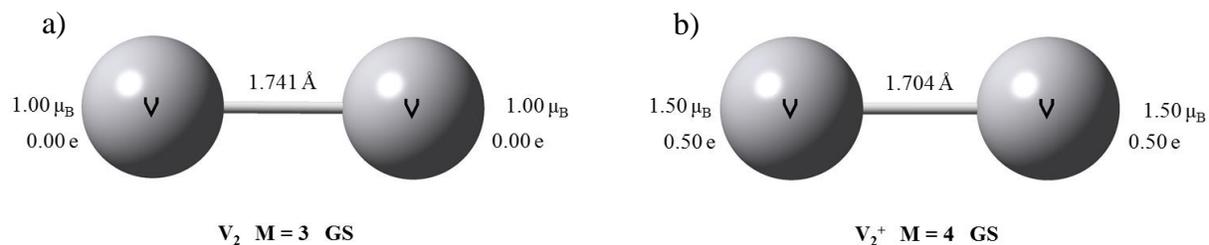


Figura 5.1. Estructuras basales de los dímeros de vanadio, neutro y catiónico.

Se puede apreciar que para el dímero neutro el momento magnético de cada átomo es igual al momento magnético promedio por átomo. Este resultado habla de la simetría en el sistema.

El análisis de carga obtenido con la aproximación NBO resultó en ausencia de carga en cada uno de los átomos de forma independiente. La configuración electrónica efectiva obtenida con el análisis desembocó en un estado  $4s^{0.50}3d^{1.48}4p^{0.03}$  para los electrones de valencia en cada uno de los átomos. Se puede aseverar que los electrones enlazantes predominaron con un carácter *d*. Aunado a esto, se encontró que existen en el sistema 4 BD (*Two center bond*).

En comparación con la estructura neutra, el dímero catiónico presentó una ligera disminución de la distancia de enlace, de  $1.741 \text{ \AA}$  a  $1.704 \text{ \AA}$ , como se observa en la figura 5.1.b. Este hecho es consistente con lo esperado, ya que, al abstraer un electrón del sistema, los átomos tienden a presentar una mayor atracción coulombica con los electrones restantes. Esta relajación en el sistema aparece debido a que los electrones ionizados tienden a salir de orbitales de enlace. La multiplicidad en el catión cambió a un estado cuadruplete, generando así un momento magnético promedio de  $\mu_B = 1.50$ . La partición de la carga total del sistema se

genera de forma equitativa en los átomos, siendo 0.50 e (unidades de carga) en cada uno de los dos átomos.

Con el análisis NBO se obtuvo el resultado similar en cuanto a configuración efectiva:  $4s^{0.09}3d^{1.41}4p^{0.02}$ , lo cual indica que existe una mayor cantidad de densidad electrónica enlazante en orbitales del tipo d. Para el estado catiónico la cantidad de enlaces de dos centros, BD, es de 3, explicándose probablemente a la disminución de electrones en el sistema.

Cabe resaltar que la molécula neutra presenta un momento dipolar igual a cero, en la molécula catiónica este resultado es de  $\mu = 4.8$  D.

El valor de la contaminación de espín para el sistema neutro es  $\langle S^2 \rangle = 2.01$ , expresando una diferencia del 0.5% comparada con el valor esperado en la tabla 5.2. Para el dímero catiónico se obtuvo  $\langle S^2 \rangle = 3.75$  para  $M = 4$ .

La importancia del dímero como motivo recurrente en las estructuras obtenidas para un mayor número de átomos se discutirá en las secciones consecuentes. La gran energía de disociación obtenida para este sistema neutro es objeto de estudio, en 2014, Truhlar y colaboradores trataron de explicar la fuente de error en la energía de disociación  $D_0$  para el dímero, dando cuenta de la dependencia de los funcionales de intercambio y correlación utilizados [70]. De forma experimental Armentrout *et al.* determinaron  $D_0 = 2.753 \pm 0.001$  eV, el resultado obtenido con BPW91-D2 fue de 2.82 eV, valor que supera a los reportados por Truhlar con 43 funcionales de intercambio y correlación, en donde los errores alcanzan hasta  $\pm 2.6$  eV. Aunado a esto, la energía de ionización obtenida para el dímero fue de 6.20 eV contra  $6.10 \pm 0.05$  eV obtenida experimentalmente [36].

De esta manera, la buena descripción energética y estructural del dímero permite validar el método computacional utilizado, dando confiabilidad a los cálculos hechos bajo el funcional BPW91-D2 y la base 6-311++G(2d,2p).

### 5.1.3. Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 3$

Para el estado basal del cúmulo neutro de 3 átomos de vanadio se obtuvo un estado de espín doblete, mientras que para el catión se obtuvo un aumento en la multiplicidad a  $M = 3$ . Se obtuvieron triángulos isósceles para ambas geometrías basales. La contaminación de espín para los sistemas fue de  $\langle S^2 \rangle = 0.78$  y  $\langle S^2 \rangle = 3.35$ , neutro y catión, respectivamente. En el sistema neutro se obtuvo un porcentaje de diferencia de 3.8%, pero para el estado catiónico fue del 67.5%. Un alto valor de contaminación de espín se debe a la combinación de estados de más alta energía con el estado fundamental del sistema, por esta razón, se procedió a realizar en estos sistemas un cálculo *Resctricted Open Shell*, para usar una función de onda de capa abierta restringida, aunque los resultados no presentaron mejora. En consecuencia, el cálculo no se considera tan confiable como los otros obtenidos en el trabajo.

Las geometrías obtenidas del trímero se muestran en la figura 5.2. La estructura catiónica presentó una elongación del átomo en la punta y los restantes dos átomos exhibieron una contracción de aproximadamente  $0.03 \text{ \AA}$ .

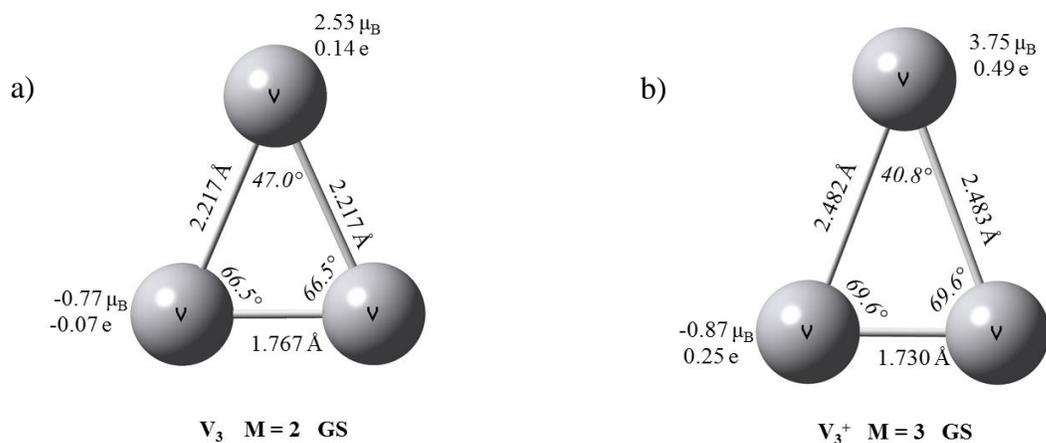


Figura 5.2. Estructuras basales de los trímeros de vanadio, neutro y catiónico.

Al igual que en los dímeros presentados, existe una relajación de los átomos de la base de ambos triángulos. Aunque la distancia entre estos creció en comparación con el sistema  $V_2$  aislado, se observa la prevalencia del motivo dimérico en ambas estructuras. Debido a la fuerte unión entre estos dos átomos de vanadio, las estructuras para el trímero tendieron a presentarse como triángulos isósceles, haciendo imposible localizar por convergencia una estructura equilátera, este resultado es similar al obtenido por Li y colaboradores utilizando el método DV- $X\alpha$  [51]. Se encontró correlación con resultados experimentales del trímero catiónico, mediante espectroscopía de absorción óptica [50].

Otros trabajos reportados utilizando el funcional BPW91 con una base menor (6-311+G) se obtiene un triángulo equilátero [5]. A través de los funcionales PW86-P86 GGA y un sistema de bases diseñado para vanadio se obtienen, de igual forma, triángulos equiláteros para los estados neutros y cationes, aunque los estados entre simetría  $C_{2v}$  y  $D_3$  difieren por 0.001 kcal/mol, es decir son degenerados [52]. Esto pone en evidencia la sensibilidad de cúmulos pequeños de vanadio a los niveles de teoría utilizado y la calidad del conjunto de bases.

El momento magnético por átomo sufrió un aumento del estado neutro al catión. Se observa en la figura 5.2 que la mayor carga en los dos cúmulos se presentó en el átomo del ápice, así como el mayor momento magnético, generando un acoplamiento anti ferromagnético. La simetría del sistema produjo que los átomos de la base del isósceles exhibieran el mismo momento magnético y la misma carga, hecho expresado en ambos sistemas. El momento dipolar para los *clusters* fue de 0.4 D para el neutro y 12.9 D para el catiónico. Este vector de momento dipolar tiene dirección procedente de la base del triángulo hacia la punta del mismo. Con los comportamientos de carga y momento magnético por átomo, sumando el comportamiento del dipolo eléctrico, se puede especular que el sitio de mayor reactividad en estos cúmulos es dicho átomo.

La población de espín obtenida en el cálculo son consistentes con los datos obtenidos por cálculos ADF de Minemoto *et al.* [50]

La configuración electrónica efectiva de los electrones de valencia para cada átomo en la base del sistema neutro fue de  $4s^{0.35}3d^{1.85}4p^{0.17}5s^{0.01}5p^{0.01}$  y el átomo restante presentó  $4s^{0.45}3d^{1.69}4p^{0.11}5s^{0.01}5p^{0.01}$ . El cambio entre estas configuraciones se originó en orbitales 4s, 3d y 4p, disminuyendo la densidad de electrones para el átomo de la punta en estos dos últimos orbitales, esta diferencia originó que este átomo tuviera el mayor déficit de carga y mayor momento magnético, la relación encontrada muestra que se presentan momentos magnéticos más altos mientras menos densidad se encuentre en la configuración electrónica. Para el átomo superior del sistema catiónico la configuración resultante fue  $4s^{0.18}3d^{0.21}4p^{0.02}$  para el átomo en la punta y  $4s^{0.40}3d^{2.39}4p^{0.03}$  para los átomos restantes. Se puede ver que no se presentaron electrones en orbitales de más alta energía como en el caso del sistema neutro, esto puede dar indicio de una mayor reactividad del sistema neutro.

Se encontraron 6 enlaces BD y un par libre en  $V_3$  y 6 enlaces BD y ni un par libre en  $V_3^+$ , de igual forma, este par libre en el cúmulo neutro puede adjudicarle una mayor reactividad, aunque el momento magnético del átomo en la punta del catión es mucho mayor que el del neutro como se presenta en 5.2.

#### 5.1.4. Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 4$

Se probaron dos geometrías de partida para 4 átomos de vanadio en los dos estados de carga, geometría plana y tetraédrica. La estructura plana resultó ser la más estable para los dos sistemas, tanto neutro como catiónico. Esta estructura difiere energéticamente del estado tridimensional por 3.9 kcal/mol de  $V_4$  y por 8.7 kcal/mol de  $V_4^+$ , como se analizará posteriormente, estas diferencias son pequeñas, y con ellas se puede explicar procesos de preferencia de formación cinética en el cúmulo.

Diversos estudiados experimentales y teóricos encuentran como estados basales tanto a la estructura tridimensional como a la bidimensional del tetrámero. Una manera de caracterizar el estado basal de estos cúmulos es con la información experimental de energía de ionización, como se discute en la sección 5.2.

El cálculo del cúmulo de vanadio en estado neutro dio como resultado una multiplicidad de  $M = 3$  para el estado basal. Las distancias internucleares relevantes se muestran en la figura 5.3.a, así como el análisis de carga y el momento magnético por átomo.

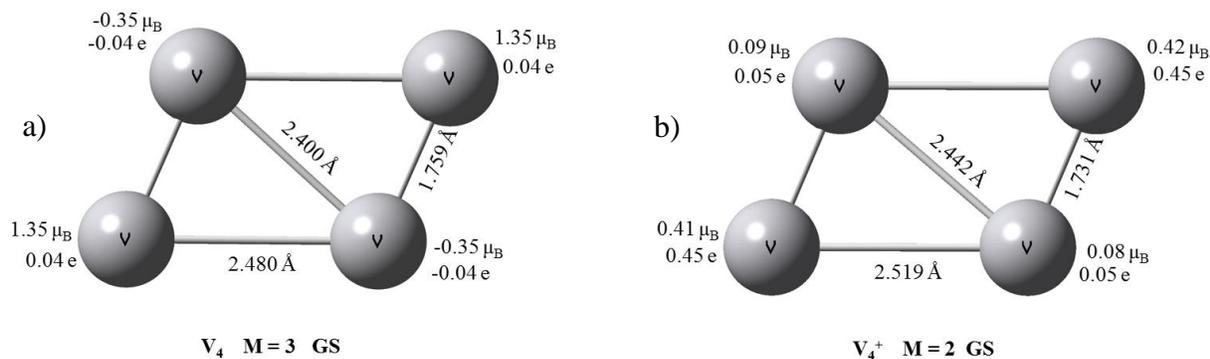


Figura 5.3. Estructuras basales de los cúmulos  $V_4$ , neutro y catiónico.

El momento magnético promedio por átomo corresponde a  $\mu_B = 0.5$ , aunque la distribución de estos valores no es uniforme en el cúmulo. Los dos átomos que se encuentran más alejados unos de otros son los que presentaron el mayor momento magnético individual, así como un valor de carga positiva, según el análisis de NBO. Los átomos separados por 2.400 Å expusieron valores de carga negativa y un momento magnético menor que cero. Dicho sistema también exhibió un momento dipolar igual a cero.

Se puede observar en la figura del cúmulo neutro que se podría descomponer estructuralmente en dos dímeros con distancia internuclear de 1.759 Å, expresando de nuevo la importancia de la estabilidad del dímero en estos cúmulos. Al relajarse al estado catiónico los dímeros se contraen y la distancia de unión entre ellos se elonga 0.039 Å, dado que el sistema ejerce preferencia a la interacción dimérica.

La configuración electrónica efectiva para el cúmulo neutro es distinta para cada pareja de átomos en la estructura, observándose una gran dependencia de las propiedades electrónicas con la estructura basal del *cluster*. En general, la tendencia de tener los electrones de valencia en orbitales  $d$  se sigue en cada uno de los átomos en los dos estados de carga. La configuración electrónica efectiva expresó una mayor densidad electrónica en orbitales  $s$ ,  $d$  y  $p$ , entre los átomos separados por 2.400 Å en  $V_4$  y un caso similar en los átomos análogos en  $V_4^+$ , continuando con el fenómeno descrito en la sección del trímero. En los tetrámeros,

se puede relacionar también la coordinación de los átomos de la estructura con los parámetros electromagnéticos, siendo los átomos menos coordinados los que presentaron un mayor déficit de carga y un mayor  $\mu_B$ .

Utilizando el análisis NBO se logró encontrar que existen en el sistema 8 BD, enlaces de dos centros, y un par solitario, en contraste con la estructura catiónica, en donde se obtuvo del análisis 9 BD y ningún par solitario. Se predice con eso una mayor estabilidad del cúmulo catiónico a la interacción de una molécula de agua, puesto que, comparado con el estado neutro, un par electrónico solitario tendería a otorgar cierta reactividad al sistema.

La estructura catiónica del cúmulo se redujo en una dimensión, y se expandió en otra, como se puede observar en la figura 5.3. La multiplicidad disminuyó a  $M = 2$ , pero la distribución del momento magnético y de la carga en cada átomo siguió una tendencia similar, comparándose con el sistema  $V_4$ . En estado neutro se presentó un acoplamiento anti ferromagnético entre los átomos del cúmulo, ver Fig. 5.3, mientras que en el catión es más bien un comportamiento ferromagnético entre los átomos.

El valor de contaminación de los sistemas fue  $\langle S^2 \rangle = 2.12$  para el neutro y  $\langle S^2 \rangle = 0.79$  para el catión. Estos valores corresponden al 6% y a 5.3%, respectivamente.

### 5.1.5. Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 5$

El estado basal para  $V_5$  y  $V_5^+$  es una estructura tridimensional, formando una bipirámide trigonal distorsionada. El isómero bidimensional se encuentra por encima del estado basal por 16.1 kcal/mol. Para cúmulos de metales de transición, el cambio estructural sucede comúnmente al pasar de tres a cuatro átomos [71]. Kondow [50] y colaboradores encontraron a través de estudios espectroscópicos y de simulación una bipirámide pentagonal como la estructura más estable para el pentámero .

Las geometrías basales se presentan en la figura 5.4. Para la molécula neutra se encontró un estado de espín correspondiente a  $M = 2$ , mientras que para el catión fue de  $M = 3$ . En

este caso, la multiplicidad subió en el proceso de ionización, quedando en la estructura catiónica un electrón desapareado más. Esta puede ser, aunada a una contracción general del cúmulo catiónico, una contribución probable para el aumento en el momento dipolar de las estructuras. En el cúmulo neutro se obtuvo un momento de  $\mu = 0.33$  D, mientras que para el cúmulo basal el momento aumentó hasta  $\mu = 3.72$  D.

En la figura 5.4 es posible observar la presencia de dos dímeros en cada una de las estructuras. El cúmulo neutro exhibió dos de distancias iguales, contrario al catión, en donde las unidades disminuyeron su distancia internuclear en proporciones distintas. La presencia de los dímeros de vanadio en cúmulos de mayor tamaño logra explicar la poca simetría presentada en los sistemas con  $x \geq 5$ .

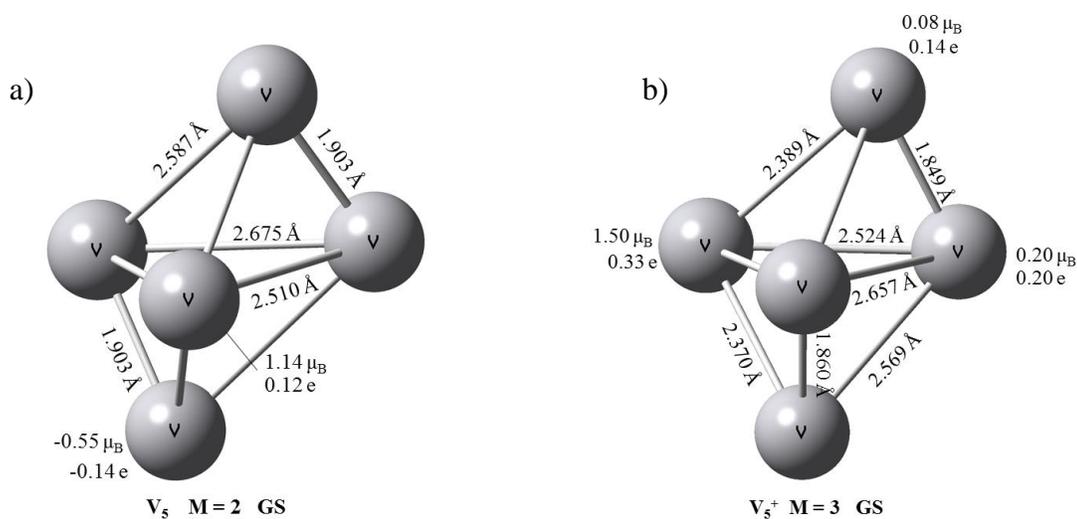


Figura 5.4. Estructuras basales de los cúmulos  $V_5$ , neutro y catiónico.

Los momentos magnéticos por átomo en el sistema neutro presentan una desviación considerable del esperado promedio por átomos:  $0.2 \mu_B$ . Como se observa en la figura 5.4.a uno de los átomos que forman la base triangular tiene un momento magnético de  $1.14 \mu_B$ , superior a los esperado, dicha magnitud se contrarresta con la contribución de los átomos de las puntas, ambos teniendo un valor de momento magnético de  $-0.55 \mu_B$ , generando así un acoplamiento antiferromagnético entre los átomos axiales y ecuatoriales. Los dos átomos restantes

en la estructura mantuvieron un momento magnético de  $0.48 \mu_B$ , estos resultados son comparables con el análisis de carga en los átomos, ya que, como se observa en esta figura, ambos parámetros siguieron una tendencia en cuanto al cambio en la magnitud, es decir, un valor alto de momento magnético localizado en un átomo corresponde a uno alto en carga positiva, además, se apreció un número de coordinación igual en todos los átomos de los dos estados de carga.

Cuando el sistema se ioniza, el momento magnético promedio por átomo aumentó a  $0.4\mu_B$ , el análisis por átomo presentado en la figura 5.4.b presenta un átomo de la base triangular con una magnitud elevada en su momento magnético, de manera similar al caso neutro. Los átomos restantes contribuyen al momento total de  $2 \mu_B$ , todos en forma positiva. La importancia de estos sitios magnéticos se discute posteriormente, debido a su reactividad frente a la adsorción de agua, debido que en los estados basales se localizaron en el plano ecuatorial del cúmulo.

La configuración electrónica efectiva del átomo con mayor momento magnético de la estructura neutra presentada fue  $4s^{0.23}3d^{1.54}4p^{0.18}$ , y en el estado catiónico de  $4s^{0.22}3d^{1.31}4p^{0.10}$ , ambos átomos independientemente son los que mantienen una menor densidad electrónica en orbitales  $d$  y  $s$ , y la mayor ocupación en orbitales tipo  $p$ . Aunado a esto, el sistema neutro expuso 12 enlaces de dos centros y un electrón solitario, mientras que el catiónico 10 BD y un par electrónico libre.

La contaminación de espín en el sistema fue  $\langle S^2 \rangle = 0.81$  y  $\langle S^2 \rangle = 2.10$  para el neutro y el catión, de forma correspondiente. Generando de esta forma un porcentaje de diferencia con  $s(s+1)$  de 8% para el neutro y 5% para el catión.

### 5.1.6. Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 6$

Las optimizaciones realizadas para el cúmulo de 6 átomos se hicieron iniciando con una geometría octaédrica. El cálculo dio como resultado, en distintas multiplicidades, dos estructuras: la geometría basal con simetría cercana a una  $C_{2v}$ , y una estructura de octaedro distorsionado que se encuentra por encima en energía 3.8 kcal/mol en la molécula neutra y 6.0

kcal/mol en la catiónica, esta estructura es la típica esperada para cúmulos de metales de transición [72], [73].

Las estructuras basales se presentan en la figura 5.5. Comparando las dos disposiciones se observó una relajación y contracción de enlaces en las moléculas, generando una estructura similar en dimensiones cuando se traslada de un estado electrónico a otro. De igual manera, se observa la presencia de tres motivos diméricos en cada estructura, dos pares formando la base del cúmulo (similar a los tetrámeros obtenidos, ver figura 5.3), y uno más encima de estos, completando así el hexámero en estado basal.

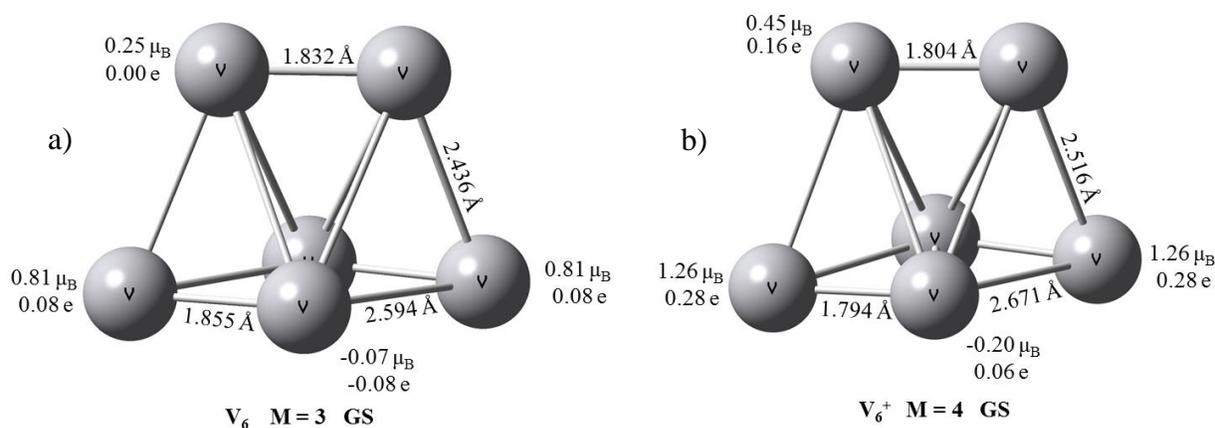


Figura 5.5. Estructuras basales de los cúmulos  $V_6$ , neutro y catiónico.

Se puede aseverar, que, tanto el *cluster* neutro, como el catiónico tienen una simetría en las cargas que presentan sus átomos, así como de su momento magnético, en donde se exhibió acoplamiento anti ferromagnético en los cuatro átomos de la base y una distribución simétrica de la población de espín en el bloque dimérico, como se obtuvo en  $V_2$  aislado. El cambio de estructura neutra a la catiónica procedió con un aumento en la multiplicidad del sistema. Los momentos magnéticos con mayor magnitud localizados en cada átomo se encontraron en dos de los átomos de la base, al igual que la carga más positiva de cada átomo, como se ha observado en los sistemas más pequeños.

La coordinación de cada átomo exhibe la tendencia presentada en el análisis de  $V_4$  y  $V_4^+$ , en donde los átomos menos coordinados presentan un mayor déficit de carga y un momento

magnético mayor. En ambos estados de carga, los cúmulos presentaron una menor coordinación en los cuatro átomos en el plano ( $NC=3$ ), mientras que los dímeros con número de coordinación 4, mostraron tendencia a menor carga positiva y, por lo tanto, mayor densidad electrónica localizada según el análisis de configuración electrónica efectiva. Por esta razón, se espera que la reactividad hacia  $H_2O$  se origine principalmente en los dos átomos superiores.

El momento dipolar en las moléculas difiere considerablemente. En el cúmulo neutro se observó un momento dipolar de  $\mu = 0.6$  D. Para el estado cargado el momento dipolar fue de 12.6 D. De igual forma que en el cúmulo de 5 átomos, se encuentra una mayor densidad electrónica en orbitales del tipo  $s$ , y la menor en las del tipo  $d$ , para los átomos con mayor magnitud de momento magnético, pero en este caso, la configuración electrónica efectiva mostró que en orbitales de tipo  $p$  existen menos electrones comparados con los otros átomos. Este hecho es comparable en las dos estructuras basales. El análisis NBO para el cúmulo neutro presentó 11 enlaces BD y 3 electrones libres, mientras que en el catiónico se exhiben 9 BD y 4 pares libres, con esto se puede inferir una mayor reactividad en el catión.

Se obtuvo  $\langle S^2 \rangle = 2.06$  y  $\langle S^2 \rangle = 3.83$  para los sistemas  $V_6$  y  $V_6^+$ , respectivamente. Estos valores hablan de una diferencia de menos del 3% para las dos estructuras, según la comparación con los valores de la tabla 5.1.2.

### 5.1.7. Sistemas $V_x$ y $V_x^+$ , con $x = 7$

Las geometrías de partida utilizadas para el análisis de este cúmulo fueron *monocapped*-octaedro y bipirámide de base pentagonal (bpp). Las estructuras basales resultaron ser bipirámides de base pentagonal distorsionadas, difiriendo del estado excitado por 15.4 kcal/mol.

La figura 5.6.a muestra la estructura basal obtenida para el cúmulo  $V_7$ , el cual corresponde a un estado doblete con un momento magnético promedio de  $0.14 \mu_B$ . Las contribuciones de mayor magnitud se encontraron en los átomos del vértice de la estructura, así, como la mayor cantidad de carga por átomo. Se observa una distorsión de la base pentagonal de la estructura, ocasionando un acercamiento de uno de los átomos ecuatoriales a uno axial. Se aprecia en 5.6.a que esta distorsión se puede explicar por la formación de un dímero con  $1.977 \text{ \AA}$ .

Dos dímeros más formados en el plano pentagonal con  $1.946\text{\AA}$  fueron localizados para esta geometría, evidenciando de nuevo la importancia de este bloque de construcción.

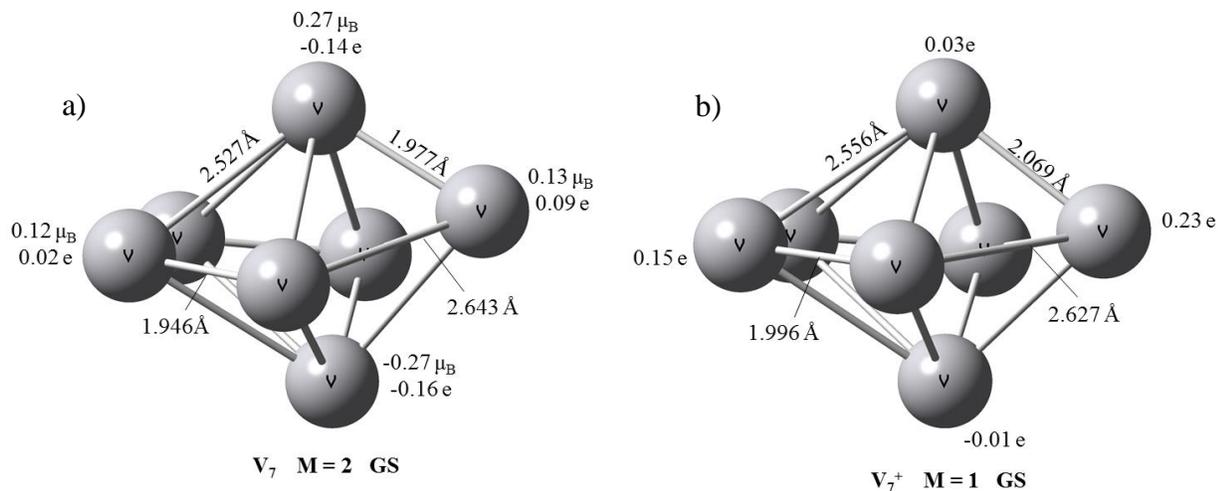


Figura 5.6. Estructuras basales de los cúmulos  $V_7$ , neutro y catiónico.

En la estructura catiónica el átomo distorsionado se desplazó hacia el plano del pentágono generando una estructura más simétrica, observable en la figura 5.6.b. El estado catiónico dio como resultado un singulete, con cargas distribuidas de forma casi regular por los átomos. Esta estructura presentó una expansión en su tamaño, contrastándose con la molécula neutra, presentando únicamente dos dímeros con longitud de enlace de  $1.996\text{\AA}$ , concluyendo así, que el proceso de ionización abstraigo un electrón de enlace del dímero formado entre el átomo ecuatorial y el axial de la estructura neutra.

El momento dipolar de los cúmulos resultó en un valor cercano a cero, con una magnitud de 0.28 D para  $V_7$  y de 0.83 D para  $V_7^+$ , la tendencia vista hasta el momento en la cual los estados catiónicos aumentaban su momento dipolar en gran magnitud se ve alterada en este cúmulo, debido a su estado electrónico y simetría espacial.

El análisis NBO para  $V_7^+$  desembocó en 4 pares solitarios (LP, *Lonely Pairs*) en el sistema y 13 enlaces BD, mientras que, para el estado neutro, la cantidad de pares libres es mayor, siendo 5 y 12 enlaces BD. La configuración electrónica efectiva para los átomos axiales del

cación obtenida fue  $4s^{0.38}3d^{4.12}4p^{0.53}4d^{0.01}6p^{0.01}$ , se observa que existe cierta densidad electrónica localizada en orbitales de más alta energía,  $4d$  y  $4p$ , aunado a esto, los dos átomos poseen la mayor parte de sus electrones en orbitales  $3d$ , con esto se puede prever una reactividad axial en la molécula. En el cúmulo neutro el átomo axial inferior, mostrado en la figura 5.6.a con carga negativa es el que expuso la mayor cantidad de densidad en orbitales tipo  $d$  y  $p$ . En este sistema la configuración electrónica resultó ser del tipo  $4s3d4p$ , para sus electrones de valencia, consistente con los sistemas anteriores.

La contaminación de espín para el doblete fue de  $\langle S^2 \rangle = 0.80$ , refiriéndose a un 6.6% del valor de  $s(s + 1)$ .

La tabla 5.1.3 y 5.1.4, presentan un resumen de los parámetros estructurales de los cúmulos estudiados, tomando en cuenta los estados excitados, en función de las diferentes multiplicidades y geometrías analizadas.  $R_e$  se refiere a la distancia internuclear entre átomos.

Tabla 5.1.3: Parámetros estructurales de los cúmulos neutros

| Número de átomos | Geometría                  | Multiplicidad (M) | $R_e$ (Å)                               | Energía Relativa (kcal/mol) |
|------------------|----------------------------|-------------------|---|-----------------------------|
| 1                | -                          | 6                 | -                                       | 0.00                        |
|                  |                            | 4                 | -                                       | 17.47                       |
|                  |                            | 2                 | -                                       | 33.62                       |
| 2                | Lineal                     | 3                 | 1.741                                   | 0.00                        |
|                  |                            | 1                 | 1.742                                   | 10.37                       |
|                  |                            | 5                 | 1.787                                   | 25.18                       |
| 3                | Triángulo isósceles        | 2                 | 2.216, 2.217, 1.767                     | 0.00                        |
|                  |                            | 4                 | 2.443, 2.441, 1.758                     | 0.28                        |
|                  |                            | 6                 | 2.541 <sup>a</sup> , 1.771              | 5.00                        |
| 4                | Plano, rombo distorsionado | 3                 | 1.759 <sup>a</sup> , 2.480 <sup>a</sup> | 0.00                        |
|                  |                            | 1                 | 1.739 <sup>a</sup> , 2.524 <sup>a</sup> | 2.92                        |
|                  |                            | 5                 | 1.763 <sup>a</sup> , 2.637 <sup>a</sup> | 6.25                        |

|   |                                |   |  |       |
|---|--------------------------------|---|--|-------|
|   | Tetraedro                      | 3 | 1.756 <sup>a</sup> , 2.695 <sup>c</sup>                      | 3.90  |
|   | distorsionado                  | 1 | 1.817 <sup>a</sup> , 2.640 <sup>c</sup>                      | 6.47  |
|   |                                | 5 | 2.496 <sup>a</sup> , 2.168 <sup>a</sup> , 2.139 <sup>a</sup> | 18.70 |
| 5 | Bipirámide<br>trigonal         | 2 | 1.903-2.587 <sup>b</sup>                                     | 0.00  |
|   |                                | 4 | 1.960-2.549 <sup>b</sup>                                     | 3.02  |
|   |                                | 6 | 1.789-2.853 <sup>b</sup>                                     | 5.93  |
|   | Estructura<br>plana            | 2 | 1.770-2.491 <sup>b</sup>                                     | 10.98 |
|   |                                | 4 | 1.764-2.473 <sup>b</sup>                                     | 18.79 |
| 6 | Estructura<br>C <sub>2v</sub>  | 3 | 1.832-2.711 <sup>b</sup>                                     | 0.00  |
|   |                                | 1 | 1.862-2.820 <sup>b</sup>                                     | 2.39  |
|   |                                | 5 | 1.801-2.722 <sup>b</sup>                                     | 4.63  |
|   | Octaedro dis-<br>torsionado    | 3 | 1.871-2.587 <sup>b</sup>                                     | 3.76  |
|   |                                | 1 | 1.863-2.788 <sup>b</sup>                                     | 7.40  |
|   |                                | 5 | 1.754-2.730 <sup>b</sup>                                     | 15.29 |
| 7 | Bipirámide<br>pentagonal       | 2 | 1.977-2.779 <sup>b</sup>                                     | 0.00  |
|   |                                | 4 | 1.971-2.844 <sup>b</sup>                                     | 7.29  |
|   |                                | 6 | 1.964-2.759 <sup>b</sup>                                     | 16.36 |
|   | <i>Monocapped-</i><br>octaedro | 2 | 1.854-2.766 <sup>b</sup>                                     | 15.43 |
|   |                                | 4 | 1.862-2.644 <sup>b</sup>                                     | 17.22 |
|   |                                | 6 | 1.880-2.573 <sup>b</sup>                                     | 22.54 |

<sup>a</sup> Dos veces el enlace

<sup>b</sup> Rango de distancia de enlaces

<sup>c</sup> Tres veces el enlace

Tabla 5.1.4: Parámetros estructurales de los cúmulos catiónicos

| Número de átomos | Geometría | Multiplicidad (M) | R <sub>e</sub> (Å) | Energía Relativa (kcal/mol) |
|------------------|-----------|-------------------|--------------------|-----------------------------|
|                  |           | 5                 | -                  | 0.00                        |
| 1                | -         | 3                 | -                  | 25.29                       |
|                  |           | 1                 | -                  | 66.36                       |

Capítulo 5: Resultados y discusión

|       |                            |  |  |       |
|-------|----------------------------|--|--|-------|
|       |                            | 4  | 1.704  | 0.00  |
| 2     | Lineal                     | 2  | 1.617  | 2.26  |
|       |                            | 6  | 1.867  | 25.15 |
|       |                            | <hr/>  |  |       |
| 3     | Triángulo isósceles        | 3  | 2.483, 2.482, 1.730  | 0.00  |
|       |                            | 5  | 2.493, 2.495, 1.677  | 5.92  |
|       |                            | 1  | 1.967, 1.971, 2.308  | 14.89 |
| <hr/> |                            |  |  |       |
| 4     | Plano, rombo distorsionado | 2  | 1.730, 1.732, 2.519, 2.518                                   | 0.00  |
|       |                            | 4  | 1.720 <sup>a</sup> , 2.663 <sup>a</sup>                      | 7.75  |
|       |                            | 6  | 2.264 <sup>a</sup> , 2.204, 2.205                            | 27.25 |
|       | <hr/>                      |  |  |       |
|       | Tetraedro distorsionado    | 2  | 1.735 <sup>a</sup> , 2.746 <sup>a</sup> , 2.680 <sup>a</sup> | 8.69  |
|       |                            | 4  | 2.541 <sup>a</sup> , 2.069, 2.227, 2.258 <sup>a</sup>        | 14.37 |
| 6     |                            | 2.462 <sup>a</sup> , 2.460 <sup>a</sup> , 2.538, 1.887 | 24.22  |       |
| <hr/> |                            |  |  |       |
| 5     | Bipirámide trigonal        | 3  | 1.849-2.657 <sup>b</sup>                                     | 0.00  |
|       |                            | 5  | 1.783-2.649 <sup>b</sup>                                     | 1.36  |
|       |                            | 1  | 2.045-2.615 <sup>b</sup>                                     | 5.81  |
|       | <hr/>                      |  |  |       |
|       | Estructura plana           | 1  | 1.692-2.450 <sup>b</sup>                                     | 10.94 |
| 3     |                            | 1.758-2.488 <sup>b</sup>                               | 16.46  |       |
| <hr/> |                            |  |  |       |
| 6     | Estructura C <sub>2v</sub> | 4  | 1.794-2.717 <sup>b</sup>                                     | 0.00  |
|       |                            | 2  | 1.791-2.804 <sup>b</sup>                                     | 1.67  |
|       |                            | 6  | 1.785-2.633 <sup>b</sup>                                     | 13.89 |
|       | <hr/>                      |  |  |       |
|       | Octaedro distorsionado     | 2  | 1.832-2.813 <sup>b</sup>                                     | 6.00  |
|       |                            | 4  | 1.780-2.726 <sup>b</sup>                                     | 8.21  |
| 6     |                            | 1.909-2.623 <sup>b</sup>                               | 21.01  |       |
| <hr/> |                            |  |  |       |
| 7     | Bipirámide pentagonal      | 1  | 1.995-2.583 <sup>b</sup>                                     | 0.00  |
|       |                            | 3  | 2.067-2.638 <sup>b</sup>                                     | 1.59  |
|       |                            | 5  | 1.984-2.629 <sup>b</sup>                                     | 7.68  |
|       | <hr/>                      |  |  |       |
|       | Monocapped-octaedro        | 1  | 1.920-2.699 <sup>b</sup>                                     | 15.22 |
|       |                            | 3  | 1.836-2.777 <sup>b</sup>                                     | 15.30 |
| 5     |                            | 1.874-2.703 <sup>b</sup>                               | 24.85  |       |

<sup>a</sup> Dos veces el enlace

<sup>b</sup> Rango de distancia de enlaces

Se observa que la tendencia general en el cambio de una estructura neutra a una catiónica procede con una contracción en mínimo una dimensión de la estructura, esto debido al cambio en el traslape de orbitales de enlace en los átomos de vanadio al ser abstraído un electrón del sistema. Además, las tablas 5.1.3 y 5.1.4, muestran las multiplicidades de los estados basales de cada cúmulo, así como la energía relativa respecto a los estados excitados. Ya se ha reportado en la literatura que los cálculos utilizando DFT pueden generar diferencias muy bajas entre distintos estados electrónicos, como se presentó en los sistemas  $V_3$  y los cúmulos de cinco y seis átomos en sus dos estados de carga. Un análisis más amplio utilizando cálculos multiconfiguracionales podría dar una aproximación más certera de la multiplicidad de cada sistema.

La tabla 5.1.5 muestra los momentos dipolares y magnéticos por átomos que se obtuvieron en los cúmulos. Para los cúmulos neutros el momento magnético promedio tiende a disminuir, a excepción del cúmulo de 4 vanadios, el cuál presenta una geometría plana. Wu y colaboradores observaron que, como en otros metales de transición, los cúmulos de vanadio forman estructuras en las cuales la coordinación de cada átomo se maximice, además, los cúmulos, en general, expresan un mayor carácter magnético en estructuras bidimensionales en comparación con las tridimensionales.

Los resultados obtenidos indicaron que los sistemas con estructuras planas con  $x=4$  y  $x=5$  no maximizan el carácter magnético del sistema, como se plasmó en la tabla 5.1.4 y 5.1.5. Al comparar el estado plano de  $V_4$  con el tridimensional no hay un cambio en la multiplicidad basal del sistema, similar en el sistema  $V_5$ , tanto neutro como catión. Inclusive, el estado catiónico más profundo de la estructura plana de 5 átomos disminuye en multiplicidad, dicho efecto se puede deber a la dificultad en la descripción de diferencias energéticas entre multiplicidades.

Analizando las cargas electrónicas efectivas de los sistemas se logró concluir que cuanto más electrones de valencia tenga el sistema tanto más bajo es su valor de momento magnético. Dicho de otra forma, menos densidad electrónica en la capa de valencia significa un momento magnético más alto.

Tabla 5.1.5: Momento magnético y momento dipolar de los estados basales

| Sistema $V_x$ | Momento magnético promedio ( $\mu_B$ ) | Momento dipolar (D) | Sistema $V_x^+$ | Momento magnético promedio ( $\mu_B$ ) | Momento dipolar (D) |
|---------------|--|---------------------|-----------------|--|---------------------|
| 1             | 5.0                                    | 0.0                 | 1               | 4.0                                    | 3.3                 |
| 2             | 1.0                                    | 0.0                 | 2               | 0.5                                    | 4.8                 |
| 3             | 0.3                                    | 0.4                 | 3               | 0.6                                    | 12.9                |
| 4             | 0.5                                    | 0.0                 | 4               | 0.3                                    | 5.1                 |
| 5             | 0.2                                    | 0.3                 | 5               | 0.4                                    | 3.7                 |
| 6             | 0.3                                    | 0.6                 | 6               | 0.5                                    | 12.6                |
| 7             | 0.1                                    | 0.3                 | 7               | 0.0                                    | 0.8                 |

El momento dipolar siguió una tendencia clara, aumentando considerablemente en estructuras catiónicas, debido al aumento del momento dipolar propiciado por la carga del sistema y por su relajación estructural.

Los cúmulos  $V_3^+$  y  $V_6^+$  exhibieron un momento dipolar más grande que el resto. El vector resultante del sistema de tres átomos se dirigió hacia la punta del mismo mientras que el vector resultante de  $V_6^+$  se direccionó hacia la base de la estructura, ver figura 5.2.b y 5.5.b, respectivamente. Una excepción se presentó en el cúmulo de siete átomos, en donde la diferencia en el momento dipolar es de tan solo 0.5 D, debido a la estructura simétrica del sistema.

Las estructuras obtenidas están acorde con las reportadas por los grupos de Li en 2004 y Grönbeck en 1997, [6], [51], y difieren de las obtenidas por Wu *et al.* de 1999. Se logró comprobar que los cálculos de DFT son muy susceptibles a variaciones de la base, y claramente, del funcional empleado, puesto que Wu, utilizando el mismo funcional, pero con una base doble  $\zeta$  no logró caracterizar acertadamente a los sistemas metálicos, además comparados con datos experimentales [74], se observan concordancias en las geometrías obtenidas en el presente trabajo.

## 5.2. Energía de ionización de cúmulos $V_x$

El cálculo de la energía de ionización obtuvo con la relación 4.1. La energía de ionización adiabática se calculó con los estados basales de cada uno de los cúmulos, los cuales se analizaron en la sección 5.1, mientras que en la vertical se utilizaron las geometrías de las estructuras basales neutras, pero en estado catiónico.

En la tabla 5.2.1 se presentan los resultados obtenidos de las energías de ionización verticales y adiabáticas calculadas, y los valores experimentales reportados por Cox *et al.* [36].

Tabla 5.2.1: Energía de ionización de cúmulos aislados

| Número de átomos | Experimento <sup>a</sup> (eV) | EIA (eV)                 | Diferencia  Exp.-EIA  (eV) | EIV (eV)                 | Diferencia  Exp.-EIV  (eV) |
|------------------|-------------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 1                | 6.74                          | 6.92                     | 0.18                       | 6.92                     | 0.18                       |
| 2                | 6.10                          | 6.20                     | 0.10                       | 6.23                     | 0.13                       |
| 3                | 5.49                          | 5.55                     | 0.06                       | 5.99                     | 0.50                       |
| 4                | 5.63                          | 5.32 (5.70) <sup>b</sup> | 0.31 (0.07)                | 5.35 (5.51) <sup>c</sup> | 0.28 (0.12)                |
| 5                | 5.47                          | 5.39                     | 0.08                       | 5.45                     | 0.02                       |
| 6                | 5.37                          | 5.30                     | 0.07                       | 5.35                     | 0.02                       |
| 7                | 5.24                          | 5.31                     | 0.07                       | 5.43                     | 0.19                       |

<sup>a</sup>Referencia [36]

<sup>b</sup>Energía de ionización utilizando la estructura catiónica tetraédrica

<sup>c</sup>Energía de ionización utilizando estructuras tetraédricas

Los valores obtenidos para la energía de ionización adiabática presentaron en promedio una menor diferencia al ser comparados con los experimentos, debido a que para el cúmulo de cinco y seis átomos la energía de ionización vertical es la que presenta mayor similitud con el experimento, esto se puede explicar debido a que la relajación o contracción estructural en estos dos cúmulos no es determinante en el proceso de ionización. La diferencia entre experimento y teoría creció de nuevo en la energía vertical del heptámero, posiblemente a

que se obtuvo un cambio en la conformación espacial del neutro al catión, como se refirió en la sección 5.1.7.

Para el tetrámero se muestran entre paréntesis los valores obtenidos de energía de ionización más próximos al experimento; la EIA se calculó usando la energía del estado basal bidimensional del cúmulo neutro, y el estado excitado de geometría catiónica referente al tetraedro. Como se presentó en la tabla 5.1.4, la diferencia energética entre el GS de  $V_4^+$  y el estado tetraédrico es 8.69 kcal/mol. Empleando este sistema el porcentaje de error disminuye a 1.2%. De manera similar, para la obtención de la energía vertical se utilizó el cúmulo tetraédrico, con esto se logró disminuir la diferencia entre el resultado teórico y experimental.

Se obtuvo la contaminación de espín de los cúmulos tetraédricos:  $\langle S^2 \rangle = 2.03$  y  $\langle S^2 \rangle = 0.79$  para el neutro y catiónico, respectivamente. Estos valores corresponden a un porcentaje de diferencia de 1.5% y 5.3%. En la figura 5.7 se presentan las estructuras obtenidas para estos estados excitados.

El hecho de que la geometría de estos cúmulos presente una mejor aproximación a la energía de ionización experimental conlleva a teorizar que en la síntesis del cúmulo la formación de la estructura tetraédrica está favorecida cinéticamente, mientras que la estructura plana es la más estable termodinámicamente. El experimento de ionización de cúmulos puede proceder con un cambio en la geometría del sistema, de una estructura romboidal a una tetraédrica, para que posteriormente, esta estructura se relaje a la estructura bidimensional que se obtuvo para el estado catiónico basal.

Los datos de la tabla 5.2.1 se compararon con los recabados computacionalmente en la literatura por los grupos de trabajo de Wu y Grönbeck, se estimó que la mayor diferencia con respecto al experimento para estos trabajos fue de 16.8% y 10.0%, respectivamente, entretanto, los resultados de este trabajo presentan un 2.6% como máxima diferencia en AIE y 9.0% en VIE. La diferencia de 2.6% se expresó en el átomo neutro y la de 9.0% en el trímero. Se presenta en la figura 5.8 la comparación entre los resultados experimentales y los obtenidos computacionalmente en el presente.

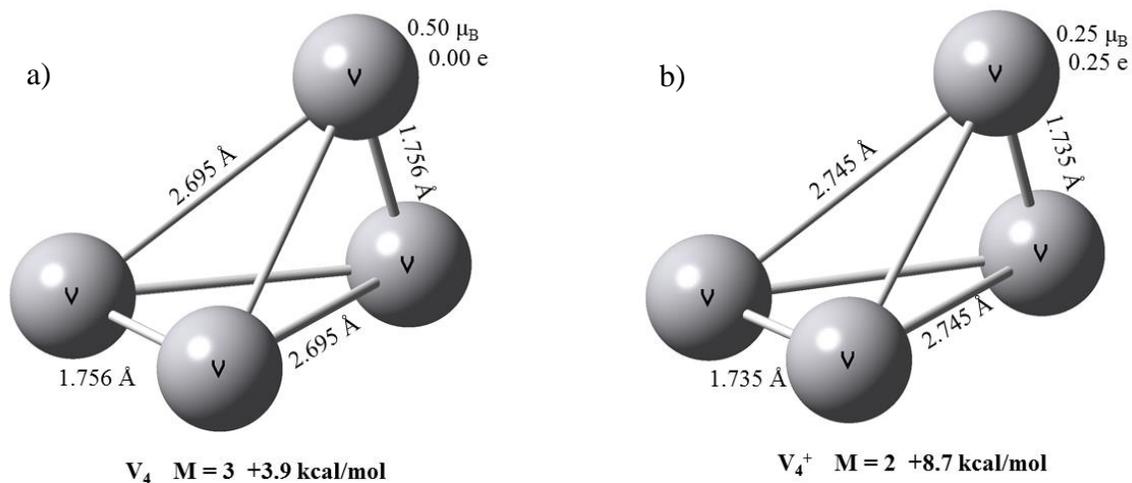


Figura 5.7. Estructuras tetraédricas de los cúmulos  $V_4$ , neutro y catiónico.

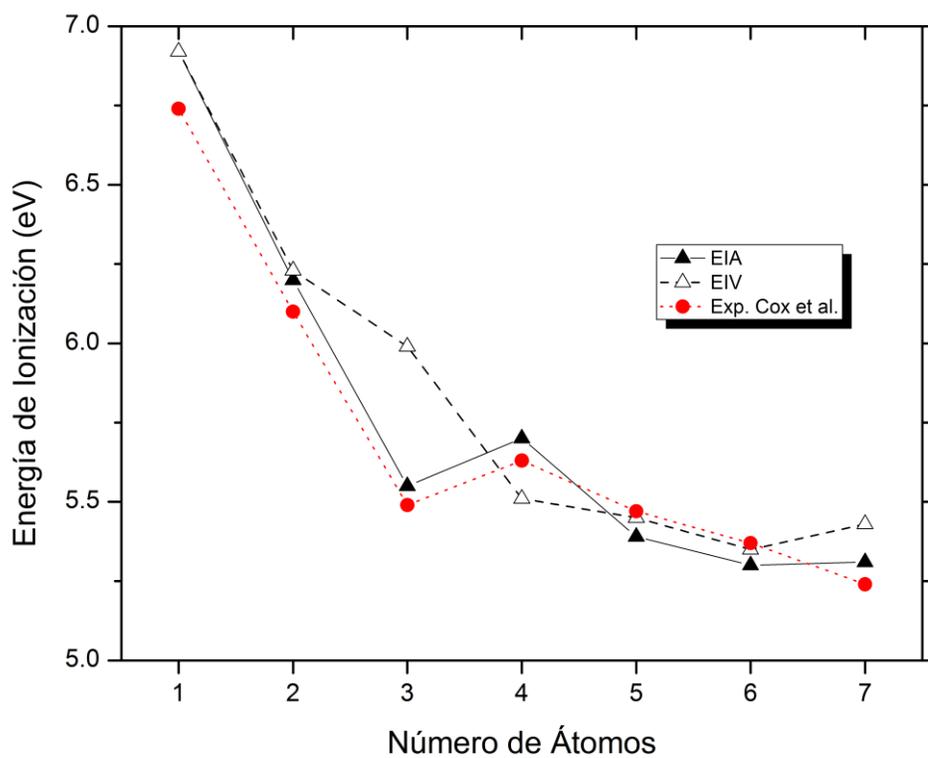


Figura 5.8. Energía de ionización experimental y calculada de cúmulos aislados

La energía de ionización es un parámetro útil para caracterizar de forma teórica el estado energético y electrónico de un cúmulo, por esta razón, se infiere que las estructuras encontradas pueden ser verdaderamente los estados basales de los cúmulos metálicos. También, se presentaron en todos los sistemas cambios en la multiplicidad al ser ionizados de  $\Delta M = \pm 1$ , regla comúnmente presentada en este proceso.

A excepción de la EIV del cúmulo de tres átomos, como se visualiza en la figura 5.8, los resultados son congruentes con los datos experimentales. Una posible explicación de la diferencia marcada en el trímero es que existe un proceso de relajación estructural considerable en el cúmulo catiónico, puesto que la energía de ionización adiabática, sí muestra gran similitud con el resultado experimental, hecho sustentando por la importancia del bloque de construcción  $V_2$  en dicho sistema.

### 5.3. Energía de disociación de los sistemas $V_x$ y $V_x^+$

La energética de las rutas de disociación de los cúmulos de vanadio se obtuvieron con las relaciones 4.3 y 4.4, además, los resultados fueron comparados con los datos experimentales obtenidos por Su y colaboradores a través de técnicas de disociación de colisión inducida [42]. En la tabla 5.3.1 se presenta la comparación de los resultados calculados con los experimentales reportados para los sistemas neutros y en 5.3.2 para catiónicos.

*Tabla 5.3.1: Energías de disociación estimadas,  $D_x$ , para las rutas de disociación de cúmulos  $V_x$ .*

| Ruta de disociación  | Teoría<br>(eV) | Experimento <sup>a</sup><br>(eV) | Error<br>(eV) |
|--|----------------|----------------------------------|---------------|
| $V_2(M=3, GS) \rightarrow 2V(M=6, GS)$                                   | 2.82           | 2.753 (0.001) <sup>b</sup>       | 0.07          |
| $V_2(M=3, GS) \rightarrow 2V(M=4, +17.51 \text{ kcal/mol})$              | 2.32           | -                                | -             |
| $V_3(M=2, GS) \rightarrow V_2(M=3, GS) + V(M=4, GS)$                     | 1.74           | 1.42 (0.10)                      | 0.32          |
| $V_4(M=3, GS) \rightarrow V_3(M=2, GS) + V(M=4, GS)$                     | 3.18           | 3.67 (0.11)                      | -0.49         |
| $V_5(M=2, GS) \rightarrow V_4(M=3, GS) + V(M=4, GS)$                     | 2.81           | 3.08 (0.18)                      | -0.27         |
| $V_5(M=2, GS) \rightarrow V_4(M=3, +5.53 \text{ kcal/mol}) + V(M=4, GS)$ | 3.06           | -                                | -             |
| $V_5(M=2, GS) \rightarrow V_3(M=2, GS) + V_2(M=3, GS)$                   | 3.68           | -                                | -             |
| $V_6(M=3, GS) \rightarrow V_5(M=2, GS) + V(M=4, GS)$                     | 3.60           | 4.03 (0.17)                      | -0.43         |
| $V_6(M=3, GS) \rightarrow V_4(M=3, GS) + V_2(M=3, GS)$                   | 4.10           | -                                | -             |
| $V_7(M=2, GS) \rightarrow V_6(M=3, GS) + V(M=4, GS)$                     | 3.59           | 3.73 (0.18)                      | -0.14         |
| $V_7(M=2, GS) \rightarrow V_6(M=1, +2.31 \text{ kcal/mol}) + V(M=4, GS)$ | 3.69           | -                                | -             |

<sup>a</sup>Referencia [42]

<sup>b</sup>Incertidumbre del experimento

Tabla 5.3.2: Energías de disociación estimadas  $D_x^+$ , para las rutas de disociación de cúmulos  $V_x^+$ .

| Ruta de disociación  | Teoría<br>(eV) | Experimento<br>(eV) | Error<br>(eV) |
|--|----------------|---------------------|---------------|
| $V_2^+(M=4, GS) \rightarrow V^+(M=5, GS) + V(M=6, +5.77 \text{ kcal/mol})$     | 3.54           | 3.143(0.003)        | 0.40          |
| $V_2^+(M=4, GS) \rightarrow V^+(M=5, GS) + V(M=4, GS)$                         | 3.28           | -                   | -             |
| $V_3^+(M=3, GS) \rightarrow V_2^+(M=4, GS) + V(M=4, GS)$                       | 2.40           | 2.27(0.09)          | 0.13          |
| $V_4^+(M=2, GS) \rightarrow V_3^+(M=3, GS) + V(M=4, GS)$                       | 3.32           | 3.53(0.08)          | -0.21         |
| $V_4^+(M=2, +8.76 \text{ kcal/mol}) \rightarrow V_3^+(GS) + V(M=4, GS)$        | 2.94           | -                   | -             |
| $V_4^+(M=2, GS) \rightarrow V_2^+(M=4, GS) + V_2(M=3, GS)$                     | 3.40           | 3.05(0.12)          | 0.35          |
| $V_4^+(M=2, +8.76 \text{ kcal/mol}) \rightarrow V_2^+(M=4, GS) + V_2(M=3, GS)$ | 3.03           | -                   | -             |
| $V_5^+(M=3, GS) \rightarrow V_4^+(M=2, GS) + V(M=4, GS)$                       | 2.83           | 3.24(0.17)          | -0.41         |
| $V_5^+(M=3, GS) \rightarrow V_4^+(M=2, +8.76 \text{ kcal/mol}) + V(M=4, GS)$   | 3.20           | -                   | -             |
| $V_5^+(M=3, GS) \rightarrow V_3^+(GS) + V_2(M=3, GS)$                          | 3.82           | 4.02(0.19)          | -0.20         |
| $V_6^+(M=4, GS) \rightarrow V_5^+(M=3, GS) + V(M=4, GS)$                       | 3.69           | 4.13(0.17)          | -0.44         |
| $V_6^+(M=4, GS) \rightarrow V_4^+(M=2, GS) + V_2(M=3, GS)$                     | 4.20           | -                   | -             |
| $V_7^+(M=1, GS) \rightarrow V_6^+(M=4, GS) + V(M=4, GS)$                       | 3.58           | 3.86(0.17)          | -0.28         |
| $V_7^+(M=1, GS) \rightarrow V_6^+(M=2, +1.61 \text{ kcal/mol}) + V(M=4, GS)$   | 3.65           | -                   | -             |
| $V_7^+(M=1, GS) \rightarrow V_6^+(M=2, +6.00 \text{ kcal/mol}) + V(M=4, GS)$   | 3.84           | -                   | -             |

<sup>a</sup>Referencia [42].

<sup>b</sup>Incertidumbre del experimento

Se presentan en la tabla 5.3.1 una disociación que da como resultado al átomo en estado sextuplete, referido en este trabajo como el estado basal (GS). Posteriormente se realizó una corrección energética con la diferencia encontrada de 17.51 kcal/mol, para comparar con los datos experimentales con el átomo M=4 como basal.

Las energías de disociación proveen un acercamiento de las rutas de fragmentación de los cúmulos, validando así las estructuras basales obtenidas. Para la mayoría de los cúmulos, la ruta en la que se pierde un átomo es el camino dominante, sin embargo, se observa que para  $V_4^+$ ,  $V_5$ ,  $V_5^+$ ,  $V_6$  y  $V_6^+$ , la fragmentación de motivos diméricos es importante, y sobre todo los datos obtenidos para los cationes convergen con los resultados obtenidos experimentalmente.

## 5.4. Espectros de Infrarrojo de cúmulos $V_x$ y $V_x^+$

Se presentan los espectros de infrarrojo de los sistemas de cúmulos aislados en su estado basal, comparándose los estados neutros y los catiónicos. Se analizaron diversas zonas de vibración, así como los principales modos normales, para posteriormente, caracterizar las interacciones entre los metales y la molécula de agua. Los espectros de infrarrojo de los estados basales se presentan en la figura 5.9. La región activa en el infrarrojo obtenida con los cálculos es consistente con la esperada en vibraciones de enlaces metálicos: de  $0 - 600 \text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente.

En el 2005, Ratsch [74] y colaboradores lograron espectros infrarrojos de cúmulos catiónicos de vanadio, de 3 a 15 átomos. Obtuvieron, además, estructuras probables a través de DFT y compararon las señales obtenidas de forma experimental y teórica. Concluyeron que para algunos tamaños de cúmulos no es posible identificar la estructura espacial sin cierta ambigüedad en los resultados, debido a posibles mezclas de isómeros que se forman en el experimento o que en la medición aparecen sistemas que no son los basales.

Como se presentará en la sección 5.9, los factores de escalamiento de vibraciones en el infrarrojo se pueden escalar con valores experimentales para obtener resultados teóricos más exactos, pero resulta ser más relevante, al momento de comprar valores teóricos con experimentales, enfocarse en el espaciamiento relativo de los diferentes picos del espectro que encontrar similitudes en las frecuencias absolutas [74], por esta razón se decidió no utilizar un factor de escalamiento en los cúmulos aislados.

Para el dímero aislado no se obtuvo señal activa en el infrarrojo; el cúmulo en estado neutro presentó un modo normal de vibración en  $647.9 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que el catiónico en  $708.3 \text{ cm}^{-1}$ . El desplazamiento hacia frecuencias más altas habla de una mayor energía y menor rigidez en el enlace. Esto puede explicarse con la cantidad de enlaces de dos centros obtenida en ambas estructuras, 4 BD para el neutro y 3 BD para el catión, es decir, el sistema catiónico exhibió menos densidad electrónica entre los dos átomos.

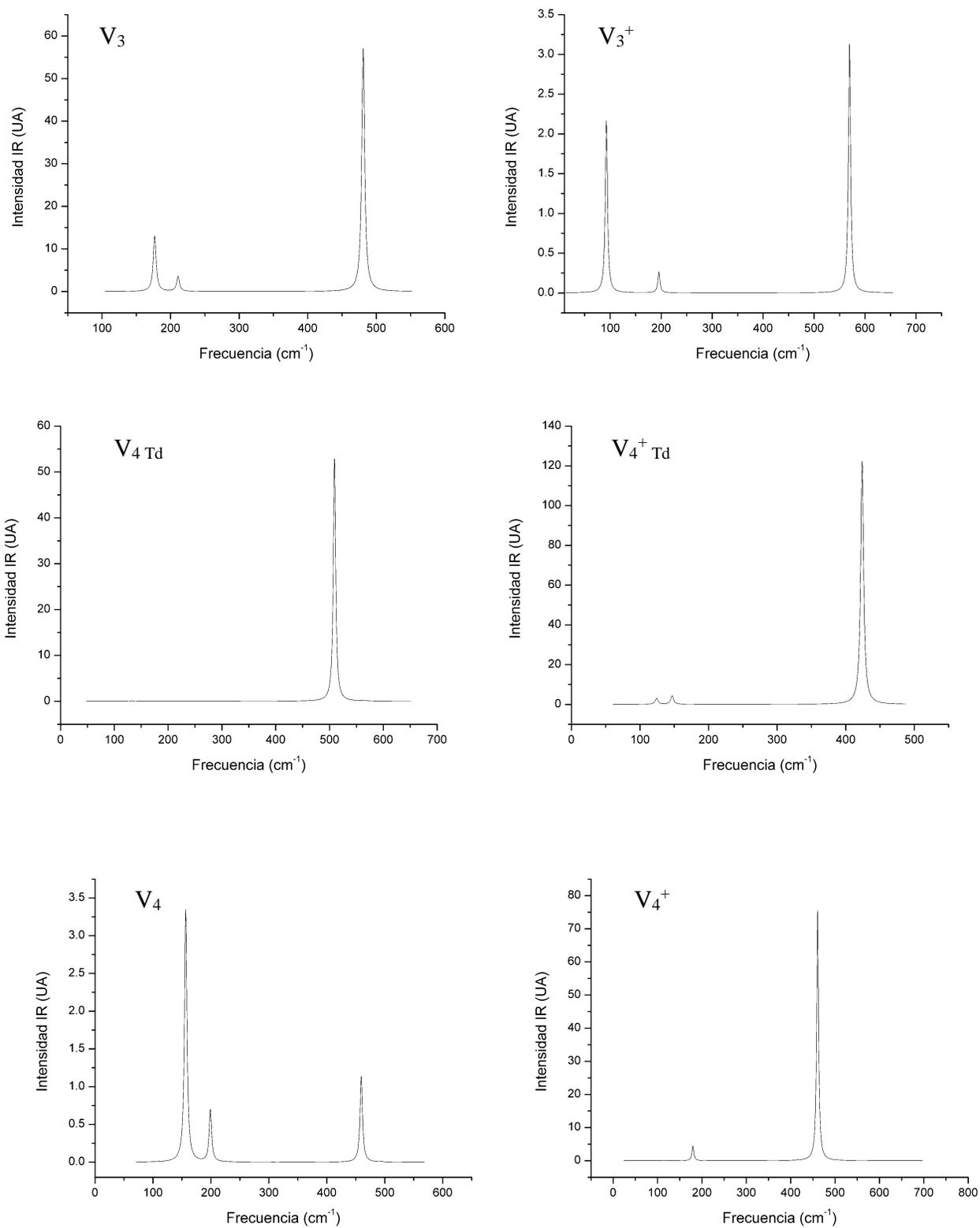


Figura 5.9. Espectros de Infrarrojo de cúmulos  $V_x$  y  $V_x^+$ , con  $3 \leq x \leq 7$

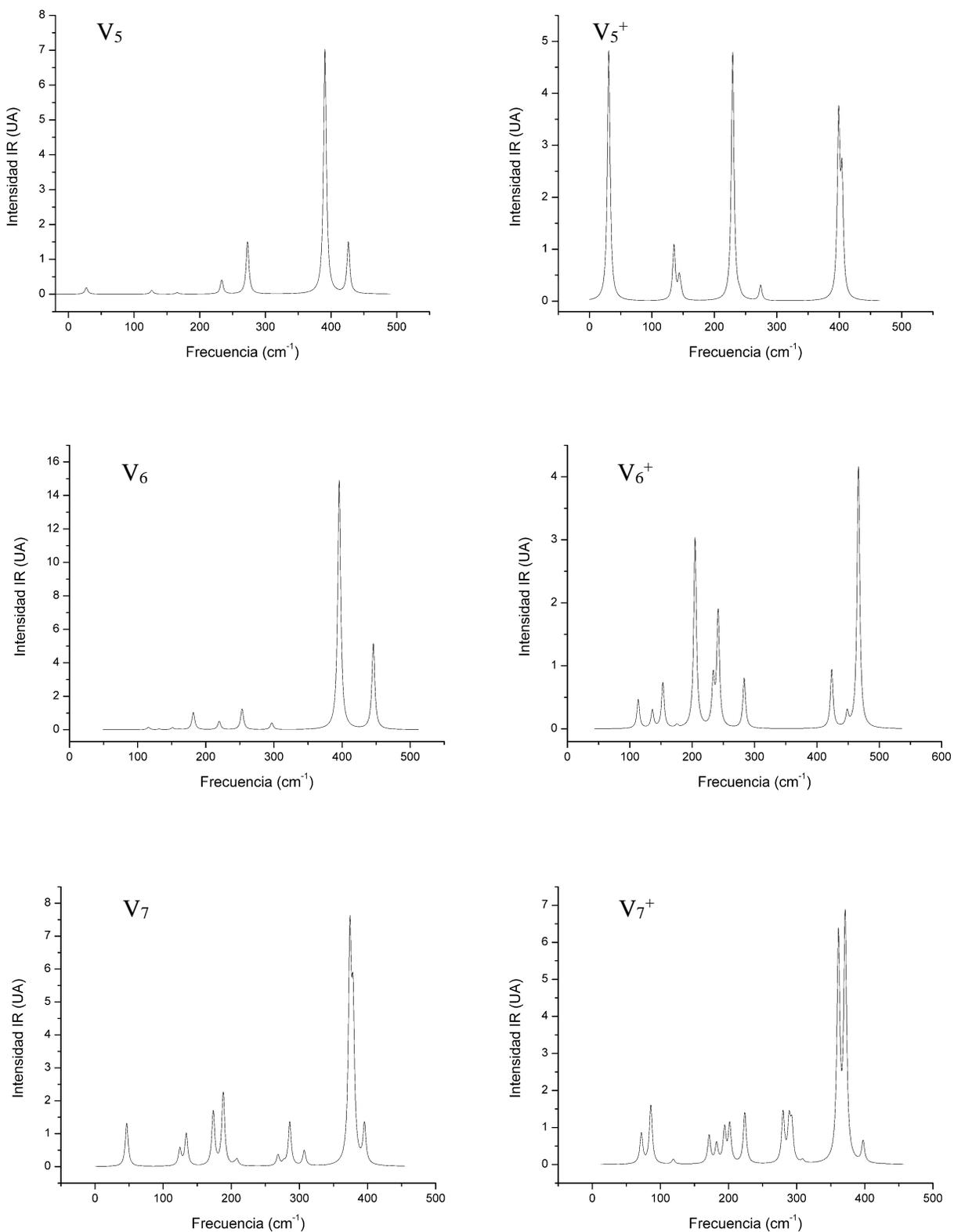


Figura 5.9. Espectros de Infrarrojo de cúmulos  $V_x$  y  $V_x^+$ , con  $3 \leq x \leq 7$  (Continuación)

Se observa en el primer par de espectros, tres bandas correspondientes a los tres modos normales de vibración de  $V_3$  y  $V_3^+$ . Aunque las señales resultaron desplazadas, estas corresponden a los mismos modos de vibración. La señal que se presentó en aproximadamente  $160\text{ cm}^{-1}$  en el cúmulo neutro se trasladó por debajo de  $100\text{ cm}^{-1}$  en  $V_3^+$ , mientras que la señal por debajo de  $500\text{ cm}^{-1}$  en el sistema neutro cambió a  $570\text{ cm}^{-1}$ . El desplazamiento en estas bandas surgió por la diferencia estructural del trímero, como se presentó en la figura 5.2. El resultado experimental mostró una única banda de intensidad pequeña en  $200\text{ cm}^{-1}$ .

Para el *cluster* romboidal de cuatro átomos se observan de forma activa tres señales de las seis esperadas. El análisis vibracional mostró que las seis señales esperadas fueron obtenidas con el cálculo, pero algunas de ellas muestran una ínfima intensidad. La señal más intensa en el cúmulo  $V_4$  apareció en  $150\text{ cm}^{-1}$ , esta misma banda no se mostró en el estado  $V_4^+$ , aún con esta diferencia, los espectros presentaron entre sí gran similitud en las señales restantes, infiriéndose de esta forma que las estructuras guardaron semejanza al pasar del neutro al catión. El espectro de infrarrojo del cúmulo  $V_4$  en su estructura tetraédrica se simbolizó como  $V_{4Td}$ , mostró, en sus dos estados, una señal intensa entre  $400$  y  $500\text{ cm}^{-1}$ , misma señal encontrada en los espectros del cúmulo plano. Al comparar con el resultado de Ratsh *et al.* se aprecia que el tetrámero tridimensional logra una mejor correlación entre las señales teóricas y experimentales, indicio final de la presencia del tetrámero en las mediciones experimentales.

Dos señales entre  $250$  y  $300\text{ cm}^{-1}$  fueron observados de manera experimental, mismas que logran aparecer en las bandas calculadas. Como se observa en la figura 5.9, los espectros de infrarrojo de los pentámeros presentaron cambios entre sí en la intensidad de las señales, en donde el *cluster* catiónico exhibió la mayor intensidad relativa en sus bandas. Mientras que la actividad en el IR de la molécula neutra comenzó en aproximadamente  $220\text{ cm}^{-1}$ , para el análogo catiónico la primera señal apareció por debajo de  $50\text{ cm}^{-1}$ , esta situación da indicio de un mayor desplazamiento del vector dipolo en el catión, así mismo puede ser explicado a través del análisis de población ya hecho, en el cual, para la estructura catiónica se obtienen menos enlaces BD, generando de esta forma menor contracción en el sistema.

Un caso similar al de los sistemas de cinco átomos se presentó en  $V_6$  y  $V_6^+$ , en donde las señales entre  $100$  y  $300\text{ cm}^{-1}$  fueron más intensas en el catión. La banda cercana a  $400\text{ cm}^{-1}$  en la estructura neutra correspondió a vibración de los átomos más alejados de la base, esta

señal es mucho menos intensa en la estructura catiónica. En caso contrario el espectro de  $V_6^+$  mostró una banda en  $460\text{ cm}^{-1}$ , la cual no aparece en el espectro del cúmulo neutro. Esta señal pertenece al estiramiento de los dos átomos superiores, mostrados en la figura 5.5, observándose una vez más la relevancia del dímero en las estructuras. Los resultados experimentales [74] aseguran una estructura octaédrica para  $V_6$  en función de la comparación de las bandas en IR, las cuales muestran un conjunto de intensidad apreciable entre  $250$  y  $300\text{ cm}^{-1}$ . La estructura octaédrica no se logró obtener con el método empleado, pero la comparación de las frecuencias del sistema Oh-distorsionado muestra que no existen correspondencia teoría – experimento. De cualquier modo, se logró observar una correlación de las frecuencias obtenidas con las experimentales para la estructura basal de  $V_6$ , la cual exhibió señales entre  $200$  y  $300\text{ cm}^{-1}$ .

Los cúmulos  $V_7$  y  $V_7^+$  expusieron espectros de infrarrojo similares, con ligeros desplazamientos hacia frecuencias más altas por parte de las bandas presentes entre  $100$  y  $300\text{ cm}^{-1}$ . Esto se explica de manera similar a los sistemas de menor número de átomos, en los cuales la disminución de los enlaces de dos centros generó vibraciones de más alta energía. La comparación con el experimento muestra una muy buena correlación con las bandas reportadas en  $270$  y  $320\text{ cm}^{-1}$ , asegurando una buena descripción de la geometría para el heptámero.

## 5.5. Orbitales moleculares de cúmulos $V_x$ y $V_x^+$

El análisis por orbitales moleculares de cúmulos metálicos es un factor importante para caracterizar el estado electrónico del cúmulo. Se presentan en las figuras 5.10 y 5.11 los OM calculados de los *clusters* de vanadio. Con la información presentada se puede realizar un análisis cualitativo de la reactividad del cúmulo y del estado del sistema ante un cambio electrónico. Como se mencionó anteriormente la brecha energética entre los orbitales frontera HOMO-LUMO es un parámetro que depende del tamaño del cúmulo, en otras palabras, la capacidad de un electrón de moverse de un orbital lleno a otro disponible.

En las figuras se exhiben orbitales moleculares referentes a estados de espín alfa ( $\uparrow$ ) y beta ( $\downarrow$ ) para cada cúmulo en función de su tamaño, expresando su energía y diferencia energética en eV. El estudio del estado energético de los OM puede describir cualitativamente el cambio de multiplicidad de los cúmulos ante la ionización, información presente en la tabla 5.5.1.

*Tabla 5.5.1: Cambio de multiplicidad de los cúmulos aislados*

| Número de átomos | Multiplicidad $2S+1$ ,<br>estado neutro | Multiplicidad $2S+1$ ,<br>estado catiónico |
|------------------|---|--|
| 1                | 6                                       | 5  |
| 2                | 3                                       | 4  |
| 3                | 2                                       | 3  |
| 4                | 3                                       | 2  |
| $4_{Td}$         | 3                                       | 2  |
| 5                | 2                                       | 3  |
| 6                | 3                                       | 4  |
| 7                | 2                                       | 1  |

Para el átomo de vanadio se observó una disminución de la multiplicidad al pasar al estado catiónico. Por esta razón se deduce que el electrón que se abstrajo fue del orbital HOMO $\uparrow$ , menos profundo que el orbital beta, con energía de -2.93 eV. La brecha energética resultante es de 0.08 eV, dando indicio de una elevada reactividad de este átomo, puesto que las energías de unión de un ligante son mayores cuando el LUMO metálico es de energía más profunda, ya que de esta forma se facilita la transferencia de carga [17], además, el sitio preferente de unión de un ligante se sitúa en donde la existe mayor densidad del orbital LUMO del cúmulo.

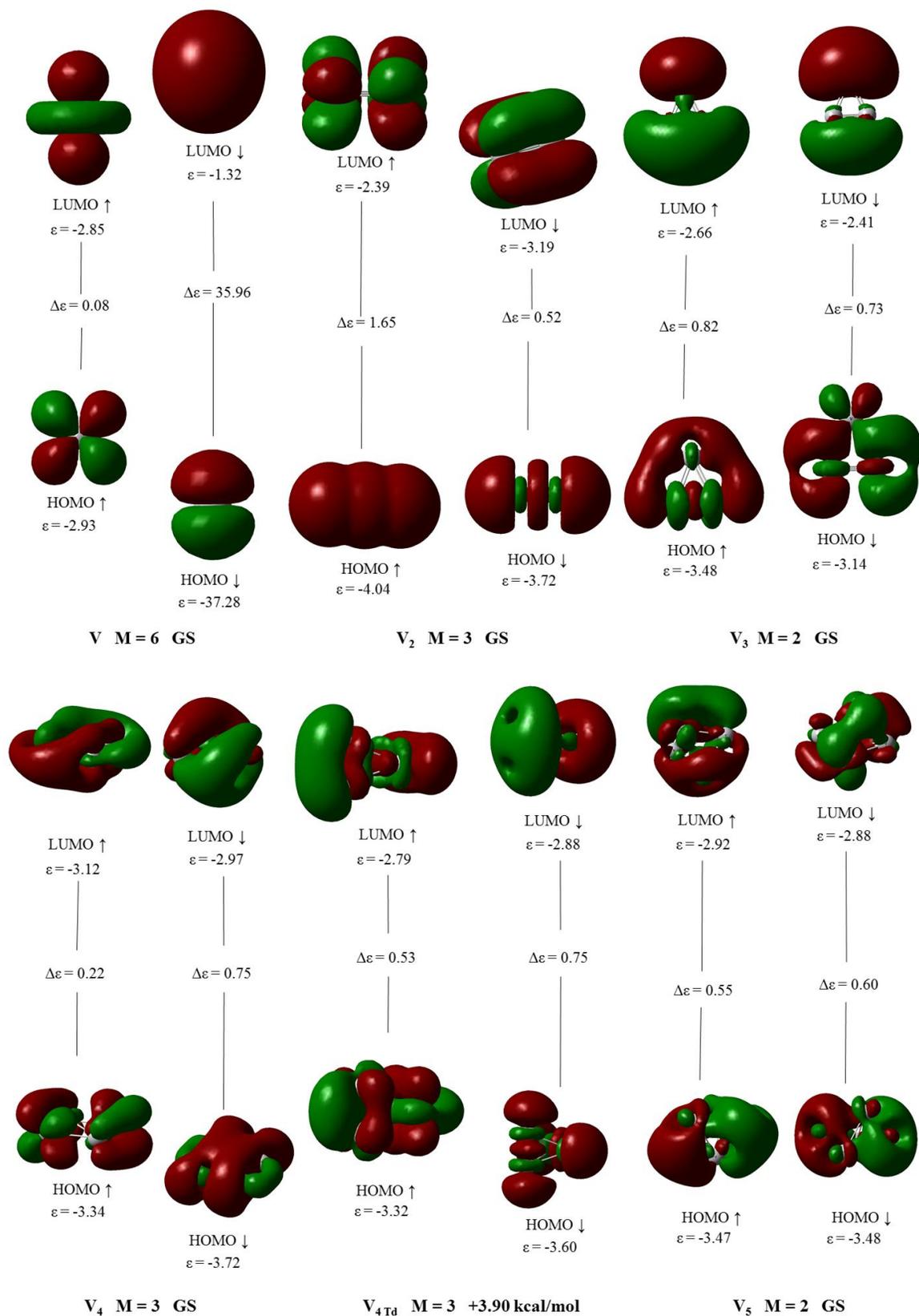


Figura 5.10. Orbitales moleculares de cúmulos  $V_x$

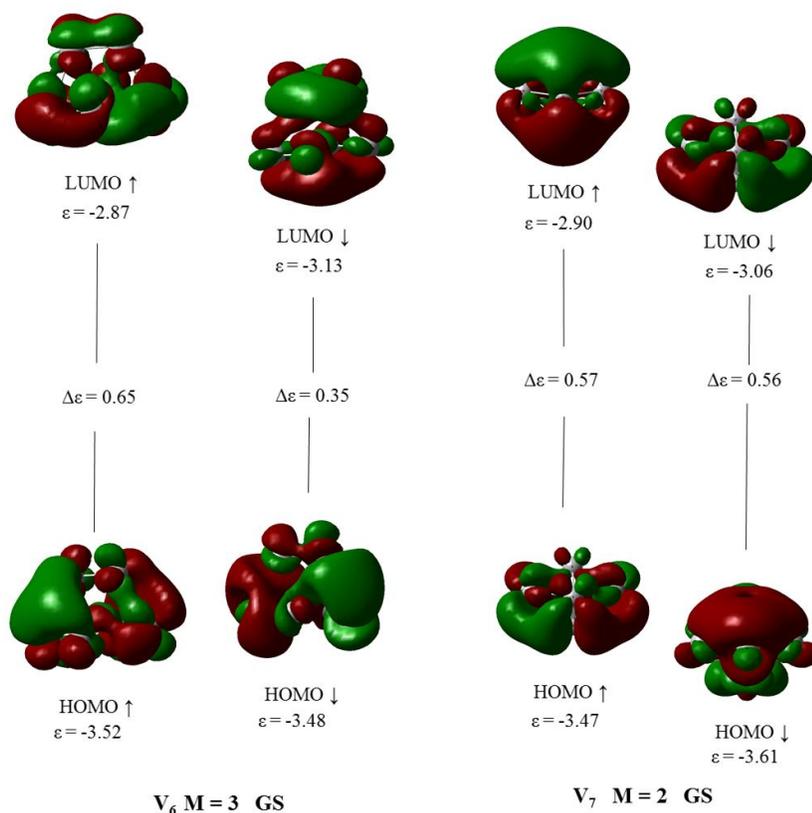


Figura 5.10. Orbitales moleculares de cúmulos  $V_x$  (Continuación)

La brecha energética para el dímero de vanadio fue más grande que la obtenida para el átomo aislado, como se observa en la tabla 5.5.2. Para este sistema la menor diferencia se obtuvo en la brecha entre los orbitales betas. La multiplicidad del sistema disminuyó de 3 a 2. Es importante hacer notar que la diferencia entre orbitales HOMO y LUMO correspondió a los de carácter beta, mientras que la diferencia de multiplicidad implicó que el electrón se apartó de orbitales alfa, este hecho se pudo llevar a cabo ya que la diferencia entre los orbitales HOMO es de apenas 0.30 eV.

Tabla 5.5.2: Brecha energética HOMO-LUMO de cúmulos aislados

| Sistema<br>$V_x$ | Brecha<br>HOMO <sup>↑</sup> -<br>LUMO <sup>↑</sup> (eV) | Brecha<br>HOMO <sup>↓</sup> -<br>LUMO <sup>↓</sup> (eV) | Sistema<br>$V_x^+$ | Brecha<br>HOMO <sup>↑</sup> -<br>LUMO <sup>↑</sup> (eV) | Brecha<br>HOMO <sup>↓</sup> -<br>LUMO <sup>↓</sup> (eV) |
|------------------|---|---|--------------------|---|---|
| 1                | 0.08  | 35.96   | 1                  | 0.13  | 36.36   |
| 2                | 1.65  | 0.52  | 2                  | 1.21  | 1.31  |
| 3                | 0.82  | 0.73  | 3                  | 0.56  | 1.05  |
| 4                | 0.22  | 0.75  | 4                  | 0.53  | 0.49  |
| 4 <sub>Td</sub>  | 0.53  | 0.75  | 4 <sub>Td</sub>    | 0.53  | 0.63  |
| 5                | 0.55  | 0.60  | 5                  | 0.52  | 0.62  |
| 6                | 0.65  | 0.35  | 6                  | 0.55  | 0.82  |
| 7                | 0.57  | 0.56  | 7                  | 0.58  | -   |

Una brecha energética *real* se define como la diferencia entre el HOMO menos profundo y el LUMO más profundo en energía. En los sistemas  $V_x$ ,  $x=3$  y  $7$ , la brecha real no correspondió a una diferencia entre orbitales del mismo tipo, sean estas HOMO<sup>↑</sup>-LUMO<sup>↑</sup> o HOMO<sup>↓</sup>-LUMO<sup>↓</sup>. El trímero aislado presentó una brecha de 0.48 eV (diferencia entre HOMO<sup>↓</sup> y LUMO<sup>↑</sup>), su ionización procedió con un aumento en la multiplicidad, generando una abstracción del HOMO<sup>↓</sup> con mayor energía que su análogo, como se representa en la figura 5.10.

Las estructuras de 4 átomos de vanadio mostraron la misma diferencia energética entre sus orbitales betas, pero la estructura plana exhibió una brecha energética menor, como se advierte en la tabla 5.5.2, de esta manera, se puede especular una mayor reactividad hacia la adsorción de agua en la estructura plana, al ser comparada con la tetraédrica y con los otros cúmulos. Ambos sistemas resultaron con orbitales HOMO<sup>↑</sup> de menor profundidad, y de esta forma, con una disminución de la multiplicidad al pasar al estado catiónico.

Los cúmulos de 5 y 6 átomos aumentaron su multiplicidad al ionizarse, esperándose así, que la abstracción del electrón provenga de orbitales tipo beta. Como lo muestra la figura 5.10 la diferencia entre orbitales HOMO del pentámero resultó de 0.01 eV, siendo el beta el más profundo en energía, la diferencia tan pequeña propició que el electrón fuese arrancado de este orbital, caso contrario que en el sistema  $V_7$ , en donde la diferencia energética real es

de 0.41 eV, entre el HOMO<sup>↑</sup>-LUMO<sup>↓</sup>, y la disminución de la multiplicidad es constante con la energía del HOMO<sup>↑</sup>.

Estos sistemas exhibieron una deslocalización de orbitales LUMO prácticamente en todos los átomos del cúmulo, por esta razón, es difícil inferir algún acercamiento preferible por parte de la molécula de agua.

La energía de los orbitales frontera en los cúmulos catiónicos resultó ser más profunda que el de los sistemas neutros, ver figura 5.11. Este comportamiento energético es el esperado, ya que la segunda energía de ionización es mucho más costosa que la primera, debido a efectos electrónicos en los sistemas cargados positivamente.

En los cúmulos catiónicos el *gap* electrónico real correspondió a distintos pares de orbitales en los sistemas de dos (0.58 eV), tres (0.54 eV), cuatro tridimensional (0.41 eV), cinco (0.45 eV) y seis (0.45 eV) átomos de vanadio.

No se perciben diferencias considerables al comparar las brechas energéticas para ambas series de resultados de la tabla 5.5.2, por esta razón se deduce que una diferencia en la energía de disociación entre los complejos neutros y catiónicos se origina por fenómenos electrostáticos debido al carácter electrónico de cada cúmulo.

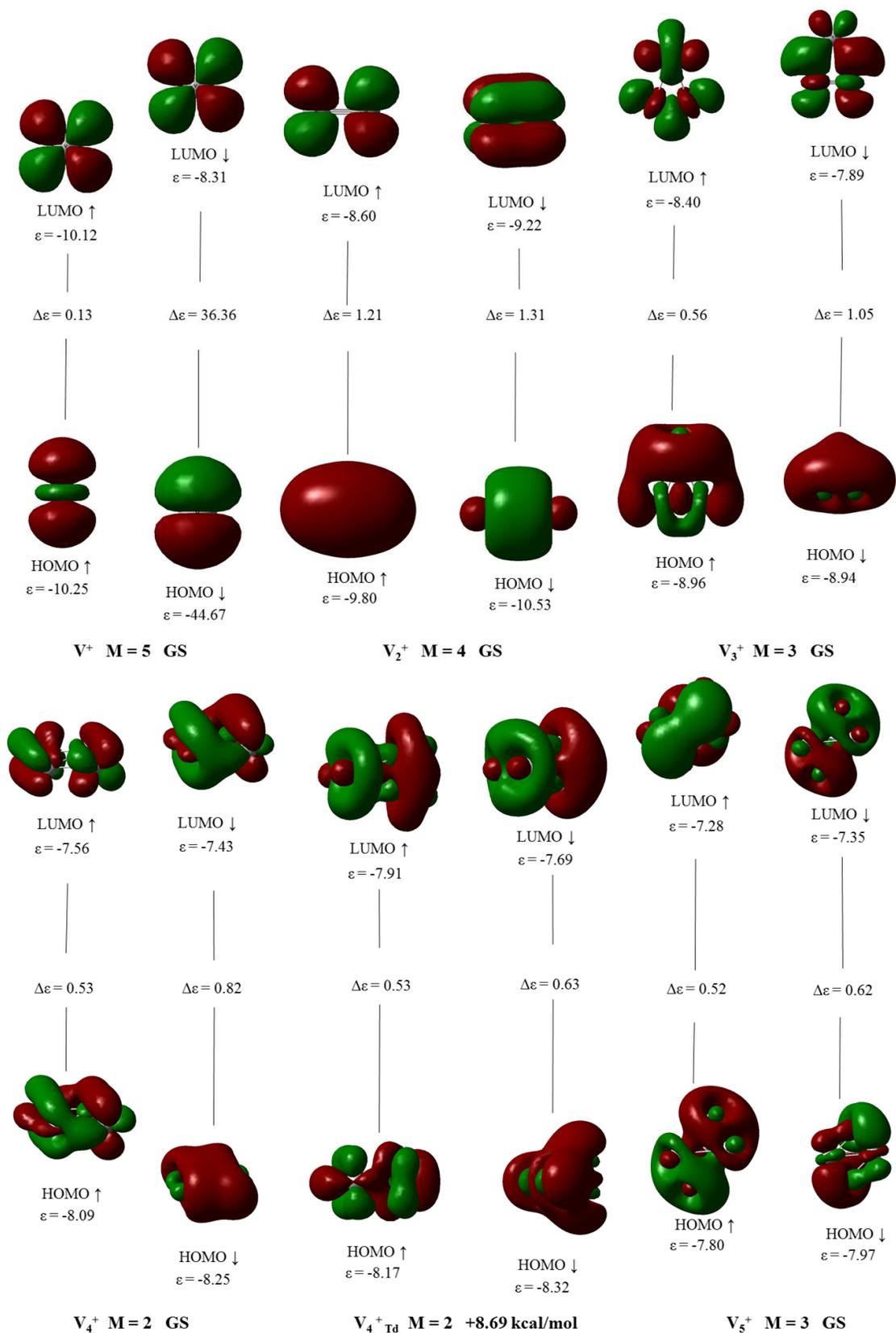


Figura 5.11. Orbitales moleculares de cúmulos  $V_x^+$

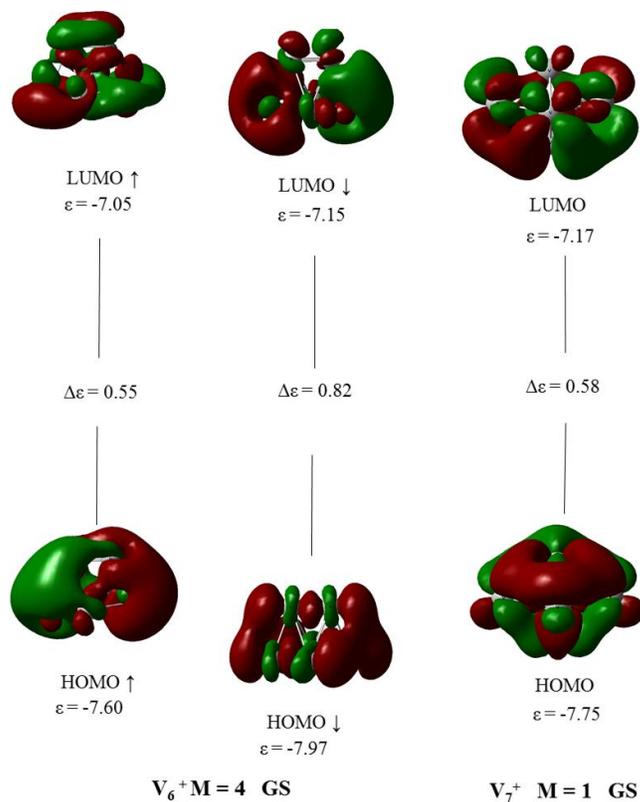


Figura 5.11. Orbitales moleculares de cúmulos  $V_x^+$  (Continuación)

Las figuras A-1 y A-2 tiene como objetivo demostrar la existencia de un enlace formal entre los dos átomos de vanadio que conforman el motivo dimérico. Se visualizan múltiples enlaces en la estructura de  $V_2$ , originando una configuración electrónica de  $\pi_u^4 \sigma_g^2 \delta_g^2 \sigma_g^2$ , en donde los orbitales moleculares  $\pi_u^{\uparrow\uparrow}$ ,  $\sigma_g^{\uparrow}$ ,  $\delta_g^{\uparrow\uparrow}$  y  $\sigma_g^{\uparrow}$  con espín alfa son orbitales de enlace, mientras que  $\pi_u^{\downarrow\downarrow}$ ,  $\sigma_g^{\downarrow}$  son enlazantes y el orbital más alto ocupado,  $\sigma_g^{\downarrow}$ , presenta un comportamiento de no enlace. Con la configuración se aprecia que el átomo de vanadio cambio a una configuración  $4s^1 3d^4$  para lograr optimizar el enlace  $V_2$ .

Las figuras A-4, A-5 y A-6, muestran parámetros específicos estructurales de los cúmulos GS y en estados excitados, así como las densidades de espín de todos los cúmulos basales.

## 5.6. Análisis estructural y electrónico de los estados basales de complejos $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$

Una vez realizada la caracterización de los cúmulos aislados, fue posible estudiar los sitios preferentes de adsorción de la molécula de agua en cada uno de los cúmulos. El estudio se llevó a cabo con distintas multiplicidades y acercamientos de  $H_2O$ , el análisis de los estados basales se presenta en lo consecutivo.

### 5.6.1. Sistemas $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ , con $x = 1$

En cada uno de los complejos cúmulo – agua se efectuó un análisis sobre la deformación de dicho ligante, en función de sus parámetros estructurales y electrónicos, como transferencia de carga y magnetización.

La figura 5.12 presenta la estructura obtenida de la molécula de agua con el mismo método de cálculo. Según el análisis de población NBO se obtuvieron dos pares libres de electrones y dos enlaces de dos centros. Esta molécula sirvió como referencia para las posteriores comparaciones. Hasted en 1972 realizó un estudio estructural de la molécula de agua en fase gaseosa dando como resultado  $104.47^\circ$  para el ángulo interno y  $0.95718 \text{ \AA}$  para distancias de oxígeno hidrógeno [75]. Se obtuvo en el presente una diferencia de  $0.011 \text{ \AA}$  para la longitud de enlace, representando un error del 1.15 %.

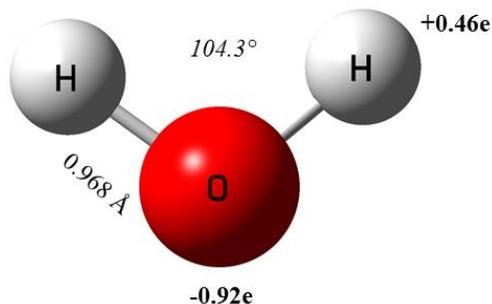


Figura 5.12: Estructura basal de la molécula de agua

El átomo de vanadio enlazado al agua en ambos estados de carga se ilustra en la figura 5.13. Se observaron diferencias notables en la forma de unión entre estos dos sistemas. Con el átomo catiónico la molécula de agua interactuó únicamente a través del átomo de oxígeno, generando que el sistema presentara un plano de simetría, mientras que en el sistema neutro se observó que los hidrógenos del ligante salieron de la posición planar para originar una interacción con el metal ( $V - H$ ). La distancia de enlace del sistema cargado disminuyó en comparación con el neutro, es decir, exhibió una interacción más fuerte, debido a efectos electrostáticos.

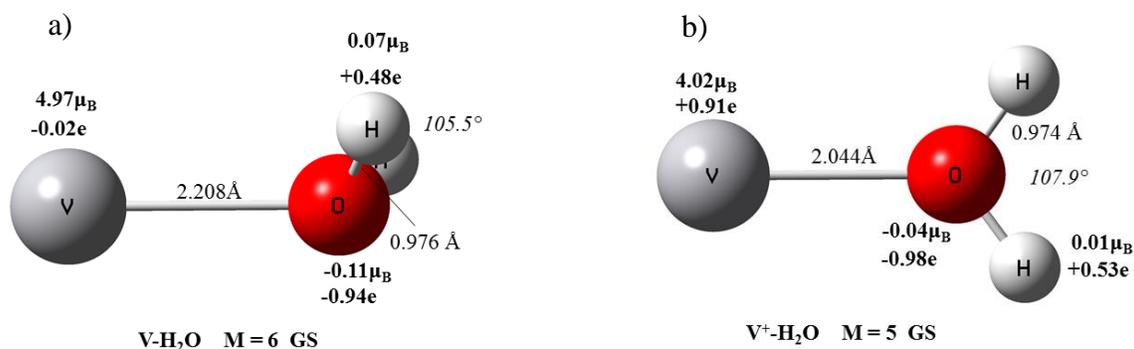


Figura 5.13. Estructuras basales de los sistemas  $V-H_2O$ , neutro y catiónico.

La interacción metal – ligante originó que la longitud del enlace O – H y que el ángulo del agua incrementase. El aumento en el enlace O – H fue mayor en el sistema neutro debido a la interacción entre el metal y los átomos de hidrógeno. Las configuraciones electrónicas efectivas para los sistemas fueron muy similares, únicamente se denotó una diferencia en la ocupación de orbitales 3d en el metal, 0.02e en el complejo neutro y 0.04e en el catión, así como en los átomos de hidrógeno,  $1s^{0.25}$  y  $1s^{0.23}$ , respectivamente. La misma cantidad de pares electrónicos libres y de enlaces BP fue encontrada para  $V - H_2O$  y  $V^+ - H_2O$ . Los momentos dipolares son mayores comparados con el átomo solo: 2.8 D y 9.7 D, para neutro y catión.

La magnetización de ambos sistemas se concentró en el átomo de vanadio, con contribuciones menores de los átomos restantes, tendencia que se hace notoria en los cúmulos más grandes, en donde se aprecia que el magnetismo del sistema proviene en su mayoría del segmento metálico. La contaminación de espín para las moléculas neutras y catiónicas resultó en una nula diferencia al comparar con  $s(s + 1)$ .

### 5.6.2. Sistemas $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ , con $x = 2$

En comparación con el dímero aislado, el dímero neutro con agua no cambió su distancia de forma considerable. Sin embargo, para el sistema catiónico se exhibió una disminución de la distancia entre vanadios de 1.704 Å a 1.625 Å como se visualiza en la figura 5.14, debido a una interacción más fuerte metal – ligante en el sistema catiónico y a un efecto electrostático entre los metales. A pesar de esto, las distancias O – H presentaron una mayor elongación en  $V_2 - H_2O$  debido a la interacción del hidrógeno con el metal, la cual es crucial en el proceso de activación oxígeno – hidrógeno.

Los valores subrayados en las figuras 5.14 a 5.19 corresponderán a la carga total del fragmento metálico. En ambos sistemas la carga del cúmulo metálico es menor (más negativa) comparada con la total del sistema, ya que el agua donó densidad de carga a este. La manera en que se logró balancear la carga cedida fue con una disminución en la carga de los átomos

de hidrógeno, generando una mayor polarización positiva en los hidrógenos. La magnetización del sistema se distribuyó preferentemente en los átomos de vanadio y el vector de momento dipolar presentó dirección hacia el agua con una magnitud de 2.9 D y 7.1 D.

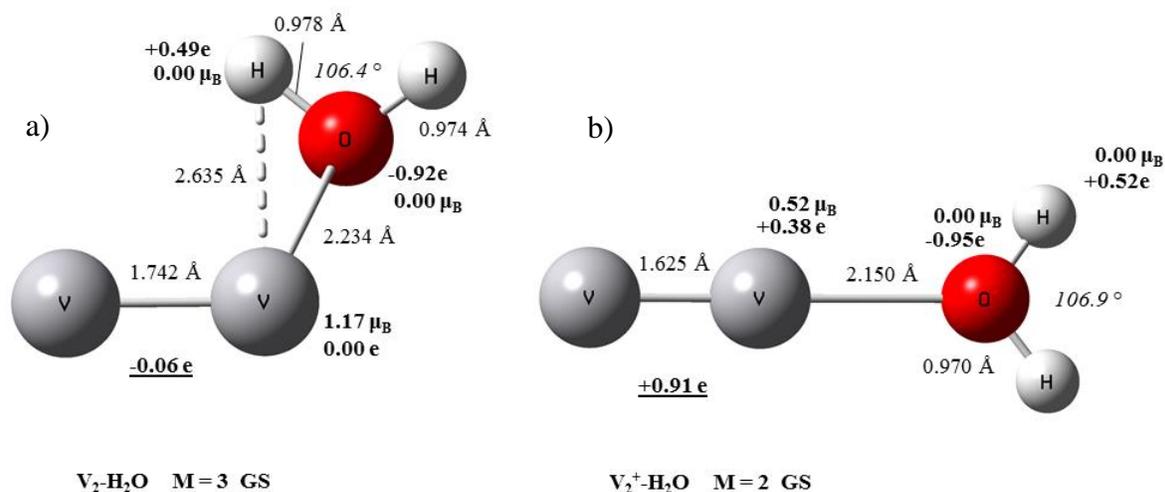


Figura 5.14. Estructuras basales de los sistemas  $V_2-H_2O$ , neutro y catiónico.

Las configuraciones efectivas de la molécula mostraron que la densidad electrónica se localizó primordialmente en orbitales  $s$  y  $p$ , como se esperaba. La configuración para los átomos enlazantes cambió en comparación con los dímeros aislados, la densidad electrónica se condensó en orbitales  $d$  y  $p$  debido al enlace con el agua, mientras que en el catión se observó un cambio de la densidad a orbitales  $p$  y un  $s$  más alto de energía ( $5s$ ), generando de esta forma un enlace más fuerte que su homólogo neutro.

Ambos complejos con dos átomos de vanadio mostraron 6 enlaces de dos centros y 2 pares solitarios. Se atribuyen 2 de estos enlaces al agua y uno más al vanadio-agua, con esto se especula que de los 4 BD que exhibió el cúmulo aislado, uno de ellos cambió de  $V-V$  a  $V-O$ , así, un reordenamiento electrónico es capaz de generar enlaces entre el motivo metálico y el agua, disminuyendo el enlace en el cúmulo para lograr presentar uno con  $H_2O$ .

En la figura A-3 se observan los estados excitados para los sistemas  $V_2-H_2O$ , en donde existe una dependencia clara del espín de cada sistema en el arreglo espacial del complejo, ya que el modo de coordinación de agua cambió abruptamente. Esto es, existe una sensibilidad evidente a la multiplicidad en los estados estructurales.

Valores de  $\langle S^2 \rangle = 2.01$  y  $\langle S^2 \rangle = 0.75$  se encontraron para sistemas neutro y catiónico basales, respectivamente, con esto se observó que no existe contribución por contaminación de espín en los sistemas, según la tabla 5.1.2.

### 5.6.3. Sistemas $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ , con $x = 3$

El sitio de adsorción preferente en ambas estructuras fue el vanadio apical y como se ha observado en los anteriores complejos, en el neutro se presentó una interacción por parte del hidrógeno con el átomo de vanadio. Esta interacción originó un aumento del enlace O – H, en este caso el incremento fue el de mayor magnitud en los estados basales, con 1.004 Å y la distancia hidrógeno vanadio fue la más corta encontrada. Hablando del catión, la distancia entre el ligante y el metal es menor, debido al carácter más fuerte de la interacción metal - oxígeno.

Particularmente, como se visualiza en la figura 5.15, la interacción entre el átomo apical y el agua cae en el régimen de enlace agóstico, dado que el átomo enlazante se encuentra casi equidistante de los átomos de oxígeno y de hidrógeno. La corta separación V – H en el complejo trimérico refleja los efectos cooperativos de los otros átomos metálicos del motivo  $V_3$ . La interacción agóstica es importante en la activación de enlaces A – H (A=C, N, O) por metales de transición, la cual apareció en  $V_3 - H_2O$ .

El complejo neutro exhibió un decremento en la magnetización del átomo de vanadio enlazante, mientras que los átomos de la base cambiaron de  $-0.77\mu_B$  a  $-0.55\mu_B$  debido a la alteración estructural en el *cluster*, continuando con un acoplamiento antiferromagnético en la parte metálica. En el complejo catiónico la densidad en el espín aumento en magnitud positiva en todos los átomos, y se presentó un valor pequeño en la molécula de agua, caso contrario a los complejos  $V_2 - H_2O$ .

En la figura 5.15.a se observa que el átomo de oxígeno aumento su carga negativa en 0.02e y los hidrógenos en 0.03e al compararse con H<sub>2</sub>O asilada, este cambio originó un ligero estado de carga negativa en el fragmento metálico, observado en el valor subrayado de la imagen, con esto se asevera que el agua logró transferir carga al cúmulo en 0.04e.

El cúmulo catiónico mostró un incremento en los momentos magnéticos individuales y una disminución en la carga en los átomos, preponderantemente en el átomo enlazado al agua, además, el ángulo entre hidrógenos y oxígeno creció notablemente de 104.3° a 107.1°. La transferencia de densidad electrónica del ligante al ion fue de 0.09e, generando de esta forma una interacción electrostática más fuerte que en la estructura neutra.

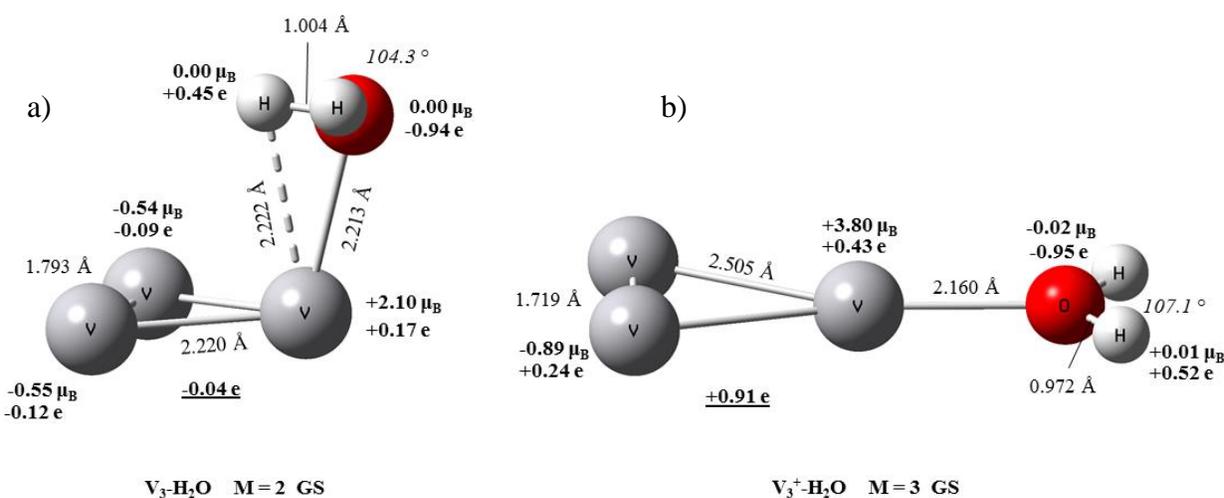


Figura 5.15. Estructuras basales de los sistemas  $V_3-H_2O$ , neutro y catiónico.

Los momentos magnéticos de los complejos fueron 1.6 D y 17.2 D, para el estado neutro y catiónico, respectivamente, con un vector con dirección del cúmulo hacia los hidrógenos de la molécula de agua.

El comportamiento en las configuraciones electrónicas efectivas para los sistemas aislados y con agua resultaron constantes, los átomos del motivo  $V_2$  exhibieron una mayor densidad electrónica. Por su parte, las relaciones entre la densidad electrónica en la configuración efectiva, los momentos magnéticos y la carga por átomo se mantuvieron constantes, como en los cúmulos aislados.

Según el análisis NBO realizado, el complejo neutro presentó 8 enlaces de dos centros y 3 pares solitarios, mientras que el catión 7 BD y 3 LP. En comparación con el cúmulo libre la cantidad de pares solitarios aumenta debido al agua, pero en el catión exhibió uno más de lo esperado, puesto que el catión aislado no mostró pares libres, esto se debe posiblemente a una disminución en el orden de enlace del cúmulo al adsorber el agua.

La contaminación de espín para el sistema neutro correspondió a  $\langle S^2 \rangle = 1.17$  (56%) y  $\langle S^2 \rangle = 3.41$  (70.5%), no fue posible la disminución de estos valores por métodos restringidos, por esta forma se concluye con en estos sistemas existió contaminación de estados de más alta energía en el cálculo. Los valores podrían no ser totalmente confiables en el trímero, tanto aislado como complejado con H<sub>2</sub>O.

#### 5.6.4. Sistemas V<sub>x</sub> – H<sub>2</sub>O y V<sub>x</sub><sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O, con x = 4

Las estructuras basales para el sistema de cuatro átomos de vanadio enlazados con agua se muestran en la figura 5.16. La comparación de estas con los estados tetraédricos del cúmulo de vanadio desemboca en una diferencia de 1.4 y 7.9 kcal/mol para el complejo neutro y catiónico, respectivamente. Es importante aclararlo, pues la estructura catiónica fue usada en la comparación de los resultados experimentales de la frecuencia de vibración *bending* del agua.

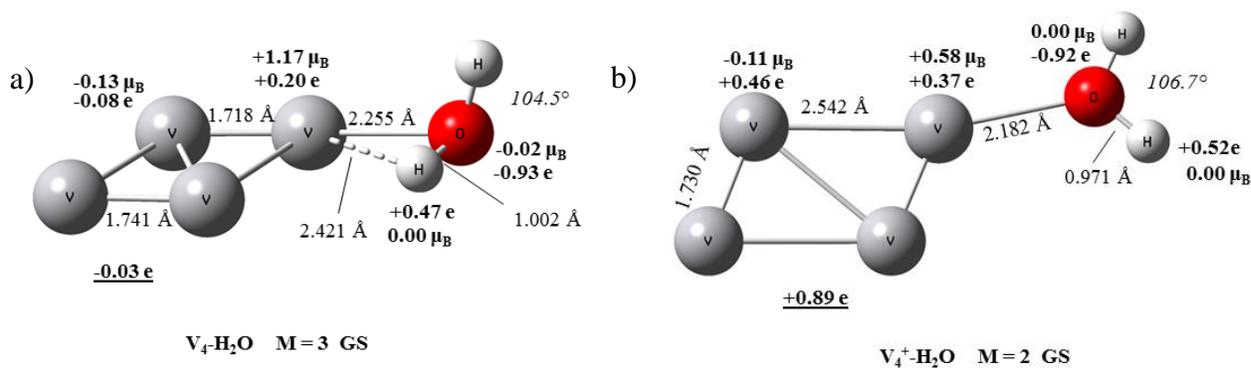


Figura 5.16. Estructuras basales de los sistemas V<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O, neutro y catiónico.

Siguiendo la tendencia en los sistemas se observó que  $V_4 - H_2O$  presenta una interacción entre el átomo metálico y un hidrógeno del agua, mientras que en la estructura cargada los hidrógenos se encuentran totalmente alejados del cúmulo. La distancia  $V - O$  es menor en  $V_4^+ - H_2O$  y la distorsión en los enlaces del agua fue más pronunciada, originando un aumento en el ángulo de la molécula. En comparación con los cúmulos aislados, los complejos con agua expusieron una contracción en la estructura del *cluster*, pensando en la posibilidad de que el cúmulo esté donando densidad electrónica para lograr formar un enlace con  $H_2O$ , generando de esta forma una interacción electrostática marcada.

En la figura 5.16 se hace notoria la preferencia en el sitio de adsorción del agua por los sitios con menor coordinación, en este caso el átomo enlazante presentó el mayor momento magnético, y el mayor déficit de carga como se ha encontrado con anterioridad. Los dos dímeros que se presentan en 5.16a difieren por  $0.023 \text{ \AA}$ , siendo el más corto el que presenta el enlace  $V - O$ , concluyendo que el cúmulo logra re direccionar la densidad electrónica hacia la formación del enlace con el agua, reduciendo el enlace entre metales por un aumento en la fuerza electrostática.

De forma general, la densidad de espín en los cálculos se mantuvo en los metales de forma simétrica, con una pequeña contribución del átomo de oxígeno, mostrado en la figura 5.15.a. La carga total del cúmulo neutro resultó ser  $-0.03 e$  y  $+0.89 e$  para el catiónico, reflejándose una mayor transferencia de la carga en el complejo cargado.

Se expresaron magnitudes de  $2.2 D$  y  $9.8 D$  en el momento dipolar de estos complejos, los cuales siguen la tendencia de generar un mayor momento en los sistemas cargados.

El complejo sin carga presentó en el metal enlazante una densidad electrónica únicamente en orbitales  $3d$ ,  $4p$  y  $5s$ , mientras que para los átomos restantes se obtuvo densidad en orbitales de distinta energía  $4s$ ,  $3d$ ,  $4p$  y  $5p$ , indicando una distorsión de la nube electrónica del cúmulo debido al enlace de  $H_2O$ , además, mostró un enlace BD y 3 pares solitarios más al ser comparado con el cúmulo solo, con esto se puede decir que la estructura metálica sufrió un cambio significativo estructural, disminuyendo su orden de enlace y quedando aún, con un par electrónico libre debido al ligante. Para el ion se observó un comportamiento contrario en la configuración electrónica efectiva al conseguido para  $V_4 - H_2O$ , haciendo referencia a un mayor carácter enlazante de la interacción  $V - O$  en el ion. El análisis NBO supuso un

incremento en la cantidad de pares solitarios, de cero a cuatro, dos de estos en el agua y el resto en el cúmulo, dando como resultado mayor cantidad de LP que en el sistema neutro, generando un posible aumento en la reactividad del sistema catiónico.

Los resultados fueron validados con la contaminación de espín obtenida. Para  $V_4 - H_2O$  fue 2.06 (3.0%) y 0.80 (6.6%) para  $V_4^+ - H_2O$ .

### 5.6.5. Sistemas $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ , con $n = 5$

Al enlazarse la molécula de agua a los cúmulos no se observó cambio alguno en la multiplicidad, salvo para el catión de 5 átomos, en el cual la cantidad de electrones desapareados aumento de un triplete a un quintuplete, como se ilustra en la figura 5.17.b. Este estado difiere del de multiplicidad  $M = 3$ , por 2.23 kcal/mol, diferencia que se puede atribuir al error o incertidumbre del funcional en el cálculo energético, o bien, a una degeneración de espín entre ambas estructuras. Como en los complejos anteriores, los motivos diméricos continuaron presentes en la estructura, aun con el agua adsorbida en el cúmulo.

Se observó una distancia menor  $V - O$  en el sistema catiónico, así como en la magnitud del ángulo del agua, comparándose con el sistema neutro. En ambos estados de carga la densidad de espín se concentró en el átomo adyacente al vanadio enlazante, disminuyendo la magnitud que tenía de forma aislada, esto se observa en la figura 5.17. En el complejo neutro se transfiere a la molécula de agua una pequeña magnitud de la densidad, caso que en el ion no se presentó.

Como en resultados anteriores el átomo de hidrógeno interactúa de manera visible con el cúmulo en la estructura neutra, generando así una distorsión en el agua, incrementando el enlace  $O - H$  de 0.968 Å a 0.989 Å.

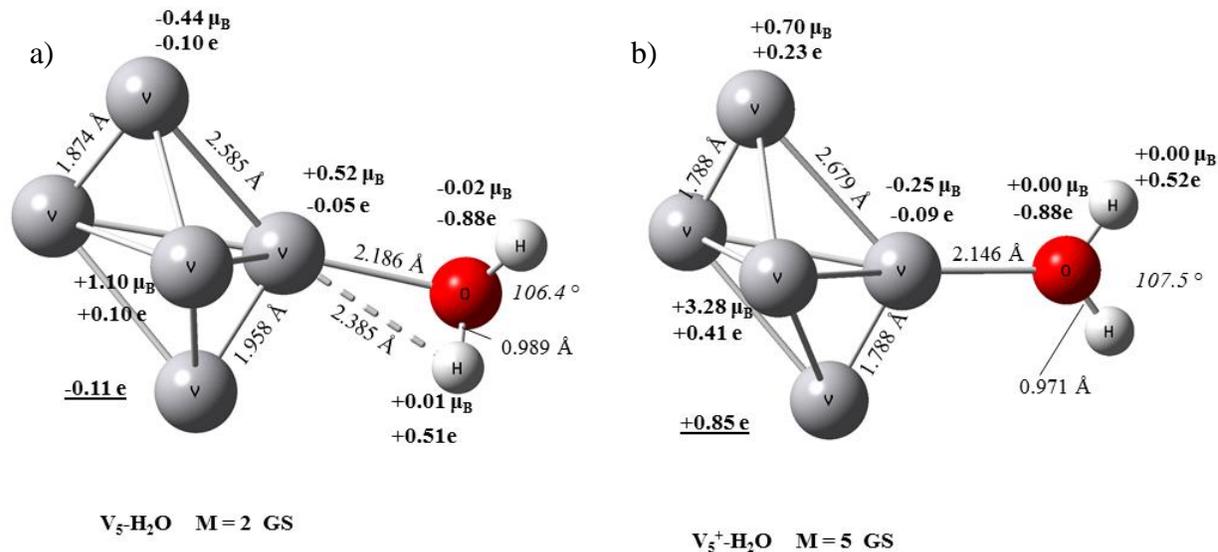


Figura 5.17. Estructuras basales de los sistemas  $V_5-H_2O$ , neutro y catiónico.

Se encontró un isómero (+1.38 kcal/mol) para  $V_5-H_2O$  en estado doblete, en donde el enlace del agua exhibió la mayor activación de todo el trabajo, generando una magnitud de 1.017 Å, y una distancia metal – hidrógeno de 2.191 Å, ver figura A-10. La diferencia entre estos isómeros es notablemente pequeña, especulando que el cúmulo de cinco átomos de vanadio en estado neutro es activo hacia la catálisis de oxidación de agua, por adición oxidante.

En ambos estados de carga el vanadio enlazante se mantuvo con parcial carga negativa y el cúmulo en total con cierta cantidad de carga transferida por el fenómeno de adsorción del agua, hablando de una interacción fuerte entre ambas partes del sistema. Además, como se visualiza en A-10, el estado catiónico del complejo presentó un isómero en donde los hidrógenos del agua se encuentran en el plano ecuatorial de la bipirámide y no en el axial como el que se observa en 5.17.b, la diferencia energética entre estos estados muestra la barrera rotacional del agua en el complejo, siendo 1.15 kcal/mol.

El momento dipolar para los sistemas fue de 2.0 D para  $V_5-H_2O$  con un vector dirigido hacia la molécula de agua y 8.5 D para  $V_5^+-H_2O$  con un vector que se dirigió hacia una de las puntas de la bipirámide.

Caso contrario a los complejos presentados con anterioridad, la configuración efectiva para el sistema neutro presentó una mayor densidad electrónica en el átomo de adsorción, asegurándose así una interacción fuerte entre el agua y el cúmulo, debido a la magnitud de densidad electrónica que el ligante donó al *cluster*; 12 BD y 4 LP se exhibieron en el sistema, aumentando en dos los pares libres, con esto se puede inferir un desplazamiento de la densidad electrónica para enlazar el agua y generar una pequeña disminución electrónica en el cúmulo. Un caso similar se encontró en el complejo catiónico en función de su configuración electrónica.

La cantidad de enlaces de dos centros disminuyó en el complejo en comparación con el cúmulo solo, de 10 cambió a 9 enlaces, mientras que para los pares electrónicos un aumento considerable de uno a cinco pares, de este modo, la explicación del aumento de la multiplicidad es congruente, puesto que existen una mayor cantidad de electrones no enlazantes en el sistema.

Se obtuvieron  $\langle S^2 \rangle = 0.77$  (2.6%) y  $\langle S^2 \rangle = 6.34$  (5.6%) para neutro y catión, respectivamente.

### 5.6.6. Sistemas $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ , con $n = 6$

Se observó en el complejo catiónico de seis átomos de vanadio, una magnetización en la molécula de agua con  $+0.02 \mu_B$ , mientras que en el complejo neutro no se observó dicho fenómeno.

La distancia de la interacción entre el hidrógeno y el vanadio presentada en la figura 5.18.a es de  $2.624 \text{ \AA}$ , la mayor encontrada entre todos los estados basales. La distancia entre ligante-metal es ligeramente menor en el catión, así como la distorsión del enlace hidrógeno-oxígeno, siguiendo la tendencia encontrada. Analizando el motivo metálico se pudo visualizar que los motivos  $V_2$  reinciden en estos complejos.

La comparación de las estructuras aisladas con los complejos arroja como resultado que el sitio de absorción no es el que presentó la mayor densidad de espín localizada, como se ha comprobado en las estructuras anteriores. Los sistemas con el agua adsorbida en la parte de la base, o bien, el motivo de construcción  $V_4$ , difieren por aproximadamente 0.1 kcal/mol, lo cual argumenta una degeneración entre ambos tipos de coordinación, ver figura A-11.

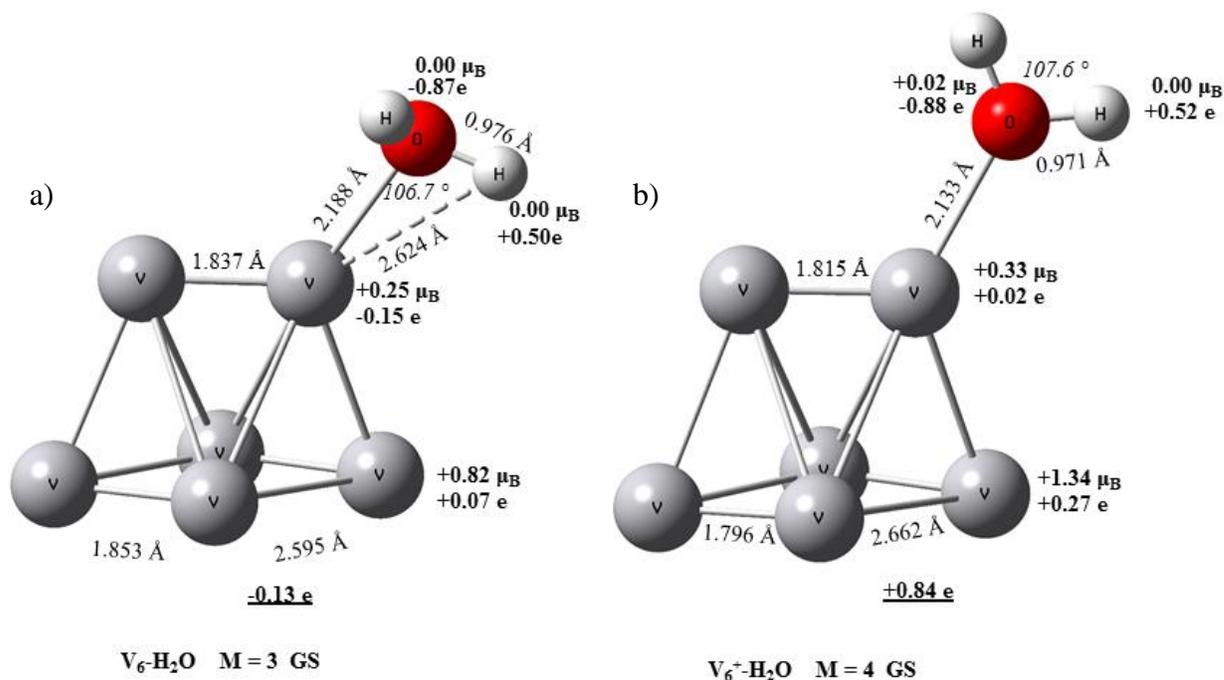


Figura 5.18. Estructuras basales de los sistemas  $V_6-H_2O$ , neutro y catiónico.

En general los enlaces metal – metal adyacentes al sitio de coordinación mostraron un incremento en su distancia, en especial los correspondientes a los tres dímeros metálicos de cada estructura, de forma contrario a lo obtenido en los sistemas anteriores, en donde la distancia internuclear del motivo  $V_2$  disminuyó en el proceso de adsorción de  $H_2O$ . Este resultado puede ser explicado por comportamientos de redistribución de carga ejercidos por el aumento de átomos metálicos en el sistema, esto es, al tener más átomos de vanadio, los fenómenos inducidos por la interacción de la molécula de agua logran estabilizarse en todo el cúmulo y no únicamente presentarse en los motivos sensibles  $V_2$ .

La transferencia de carga por parte del agua se hizo también presente, siguiendo con lo esperado. Los momentos dipolares fueron 3.6 D para el neutro y 11.0 D para el catión, con vectores dirigidos hacia la molécula del agua y hacia la base del cúmulo, respectivamente.

Se exhibió una mayor cantidad de densidad electrónica en orbitales de más alta energía para los átomos de vanadio enlazantes y para los adyacentes en la punta de la base, esto habla de una posible reactividad de estos átomos, como ya se encontró en las estructuras degeneradas, en donde la interacción V – H es mayor.

No existió contaminación de espín de forma significativa en estos dos sistemas, para  $V_6 - H_2O$  se produjo  $\langle S^2 \rangle = 2.06$  y  $\langle S^2 \rangle = 3.83$  para el ion.

### 5.6.7. Sistemas $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ , con $x = 7$

El complejo neutro  $V_7 - H_2O$  presentó una interacción con los dos átomos de hidrógeno a una distancia muy similar, 2.572 Å. La distancia del enlace entre el oxígeno y el vanadio es mayor en el sistema sin carga, como se esperaba, pero en el complejo singulete, el ángulo H-O-H presentó una distorsión considerable de 108.2° contra 104.3° del cálculo para la molécula aislada, esto habla de una interacción fuerte del cúmulo con el ligante.

El sitio de absorción en ambos sistemas presentó una carga negativa según el análisis NBO, con esto se indica que el sistema metálico no distribuye la carga en todos los átomos, si no únicamente en los átomos de las puntas de la bipirámide, hecho también presentado en la magnetización de cada átomo, ver figura 5.19.

Las estructuras presentaron un momento dipolar de 2.5 D y 6.5 D, para neutro y catión respectivamente. Al igual que en los cúmulos aislados, el momento dipolar para el complejo catiónico es el menor de la serie, debido a la simetría que mostró el sistema. Los vectores en ambos casos se dirigen hacia la molécula de agua.

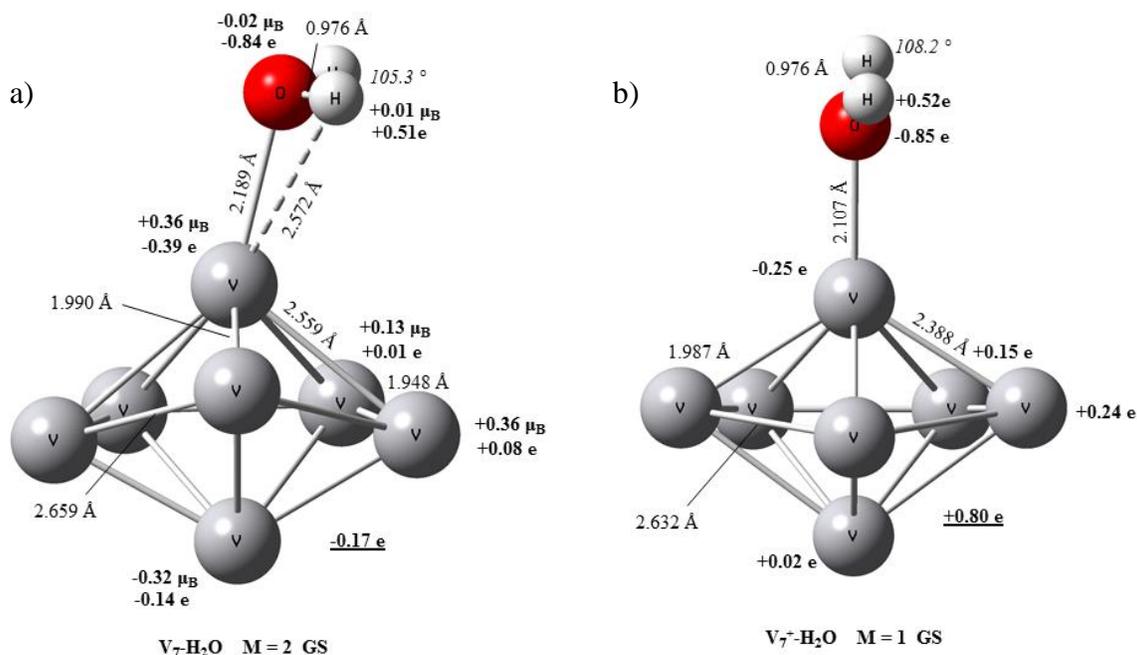


Figura 5.19. Estructuras basales de los sistemas  $V_7-H_2O$ , neutro y catiónico.

Se encontró una mayor densidad de carga en orbitales 3d, 4p, 4d, y 5d en los átomos metálicos enlazantes y en los adyacentes más cercanos en cada uno de los sistemas. La reactividad axial esperada de la sección 5.1.8 se ve reflejada en las estructuras basales obtenidas.

Para los dos sistemas se obtuvieron 12 enlaces de dos centros y 9 pares libres solitarios, aumentando los pares considerablemente con respecto a los cúmulos solos, lo cual hace referencia a una disminución en el orden de enlace entre los átomos metálicos, lo que a su vez genera una partición no homogénea de la carga y de la densidad de espín como se discutió anteriormente. La comparación de  $\langle S^2 \rangle = 0.80$  con  $s(s+1)$  corresponde a una diferencia de 6.7% para el complejo neutro.

El resumen de los parámetros más importantes obtenidos para los complejos se presenta en las tablas 5.6.1 y 5.6.2.

Tabla 5.6.1: Parámetros estructurales representativos para complejos vanadio – agua

| Sistema<br>V <sub>x</sub> -H <sub>2</sub> O | D <sub>V-O</sub><br>(Å) | D <sub>O-H</sub> <sup>a</sup><br>(Å) | D <sub>V-H</sub> <sup>b</sup><br>(Å) | Ángulo<br>H-O-H | Sistema<br>V <sub>x</sub> <sup>+</sup> -H <sub>2</sub> O | D <sub>V-O</sub><br>(Å) | D <sub>O-H</sub> <sup>a</sup><br>(Å) | Ángulo<br>H-O-H |
|---|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|--|-------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| 1   | 2.208                   | 0.976                                | 2.681                                | 105.5°          | 1  | 2.044                   | 0.974                                | 107.9°          |
| 2   | 2.234                   | 0.978                                | 2.635                                | 106.4°          | 2  | 2.150                   | 0.970                                | 106.9°          |
| 3   | 2.213                   | 1.004                                | 2.222                                | 104.3°          | 3  | 2.160                   | 0.972                                | 107.1°          |
| 4   | 2.255                   | 1.002                                | 2.241                                | 104.5°          | 4  | 2.182                   | 0.971                                | 106.7°          |
| 5   | 2.186                   | 0.989                                | 2.385                                | 106.4°          | 5  | 2.146                   | 0.971                                | 107.5°          |
| 6   | 2.188                   | 0.976                                | 2.624                                | 106.7°          | 6  | 2.133                   | 0.971                                | 107.6°          |
| 7   | 2.189                   | 0.976                                | 2.572                                | 105.3°          | 7  | 2.107                   | 0.976                                | 108.2°          |

<sup>a</sup> Distancia más grande encontrada en H<sub>2</sub>O

<sup>b</sup> Distancia más pequeña encontrada en el complejo

A manera general se concluye que en los sistemas catiónicos la distancia entre el metal y el oxígeno es menor debido a efectos de atracción electrostática entre la carga parcial negativa del oxígeno y la carga positiva distribuida en el cúmulo, y a la disposición electrónica de los electrones. En los cúmulos neutros existen mayor densidad proveniente de electrones de enlace entre los metales, en comparación con los catiónicos, por esta razón, para tratar de estabilizar el cúmulo catiónico, se genera un enlace más fuerte con el agua que transfiere densidad de carga al sistema metálico, como se aprecia en los resultados de la tabla 5.6.2. La carga total del cúmulo resulta ser menor en los sistemas catiónicos.

En la tabla 5.6.1 se visualiza el aumento en la longitud de los enlaces O – H, el valor de referencia para esta distancia fue de 0.968 Å según el cálculo de la molécula aislada con BPW91-D2. Los sistemas basales de tres y cuatro átomos metálicos generaron la mayor deformación en este enlace, correspondiente al hidrógeno interactuante, así mismo, la distancia de dicho hidrógeno con el motivo metálico exhibió la menor magnitud de la serie para el complejo trimérico.

En estos sistemas se encontraron un menor número de pares electrónicos solitarios y una menor densidad electrónica en los átomos metálicos de enlace, según la configuración electrónica efectiva, dando la posibilidad de que el agua presente una interacción electrostática a través del hidrógeno mediante una interacción no covalente.

Los enlaces en el agua unida a los iones no presentaron cambios abruptos con el aumento en el número de átomos, 0.004 Å fue la diferencia promedio localizada en estos sistemas. Una tendencia similar fue encontrada en el ángulo del agua, en donde, en promedio, este aumentó de 104.3° a 107.4° en el catión y a 105.6° en el cúmulo neutro. Es decir, entre mayor sea la interacción electrostática, el ángulo de enlace tiende a aumentar.

Analizando la tendencia catiónica en el ángulo se apreció una diferencia mayor en  $V_7^+ - H_2O$ , esperando que en este sistema la interacción sea más fuerte que en los otros. Como se presenta en la tabla 5.6.2, este complejo mostró la menor magnitud en la carga total del cúmulo, haciendo referencia a una transferencia de carga considerable por parte del agua. Eso se acompaña con el gran aumento del enlace O – H en esta especie.

Tabla 5.6.2: Parámetros electrónicos representativos para sistemas  $V_x - H_2O$

| Sistema $V_x - H_2O$   | Carga sitio de adsorción (e) | Carga total del cúmulo (e) | Carga O (e) | Carga H <sup>a</sup> (e) | Momento dipolar (D) |
|------------------------|------------------------------|----------------------------|-------------|--------------------------|---------------------|
| 1                      | -0.02                        | -0.02                      | -0.94       | 0.48                     | 2.8                 |
| 2                      | 0.00                         | -0.06                      | -0.92       | 0.49                     | 2.9                 |
| 3                      | 0.17                         | -0.04                      | -0.94       | 0.45                     | 1.6                 |
| 4                      | 0.20                         | -0.03                      | -0.93       | 0.47                     | 2.2                 |
| 5                      | -0.05                        | -0.11                      | -0.88       | 0.51                     | 2.0                 |
| 6                      | -0.15                        | -0.13                      | -0.87       | 0.50                     | 3.6                 |
| 7                      | -0.39                        | -0.17                      | -0.84       | 0.51                     | 2.5                 |
| Sistema $V_x^+ - H_2O$ | Carga sitio de adsorción (e) | Carga total del cúmulo (e) | Carga O (e) | Carga H <sup>a</sup> (e) | Momento dipolar (D) |
| 1                      | 0.91                         | 0.91                       | -0.98       | 0.53                     | 9.7                 |
| 2                      | 0.38                         | 0.91                       | -0.95       | 0.52                     | 7.1                 |
| 3                      | 0.43                         | 0.91                       | -0.95       | 0.52                     | 17.2                |
| 4                      | 0.37                         | 0.89                       | -0.92       | 0.52                     | 9.8                 |
| 5                      | -0.09                        | 0.85                       | -0.88       | 0.52                     | 8.5                 |
| 6                      | 0.02                         | 0.84                       | -0.88       | 0.52                     | 11.0                |
| 7                      | -0.25                        | 0.80                       | -0.85       | 0.52                     | 6.5                 |

<sup>a</sup>Hidrógeno con menor distancia V – H

La carga del sitio de adsorción para los cúmulos neutros demuestra que los complejos de tres y cuatro átomos metálicos mantuvieron una carga positiva en el metal enlazante, precisamente estos sistemas son los que exhibieron una distancia menor entre el dicho átomo y el átomo de hidrógeno. Este reordenamiento de la carga es el fenómeno que desemboca en una mayor interacción no covalente entre el ligante y el cúmulo, un carácter energético favorable del orbital LUMO para los cúmulos aislados explica esta facilidad en la transferencia de carga, así como una deslocalización del orbital HOMO del complejo sobre la molécula de agua

La mayor transferencia electrónica se llevó a cabo en el sistema  $V_7-H_2O$ , al igual que en el estado catiónico, lo que expresa que, tanta más cantidad de átomos en el cúmulo, cuanta mayor densidad de carga el agua le puede transferir a este, puesto que este la puede estabilizar en un mayor número de átomos.

De forma análoga a los resultados de la tabla 5.1.5, el momento dipolar aumenta al pasar del estado neutro al cargado. La polaridad del sistema aumentó con la molécula de agua adsorbida al cúmulo. Similarmente, las estructuras catiónicas de 3 y 6 átomos con agua presentaron la mayor magnitud del dipolo eléctrico, como sucedió con los *clusters* solos, debido al acomodo tridimensional y a la generación posterior del vector momento dipolar.

Se observa también en la tabla 5.6.2 la carga correspondiente al átomo de oxígeno y al de hidrógeno interactuante en los complejos. Para los sistemas neutros se visualizó una mayor variación en las magnitudes de carga del H, debido a la interacción metal – hidrógeno, pero en las dos series el valor de referencia de 0.46e se ve sobrepasado por déficit de carga de hasta 0.53e como en el complejo  $V^+ - H_2O$ . En ambas series el oxígeno presentó tanto aumentos como disminuciones en la magnitud de la carga, el valor de referencia con la molécula aislada fue -0.92e, los complejos con cuatro o menos átomos metálicos presentaron un valor mayor o igual a -0.92e. Esto quiere decir que el reordenamiento de carga se hace significativo debido a los hidrógenos y no al átomo de oxígeno, el cual es el átomo enlazante, es decir, los fenómenos cooperativos son vitales en la transferencia de carga al cúmulo.

## 5.7. Energía de ionización de los complejos $V_x - H_2O$

La adsorción de la molécula de agua a la estructura metálica cambia de forma significativa los parámetros electrónicos y en algunos casos estructurales del cúmulo aislado, como se ha revisado en la sección 5.6. La energía de ionización para los complejos con agua se calculó de forma similar que la de cúmulos aislados, utilizando la relación 4.2. Se compara en la figura 5.20, las energías de ionización adiabáticas con las verticales y en la figura 5.21 las adiabáticas para las series de cúmulos aislados y cúmulos con agua.

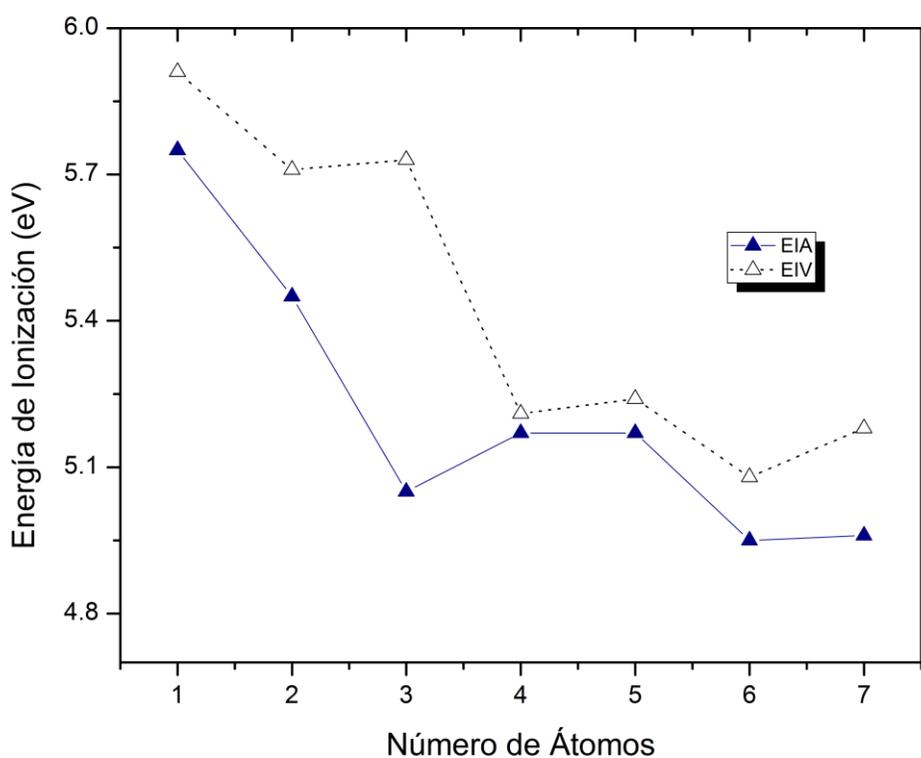


Figura 5.20. Energía de ionización vertical (EIV) y adiabática (EIA) para complejos  $V_x - H_2O$ .

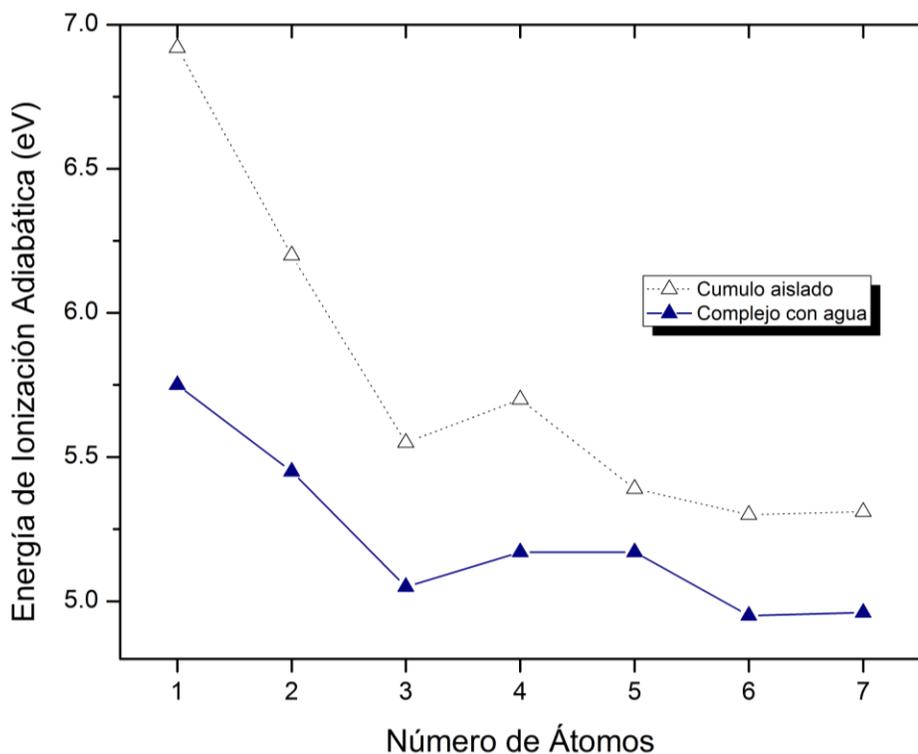


Figura 5.21. Comparación de energía de ionización adiabática (EIA) para complejos  $V_x - H_2O$  y cúmulos aislados.

Los resultados expuestos en la gráfica, corresponden a los datos presentados en la tabla 5.7.1. Para observar la dependencia y sensibilidad de los complejos metal – ligante hacia cambios de espín en función de distorsiones estructurales, especialmente de la interacción de átomos de hidrógeno con el centro metálico, se realizó una serie de cálculos de punto simple de energía con las estructuras neutras, pero en estado catiónico. El valor para  $x=2$  presentado en los gráficos concierne al proceso de ionización  $M=3 \rightarrow M=4$  del complejo dimérico, correspondiente a un estado pseudo degenerado  $M=4$ , +5.93 kcal/mol. Este estado electrónico resultó ser el estado basal en la serie de cálculos de punto simple de energía. El valor de este proceso de ionización fue empleado en la figura 5.20.

En el caso de los sistemas con 4 átomos de vanadios se graficaron los valores correspondientes a los datos en paréntesis de la tabla 5.7.1, los cuales toman en cuenta las estructuras tetraédricas (tridimensionales) del cúmulo, estructura que fue descrita en la sección 5.2. Además, para  $V_5 - H_2O$  se graficó el resultado de 5.24 eV, el cual corresponde al punto simple en multiplicidad  $M=3$ . Considerar el compuesto con multiplicidad  $M=3$  seguiría la tendencia general de cambio de multiplicidad  $\Delta M = \pm 1$ , puesto que el estado basal neutro es un doblete. La pequeña diferencia entre los complejos  $M=3$  y  $M=5$  expresa una posible degeneración que existe entre estos sistemas, cuestión que se ve interrumpida por la presencia de frecuencias negativas en el cálculo de punto simple, hablando de un estado excitado o de transición.

Tabla 5.7.1: Energía de ionización vertical y adiabática para complejos de vanadio con agua

| Sistema<br>$V_x - H_2O$ | EIA (eV)                | EIV (eV)                | EIV-EIA (eV) |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|
| 1                       | 5.75                    | 5.91                    | 0.16         |
| 2                       | 5.45                    | 5.93(5.71) <sup>a</sup> | 0.26(0.48)   |
| 3                       | 5.05                    | 5.73                    | 0.69         |
| 4                       | 4.82(5.17) <sup>b</sup> | 5.17(5.21) <sup>c</sup> | 0.06(0.10)   |
| 5                       | 5.17                    | 5.79(5.24) <sup>d</sup> | 0.62(0.07)   |
| 6                       | 4.95                    | 5.08                    | 0.13         |
| 7                       | 4.96                    | 5.18                    | 0.22         |

<sup>a</sup>Catión  $M=4$

<sup>b</sup> $V_4(2D) \rightarrow V_4^+(3D)$

<sup>c</sup>Utilizando geometrías tetraédricas

<sup>d</sup>Catión,  $M=3$

Los primeros dos complejos mostrados en la figura 5.20 presentaron una diferencia entre los valores de EIV y EIA de 0.16 eV y 0.26 eV, para  $V_1 - H_2O$  y  $V_2 - H_2O$ , respectivamente. Con esta diferencia relativamente pequeña, es posible asegurar que un cambio estructural no es trascendental en el proceso de ionización de ambos complejos.

De hecho, observando el comportamiento de las rectas en el gráfico, en todos los compuestos, a excepción del de tres átomos metálicos, los resultados siguen una tendencia entre sí, con diferencias oscilando entre 0.05 eV – 0.26 eV. De manera general, una medición de la energía de ionización experimental para estos sistemas genera la posibilidad de que un cambio estructural no sea de gran relevancia en dicho proceso, debido a la cinética de relajación del cúmulo. Hasta el momento, no existen datos experimentales ni teóricos con los cuáles comparar lo obtenido.

La figura 5.8 muestra cómo la energía de ionización vertical y adiabática tienen un gran parecido entre sí para cúmulos aislados. A partir de estos datos surgen dos hechos: i) La energía de ionización adiabática calculada se acerca más a los resultados experimentales (cuestión por la cual la figura 5.21 presenta la comparación con los datos de EIA para los complejos). ii) El trímero no sigue la tendencia marcada entre la energía de ionización vertical y adiabática, aspecto repetido en  $V_3 - H_2O$ .

Estados de más alta energía pueden ser los causantes de una mala descripción en la energía de ionización vertical para  $V_3$  y  $V_3 - H_2O$ , debido a que una contaminación de espín importante puede afectar la geometría y la densidad de espín de los sistemas. El valor de  $\langle S^2 \rangle$  para cálculos de energía de punto simple de  $V_3^+ - H_2O$  no excede por más de 1% el parámetro  $s(s + 1)$ , con esto es posible aseverar que el estado catiónico no es responsable de la diferencia energética, sino el neutro. Como se presentó en la sección 5.6.3, la contaminación para el complejo neutro de tres vanadios fue de 70.5%, muy por encima del valor límite.

Los datos de energía de ionización adiabática fueron usados en la figura 5.21 para comparar con los resultados teóricos de cúmulos aislados. Se observó un cambio ligero en la tendencia en el sistema  $V_5 - H_2O$ , el cuál fue el único sistema que subió su multiplicidad al enlazar con agua en estado catiónico, dando como basal un estado quintuplete, y presentando un isómero electrónico ( $M=3$ ) por encima en energía con 1.01 kcal/mol. Con esta adecuación la energía de ionización cambió de 5.17 a 5.13 eV, valor que ajusta mejor al comportamiento de los cúmulos aislados. De esta forma se marca la relevancia de los estados degenerados en el complejo de cinco átomos metálicos.

Para el complejo  $V_6 - H_2O$  se intentó encontrar un estado catiónico con  $M=2$  como el estado basal para los cálculos de punto simple de energía, siguiendo la idea de que los cúmulos de vanadio estudiados tienden a presentar estados de bajo espín. La diferencia encontrada entre el estado basal y el doblete fue de + 1.80 kcal/mol, aunque esta magnitud es pequeña, no se anexó el valor obtenido de EI con este isómero debido a que no resultó ser el *ground state*, pero sí logró elucidar el bajo espín de los cúmulos.

En ambas figuras (5.20 y 5.21) es posible observar el comportamiento de la energía de ionización en función del tamaño del cúmulo. Con ligeras variaciones, a medida en la que el sistema metálico crece, la energía de ionización disminuye, así, un aumento de electrones metálicos de valencia, genera una mayor disponibilidad de los mismos para que la energía necesaria para desprenderlos sea cada vez menor. Como se presentará en secciones posteriores, la energía de ionización es un parámetro que ha sido importante en la descripción de la reactividad el cúmulo [36], [76], debido a la correlación que existe entre ambas propiedades y la energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO.

Se visualiza, también en la figura 5.21, que la energía de ionización en los complejos es menor que en los cúmulos aislados, por una diferencia promedio de 0.55 eV. La EI reportada para  $H_2O$  es de  $12.65 \pm 0.05$  eV. Esta diferencia explica que en el proceso de ionización el electrón sale preferentemente del sistema metálico, y se encuentra disminuyendo a lo largo de la serie por efectos de deslocalización alrededor de todo el complejo.

La EI es un parámetro correlacionado con la energía de orbitales HOMO a través del teorema de Koopmans, que vincula estos dos parámetros bajo una aproximación de Hartree-Fock [77]. Aunque se sabe que los cálculos usando la teoría de funcionales de la densidad ofrecen una pobre descripción de la energía de los orbitales LUMO, debido a la discontinuidad del potencial de intercambio y correlación y a errores del tipo *self-interaction* [78], se puede comparar únicamente la tendencia de los valores energéticos de cada una de las series, con y sin la molécula de agua adsorbida. La energía de ionización de los complejos con agua, resulta menor que el cúmulo aislado, a causa de la energía de orbitales HOMO, los cuales se encuentran menos profundos. La deslocalización y energía de orbitales frontera se discute en la sección 5.10.

## 5.8. Energía de disociación de los complejos $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$

La reactividad del átomo y de cúmulos de vanadio hacia moléculas pequeñas se ha estudiado con anterioridad por diversos grupos experimentales [4], [9], [41], [43], [45]–[47], [49]. Cox y colaboradores encontraron que la quimisorción de CO en cúmulos de vanadio se presenta desde el átomo aislado de vanadio, sin embargo, la reactividad en metales como Cu, Mo, y Al no es tan notoria, sino hasta *clusters* con cinco o más átomos metálicos.

Hamrick y Morse [4] encontraron experimentalmente una relación entre el número de átomos de cúmulos metálicos de la primera serie de transición y la velocidad de sorción de moléculas de  $N_2$  y  $D_2$ . Especialmente, los sistemas de vanadio mostraron una reactividad menor con número par de átomos de vanadio, y una reactividad mayor con un número impar, tendencia que continua hasta 11 átomos metálicos, dado que a partir de ese punto la velocidad de reacción se mantiene en un aumento constante. En el año 2012 estas observaciones fueron modeladas por el equipo de Wu [43] para la molécula de  $N_2$  y NO, encontrando el mismo comportamiento.

En la figura 5.22 se presenta la energía de disociación ( $E_d$ ) para las dos series de cúmulos, neutros y catiónicos. La serie de cúmulos neutros presentó un claro comportamiento par – impar, como el que se esperaba, el ligante usado en el presente trabajo se comporta de manera similar que los usados en los trabajos citados (donación sigma), por esta razón, la reactividad hacia la adsorción en cúmulos neutros conlleva a un resultado similar.

Los complejos neutros de número impar de átomos de vanadio, como se visualiza en la tabla 5.6.1, exhibieron las menores distancias V – O, y como se mostrará en la sección 5.10, los orbitales HOMO en estos complejos presentan más deslocalización en la molécula de agua que los complejos con átomos pares.

A excepción de  $V_4$  en su geometría plana, los cúmulos pares, presentaron una mayor magnitud en la brecha energética HOMO-LUMO, esto explicaría la estabilidad de los cúmulos hacia la adsorción de  $H_2O$ . Los cúmulos impares, logran facilitar la transferencia de carga entre el ligante y el sistema, a través de un *gap* menor, (ver tabla 5.5.2), otra posible razón que explica el comportamiento encontrado experimental y teóricamente.

En cúmulos catiónicos, la tendencia es distinta. En el 2001, Sicilia y Russo [49] estudiaron a través de DFT, la activación de amoníaco y metano con átomos  $Ti^+$ ,  $V^+$  y  $Cr^+$ .  $NH_3$ ,  $CH_4$  y  $H_2O$ , se pueden pensar como moléculas isoelectrónicas, debido a que los centros de los átomos *pesados* contienen el mismo número de electrones de valencia con la misma hibridación  $sp^3$ , pero las energías de unión llegarán a ser diferentes debido a la disimilitud en el número de pares electrónicos libres.

En 1985 Whetten y Cox [76] propusieron una correlación entre la energía de ionización y la reactividad en la adsorción de  $H_2$  en cúmulos de hierro (tanto menor la energía de ionización del cúmulo cuanto más reactivo hacia fenómenos de adsorción), así como el planteamiento de un modelo puramente electrostático para explicar esta reactividad. Este planteamiento se vino abajo debido a la mención de la total dependencia en el fenómeno de adsorción de la transferencia de carga del metal al ligante, generando especies más estables mientras más carga sean capaces de donar. Un año después [40], Brucat y colaboradores cuestionaron esta hipótesis con resultados experimentales en sistemas de  $Co_x - N_2$  y  $Co_x^+ - N_2$ , encontrando que en los sistemas catiónicos la adsorción es mayor.

En la figura 5.22 se observa que los resultados son congruentes con lo planteado por Brucat, los complejos catiónicos presentaron una estabilidad mayor al ser referidos con sus correspondientes estados neutros.

La correlación entre la velocidad de adsorción obtenida experimentalmente para cúmulos de vanadio y la energía de disociación calculada en el presente trabajo logra describir la reactividad de los cúmulos neutros de vanadio, puesto que los sistemas impares presentaron los valores más altos de energía de disociación, al igual que en el experimento presentaron una mayor reactividad. Se relaciona, así, las propiedades cinéticas y termodinámicas en los complejos  $V_x - H_2O$  y  $V_x^+ - H_2O$ .

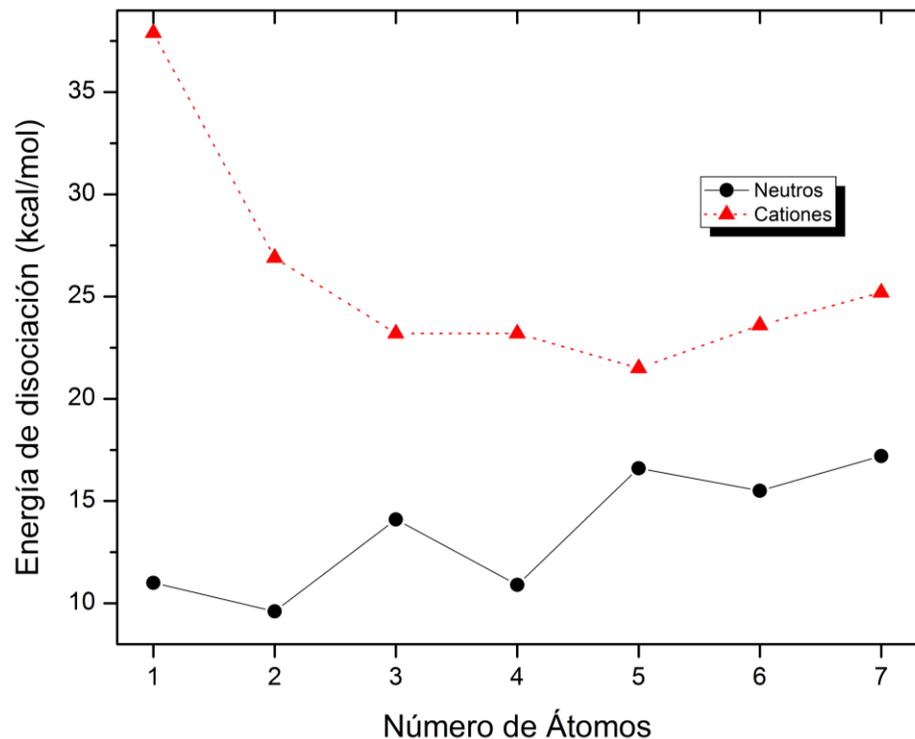


Figura 5.22. Energía de disociación de la molécula de agua para cúmulos neutros y cationes.

La diferencia más notoria en los comportamientos de ambas series se encontró en el átomo aislado, en donde el catión presentó una energía de disociación de 37.9 kcal/mol, mientras que para el neutro se obtuvo 11.0 kcal/mol, la mayor diferencia presentada entre pares  $V_x - V_x^+$ , ver tabla 5.8.1. Experimentalmente se ha obtenido la energía de disociación para el átomo catiónico, siendo de 35.8 kcal/mol [46], la diferencia de 2.9 kcal/mol entre teoría y experimento hablan de una buena descripción computacional para dicho complejo. De igual manera, en la serie catiónica, la tendencia par-impar no es clara, de hecho, en el intervalo  $2 \leq x \leq 6$  se apreció que los complejos con números pares de átomos de vanadio presentaron una estabilidad ligeramente mayor.

Tabla 5.8.1: Energía de disociación de la molécula de agua para cúmulos neutros y cationes.

| $V_x - H_2O$ | Energía de disociación, $E_d$ (kcal/mol) |        |
|--------------|--|--------|
|              | Neutro                                   | Catión |
| 1            | 11.0                                     | 37.9   |
| 2            | 9.60                                     | 26.9   |
| 3            | 14.1                                     | 23.2   |
| 4            | 10.9                                     | 22.4   |
| $4_{Td}$     | 13.4                                     | 23.2   |
| 5            | 16.6                                     | 21.5   |
| 6            | 15.5                                     | 23.6   |
| 7            | 17.2                                     | 25.2   |

El comportamiento par – impar se hace notorio en los complejos  $V_3 - H_2O$ ,  $V_5 - H_2O$  y  $V_7 - H_2O$ . La energía de disociación para el primero de estos complejos creció debido a la interacción descrita en la sección 5.6.3: el enlace agóstico. Esta interacción es determinante en el proceso de adsorción, como lo refleja su  $E_d$ , disminuyendo en el complejo con cuatro átomos, por la debilitación de la interacción  $V - H$ .

El complejo  $V_5 - H_2O$  presenta una capacidad particular de adsorber y activar (debido al isómero +1.38 kcal/mol) a la molécula de agua. En 5.6.1 y 5.6.2 se aprecia que los parámetros estructurales y electrónicos para estos sistemas presentan mínimos, por ejemplo, las distancias metal – ligante en estos complejos impares son las menores de la serie, así como la transferencia de carga más notoria.

Una hipótesis en función de los electrones desapareados de los cúmulos aislados (ver tabla 5.5.1) logra explicar la reactividad encontrada en la serie de complejos neutros, ya que los estados impares presentaron una multiplicidad de  $M=2$ , (a excepción del átomo  $M=6$  o  $M=4$ , obtenido por el experimento) mientras que los catiónicos  $M=3$ , es decir, una menor cantidad de electrones desapareados logran estabilizar los complejos metal – ligante, dado que la densidad electrónica y disposición de orbitales es óptima para inducir una interacción entre las dos partes del complejo. Por otra parte, con un estado triplete, dos electrones desapareados aparecen en el sistema, aumentando la densidad electrónica

disponible para llenar orbitales de antienlace del H<sub>2</sub>O o para generar una interacción repulsiva electrostática, ocasionando una energía de disociación menor para cúmulos con número par de átomos.

Tomando en cuenta la densidad de espín y de carga de los cúmulos solos, y recordando la importancia del dímero como motivo primario de construcción en los cúmulos de mayor número de átomos, se puede teorizar que un número par de átomos de vanadio tiende a presentar una mayor estabilidad por sí mismo, con configuraciones simétricas de carga en cada uno de los dímeros; una interacción con la molécula de agua originaría una alteración electrónica desfavorable para el sistema. Caso contrario en los cúmulos impares, en donde una distribución de espín y de carga tenderá a brindar estabilidad al complejo formado.

En la tabla 5.8.1 se muestra el valor de la energía de disociación para el cúmulo en geometría tetraédrica, estructura la cual se discutirá en la sección 5.9, ya que al igual que en los cúmulos aislados presente relevancia por comparación experimental. Se observa que las energías de disociación de los dos cúmulos tetraédricos fueron mayores que las estructuras planas, con esto se pone en evidencia la estabilidad de estas estructuras. En la figura 5.23 se muestran los complejos V<sub>4</sub>T<sub>d</sub> – H<sub>2</sub>O y V<sub>4</sub>T<sub>d</sub><sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O.

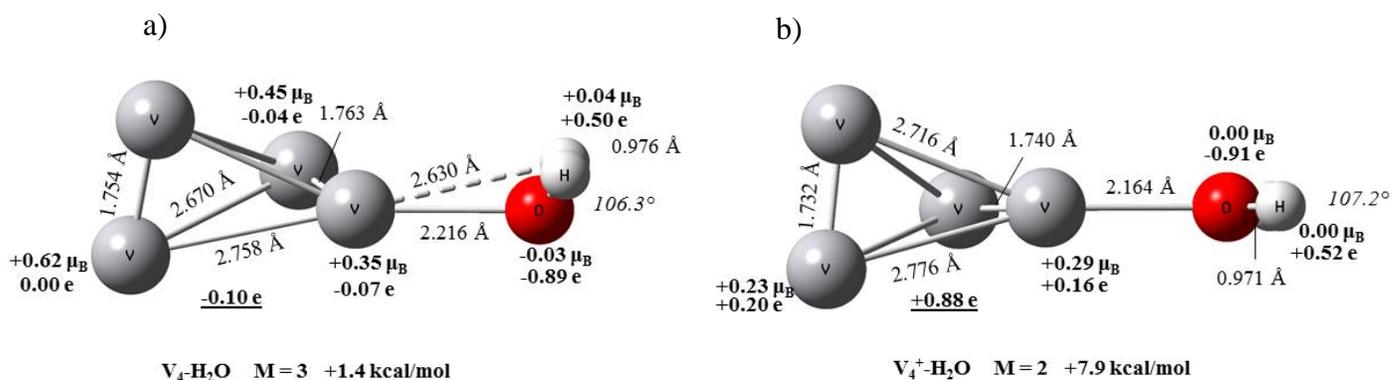


Figura 5.23. Estructuras tetraédricas de los complejos V<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O, neutro y catiónico.

El estado neutro del cúmulo tetraédrico se encuentra 1.4 kcal/mol por encima del estado basal, con esta pequeña diferencia es posible asegurar una degeneración entre estos dos cúmulos. Al ser comparado con el GS, el cúmulo tetraédrico mostró una menor distancia en la interacción V – O, (2.216 Å contra 2.255 Å). La carga con la cual el cúmulo resultó en el complejo  $V_4 T_d - H_2O$  fue mayor que en el complejo plano, ver figura 5.16. Este comportamiento se presentó también en los cúmulos catiónicos, hablando de una mayor interacción y reordenamiento de la densidad electrónica en los complejos tridimensionales.

Como se discutió en la sección 5.2.1 la formación cinética del cúmulo  $V_4$  se ve favorecida hacia la geometría tetraédrica, por esta razón, los complejos para cuatro átomos de vanadio posiblemente presenten geometría tetraédrica en el experimento.

## 5.9. Análisis vibracional de los complejos $V_x - H_2O$ y

### $V_x^+ - H_2O$

Las figuras consecuentes (5.24 y 5.25) tienen como objetivo comparar los desplazamientos de números de onda en la vibración *bending* del agua adsorbida en función del tamaño del cúmulo. La línea roja ilustra la vibración obtenida para el cálculo de la molécula de agua aislada ( $1609.63 \text{ cm}^{-1}$ ). La figura 5.26. muestra los espectros de infrarrojo calculados en el presente trabajo para cada uno de los complejos.

Castro y Flores estudiaron las frecuencias fundamentales C – H en la molécula de benceno, encontrando una diferencia de  $66.7 \text{ cm}^{-1}$  con el valor experimental [57]. Debido a esto utilizaron un factor de escalamiento de 0.98 ( $\approx 3047.3 \text{ cm}^{-1}/3114 \text{ cm}^{-1}$ ) que se empleó en las frecuencias de complejos  $Ni^+(C_6H_6)_m$ .

De forma general, el factor vibracional de escalamiento se calcula de la siguiente manera [79]:

$$c = \frac{\sum_i \nu_i \cdot \omega_i}{\sum_i (\omega_i^2)} \quad (5.1)$$

Donde  $\nu_i$  son las frecuencias experimentales observadas y  $\omega_i$  las calculadas teóricamente. En este caso, se realizó la corrección utilizando los tres modos normales de vibración del agua en fase gaseosa con BPW91-D2, obteniéndose como resultado un valor  $c$  de 0.982. Las frecuencias corregidas se muestran en la tabla 5.9.1.

Tabla 5.9.1: Frecuencias de vibración en el infrarrojo para la molécula de agua

| Modo de vibración           | Frecuencias IR (cm <sup>-1</sup> ) |         |                   |
|-----------------------------|------------------------------------|---------|-------------------|
|                             | Experimental <sup>a</sup>          | Teórico | Teórico Corregido |
| Tensión simétrica: $\nu_1$  | 3657.1                             | 3722.9  | 3657.1            |
| Flexión: $\nu_2$            | 1594.7                             | 1609.6  | 1581.2            |
| Tensión asimétrica: $\nu_3$ | 3755.9                             | 3829.2  | 3761.6            |

<sup>a</sup>Referencia [80]

El factor de escalamiento compensa las vibraciones debido a dos problemas en los cálculos *ab initio*, uno de ellos es que el estado electrónico obtenido es una aproximación al estado real, a no ser que se lleve a cabo un cálculo del tipo *full configuration interaction*, que toma en cuenta todos los estados electrónicos que puede adoptar un sistema, debido a su constitución multideterminantal [55]. El otro problema es que la superficie de energía potencial (SEP) no sigue un comportamiento armónico [81]. Los cálculos realizados con el *software* Gaussian en el presente trabajo predicen las frecuencias de vibración a través del cálculo de la segunda derivada de la SEP con respecto a las coordenadas atómicas, utilizando un potencial armónico. Existen actualmente aproximaciones anarmónicas vibracionales, las cuáles son computacionalmente muy caras, y se encuentran fuera del alcance de este trabajo.

La tabla 5.9.1 muestra que el factor de escalamiento corrige de forma óptima los valores en las frecuencias de vibración del agua. Dicho factor es útil en la corrección de los valores de la molécula de agua en fase gaseosa, pero en un complejo del tipo agua – vanadio, en realidad no es así. Los resultados obtenidos en este trabajo para la vibración *bending* del agua se compararon directamente con los valores reportados por Duncan y colaboradores para complejos catiónicos.

En la tabla 5.9.2 se visualiza de forma clara que los resultados corregidos para los complejos catiónicos se desviaron en mayor magnitud de los valores experimentales, sin embargo, los resultados teóricos sin corregir lograron correlacionar en mejor manera con el experimento.

Tabla 5.9.2: Frecuencias de flexión del agua para complejos  $V_x - H_2O$ 

| Sistema<br>$V_x - H_2O$ | Frecuencias IR ( $cm^{-1}$ ) |                      | Sistema<br>$V_x^+ - H_2O$ | Frecuencias IR ( $cm^{-1}$ ) |         |                      |
|-------------------------|------------------------------|----------------------|---------------------------|------------------------------|---------|----------------------|
|                         | Teórico                      | Teórico<br>corregido |                           | Experimental <sup>a</sup>    | Teórico | Teórico<br>corregido |
| 1                       | 1572.2                       | 1544.4               | 1                         | -                            | 1618.0  | 1589.4               |
| 2                       | 1556.2                       | 1528.7               | 2                         | -                            | 1628.0  | 1599.2               |
| 3                       | 1520.7                       | 1493.9               | 3                         | 1622                         | 1619.2  | 1590.6               |
| 4                       | 1535.2                       | 1508.1               | 4                         | 1613                         | 1622.2  | 1593.5               |
| 4 <sub>Td</sub>         | 1564.8                       | 1537.2               | 4 <sub>Td</sub>           | 1613                         | 1617.5  | 1588.9               |
| 5                       | 1528.0                       | 1501.0               | 5                         | -                            | 1610.8  | 1582.4               |
| 6                       | 1572.9                       | 1545.2               | 6                         | 1606                         | 1612.0  | 1583.5               |
| 7                       | 1580.7                       | 1552.7               | 7                         | 1602                         | 1597.2  | 1569.0               |

<sup>a</sup>Referencia [9]

El escalamiento usado en los resultados teóricos no logró ajustar estos valores al experimento debido a la interacción de la molécula de agua con el cúmulo metálico, es decir, el fenómeno de adsorción generó un cambio electrónico y estructural de dicha molécula, repercutiendo de forma directa en sus frecuencias de vibración en el infrarrojo. De esta forma se asevera que el agua pierde su carácter de molécula aislada al interactuar con el cúmulo, por esta razón, es imposible describir las vibraciones de los complejos en función de los parámetros vibracionales para  $H_2O$  en estado gaseoso.

En los complejos catiónicos la interacción, de forma predominante, se llevó a cabo a través del oxígeno del agua. Al generarse esta interacción, los enlaces O – H se ven debilitados, aumento de esta forma el desplazamiento vibracional hacia números de onda más grandes.

Con los resultados mostrados en la tabla 5.9.2 se puede observar que el método de cálculo usado logró describir la tendencia en los valores del *bending* del agua para los complejos cargados, trazando una disminución de la frecuencia de esta vibración con el aumento del tamaño del cúmulo. Este fenómeno se debe a fenómenos cooperativos de transferencia y distribución carga en el motivo metálico.

Se aprecia en las consecuentes figuras el corrimiento de la banda de flexión del agua para cada uno de los complejos analizados.

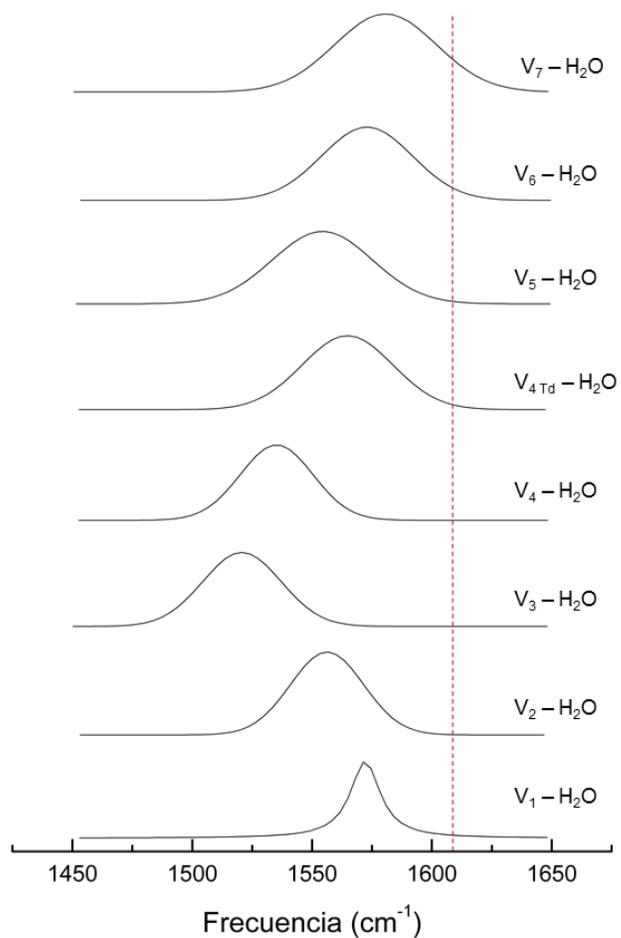


Figura 5.24. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos  $V_x - H_2O$ .

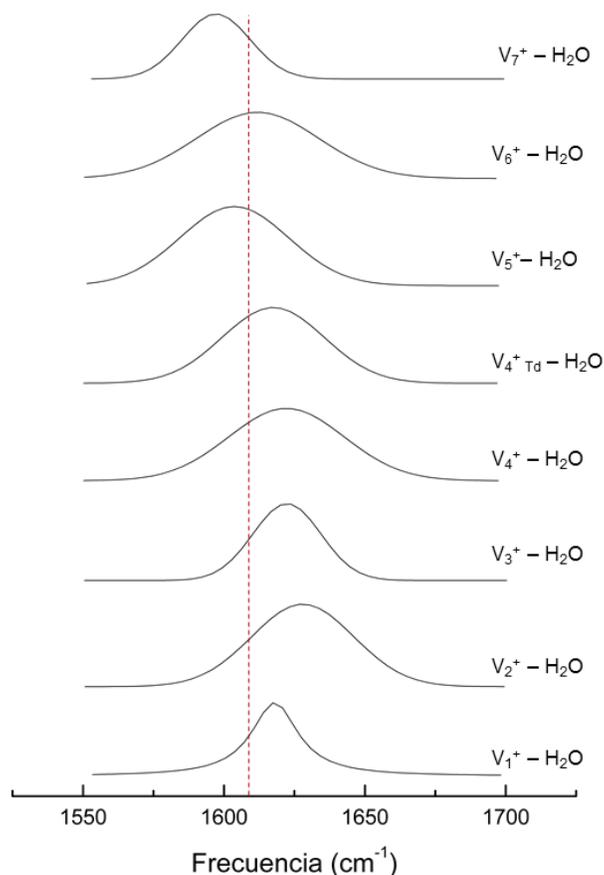


Figura 5.25. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos  $V_x^+ - H_2O$ .

Como se visualiza en las figuras 5.24 y 5.25, en la mayoría de los complejos, la frecuencia del agua aislada, no coincide con la obtenida para cada uno de los sistemas. Los complejos neutros exhibieron dicha vibración a números de ondas menores, es decir, a menores energías, debido a una deformación de la molécula del agua por la activación del enlace O – H originada por la interacción con el centro de coordinación metálico. La vibración libre de la  $H_2O$  se vio opacada por la interacción no covalente presentada.

En general, el modo normal de flexión del agua es un indicador de la condición del agua adsorbida al cúmulo, cuando este modo es observado indica que no existe quimisorción disociativa en el complejo [9].

En cuestión de los sistemas cargados, a excepción de  $V_7^+ - H_2O$ , mostraron la señal a energías más altas. Mientras el tamaño del cúmulo aumenta, el desplazamiento hacia el azul disminuye, consistentemente con la reducción gradual de la interacción por transferencia de carga, en otras palabras, la redistribución de carga en cúmulos grandes origina que el agua vibre a energías más bajas, además esta interacción es favorable cuando el momento dipolar del agua es alineado hacia el centro de carga del complejo.

Los complejos de dos, tres y cuatro átomos neutros presentaron el mayor corrimiento de su banda de flexión hacia el rojo, estos sistemas, son los que resultaron con la menor energía de disociación, aunando el complejo  $V - H_2O$ , el cual no presentó una señal tan desplazada como la de los tres anteriores, este efecto se puede deber al estado de espín del sistema, puesto que su isómero con  $M = 4$  (+11.29 kcal/mol) posee una frecuencia de *bending* de 1539.67  $cm^{-1}$ , mucho menor al del estado basal, siendo más congruente con la tendencia observada.

Los estados catiónicos presentes en la figura 5.25 mostraron una menor diferencia entre cada uno de sus desplazamientos, de igual forma que los reportados por Duncan *et al.* La tendencia en esta serie es más clara que en los complejos neutros. Se puede ver que, mientras se incrementa el número de átomos, la señal de flexión se desplaza hacia menores energías, pasando por en medio del valor de referencia. En la tabla 5.9.2 se han colocado datos de los complejos tetraédricos, mostrados en la figura 5.23. El análisis energético plantea una degeneración de  $V_{4Td} - H_2O$ , por una diferencia de 1.4 kcal/mol, mientras que el estado catiónico se encontró +7.9 kcal/mol del estado basal, ambos complejos con energía de disociación mayor que los complejos planos. Los resultados obtenidos de estos sistemas coinciden de mejor manera que sus homólogos bidimensionales, con esto es posible aseverar lo discutido en la sección 5.7. La formación de este cúmulo es de suma importancia, ya que éste es el observado en los estudios experimentales. De esta forma, la espectroscopía infrarroja logra dar un indicio de la reactividad hacia la adsorción de agua en los cúmulos de vanadio y de la estabilidad relativa de los complejos.

Los espectros de infrarrojo para los complejos de vanadio con agua, en estado neutro y catiónico muestran señales características en frecuencias de energía baja (menores a 500  $cm^{-1}$ ), debida al enlace metálico, vanadio – vanadio y vanadio – ligante.

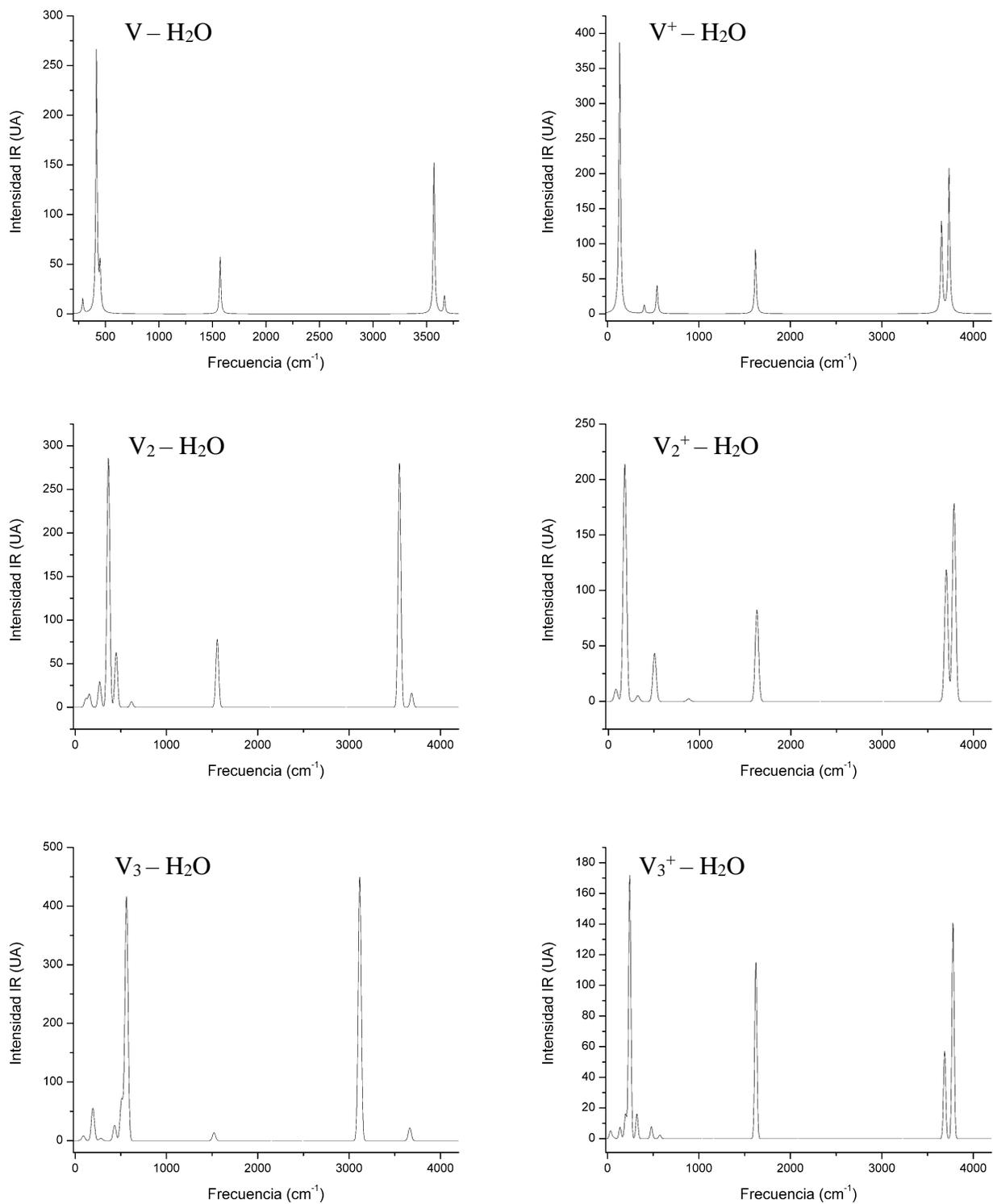


Figura 5.26. Espectros de Infrarrojo de complejos  $V_x - H_2O$  y  $V_x^+ - H_2O$

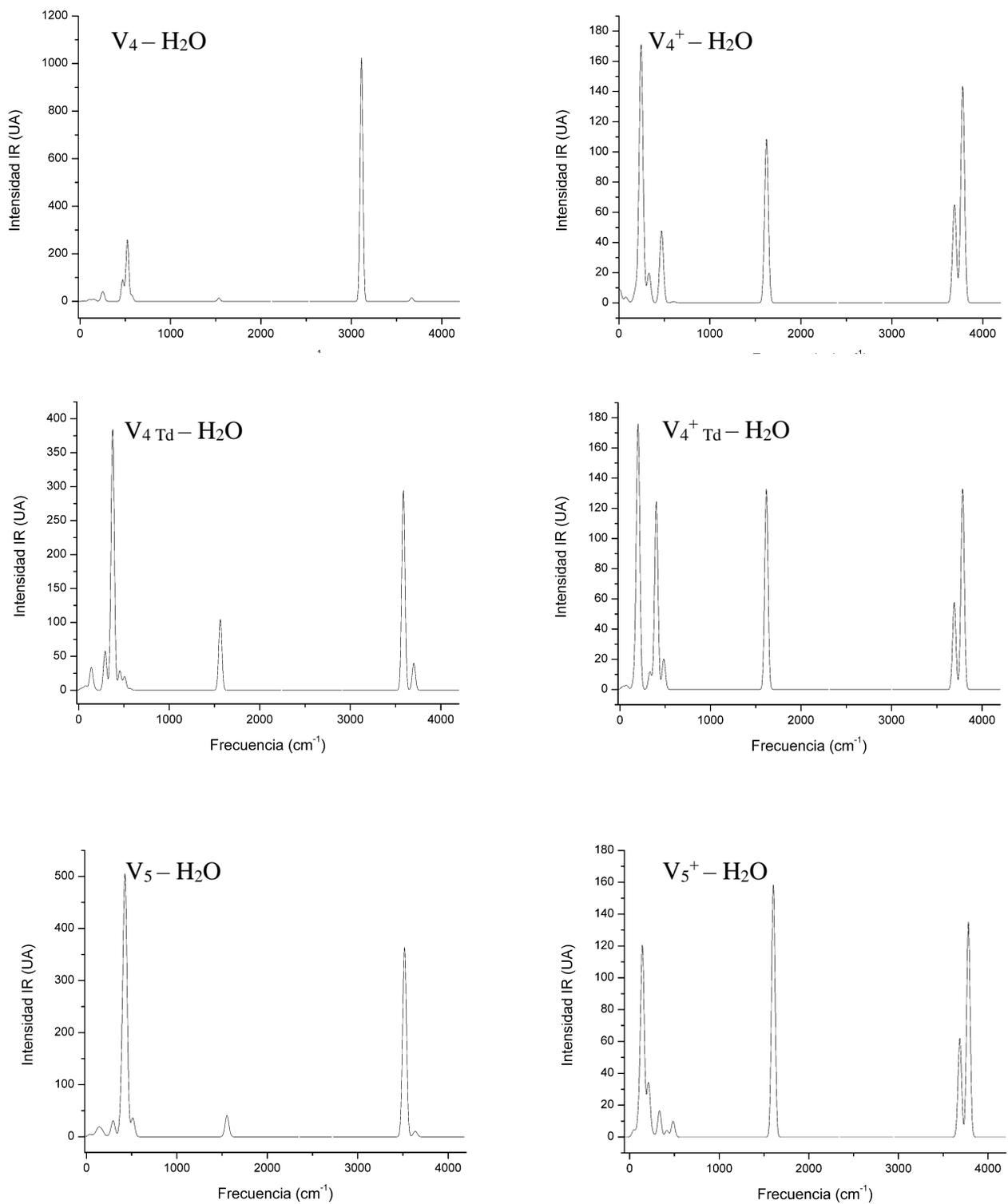


Figura 5.26. Espectros de Infrarrojo de complejos  $V_x - H_2O$  y  $V_x^+ - H_2O$  (Continuación)

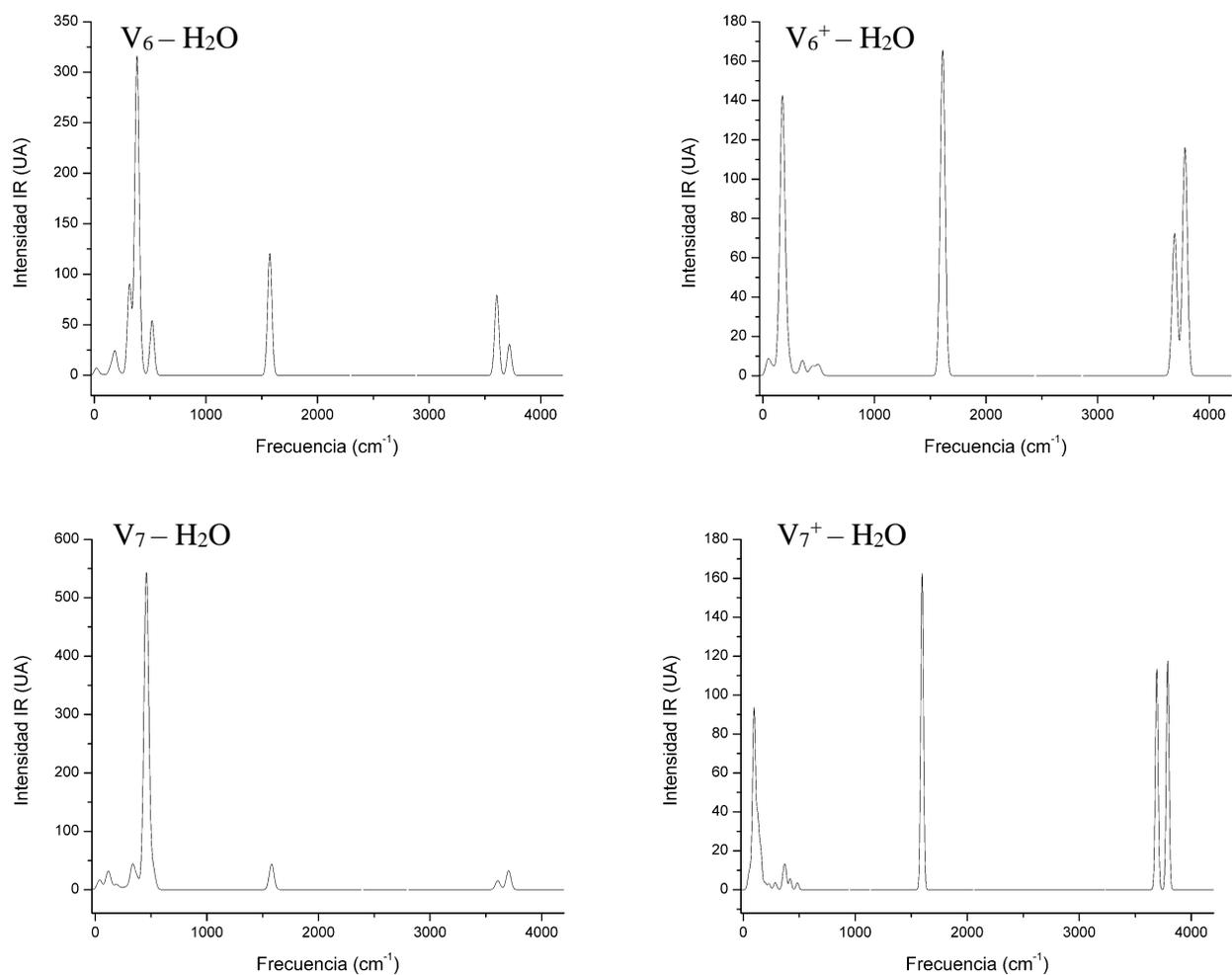


Figura 5.26. Espectros de Infrarrojo de complejos  $V_x - H_2O$  y  $V_x^+ - H_2O$  (Continuación)

Los siguientes grupos de señales aparecen en la zona de 1500-1700  $cm^{-1}$ , correspondiente a la flexión del agua, mientras que en la zona 3500-4000 $cm^{-1}$  se presentaron las señales de tensión simétrica y asimétrica, como se muestra en la tabla 5.9.3.

Tabla 5.9.3: Frecuencias de tensión del agua para complejos  $V_x - H_2O$ .

| Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) |                      |                       |             | Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) |                      |                       |             |
|-------------------------------------|----------------------|-----------------------|-------------|-------------------------------------|----------------------|-----------------------|-------------|
| Sistema<br>$V_x - H_2O$             | Tensión<br>simétrica | Tensión<br>asimétrica | $\Delta\nu$ | Sistema<br>$V_x^+ - H_2O$           | Tensión<br>simétrica | Tensión<br>asimétrica | $\Delta\nu$ |
| 1                                   | 3569.5               | 3666.9                | 97.3        | 1                                   | 3653.1               | 3734.6                | 81.4        |
| 2                                   | 3551.5               | 3684.7                | 133.2       | 2                                   | 3703.5               | 3788.9                | 85.4        |
| 3                                   | 3116.4               | 3664.1                | 547.8       | 3                                   | 3677.0               | 3767.9                | 90.9        |
| 4                                   | 3122.8               | 3666.8                | 544.0       | 4                                   | 3688.1               | 3778.5                | 90.5        |
| 4 <sub>Td</sub>                     | 3586.6               | 3700.8                | 114.2       | 4 <sub>Td</sub>                     | 3692.1               | 3784.9                | 92.8        |
| 5                                   | 3380.6               | 3675.7                | 295.1       | 5                                   | 3684.8               | 3781.3                | 96.5        |
| 6                                   | 3607.5               | 3719.4                | 111.8       | 6                                   | 3689.8               | 3783.2                | 93.5        |
| 7                                   | 3607.7               | 3703.3                | 95.5        | 7                                   | 3691.8               | 3789.4                | 97.6        |

Para el átomo catiónico enlazado al agua, se presentó un desplazamiento hacia el azul en las vibraciones debidas a la interacción  $V - O$ , dicho aumento en la energía de la vibración puede originarse por el mayor momento dipolar del complejo y el mayor valor en la energía de unión para el estado cargado. En el área de tensiones, se observó un cambio en la intensidad de cada una de las dos señales entre el sistema neutro y catiónico (ver figura 5.26), en el complejo neutro la tensión simétrica ocupa una intensidad relativa mayor que la asimétrica, hecho que se alterna en  $V^+ - H_2O$ . Este comportamiento en las señales de tensión se presentó en cada uno de los sistemas, a excepción del complejo con 7 átomos de vanadio, en el cual, señales de intensidad muy similares aparecen en ambos estados de carga.

El favorecimiento en la intensidad de cada una de las dos torsiones obedece al arreglo espacial de los complejos: la forma en la que el agua se coordina al metal. Los complejos neutros mostraron una interacción fuerte con al menos un hidrógeno del agua, esta situación compromete a la vibración en los enlaces  $O - H$ . Al encontrarse con un déficit de carga, como se muestra en la tabla 5.6.2, el hidrógeno interactuante genera un momento dipolar mayor en la tensión simétrica, al contrario de lo obtenido para el agua aislada, en donde la relación entre las bandas simétrica – asimétrica es 1:15.

Para  $V_2^+ - H_2O$  la relación entre las intensidades de ambas torsiones es de aproximadamente 1:1.5 (lo mismo para los complejos de 3 a 6 átomos cargados), uno de los fenómenos responsables en esto es el cambio de la carga de los hidrógenos, en donde se obtuvo 0.53e

para los hidrógenos en  $V^+ - H_2O$  y  $0.52e$  para el resto de los sistemas. Esta pequeña diferencia logró generar una relación distinta en ambas señales, por consiguiente, el proceso de donación de carga en la adsorción del agua al vanadio es evidenciada con la relación en la intensidad de las bandas de tensión simétrica y asimétrica.

En los estados neutros, a partir de tres átomos, existe otro parámetro que da indicios de la coordinación en los complejos, la diferencia en los números de onda de las señales de tensión ( $\Delta\nu$ ). Como se representa en la figura 5.26, el espectro de infrarrojo de  $V_3 - H_2O$ , exhibió dos características principales: i) una visible disminución en la intensidad de la flexión y la tensión asimétrica en el agua y ii) una separación notoria entre ambas señales de tensión, valores mostrados en la tabla 5.9.3.

La disminución de la intensidad en las señales se debe al cambio en el momento dipolar de la vibración originado por la interacción de un átomo de hidrógeno con el metal. Se encontró que el hidrógeno del complejo neutro para 3 átomos metálicos exhibió el mayor déficit de carga según el análisis NBO ( $0.45e$ ). Según la tabla 5.6.2, el complejo plano  $V_4 - H_2O$  mostró el siguiente valor de déficit de carga en el hidrógeno ( $0.47e$ ), igualmente, el valor consecuente de  $\Delta\nu$  fue el de este complejo. Por ende, cuando la carga del hidrógeno es de menor magnitud al compararse con  $H_2O$  aislada, la diferencia  $\Delta\nu$  es mayor y la interacción agóstica  $V - H - O$  es más notable.

Aunque el análisis hasta el momento ha sido hecho tomando en cuenta el estado tridimensional del complejo con cuatro átomos, es de hacerse notar que el espectro de infrarrojo es muy distinto al del complejo plano, ya que el complejo tetraédrico presentó una señal intensa para el *bending* del agua, así como una menor separación entre las señales de tensión. Esto pone en evidencia una diferencia en la coordinación y, por consiguiente, en la estabilidad de estos sistemas.

El espectro del complejo neutro de cinco átomos de vanadio exhibió una baja intensidad en la flexión del agua, pero no una gran separación en las dos señales presentes alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Como se visualiza en la tabla 5.6.1, la distancia  $V - H$  aumenta en la siguiente proporción:  $V_3 < V_4 < V_5$ , al igual que la carga positiva del hidrógeno, e inversamente proporcional a la la diferencia  $\Delta\nu$ .

Para el complejo  $V_6 - H_2O$  se presentó una relación en las señales de tensión de 1:2.4, la cual es mucho menor a lo obtenido en los espectros anteriormente analizados. Además, a partir del complejo de cinco átomos metálicos (incluyendo el sistema  $V_{4Td}$ ), la carga resultante en el oxígeno es más positiva a la calculada para el agua aislada, pero en este caso, además, el complejo exhibió un déficit menor en la carga del hidrógeno, 0.51e para  $V_5 - H_2O$  contra 0.50e de  $V_6 - H_2O$ .

Los complejos catiónicos  $V_6^+ - H_2O$  y  $V_7^+ - H_2O$  presentaron la relación más cercana en las señales de altas energías, 1:1.6 y 1:1.03, respectivamente. En todos los complejos catiónicos, como se presentó en la sección 5.5, el agua tiende a estar en una posición que propicia la mínima interacción entre los hidrógenos y el centro metálico, similar a la posición perpendicular que adopta el agua en superficies metálicas [82]. Lo notable es que la relación del agua en las bandas de *stretching* es de 1:13, mucho mayor a la mostrada en dichos compuestos. Ahora bien, esta relación se debe en medida a la ligera inclinación que el agua adoptó al adsorberse en los cúmulos, esta inclinación cambio los vectores de desplazamiento de las tensiones, propiciando así que las señale en el infrarrojo fuesen similares en sus intensidades.

## 5.10. Orbitales moleculares de complejos $V_x - H_2O$ y

### $V_x^+ - H_2O$

Los orbitales moleculares de los compuestos de vanadio y agua muestran información importante acerca de la naturaleza del enlace entre las dos partes esenciales del complejo. Además, la brecha energética HOMO-LUMO en las moléculas da cuenta de la capacidad de transferencia de carga, ya sea en un proceso químico de adsorción o en una posible ionización.

Se presentan en la figura 5.27 y 5.28 los orbitales moleculares de los cúmulos de vanadio en estado neutro y catiónico (todas las energías presentadas en eV).

Es posible generar un análisis cualitativo de la reactividad de los complejos neutros y catiónicos en función de la energía de orbitales moleculares, así como su posible comportamiento a cambios electrónicos. La figura 5.27 muestra los orbitales HOMO-LUMO para la molécula de agua, donde el HOMO se encuentra de forma predominante en el átomo de oxígeno, esto puede explicar el fenómeno de adsorción el cúmulo, dado que, en todos los complejos, tanto neutros como catiónicos, la interacción se llevó preponderantemente a través de este átomo. El orbital LUMO de  $H_2O$  se encuentra 6.47 eV por encima del orbital HOMO, aproximadamente nueve veces más alto que las brechas energéticas en los complejos. El agua, debido a su HOMO-LUMO *gap* y por la profundidad energética de su orbital HOMO difícilmente puede presentar fenómenos de transferencia de carga, por esta razón, el valor de EI más actual reportado por Keith y Thomas [83] es de  $12.65 \pm 0.05$  eV.

Los orbitales HOMO<sup>↑</sup> para el complejo de un átomo de vanadio neutro y catión exhibieron un carácter *d* predominante, localizados únicamente en el metal, mientras que los HOMO<sup>↓</sup> mostraron un carácter enlazante V – O. Como se presentó en toda la serie, los orbitales HOMO y LUMO de los complejos catiónicos se encontraron a energías más profundas que los correspondientes neutros. Los cambios de multiplicidad referidos con los sistemas basales se presentan en la tabla 5.10.1.

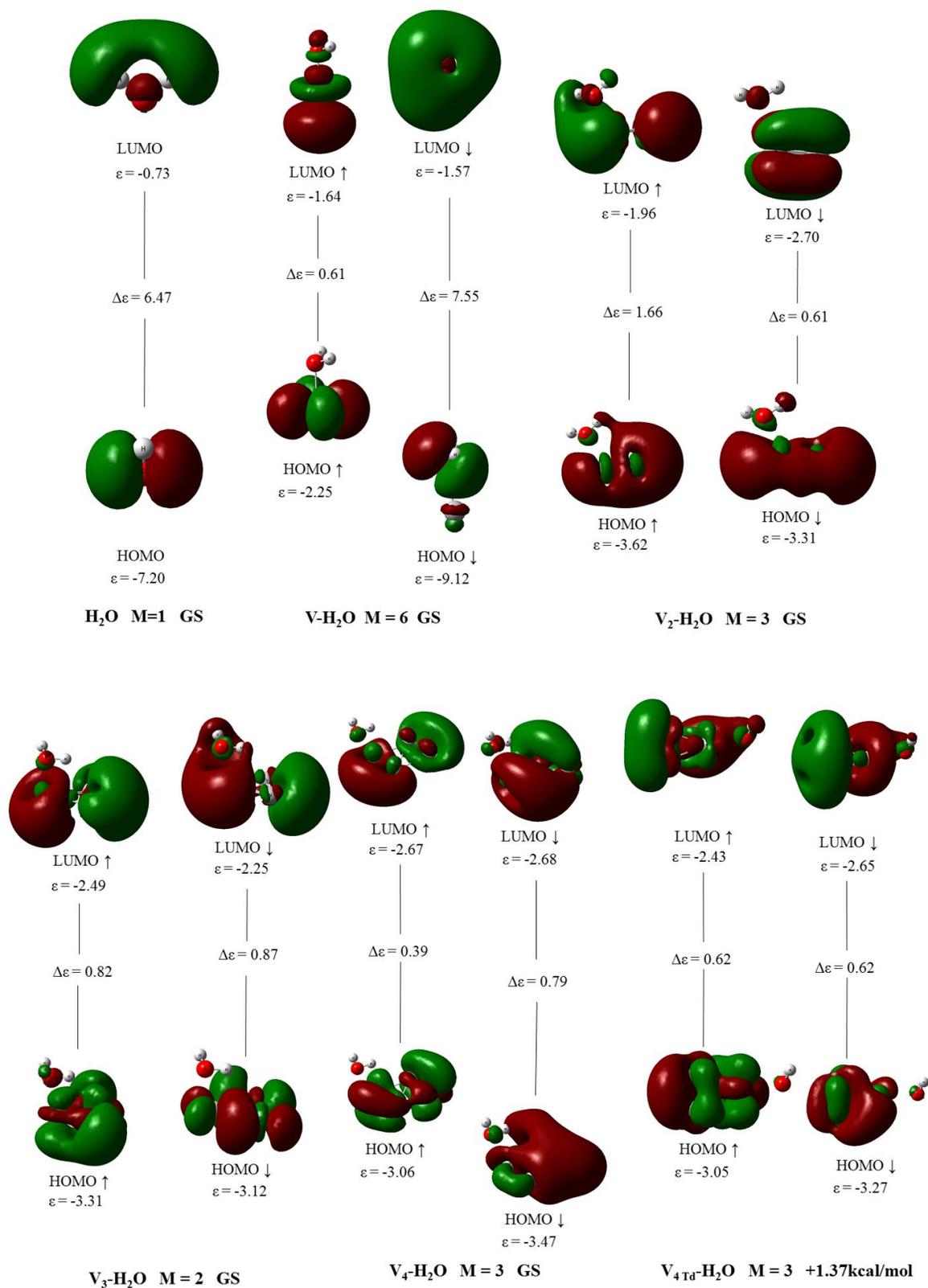


Figura 5.27. Orbitales moleculares de complejos  $V_x - H_2O$

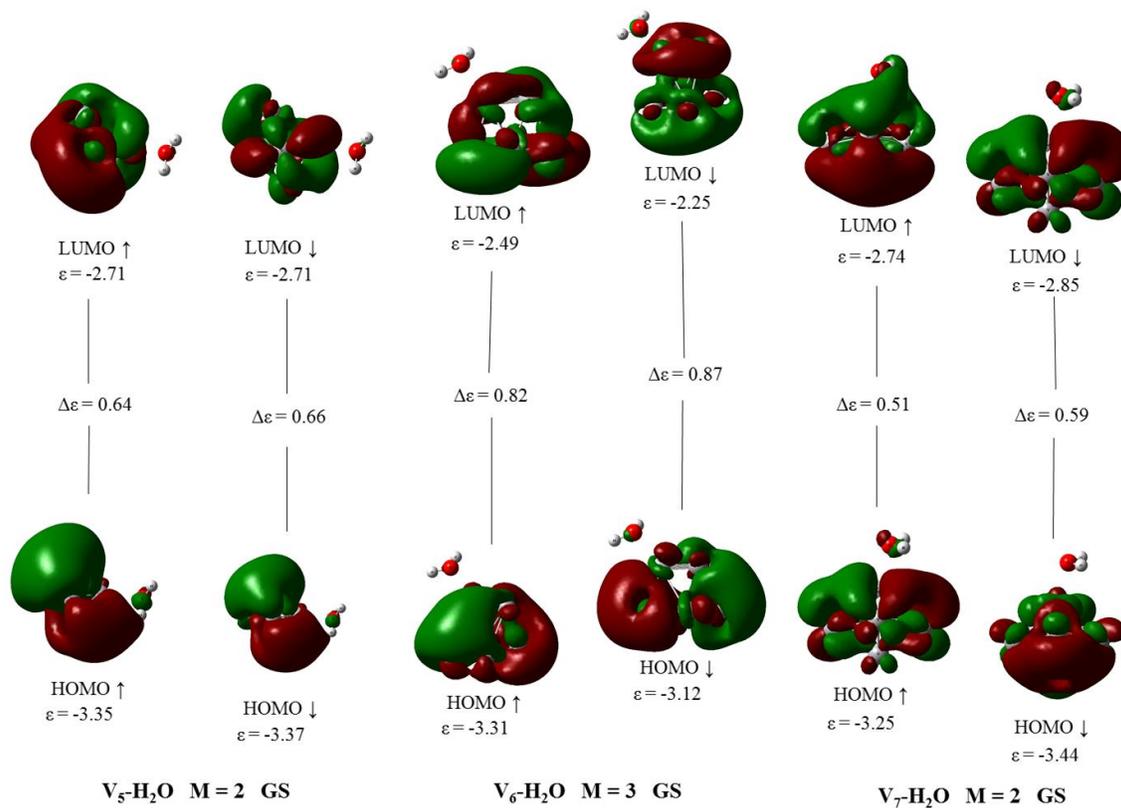


Figura 5.27. Orbitales moleculares de complejos  $V_x - H_2O$  (Continuación)

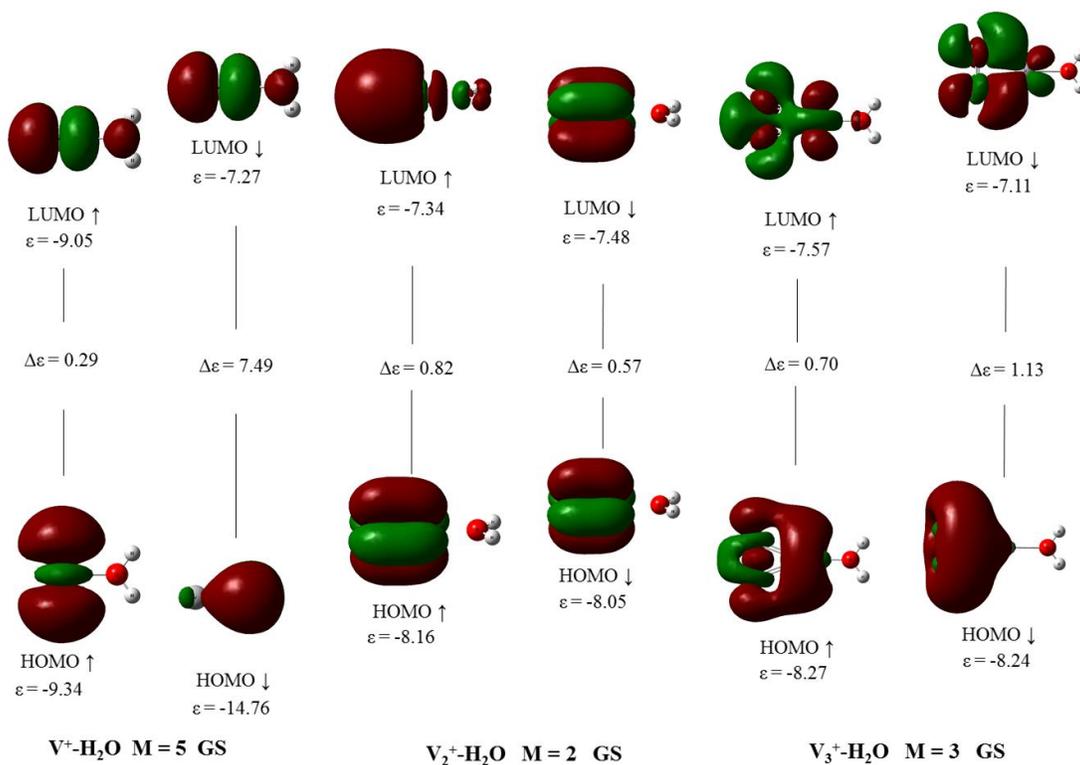


Figura 5.28. Orbitales moleculares de complejos  $V_x^+ - H_2O$

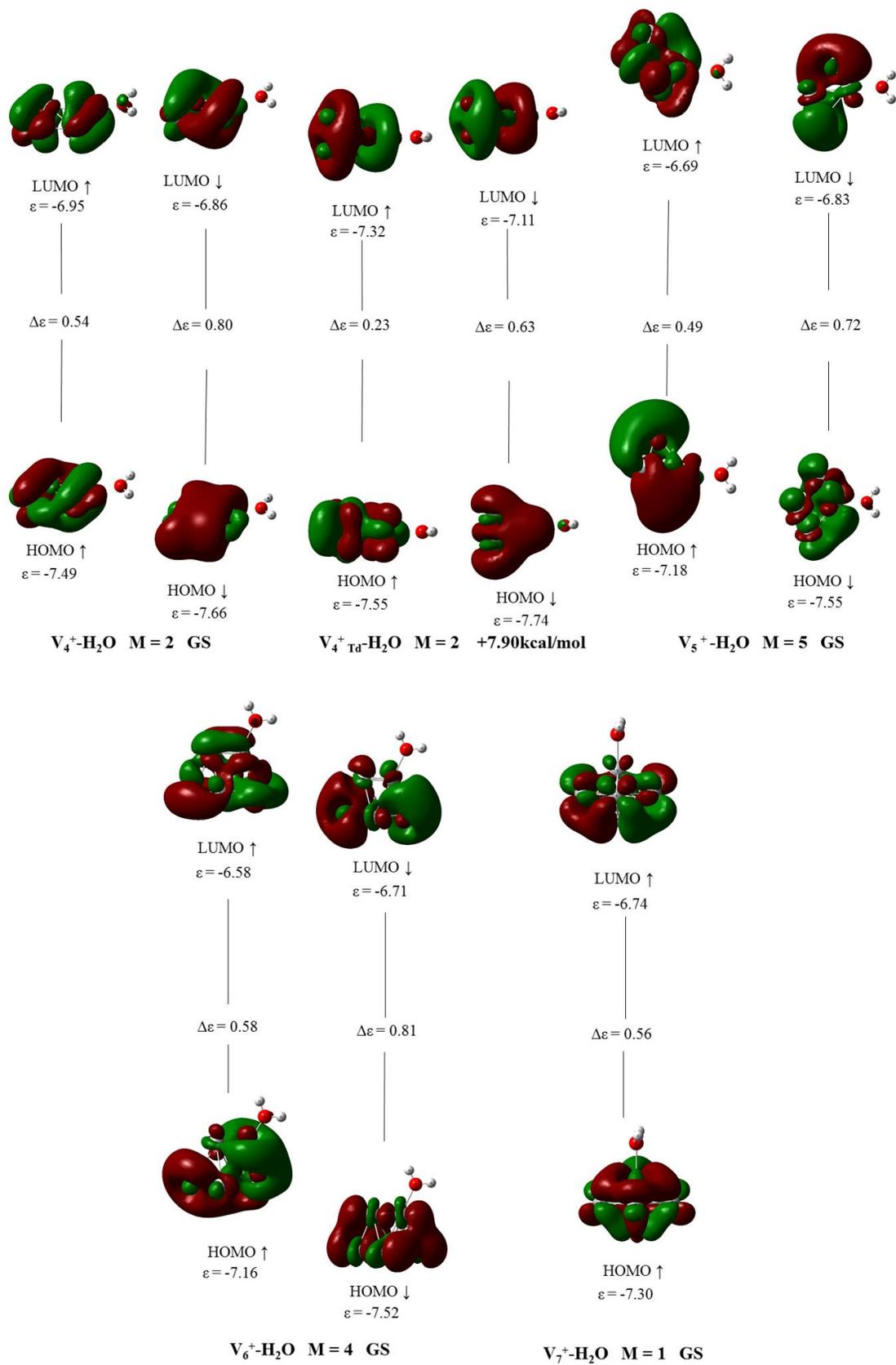


Figura 5.28. Orbitales moleculares de complejos  $V_x^+ - H_2O$  (Continuación)

Al compararse los datos mostrados en la tabla 5.5.1 se pone en evidencia la nula variación en la multiplicidad entre sistemas con y sin agua, a excepción del estado  $V_5^+ - H_2O$ , el cual presentó un isómero electrónico ( $M=3$ ) por encima del estado basal con 1.01 kcal/mol de diferencia, puesto que la diferencia resultó ser muy pequeña es posible asegurar una degeneración entre ambos sistemas.

Tabla 5.10.1: Cambio de multiplicidad de los complejos  $V_x - H_2O$

| Número de átomos | Multiplicidad, $2S+1$ , estado neutro | Multiplicidad, $2S+1$ , estado catiónico |
|------------------|---------------------------------------|--|
| 1                | 6                                     | 5  |
| 2                | 3                                     | 2  |
| 3                | 2                                     | 3  |
| 4                | 3                                     | 2  |
| 4 <sub>Td</sub>  | 3                                     | 2  |
| 5                | 2                                     | 5  |
| 6                | 3                                     | 4  |
| 7                | 2                                     | 1  |

La ionización para  $V - H_2O$  avanza con una disminución en la multiplicidad, de un sextuplete a un quintuplete. La disminución de la multiplicidad es consistente con la energía del orbital alfa, el cuál es el menos profundo, ver figura 5.27. Al disminuir el número de electrones desapareados de cinco a cuatro, es claro que uno de ellos, presente en un orbital de tipo  $d$  (según el análisis NBO), es abstraído.

La interacción covalente entre el motivo metálico y el ligante resulta ser clara al analizar los orbitales HOMO- $n$  de esta especie, como se visualiza en A-3. Los orbitales HOMO<sup>†</sup>-2 y HOMO<sup>†</sup>-3 mostraron un mayor carácter metálico, dicho de otra forma, los orbitales de enlace aparecen de forma preferente debido al metal. Este hecho se valida de igual manera por la energía de estos orbitales, ya que son más cercanas a las energías de los orbitales moleculares del metal aislado, y difieren considerablemente con la energía de OM de  $H_2O$ . Por este motivo se puede hipotetizar que los orbitales de enlace en los complejos son preferentemente orbitales de tipo metálico.

Los orbitales HOMO del complejo dimérico neutro presentaron cierta deslocalización en la molécula de agua, hecho no visualizado en los estados cargados. En este caso, el sistema disminuyó la multiplicidad a un doblete al ionizarse. La figura muestra que el orbital menos profundo en estado neutro es el beta. Un desprendimiento electrónico de este orbital daría lugar a un estado cuadruplete para  $V_2^+ - H_2O$ , el cual se encontró 2.02 kcal/mol por encima del estado basal. Las diferencias energéticas entre orbitales  $HOMO^\uparrow$  y  $HOMO^\downarrow$  de sistemas neutros (0.31 eV) y estados  $M=2$  y  $M=4$  para los complejos catiónicos, dan pie a la suposición de un estado catiónico degenerado con tres electrones desapareados.

El complejo correspondiente a tres metales en estado neutro mostró un orbital HOMO alfa deslocalizado visiblemente en la molécula de agua, hecho que no se repitió en el orbital beta, ni en los orbitales HOMO del catión. En ambos estados de carga, los orbitales presentaron carácter de enlace entre los metales, de forma mayoritaria en el HOMO alfa del catión, ya que se aprecia una deslocalización entre los dos vanadios que forman el motivo  $V_2$  en la estructura. La ionización del complejo procede con un aumento en la multiplicidad, lo cual significa una abstracción de un electrón del orbital  $HOMO^\downarrow$ , el cual es el más alto en energía por 0.19 eV. Esta diferencia entre  $HOMO^\uparrow$  y  $HOMO^\downarrow$  es menor que la obtenida para  $V_2 - H_2O$ , pero la diferencia entre el estado quintuplete del complejo trimérico catiónico resultó en 6.30 kcal/mol. Con esto se puede concluir que la diferencia energética entre las estructuras calculadas es un factor de mayor peso que la diferencia entre orbitales HOMO del complejo en estado neutro para predecir el cambio de la multiplicidad en el proceso de ionización.

Para los complejos  $V_4 - H_2O$  y  $V_{4Td} - H_2O$  el proceso de ionización desembocó en una disminución de la multiplicidad, o bien, la abstracción de un electrón desapareado. El análisis NBO muestra en su mayoría electrones en orbitales  $d$ , lo cual conlleva a razonar que el electrón abstraído se encuentra con espín alfa en un orbital molecular de este tipo; en ambas geometrías se muestra al orbital alfa como menos profundo. Un comportamiento similar al sistema  $V_3 - H_2O$  se obtuvo en las diferencias de energía de orbitales HOMO y de isómeros de una multiplicidad elevada, observándose el mismo comportamiento: únicamente la degeneración energética en las estructuras es la propiedad crucial para pensar en una posible abstracción de un electrón beta, en este caso, para aumentar la multiplicidad del sistema.

Se ha discutido la breve diferencia entre el quintuplete y el triplete del complejo catiónico  $V_5^+ - H_2O$  (+1.01 kcal/mol). Un aumento en la multiplicidad de dos a tres es lo más usual en procesos de ionización siguiendo la regla  $\Delta M = \pm 1$ , en la 95.27 se puede ver que el orbital beta se encuentra más profundo en energía, lo cual podría hacer plausible una ionización a un estado singulete, el cual se encontró con una diferencia de 3.72 kcal/mol. Como se ha discutido en los complejos anteriores, el estado energético de los isómeros es el factor determinante en el cambio de multiplicidad del proceso de ionización. Así, obteniendo una diferencia entre orbitales HOMO alfa y beta para  $V_5 - H_2O$  de 0.02eV y una diferencia energética entre isómeros de no más de 4 kcal/mol se puede aseverar que este sistema presentaría fácilmente cambios en su multiplicidad de forma experimental, hecho que es crucial en el proceso de absorción química y catálisis. Comparando los orbitales HOMO en ambos estados de carga se observa una mayor presencia en  $H_2O$  para los sistemas neutro, así como una orbitales de mayor energía (siguiendo la tendencia general).

Se obtuvo un aumento en la multiplicidad durante la ionización de  $V_6 - H_2O$ , de un triplete a un cuadruplete. Se espera, entonces, una abstracción de un electrón proveniente de un  $HOMO^\downarrow$ , se visualiza en la figura 5.27 que el orbital beta es precisamente el menos profundo respecto al alfa. El isómero con  $M=2$  para el estado catiónico resulto arriba en energía únicamente por 2.08 kcal/mol, de esta forma, es posible pensar en una degeneración en el estado catiónico para el doblete y el cuadruplete, siendo contrastante así, con la energía de los orbitales HOMO. De forma mínima, los orbitales HOMO en los complejos neutros presentaron una deslocalización en la molécula de agua, al contrario de los estados cargados. Los orbitales LUMO en ambos complejos presentaron deslocalización mayoritariamente en el cúmulo. Los más altos en energía exhibieron en la molécula de agua cierta contribución, lo cual haría viable, en esta zona, una posible interacción con otro sustrato o cúmulo.

Por último, el complejo con siete átomos metálicos en estado neutro cambió su multiplicidad de doblete a singulete durante el proceso de ionización. El orbital alfa en el  $V_7 - H_2O$  está a -3.25 eV, a diferencia del beta, el cual se encontró a -3.44 eV. La energía de este sistema es consistente con el cambio de la multiplicidad, el cual genera un sistema de capa cerrada al extraer al electrón desapareado del sistema. Los orbitales LUMO en los complejos neutros se encuentran deslocalizados visiblemente en la molécula de agua, expresando una

posible reactividad en estos sitios [17], además, estos orbitales son los más profundos a lo largo de toda la serie. La figura 5.25 presenta los orbitales HOMO y LUMO del estado singlete catiónico. Ambos orbitales frontera no expresaron contribución de la molécula de agua. Con esto se observa una menor reactividad del estado catiónico frente a otra posible adsorción de agua, debido a una estabilidad proporcionada por la visible simetría del complejo.

Como se visualizó en las figuras 5.24 y 5.25, existe presencia de orbitales HOMO deslocalizados sobre el agua en los complejos neutros, a diferencia de los catiónicos, relacionándose con las interacciones V – H mostradas con anterioridad; con esto en mente es posible vincular la deslocalización de orbitales moleculares sobre el motivo H<sub>2</sub>O con la interacción no covalente que los complejos presentaron, así como sus cambios en las frecuencias de vibración del ligante. Asimismo, se concluye cualitativamente una posible reactividad de los sistemas V<sub>x</sub> – H<sub>2</sub>O con  $x \geq 6$ , debido a una presencia de orbitales LUMO en el agua.

También, a través de un análisis cualitativo sobre los orbitales HOMO de los complejos neutros impares, se aprecia una deslocalización notoria en la molécula de agua al ser comparados con los estados pares, explicando así una mayor interacción con el ligante, generando cierta estabilidad hacia la disociación de H<sub>2</sub>O.

Otro factor que expresa la reactividad de un cúmulo, como se habló en la sección 2.2, es la brecha energética entre HOMO-LUMO. En la tabla 5.10.2 se expresan los valores del *gap* electrónico para ambas series de complejos.

Se observa una tendencia similar entre las brechas correspondientes a HOMO<sup>↓</sup>-LUMO<sup>↓</sup> en ambos estados de carga, ver figura 5.29, la diferencia electrónica no cambia de manera considerable cuando el complejo es ionizado. La mayor diferencia entre las brechas de orbitales beta se obtuvo en el sistema de tres átomos de vanadio (0.26 eV). Debido al elevado estado de espín y a la gran diferencia en la forma de coordinación que este presentó entre la estructura neutra y catiónica, este cambio estructural conlleva a una diferente traslape en los orbitales y por tanto en una distinta energía de los mismos.

En la serie de brechas alfa se presentó una mayor discrepancia en los valores, dirigida por el dímero, el cual, como se ha discutido, es un motivo estructural presente en todas las estructuras encontradas.  $V_2 - H_2O$  presentó la mayor brecha energética, hablando de una dificultad grande hacia una transferencia de carga, mejor dicho, poca reactividad.

Para las moléculas cargadas se encontró un comportamiento con menos fluctuaciones, entendiéndose que la reactividad en estos sistemas no depende profundamente del número de átomos metálicos que lo conforman.

Tabla 5.10.2: Brecha energética HOMO – LUMO de complejos con agua

| Sistema<br>$V_x - H_2O$ | Brecha<br>HOMO <sup>↑</sup> -<br>LUMO <sup>↑</sup> (eV) | Brecha<br>HOMO <sup>↓</sup> -<br>LUMO <sup>↓</sup> (eV) | Sistema<br>$V_x^+ - H_2O$ | Brecha<br>HOMO <sup>↑</sup> -<br>LUMO <sup>↑</sup> (eV) | Brecha<br>HOMO <sup>↓</sup> -<br>LUMO <sup>↓</sup> (eV) |
|-------------------------|---|---|---------------------------|---|---|
| 1                       | 0.61  | 7.55  | 1                         | 0.29  | 7.49  |
| 2                       | 1.66  | 0.61  | 2                         | 0.82  | 0.57  |
| 3                       | 0.82  | 0.87  | 3                         | 0.70  | 1.13  |
| 4                       | 0.39  | 0.79  | 4                         | 0.54  | 0.80  |
| 4 <sub>Td</sub>         | 0.62  | 0.62  | 4 <sub>Td</sub>           | 0.23  | 0.63  |
| 5                       | 0.64  | 0.66  | 5                         | 0.49  | 0.72  |
| 6                       | 0.82  | 0.87  | 6                         | 0.58  | 0.81  |
| 7                       | 0.51  | 0.59  | 7                         | 0.56 <sup>a</sup>                                       | -   |

<sup>a</sup>Referido al estado singulete

El sistema neutro con la menor brecha energética alfa fue  $V_4 - H_2O$  (0.39 eV), mientras que para el estado catiónico fue el estado tetraédrico, +7.9 kcal/mol (no aparece en la figura). La segunda parte de la gráfica muestra las brechas energéticas “reales” de los sistemas, referidas al HOMO menos profundo y al LUMO más profundo, sin importar su estado alfa o beta. Para la serie de complejos neutros se obtuvo un pico en  $V_4 - H_2O$  y  $V_7 - H_2O$ , de forma consistente a las brechas alfa de los sistemas, aseverando que, hacia una segunda adsorción, estos sistemas podrían ser los más reactivos. Un caso similar se mostró en la serie catiónica, en donde los mínimos para HOMO<sup>↑</sup> -LUMO<sup>↑</sup> estuvieron en los complejos de uno y cinco átomos metálicos y a su vez, la brecha energética real expresa un resultado similar, visto en la figura 5.29.

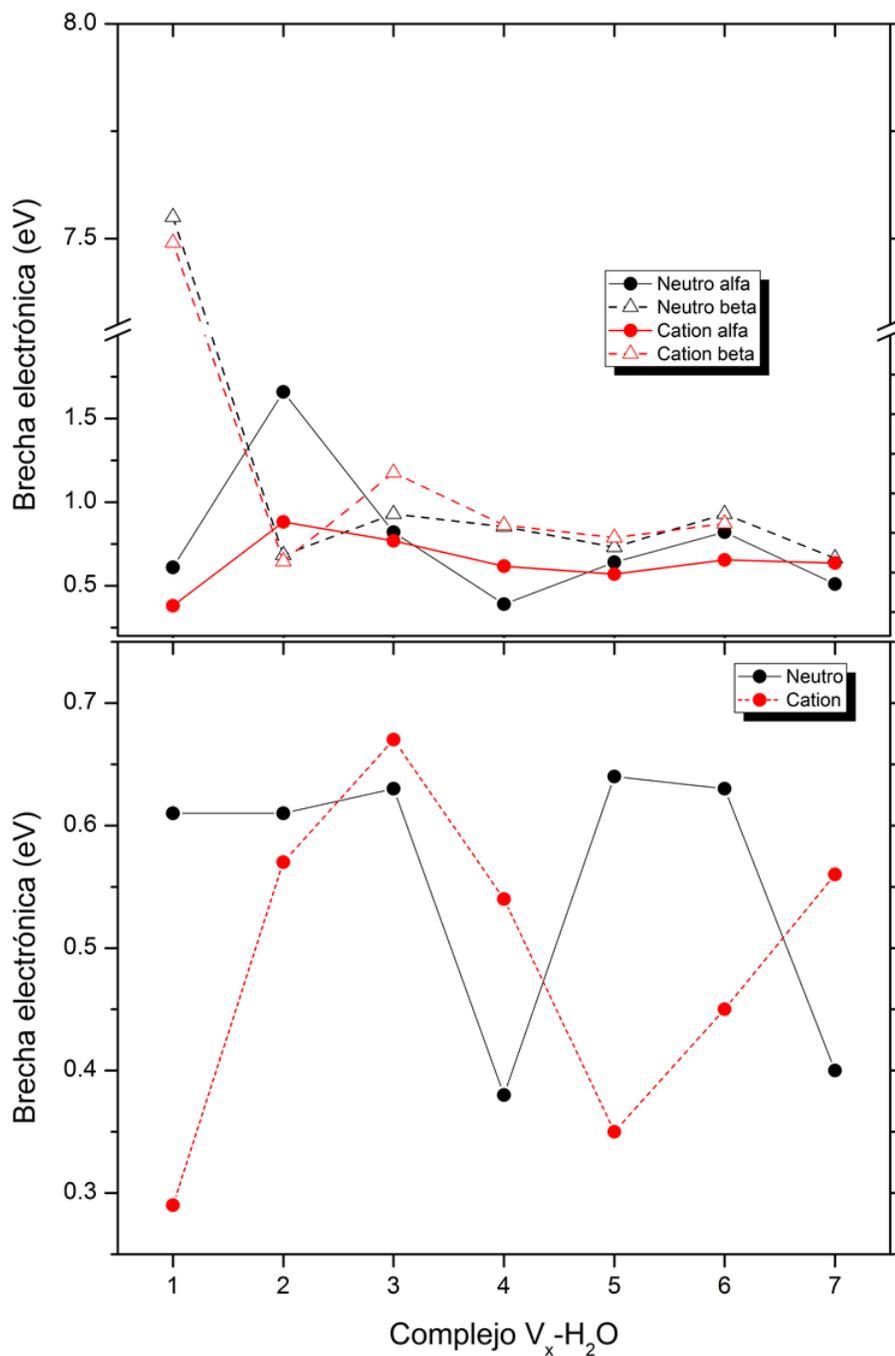


Figura 5.29. Brecha energética HOMO-LUMO de complejos V<sub>x</sub> – H<sub>2</sub>O. Superior: brechas energéticas de los orbitales HOMO-LUMO alfas y betas. Inferior: brechas energéticas “reales”.

Con los resultados obtenidos se entiende de forma general que una caracterización parcial en la reactividad de los complejos  $V_x - H_2O$  se lograría con las brechas energéticas alfa, es decir, abstracción de orbitales HOMO<sup>↑</sup>.

De las figuras A-7 a la A-12 se presentan los estados excitados de cada una de las estructuras estudiadas en el presente trabajo, así como su diferencia energética respecto al estado basal. Estas estructuras logran mostrar distintos modos de coordinación y diversos estados de espín que permitirían describir procesos de adsorción y estados electrónico – estructurales de los complejos estudiados.

## 6. Conclusiones

En el presente trabajo se logró la caracterización de cúmulos de vanadio de hasta siete átomos en estados de carga neutro y positivo, así como de sus complejos análogos con una molécula de agua. El análisis de distribución de carga, carácter magnético y frecuencias en el infrarrojo fue realizado en orden de obtener indicios de reactividad y estabilidad hacia H<sub>2</sub>O.

El parámetro estructural más importante en los cúmulos y complejos fue el motivo dimérico V<sub>2</sub>, el cual apareció invariablemente en cada una de las estructuras, debido a su gran estabilidad caracterizada por su energía de disociación (2.82 eV), la cual se encuentra muy cercana al valor experimental de  $2.753 \pm 0.001$  eV. La aparición del dímero en las estructuras con más de cinco átomos metálicos generó una disminución en la simetría de estos sistemas.

Fue posible obtener una relación entre la configuración electrónica efectiva y el análisis de carga por átomo, así como la población de espín. Se consiguió observar con el análisis de los cúmulos aislados que una disminución en la densidad electrónica de cierto átomo desemboca en momentos magnéticos más altos y menor población de carga. Estos parámetros se pueden relacionar, a su vez, con la coordinación de cada átomo en el cúmulo, en donde los más coordinados exhibieron un mayor déficit de carga.

A través de la obtención de la energía de ionización de los cúmulos aislados se validaron las estructuras obtenidas, puesto que la diferencia entre el valor teórico y experimental es en promedio 0.09 eV. Además, se observó con la comparación de la energía de ionización adiabática con la experimental la dependencia de una relajación estructural como aspecto determinante en la medición de la EI. Resulta para los cúmulos de cinco y seis átomos que esta dependencia no es determinante. Con la comparación de energías de ionización de las estructuras tridimensionales para el cúmulo V<sub>4</sub> se concluye que este arreglo se encuentra favorecido cinéticamente, mientras que la estructura plana es la más estable termodinamicamente, proponiéndose así, un cambio en la geometría del sistema en el proceso de ionización de plano a tetraédrico.

Con ayuda de la teoría de orbital molecular se caracterizaron propiedades cualitativas en los complejos cúmulo – agua, sabiendo que las energías de unión de  $\text{H}_2\text{O}$  serán mayores mientras más profundo es el orbital LUMO del motivo metálico, así como la relación de su deslocalización con el sitio preferente de adsorción. Este sitio de adsorción resultó ser preferible mientras el átomo metálico se encontraba menos coordinado.

En función de parámetros electrónicos se describió la capacidad del cúmulo de re direccionar la densidad electrónica hacia la formación de un enlace con  $\text{H}_2\text{O}$ , reduciendo la distancia interatómica entre los metales restantes que conforman los dímeros debido a un aumento en la fuerza electrostática. Para sistemas grandes con más de seis átomos metálicos se encontró que los fenómenos inducidos por la interacción de la molécula de agua logran estabilizarse más fácilmente en todo el cúmulo y no solo en los motivos  $V_2$ .

El complejo que logró activar más fuertemente al agua fue  $V_5 - \text{H}_2\text{O}$  (+1.38 kcal/mol). Este exhibió una mayor elongación del enlace  $\text{O} - \text{H}$ . La diferencia mínima entre este doblete con el estado basal da pie a pensar en una degeneración entre las estructuras y en el uso de este cúmulo como catalizador hacia la disociación del enlace hidrógeno – oxígeno mediante una interacción agóstica del tipo  $V - \text{H} - \text{O}$ .

De forma general se encontró en los complejos una relación proporcional de la fuerza de interacción electrostática con el ángulo de enlace  $\text{H} - \text{O} - \text{H}$  y la distancia entre átomos de hidrógeno y oxígeno. A su vez, tomando en cuenta el tamaño del cúmulo se puede relacionar que la carga remanente en el cúmulo es proporcional a su número de átomos; cúmulos más grandes logran estabilizar más cantidad de carga. También, el reordenamiento de la carga es significativo por parte de los átomos de hidrógeno y no del oxígeno, como se pensaría, debido a fenómenos cooperativos en los complejos.

La energía de ionización obtenida para los complejos es menor que los cúmulos aislados por motivos de deslocalización (al igual que con un aumento de átomos de vanadio). La diferencia entre los valores del complejo y cúmulo aislado es en promedio 0.55 eV, lo cual representa una abstracción preferente del motivo metálico.

En cuanto a la energía de disociación ( $V_x - H_2O \rightarrow V_x + H_2O$ ), se pudo relacionar con distintos parámetros del complejo, como la distancia  $V - O$ , multiplicidad y número de átomos. Se encontró que, para los complejos neutros con metales impares, las distancias metal – ligante son las menores, así como la multiplicidad que presentaron ( $M=2$ ). Explicando así que la disposición electrónica, con un electrón desapareado, es óptima para inducir una interacción con  $H_2O$ , recordando que tiene cierto carácter electrostático. Así mismo, debido a la estabilidad del dímero, los complejos pares tienden a desestabilizarse al interactuar con el agua, al contrario de los impares, por esta razón los últimos exhiben mayor energía de disociación.

Para el análisis de las frecuencias de vibración del agua enlazada a los cúmulos se mostró que la vibración de flexión en los sistemas neutros se vio disminuida por la interacción no covalente  $V - H$ , además, logró generar un cambio en la relación de las intensidades de tensiones simétricas y asimétricas al compararse con  $H_2O$  aislada, esto caracterizado por el valor  $\Delta\nu$ . Hablando de los cationes se observó que mientras el cúmulo crece, la banda de flexión se desplaza hacia el rojo, por motivo de reducción gradual de la interacción por transferencia de carga.

Analizando los orbitales moleculares frontera se pudo mostrar que son preferentemente de carácter metálico por la localización y la energía. Se mostró la posible reactividad de los complejos a través de su brecha energética y se observó relación entre la deslocalización de los HOMO con la interacción  $V - H$  y las frecuencias obtenidas.

Con este trabajo descriptivo se logra avanzar en la predicción e identificación de las estructuras y propiedades de cúmulos pequeños de vanadio y sus complejos con la molécula de agua. Se espera que esta línea se puede extender para posteriormente ser aplicada a problemas en catálisis química, efecto de solvatación de cúmulos y descripción de la reactividad de cúmulos de metales de transición hacia sustratos orgánicos e inorgánicos.

## 7. Lista de tablas

|  |       |
|--|-------|
| Tabla 5.1.1: Energía de transición correspondiente a $3d^34s^2 \rightarrow 3d^44s^1$ para el átomo de vanadio..... | (15)  |
| Tabla 5.1.2: Eigenfunciones de espín .....   | (16)  |
| Tabla 5.1.3: Parámetros estructurales de los cúmulos neutros .....   | (30)  |
| Tabla 5.1.4: Parámetros estructurales de los cúmulos catiónicos .....  | (31)  |
| Tabla 5.1.5: Momento magnético y momento dipolar de los estados basales .....                                      | (34)  |
| Tabla 5.2.1: Energía de ionización de cúmulos aislados .....   | (35)  |
| Tabla 5.3.1: Energía de unión por átomo de cúmulos aislados .....  | (39)  |
| Tabla 5.5.1: Cambio de multiplicidad de los cúmulos aislados .....   | (46)  |
| Tabla 5.5.2: Brecha energética HOMO-LUMO de cúmulos aislados .....   | (49)  |
| Tabla 5.6.1: Parámetros estructurales representativos para complejos vanadio – agua .....                          | (67)  |
| Tabla 5.6.2: Parámetros electrónicos representativos para sistemas $V_x - H_2O$ .....                              | (68)  |
| Tabla 5.7.1: Energía de ionización vertical y adiabática para complejos de vanadio con agua .....                  | (72)  |
| Tabla 5.8.1: Energía de disociación de la molécula de agua para cúmulos neutros y cationes .....                   | (78)  |
| Tabla 5.9.1: Frecuencias de vibración en el infrarrojo para la molécula de agua .....                              | (82)  |
| Tabla 5.9.2: Frecuencias de flexión del agua para complejos $V_x - H_2O$ .....                                     | (83)  |
| Tabla 5.9.3: Frecuencias de tensión del agua para complejos $V_x - H_2O$ .....                                     | (90)  |
| Tabla 5.10.1: Cambio de multiplicidad de los complejos $V_x - H_2O$ .....  | (97)  |
| Tabla 5.10.2: Brecha energética HOMO – LUMO de complejos con agua .....  | (101) |

## 8. Lista de figuras

|  |      |
|--|------|
| Figura 2.1. Espectro de masas de cúmulos de magnesio generados por fotoionización ...        | (4)  |
| Figura 5.1. Estructuras basales de los cúmulos $V_2$ , neutro y catiónico .....              | (17) |
| Figura 5.2. Estructuras basales de los cúmulos $V_3$ , neutro y catiónico .....              | (20) |
| Figura 5.3. Estructuras basales de los cúmulos $V_4$ , neutro y catiónico .....              | (22) |
| Figura 5.4. Estructuras basales de los cúmulos $V_5$ , neutro y catiónico .....              | (25) |
| Figura 5.5. Estructuras basales de los cúmulos $V_6$ , neutro y catiónico .....              | (27) |
| Figura 5.6. Estructuras basales de los cúmulos $V_7$ , neutro y catiónico .....              | (29) |
| Figura 5.7. Estructuras tetraédricas de los cúmulos $V_4$ , neutro y catiónico .....         | (37) |
| Figura 5.8. Energía de ionización experimental y calculada de cúmulos aislados .....         | (37) |
| Figura 5.9. Espectros de Infrarrojo de cúmulos $V_x$ y $V_x^+$ , con $3 \leq x \leq 7$ ..... | (42) |
| Figura 5.10. Orbitales moleculares de cúmulos $V_x$ .....                                    | (47) |
| Figura 5.11. Orbitales moleculares de cúmulos $V_x^+$ .....                                  | (51) |
| Figura 5.12: Estructura basal de la molécula de agua .....                                   | (54) |
| Figura 5.13. Estructuras basales de los sistemas $V - H_2O$ , neutro y catiónico .....       | (54) |
| Figura 5.14. Estructuras basales de los sistemas $V_2 - H_2O$ , neutro y catiónico .....     | (56) |
| Figura 5.15. Estructuras basales de los sistemas $V_3 - H_2O$ , neutro y catiónico .....     | (58) |
| Figura 5.16. Estructuras basales de los sistemas $V_4 - H_2O$ , neutro y catiónico .....     | (59) |
| Figura 5.17. Estructuras basales de los sistemas $V_5 - H_2O$ , neutro y catiónico .....     | (62) |
| Figura 5.18. Estructuras basales de los sistemas $V_6 - H_2O$ , neutro y catiónico .....     | (64) |
| Figura 5.19. Estructuras basales de los sistemas $V_7 - H_2O$ , neutro y catiónico .....     | (66) |

|   |       |
|---|-------|
| Figura 5.20. Energía de ionización vertical (EIV) y adiabática (EIA) para complejos $V_x - H_2O$ .....                  | (70)  |
| Figura 5.21. Comparación de energía de ionización adiabática (EIA) para complejos $V_x - H_2O$ y cúmulos aislados ..... | (71)  |
| Figura 5.22. Energía de disociación de la molécula de agua para cúmulos neutros y cationes .....                        | (77)  |
| Figura 5.23. Estructuras tetraédricas de los complejos $V_4 - H_2O$ , neutro y catiónico .....                          | (79)  |
| Figura 5.24. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos $V_x - H_2O$ .....                      | (84)  |
| Figura 5.25. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos $V_x^+ - H_2O$ .....                    | (85)  |
| Figura 5.26. Espectros de Infrarrojo de complejos $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$ .....                                   | (87)  |
| Figura 5.27. Orbitales moleculares de complejos $V_x - H_2O$ .....  | (94)  |
| Figura 5.28. Orbitales moleculares de complejos $V_x^+ - H_2O$ .....  | (95)  |
| Figura 5.29. Brecha energética HOMO-LUMO de complejos $V_x - H_2O$ .....  | (102) |
| Figura A-1. Orbitales moleculares de $V_2$ .....  | (123) |
| Figura A-2. Orbitales moleculares de $V_2$ .....  | (124) |
| Figura A-3. Orbitales moleculares de $V - H_2O$ .....   | (125) |
| Figura A-4. Densidades de espín de $V_2$ y $V_3$ .....  | (126) |
| Figura A-5. Estados excitados y densidades de espín de $V_4$ y $V_5$ .....  | (127) |
| Figura A-6. Estados excitados y densidades de espín de $V_6$ y $V_7$ .....  | (128) |
| Figura A-7. Estados excitados de complejos $V - H_2O$ y $V_2 - H_2O$ .....  | (129) |
| Figura A-8. Estados excitados de complejos $V_3 - H_2O$ .....   | (130) |
| Figura A-9. Estados excitados de complejos $V_4 - H_2O$ .....   | (131) |

Figura A-10. Estados excitados de complejos  $V_5 - H_2O$  ..... (132)

Figura A-11. Estados excitados de complejos  $V_6 - H_2O$  ..... (133)

Figura A-12. Estados excitados de complejos  $V_7 - H_2O$  ..... (134)

## 9. Apéndices

### 9.1. Teoría de funcionales de la densidad

#### 9.1.1. Antecedentes

De manera general, la teoría de funcionales de la densidad (DFT) permite obtener información electrónica relevante de sistemas químicos y físicos específicos, de una manera computacionalmente accesible, a través de la utilización de la densidad electrónica  $\rho(r)$  en sustitución de la función de onda en la ecuación de Schrödinger [84]. Toda la información que se puede abstraer de un sistema cuántico se podrá realizar una vez conocida la función de onda  $\Psi$ , o en su defecto, una aproximación a esta.

DFT permite aproximar la solución independiente del tiempo (sin tomar efectos relativistas) de la ecuación de Schrödinger, la cual es función de las coordenadas de los electrones y núcleos del sistema [85]:

$$H\Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i\Psi_i(x_1, x_2, \dots, x_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (\text{A-1})$$

En dónde el operador de energía total, o Hamiltoniano se denota como  $H$ , la función de onda que describe el sistema es  $\Psi_i$ ,  $\vec{R}_M$  describe las  $3M$  coordenadas de cada núcleo y  $x_N$  la de los electrones, compuesta a su vez por una parte de espín  $\vec{s}_N$  y  $3N$  coordenadas espaciales  $r_N$ .

Por otra parte, del operador Hamiltoniano se puede obtener la energía total del sistema, tomando en cuenta las contribuciones de la energía cinética de electrones y núcleos y la energía potencial entre estas partículas (atractiva: electrón – núcleo y repulsiva: electrón-electrón y núcleo – núcleo).

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

Los primeros dos términos corresponden a la energía cinética de electrones y núcleos, respectivamente. Los siguientes tres términos corresponden a la energía potencial entre las partículas del sistema. El primero es la atracción electrón núcleo, y los restantes son: la repulsión electrón – electrón y núcleo – núcleo, respectivamente.

Existen diversas simplificaciones a la ecuación independiente del tiempo, las más usadas son dos, la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual toma en cuenta el movimiento relativo de las partículas debido a su masa. El núcleo más ligero existente  $^1\text{H}$ , pesa aproximadamente 1800 veces más que un electrón, por esta razón, se infiere que el movimiento de los núcleos es demasiado lento. La aproximación consistente en tomar la posición de los núcleos como una cantidad fija, eliminando de esta forma la energía cinética de los núcleos, y transformando la energía de repulsión de núcleos en un valor meramente constante [85]. El Hamiltoniano resultante de esta aproximación, así como la función y energía obtenidas, se les concede el adjetivo de electrónicos.

Se puede observar la complicación hasta este momento, aun utilizando la aproximación de esta Born-Oppenheimer, en la descripción del sistema cuántico de  $N$  electrones, debido a la dependencia de  $3N$  variables espaciales y  $N$  variables de espín. La idea inicial de reemplazar esta serie de variables por la densidad electrónica deriva del modelo de Thomas-Fermi y la aproximación de Slater del intercambio en Hartree-Fock, la cual depende únicamente de tres variables dimensionales.

La aproximación de Thomas y Fermi de 1927 es un modelo cuántico estático, basado en el gas de electrones homogéneo, el cual toma en consideración únicamente su energía cinética, mientras que las otras interacciones núcleo – núcleo y electrón – electrón se analizan de forma clásica [86], [87]. Aunque la energía cinética no es exactamente descrita y los efectos de intercambio y correlación no son tomados en cuenta esta aproximación logra obtener la energía del sistema través de la densidad electrónica, es decir, la energía es un funcional de la densidad:  $E_{TF}[\rho, r]$ .

Además, Slater en 1951 [88] construyó una simplificación a la contribución de intercambio bajo el marco de Hartree – Fock utilizando la densidad electrónica para obtener una aproximación que depende únicamente de valores locales de la misma y tomando en cuenta la anti simetría de la función de onda.

### 9.1.2. Teoremas de Hohenberg y Kohn

Los teoremas de Hohenberg y Kohn publicados en 1964 [89] son los pilares de la teoría moderna de funcionales de la densidad, de forma general logran dar una interpretación física de la función de onda al ser asociada a cierta densidad electrónica.

#### Primer teorema

De forma general, se obtiene que la densidad electrónica determina el operador Hamiltoniano y por ende las propiedades del sistema.

El enunciado del primer teorema, publicado en el artículo original es el siguiente:

*“El potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , es un funcional único de  $\rho(\mathbf{r})$ , que, a su vez, determina el operador  $H$  que para un estado basal de  $N$  partículas es un funcional único de  $\rho(\mathbf{r})$ ”.*

Así,  $N$  y  $V_{ext}(\mathbf{r})$  determinan todas las propiedades del estado basal de un sistema a través de una función de onda  $\Psi_i$ . Hohenberg y Kohn probaron a través de reducción al absurdo que no puede haber dos  $V_{ext}(\mathbf{r})$  que generen la misma densidad electrónica de un estado basal, es decir, la densidad electrónica basal únicamente especifica el potencial externo [85].

Utilizando el teorema se tiene que de la densidad electrónica puede servir para obtener diversas propiedades del sistema (todas las que permita conocer la función de onda) al contener toda la información acerca del número de electrones  $N$  y de los parámetros nucleares  $Z_A$ , y  $R_A$  que definen el potencial externo que actúa sobre los electrones.

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow V_{ext}(\mathbf{r}) \rightarrow H \rightarrow \Psi_0 \rightarrow E_0$$

Por lo tanto, se puede representar la energía de la siguiente manera:

$$E_0[\rho_0] = E_{ee}[\rho_0] + T[\rho_0] + E_{ext}[\rho_0] \quad (\text{A-3})$$

O bien,

$$E_0[\rho_0] = E_{ee}[\rho_0] + T[\rho_0] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{A-4})$$

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{A-5})$$

De esta manera, se logra una independencia de los parámetros  $N$ ,  $R_A$  y  $Z_A$ .

La suma de los dos primeros términos se conoce como el funcional Hohenberg – Kohn  $F_{HK}[\rho_0]$ , el cual, al aplicarse a alguna densidad electrónica arbitraria se obtiene un valor esperado originado a la suma de la energía cinética y la repulsión electrónica.

$$F_{HK}[\rho] = E_{ee}[\rho] + T[\rho] = \langle \Psi | V_{ee} + T | \Psi \rangle \quad (\text{A-6})$$

Ahora bien, la forma explícita de los funcionales  $E_{ee}[\rho]$  y  $T[\rho]$  no se conoce de forma exacta salvo por la interacción electrónica que contiene la parte clásica de Coulomb  $J[\rho]$ .

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{NC}[\rho] = J[\rho] + E_{NC}[\rho] \quad (\text{A-7})$$

En donde el término  $E_{NC}[\rho]$  es una contribución debido a la interacción electrón – electrón, la cual contiene todos los efectos de la corrección por auto interacción, el intercambio, y la correlación coulombica [85]. En conclusión, aunque no se conozcan las formas exactas de los funcionales energéticos, se puede obtener todas las propiedades de distintos estados, a través de la densidad del estado basal del sistema en cuestión.

### Segundo teorema

El primer teorema usa la densidad electrónica para obtener las propiedades del sistema, partiendo de la suposición de que esta densidad electrónica es realmente el estado basal. La resolución de este problema es presentada en el segundo teorema de Hohenberg – Kohn, el cual usa el principio variacional, utilizado de forma análoga en funciones de onda, expresado en la siguiente relación:

$$E_0[\rho_0] \leq E[\rho_T] = E_{ee}[\rho_T] + T[\rho_T] + E_{ext}[\rho_T] \quad (\text{A-8})$$

En donde  $\rho_T$  expresa cualquier densidad de prueba que satisface las siguientes condiciones:

- 1) La densidad  $\rho_T$  integra al número de electrones del sistema:

$$\int \rho_T \, r \, dr = N$$

- 2)  $\rho_T$  tiene máximos únicamente en la posición  $R_A$  del núcleo y es un número positivo real o cero.

$$\rho_T \, r \geq 0$$

- 3) Se encuentra asociada a un potencial externo  $V_{ext \, T}$

Una vez precisada la densidad de prueba se procede a definir un operador Hamiltoniano  $H_T$  de prueba, así como una función de onda  $\Psi_T$ . Los cuales generarán el valor  $E[\rho_T]$ .

$$\langle \Psi_T | H_T | \Psi_T \rangle = F_{HK}[\rho_T] + \int \rho_T \, r \, V_{ext \, T} \, r \, dr = E[\rho_T] \geq E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A-9})$$

Asumiendo que el funcional de energía  $E[\rho]$  puede diferenciarse el principio variacional requerirá que el estado basal satisfaga el principio estacionario [84]:

$$\delta \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0 \quad (\text{A-10})$$

Lo cual genera la ecuación de Euler-Lagrange:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{A-11})$$

El funcional  $F_{HK}[\rho]$  está definido independientemente del potencial externo, de esta forma se asevera que el funcional de Hohenberg – Kohn es un funcional universal de la densidad  $\rho(r)$ . Una vez obtenida la forma explícita para  $F_{HK}[\rho]$  se puede aplicar el método para cualquier sistema [90], de esta forma se hace claro que la Teoría de los Funcionales de la Densidad es exacta, la limitación radica en que no existe una forma explícita del funcional de Hohenberg – Kohn que genera la energía basal del sistema, y de igual manera, se desconocen las formas de  $E_{ee}[\rho]$  y  $T[\rho]$  como ya se expresó con anterioridad.

### 9.1.3. Aproximación de Kohn y Sham

En un intento para obtener una aproximación del funcional  $F_{HK}[\rho]$ , un año después de la publicación del artículo de Hohenberg y Kohn, Kohn y Sham en 1965, introdujeron el concepto de un sistema de referencia no interactuante, el cual ocupa un conjunto de orbitales, similar a HF, para obtener en mejor medida la contribución de la energía cinética del sistema [91].

El pilar de la aproximación radica en la implementación de un Hamiltoniano con un potencial local explícito  $V_s r$  :

$$H_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s r \quad (\text{A-12})$$

Como se mencionó, el operador Hamiltoniano no contiene interacciones electrón – electrón, por esta razón podría describir un sistema no interactuante.

De forma similar a la aproximación de HF, Kohn – Sham utiliza un determinante de Slater que puede expresar una ecuación de valores propias de la siguiente forma:

$$f^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{A-13})$$

En donde  $f^{KS}$  es el operador de Kohn – Sham, definido como

$$f^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s r \quad (\text{A-14})$$

La conexión entre un sistema ficticio y el que se desea estudiar en realidad se encuentra establecido a través de la elección del potencial  $V_s r$  [92], tal que se cumpla la relación entre los orbitales y la densidad real de los electrones interactuantes.

$$\rho_s r = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i r, s|^2 = \rho_0 r \quad (\text{A-15})$$

La idea principal de Kohn y Sham fue la de aproximar lo mejor posible el funcional de energía cinética sin pensar en obtener una forma meramente explícita. Con esto en mente, introdujeron la siguiente separación del funcional  $F_{HK}[\rho r]$ .

$$F_{HK}[\rho r] = T_s[\rho r] + J[\rho r] + E_{XC}[\rho r] \quad (\text{A-16})$$

En dónde  $T_s[\rho]$  es la energía cinética aproximada, y  $E_{XC}[\rho]$  la energía de intercambio y correlación la cual, a su vez, se define de la siguiente manera, en función de la parte residual de la energía cinética  $T_c[\rho]$  y contribuciones electrónicas no clásicas:

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_c[\rho] + E_{NC}[\rho] \quad (\text{A-17})$$

La energía de intercambio y correlación incluye, además de las interacciones no clásicas, el intercambio y la correlación, así como correcciones de auto interacción, una porción perteneciente a la energía cinética, como se ve en A-17.

Con estas consideraciones, aunque no se conozcan las formas explícitas exactas de los funcionales, se puede obtener la energía del sistema de la siguiente forma:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{ext}[\rho] \quad (\text{A-18})$$

O bien,

$$\begin{aligned} E[\rho] = & -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_0 | \nabla^2 | \varphi_0 \rangle \\ & + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int |\varphi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \\ & - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(r_1)|^2 dr_1 \end{aligned} \quad (\text{A-19})$$

Una vez obtenida esta expresión, se usa el principio variacional para obtener el valor de  $V_s(r)$ , el cual sirve para obtener la energía en las ecuaciones de una partícula propuestas por Kohn y Sham para determinar los orbitales y posteriormente la densidad basal que servirá para lograr un valor energético del sistema en cuestión.

$$\begin{aligned}
 & \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{12}} \right] \right) \varphi_i \\
 & = \left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i
 \end{aligned} \tag{A-20}$$

Al relacionar  $V_{eff}(r_1)$  con la ecuación A-14 se obtiene:

$$V_s(r_1) = V_{eff}(r_1) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{12}} \tag{A-21}$$

Aparece en la ecuación anterior el potencial debido a la energía de intercambio y correlación  $V_{XC}(r_1)$ . En el caso hipotético en el que este potencial se encuentre definido la estrategia de Kohn – Sham proporcionaría la energía exacta del sistema. El uso actual de DFT se basa en obtener funcionales de intercambio y correlación que logren describir con buenas aproximaciones la energía del sistema, así como otros parámetros.

#### 9.1.4. Funcional BPW91

BPW91 se refiere al funcional de intercambio electrónico de Becke de 1988 y el de correlación publicado por Perdew y Wang en 1991. Dicho funcional es un funcional de gradiente generalizado. Este tipo de funcionales no usan únicamente la densidad electrónica en un punto  $r$ , sino también información acerca del gradiente de la densidad  $\nabla\rho(r)$ , con el motivo de tomar en cuenta la no – homogeneidad de la densidad electrónica [93].

La energía de intercambio y correlación  $E_{XC}[\rho]$ , referida al funcional BPW91 se obtiene entonces de la siguiente manera:

$$E_{XC}^{BPW91} = E_X^{B88} + E_C^{PW91} \tag{A-22}$$

En donde la energía de intercambio tiene la forma [53]:

$$E_X^{B88} = -\frac{3}{2} \left[ \frac{3}{4\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{4/3} d^3r - \beta \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3r \quad (\text{A-23})$$

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.  $x_{\sigma}$  se denomina la relación entre el gradiente de la densidad y la densidad a la potencia 4/3. El factor  $\beta$  es una constante de ajuste calibrada para energías de gases nobles y la primera serie de metales de transición.

A su vez, la energía de correlación se obtiene con la siguiente relación

$$E_C^{PW91} = \int d^3r \rho [\varepsilon_c(r_s, \zeta) + H(t, r_s, \zeta)] \quad (\text{A-24})$$

En donde el valor de  $t$  es en gradiente escalado:

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2gk_s\rho} \quad (\text{A-25})$$

Con,

$$g = \frac{\left[ 1 + \zeta^{\frac{2}{3}} + 1 - \zeta^{\frac{2}{3}} \right]}{2} \quad (\text{A-25})$$

$k_s$  como el vector de onda de filtrado local:

$$k_s = (4k_f/\pi)^{1/2} \quad (\text{A-26})$$

Por último, la función  $H$  se define por la suma de  $H_l$  y  $H_0$

$$H_0 = \frac{g^3 \beta^2}{2\alpha} \ln \left[ 1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \quad (\text{A-27})$$

$$\alpha = 0.09, \quad \beta = \nu C_c, \quad \nu = \left( \frac{16}{\pi} \right) 3\pi^2 \frac{1}{3}, \quad C_c = 0.004235, \quad C_x = -0.001667$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{-2\alpha\varepsilon(r_s, \zeta)/g^3\beta^2} - 1} \quad (\text{A-28})$$

$$H_1 = \nu [ C_c r_s - C_c 0 - 3C_x/7 ] g^3 t^2 e^{-100g^4(k_s^2/k_f^2)t^2} \quad (\text{A-29})$$

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

### 9.1.5. Corrección por dispersión de Grimme D2

La idea principal de la corrección de Grimme es el remplazo de una parte de los efectos de correlación no locales, de largo y mediano alcance por un funcional conveniente corregido por gradiente. Describiendo de mejor forma interacciones químicas desde enlaces no covalentes en complejos hasta termoquímica de metales de transición [59].

La corrección semi empírica fue ajustada para describir interacciones como puentes de hidrógeno en complejos metálicos, dímeros de gases nobles, interacciones covalentes entre moléculas orgánicas y energías de atomización de cúmulos metálicos y no metálicos.

Para obtener la energía total del sistema agregando dispersión se usa la relación A-30

$$E_{DFT-D2} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (\text{A-30})$$

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

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (\text{A-31})$$

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (\text{A-32})$$

$N_{at}$  es el número de átomos del sistema,  $C_6^{ij}$  denota el coeficiente de dispersión para cada par de átomos  $ij$  [59],  $s_6$  es el factor de escalamiento global que varía con el funcional utilizado,  $R_{ij}$  es la distancia interatómica. Para evadir singularidades en distancias pequeñas  $R$ , se utiliza la función de amortiguamiento  $f_{dmp}(R_{ij})$  definida como

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}} \quad (\text{A-33})$$

Con  $R_r$  como la suma de los radios atómicos de van der Waals.

## 9.2. Orbitales moleculares de especies $V_2$ , $V_3$ y complejo $V - H_2O$

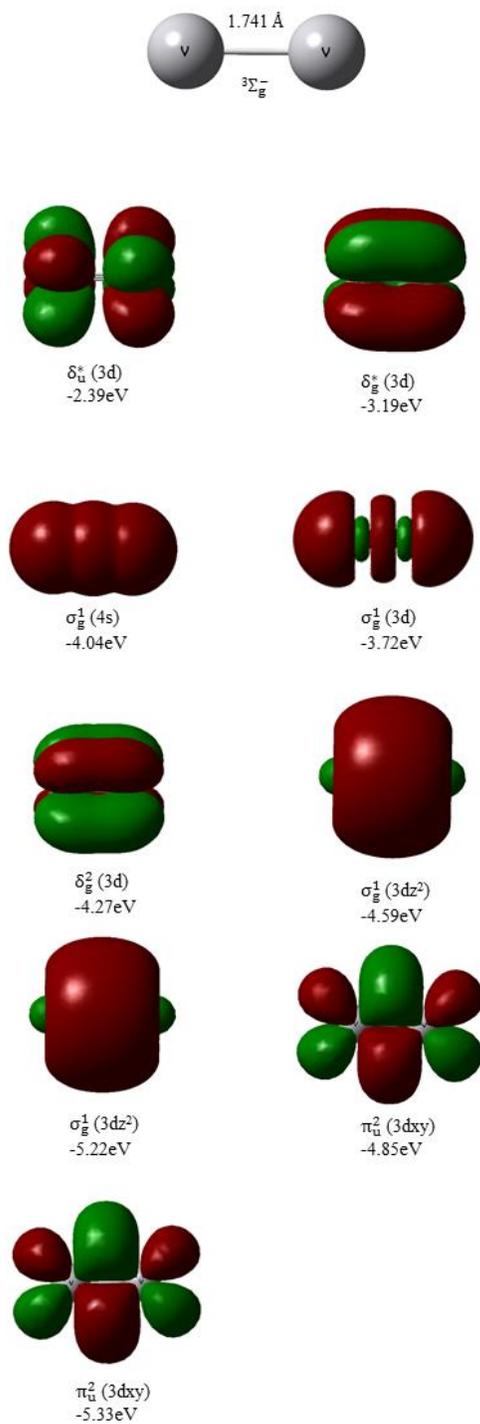


Figura A-1. Orbitales Moleculares de  $V_2$

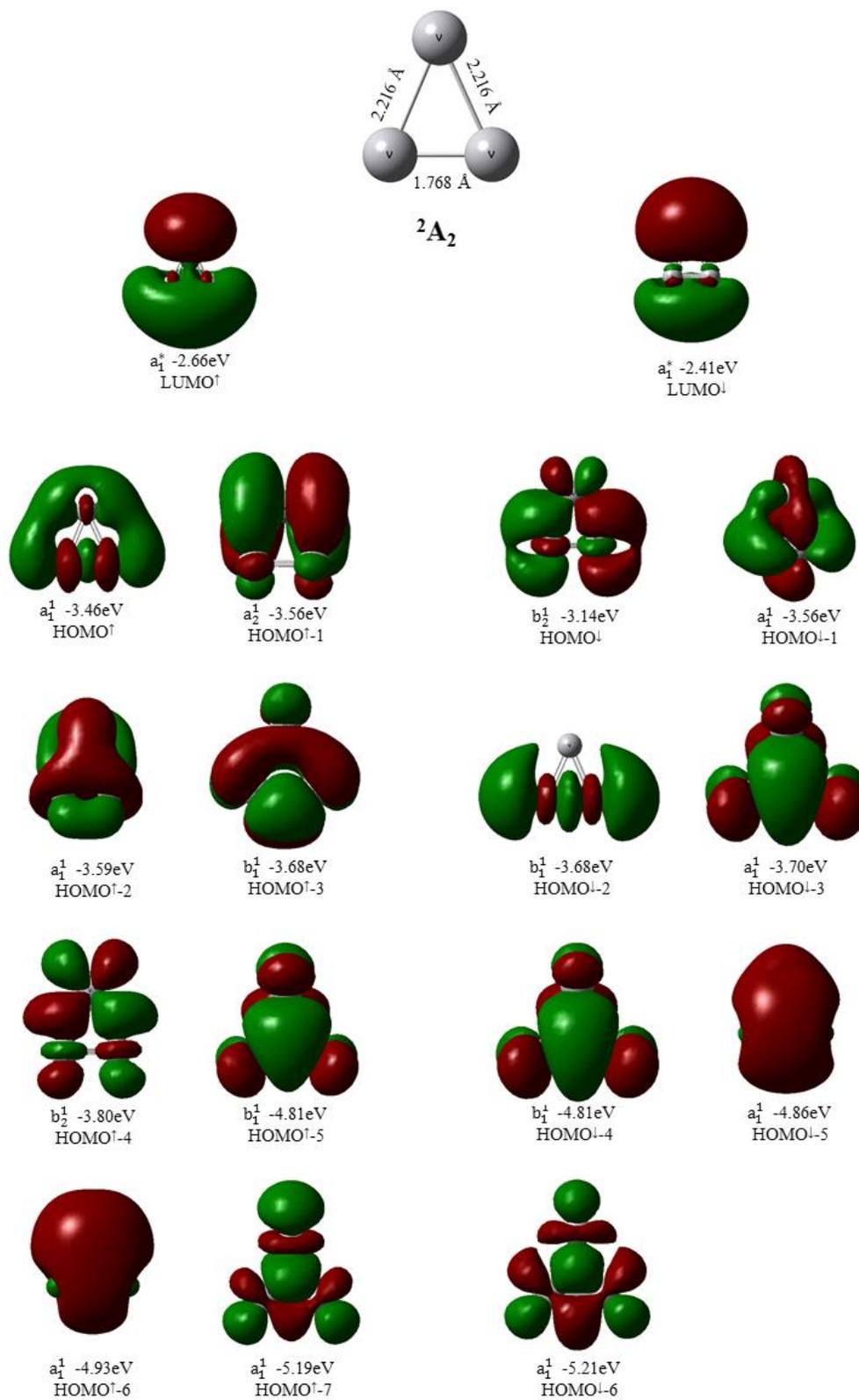


Figure A-2. Orbitales moleculares de  $V_3$

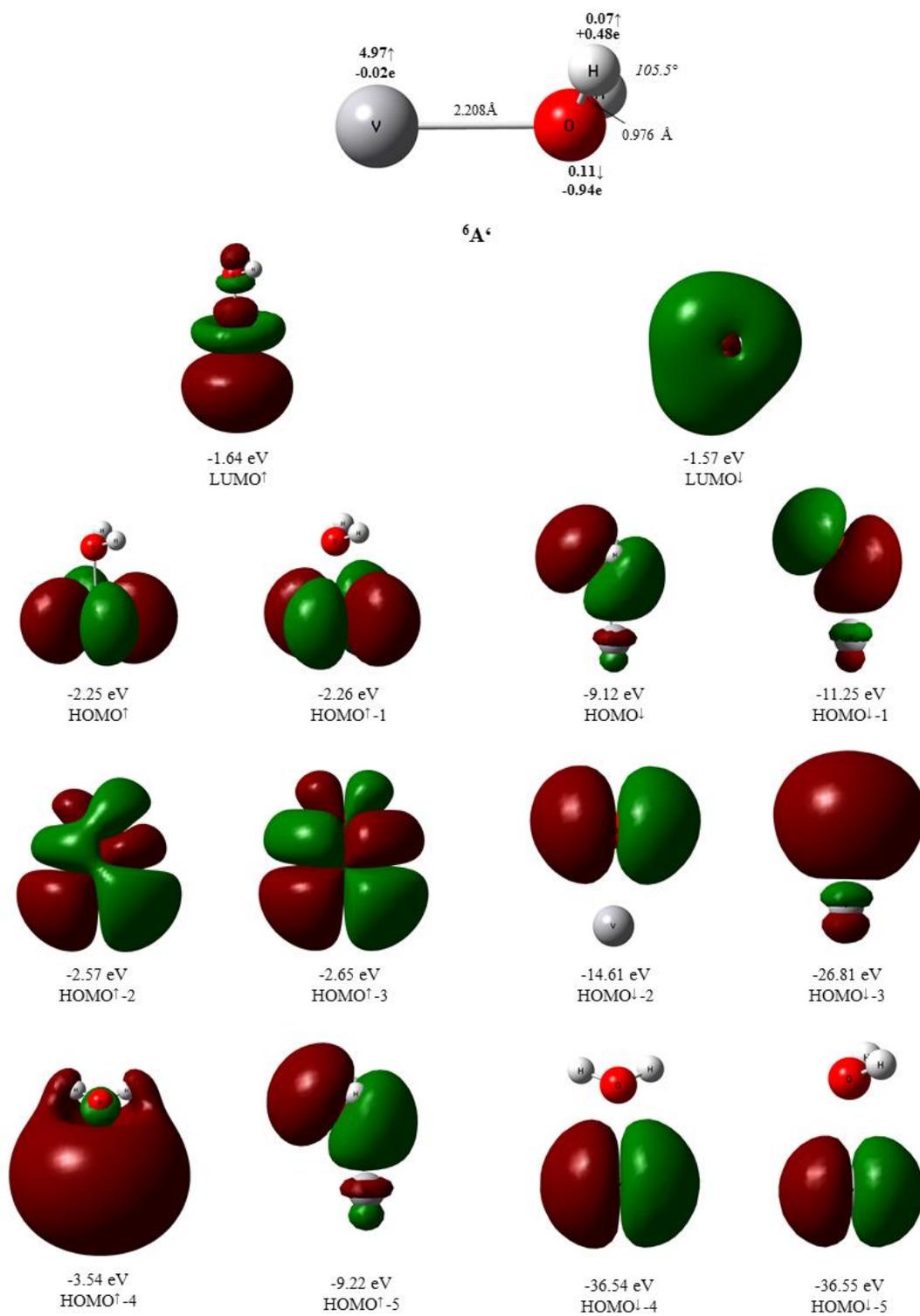


Figura A-3. Orbitales Moleculares de V – H<sub>2</sub>O

### 9.3. Estados excitados de los sistemas $V_x$ y $V_x^+$ y complejos $V_x - H_2O$ y $V_x^+ - H_2O$

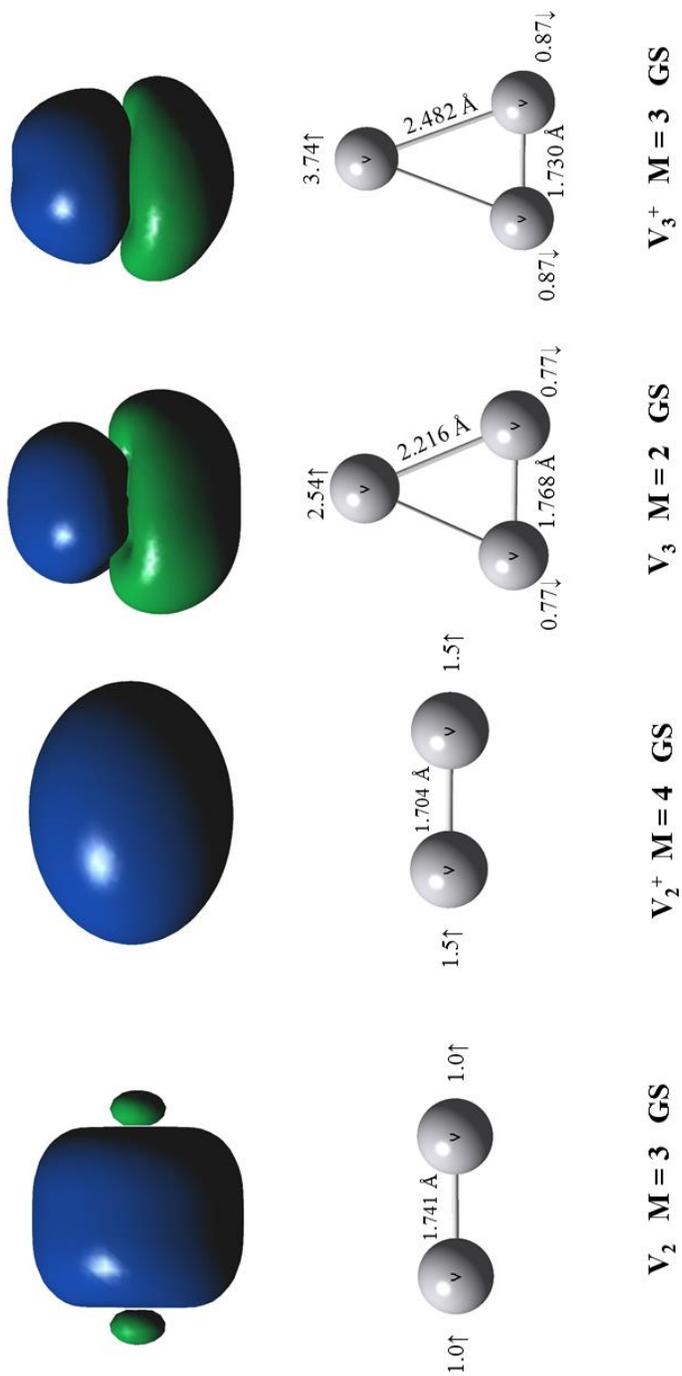


Figura A-4. Densidades de espín de  $V_2$  y  $V_3$

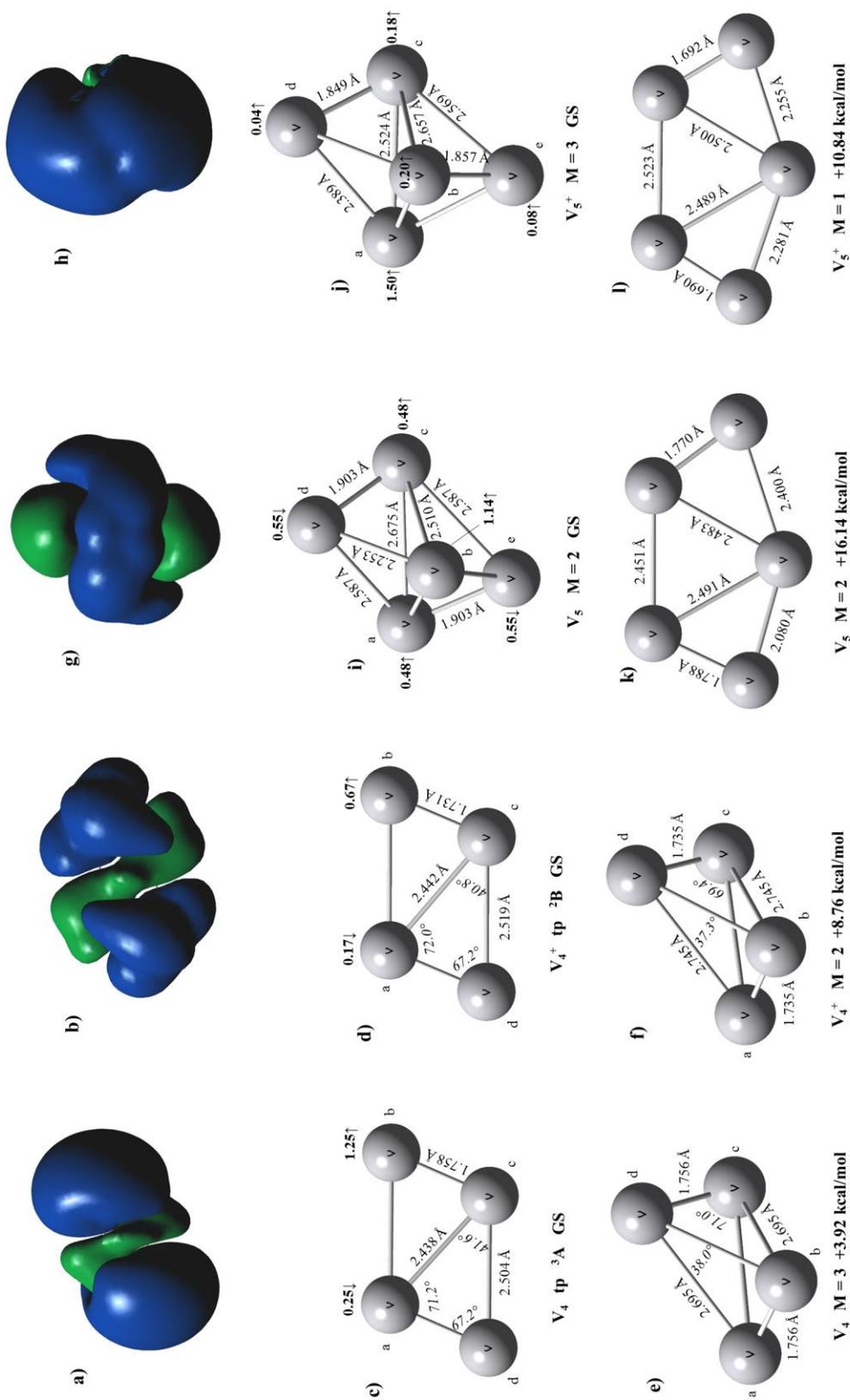


Figura A-5. Estados excitados y densidades de espín de  $V_4$  y  $V_5$

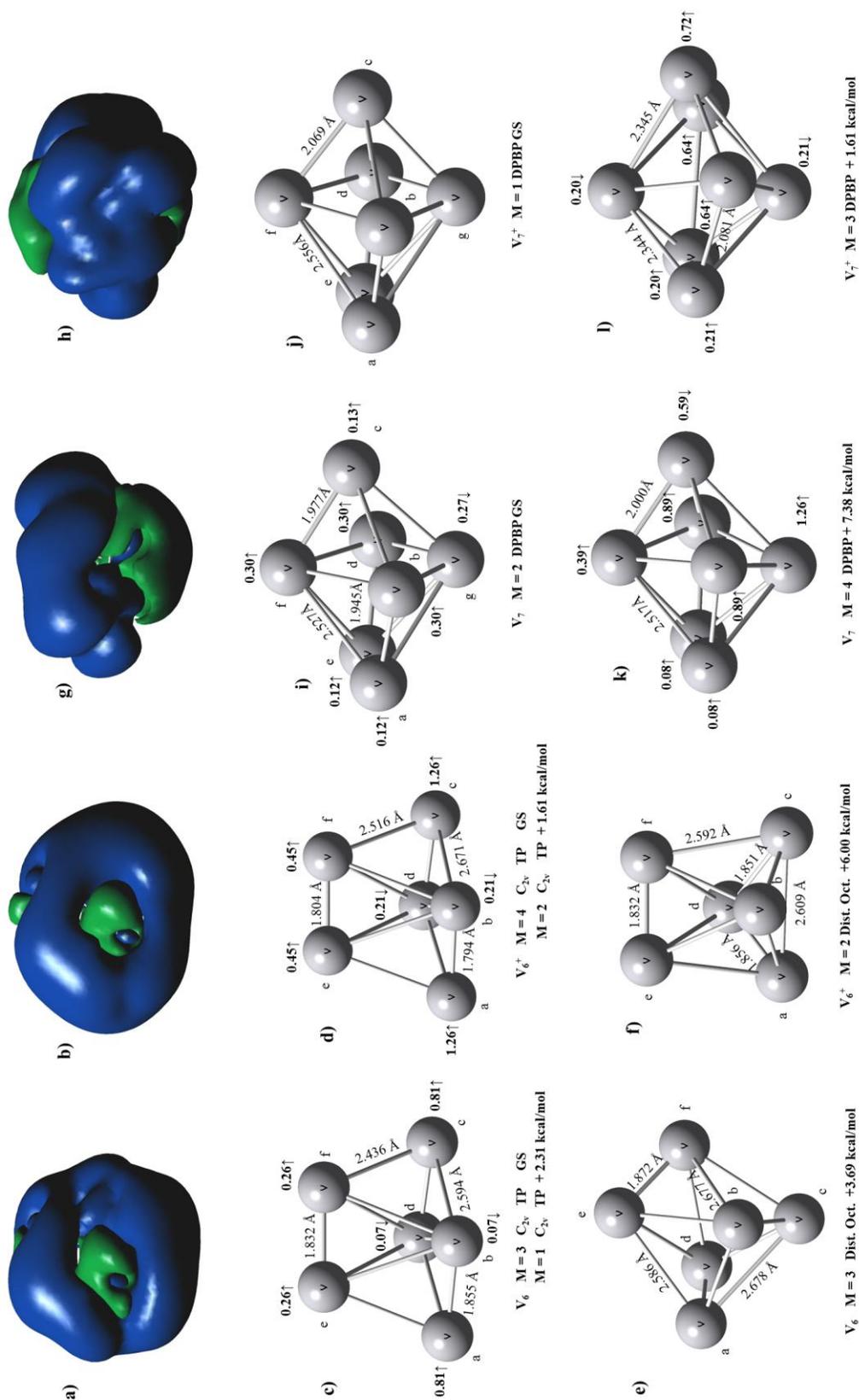


Figura A-6. Estados Excitados y densidades de espín de  $V_6$  y  $V_7$

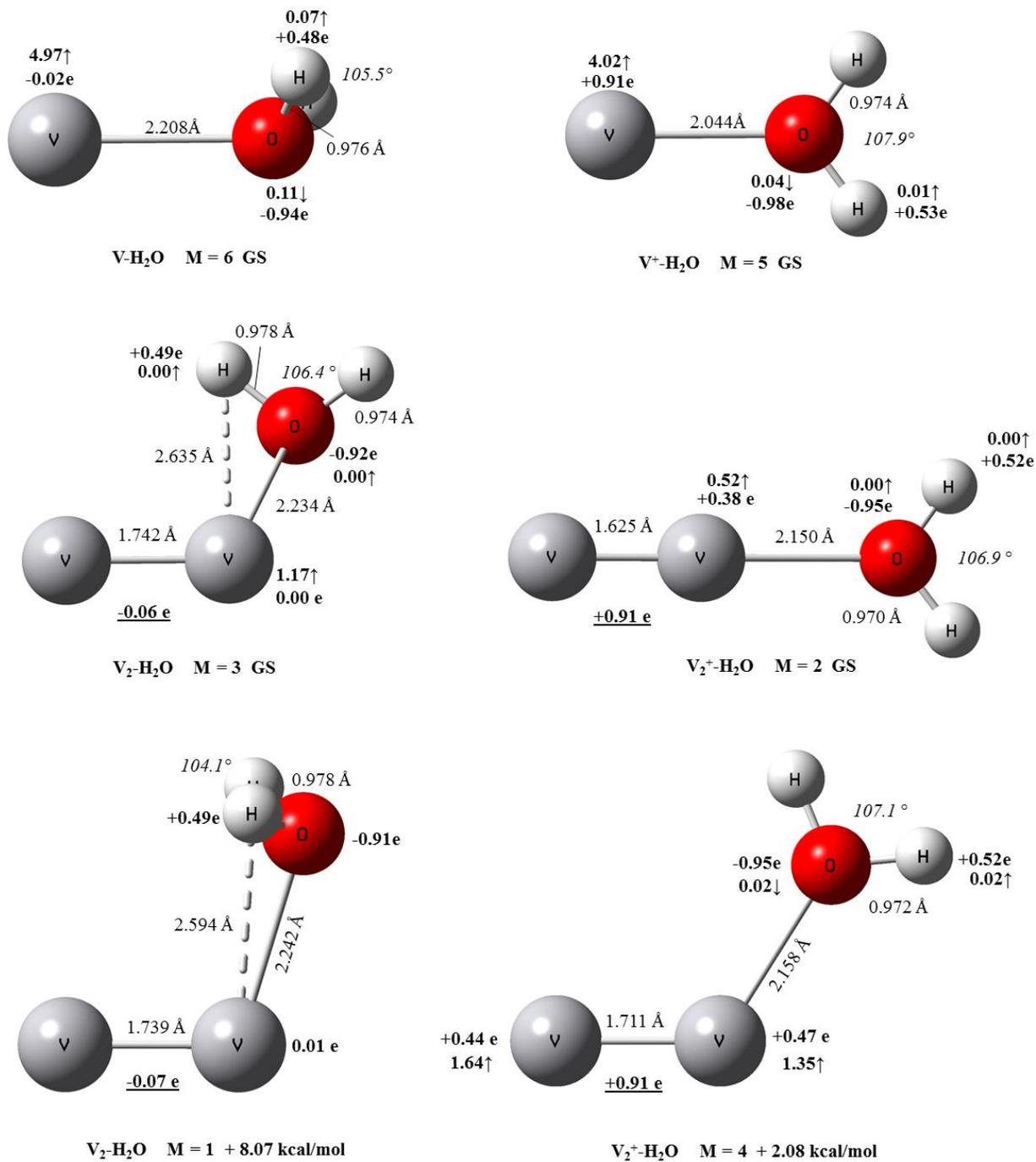


Figura A-7. Estados excitados de complejos V – H<sub>2</sub>O y V<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O

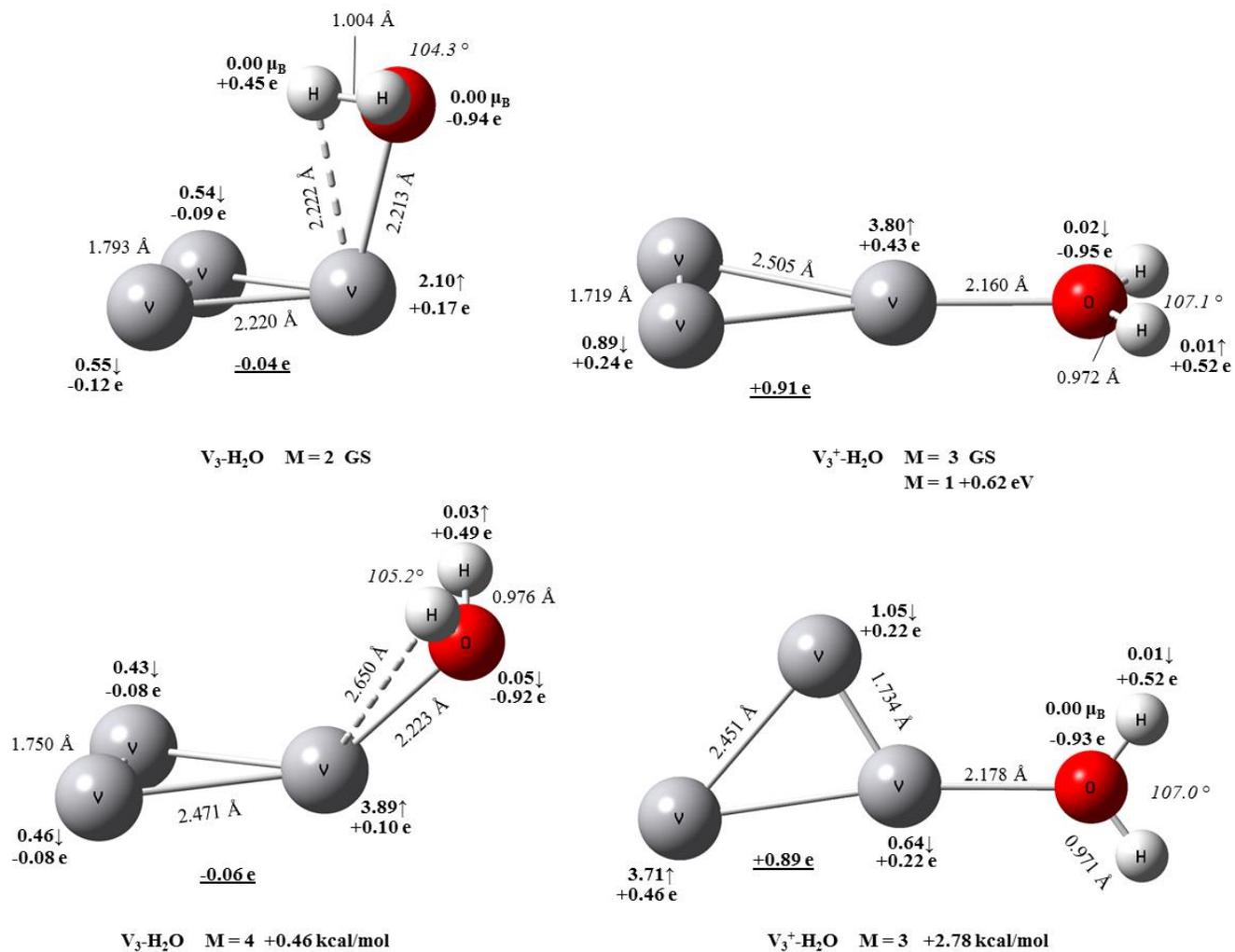


Figura A-8. Estados excitados de complejos  $V_3 - H_2O$

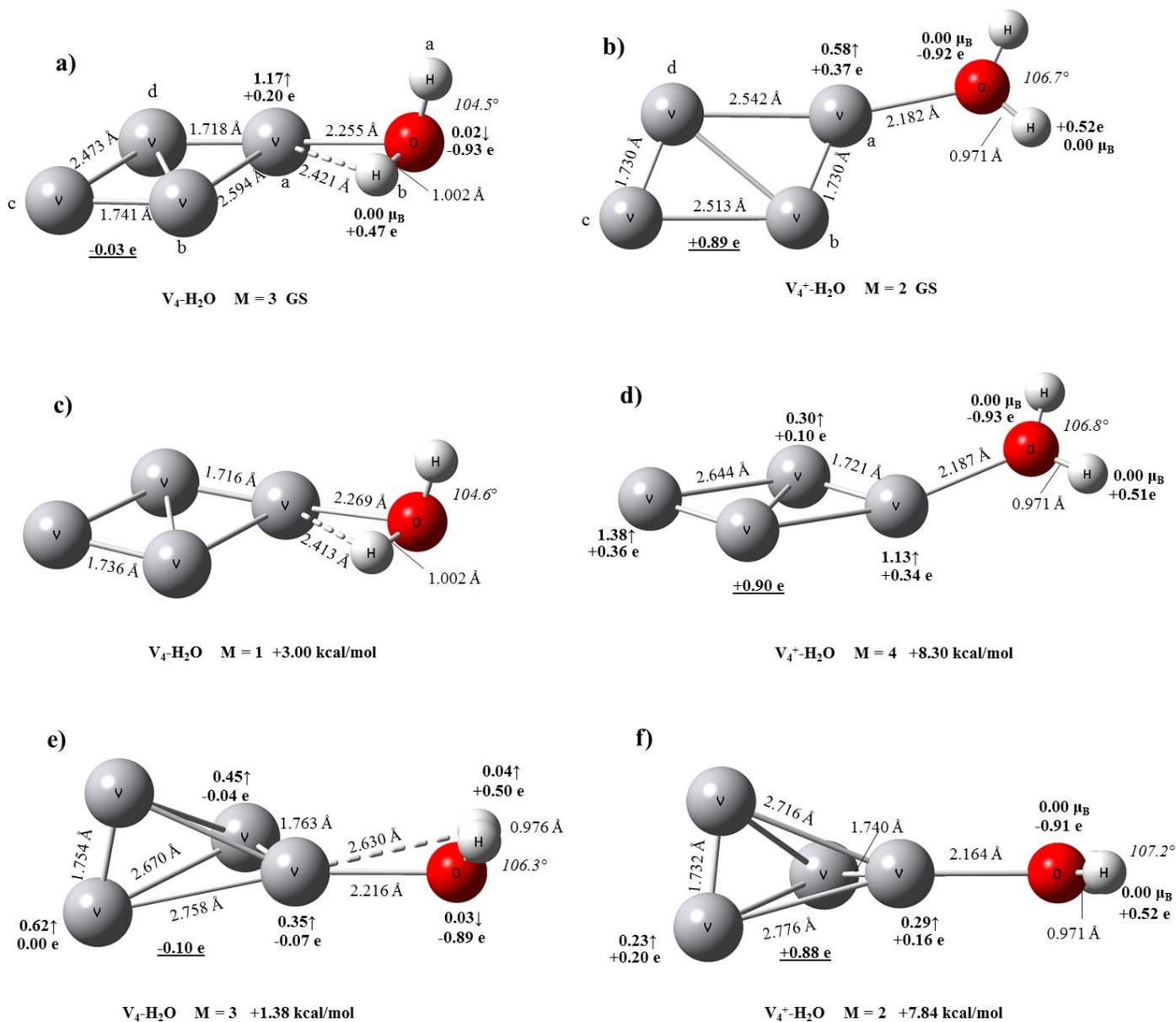


Figura A-9. Estados excitados de complejos  $V_4 - H_2O$

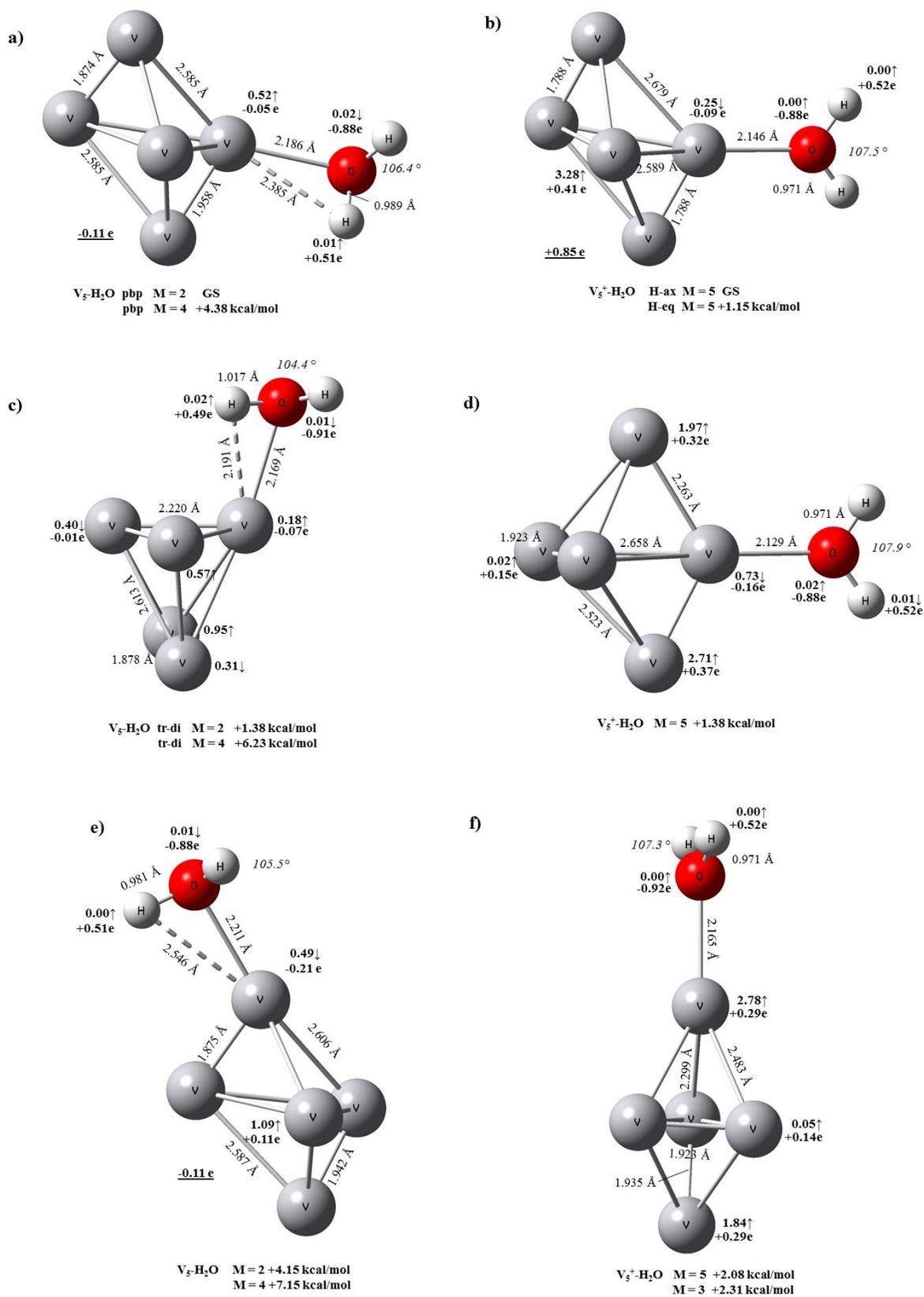


Figura A-10. Estados excitados de complejos  $V_5 - H_2O$

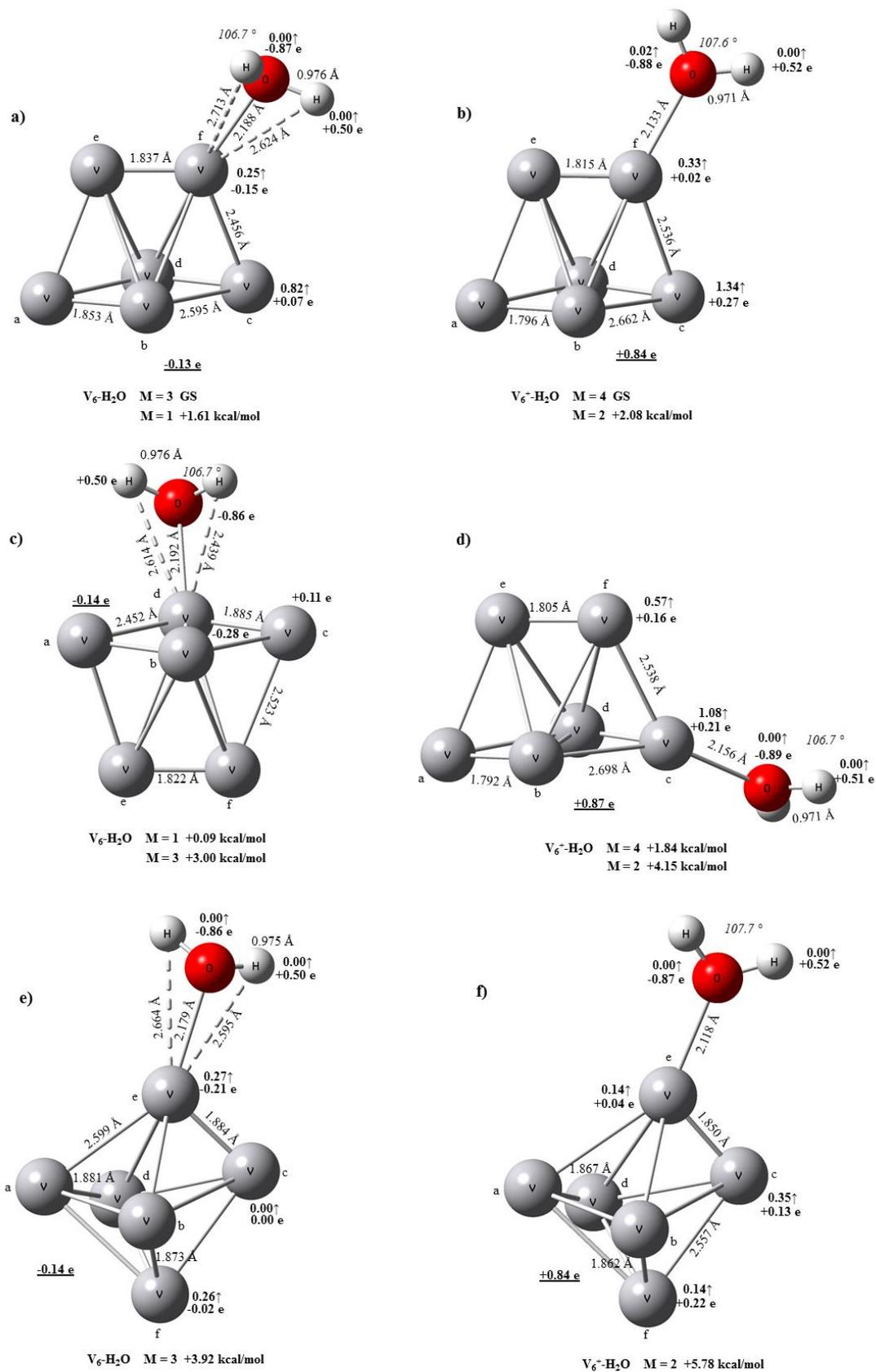


Figura A-11. Estados excitados de complejos  $V_6 - H_2O$

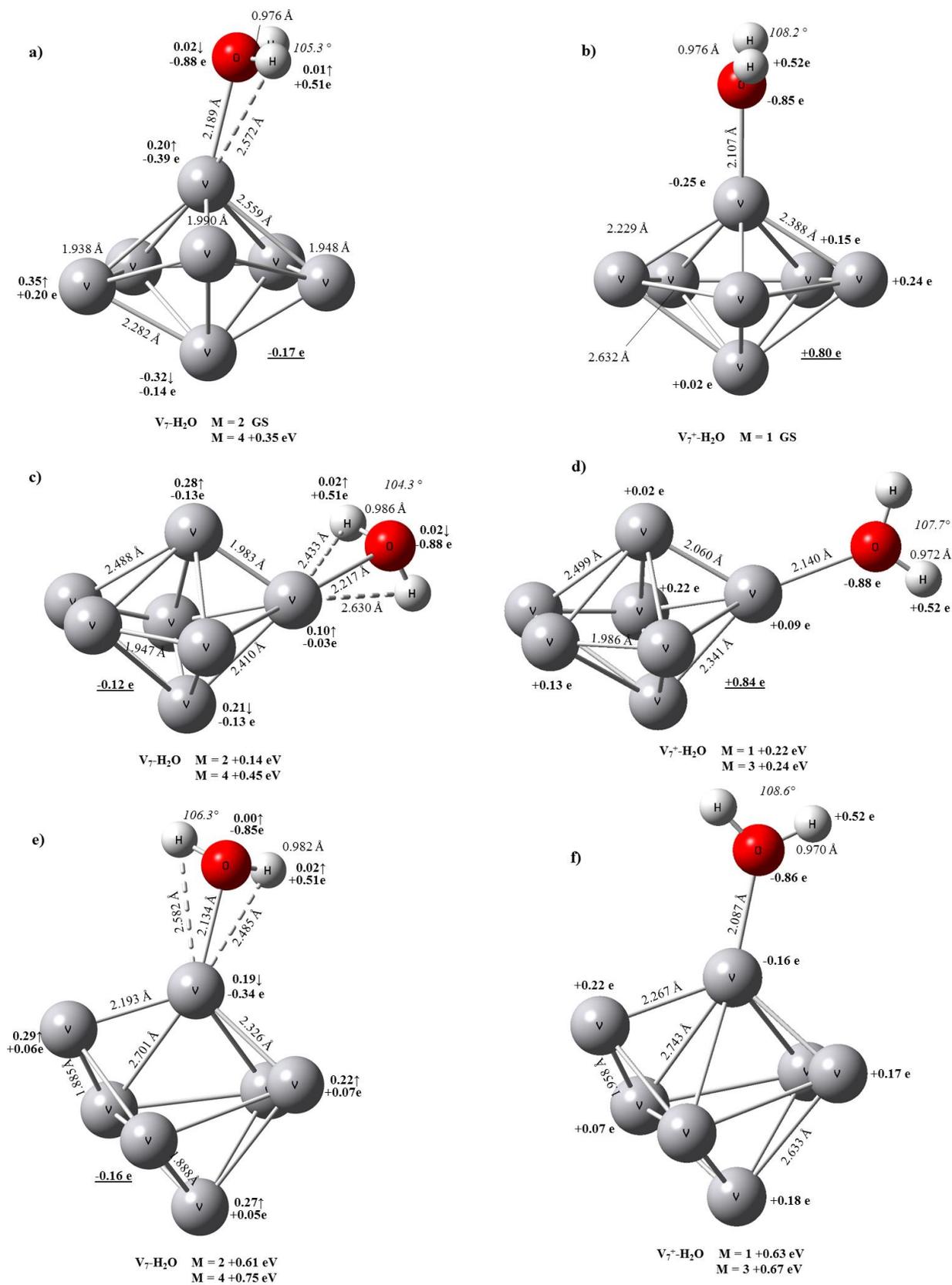


Figura A-12. Estados excitados de complejos  $V_7 - H_2O$

## 9.4. Comparación teórico experimental de espectros de Infrarrojo para $V_x^+$

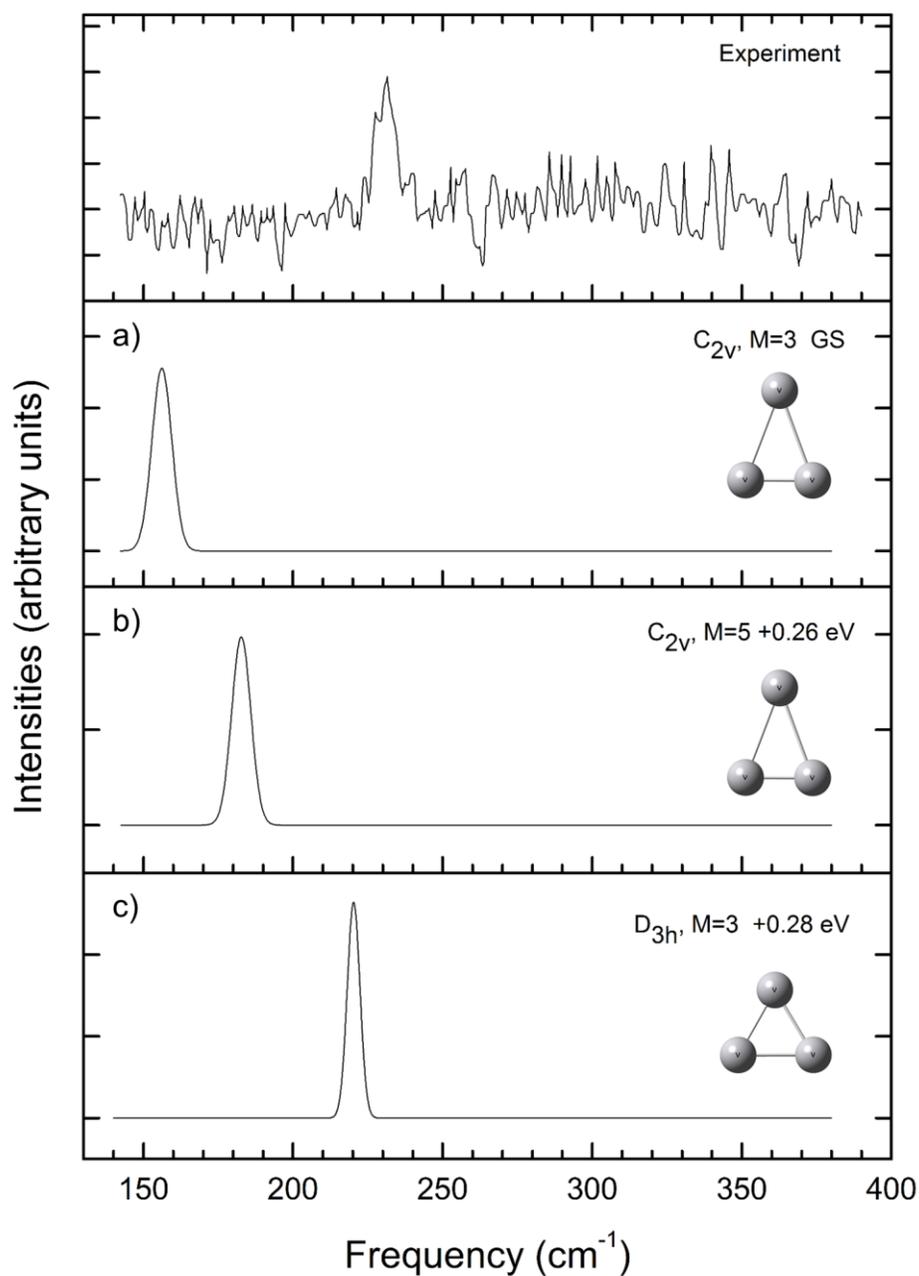


Figure A-13. Estimated IR spectrum for the low-lying states of the  $V_3^+$  clusters

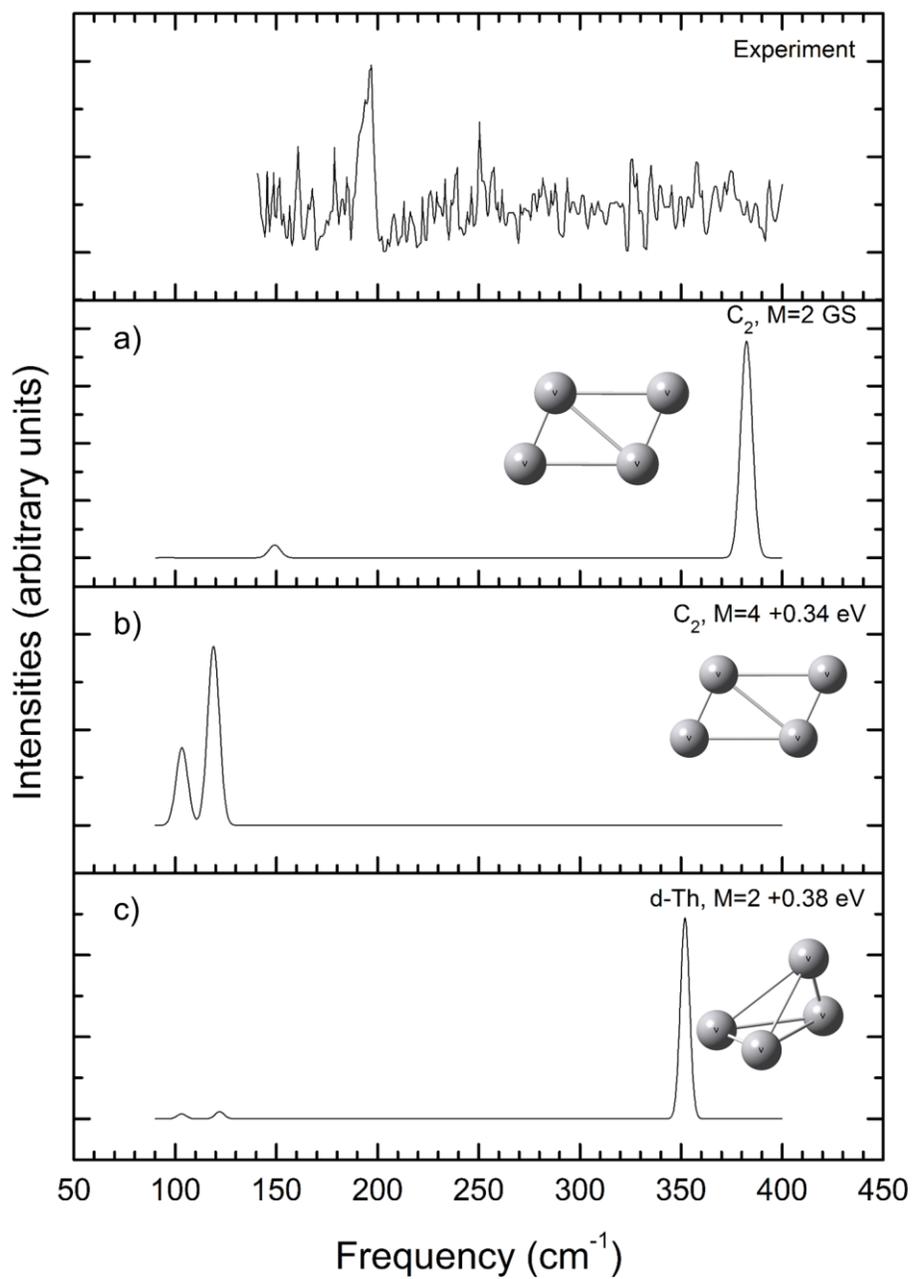


Figure A-14. Estimated IR spectrum for the low-lying states of the  $V_4^+$  clusters

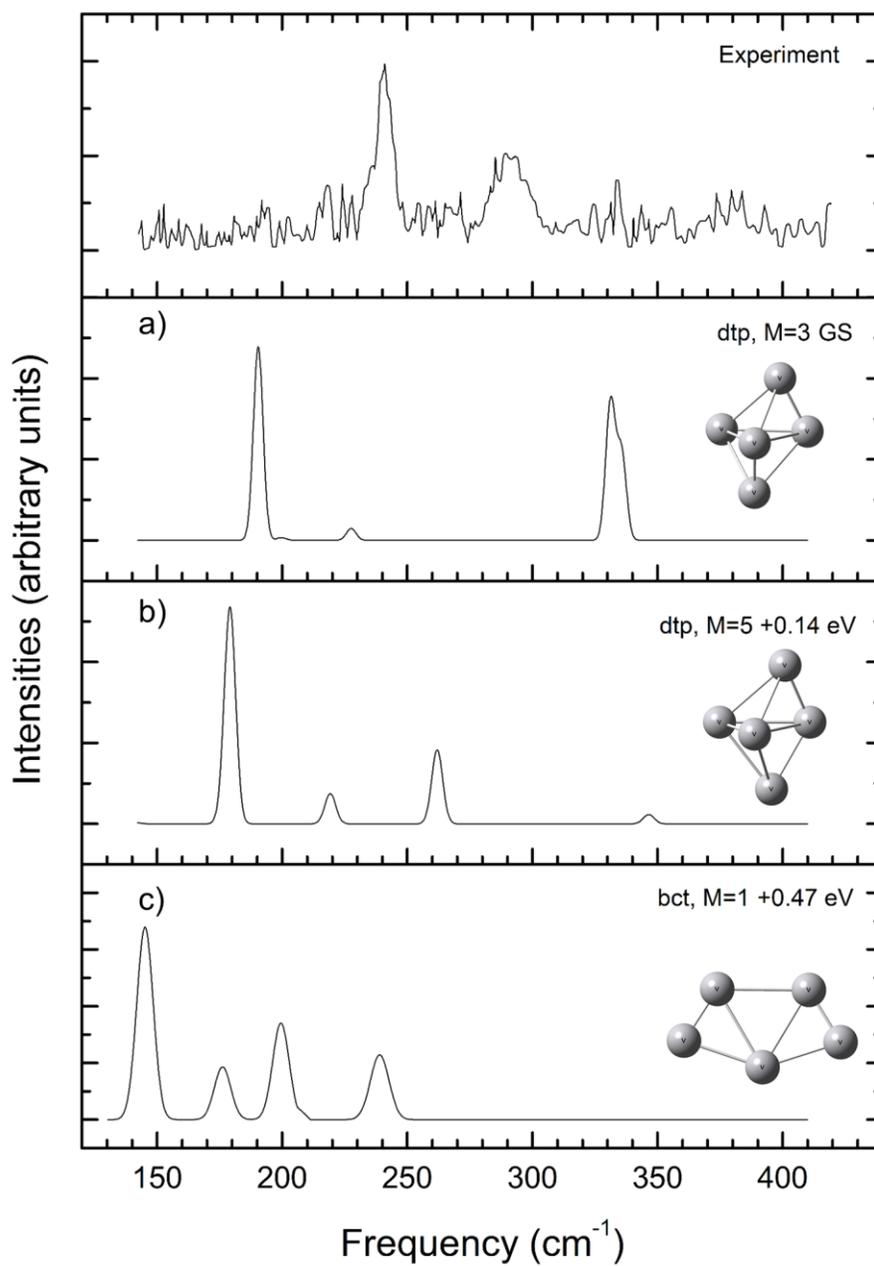


Figure A-15. Estimated IR spectrum for the low-lying states of the  $V_5^+$  clusters

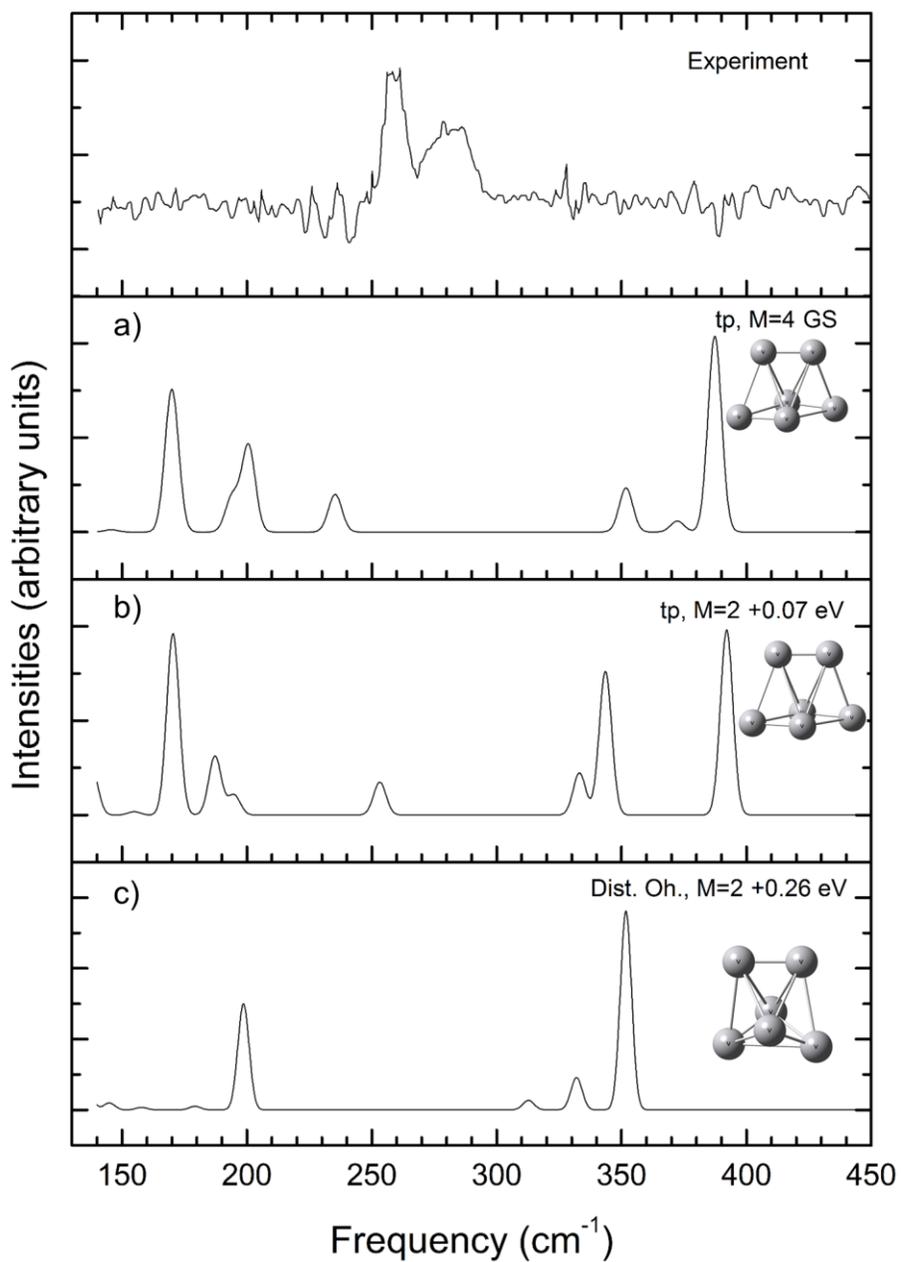


Figure A-16. Estimated IR spectrum for the low-lying states of the  $V_6^+$  clusters

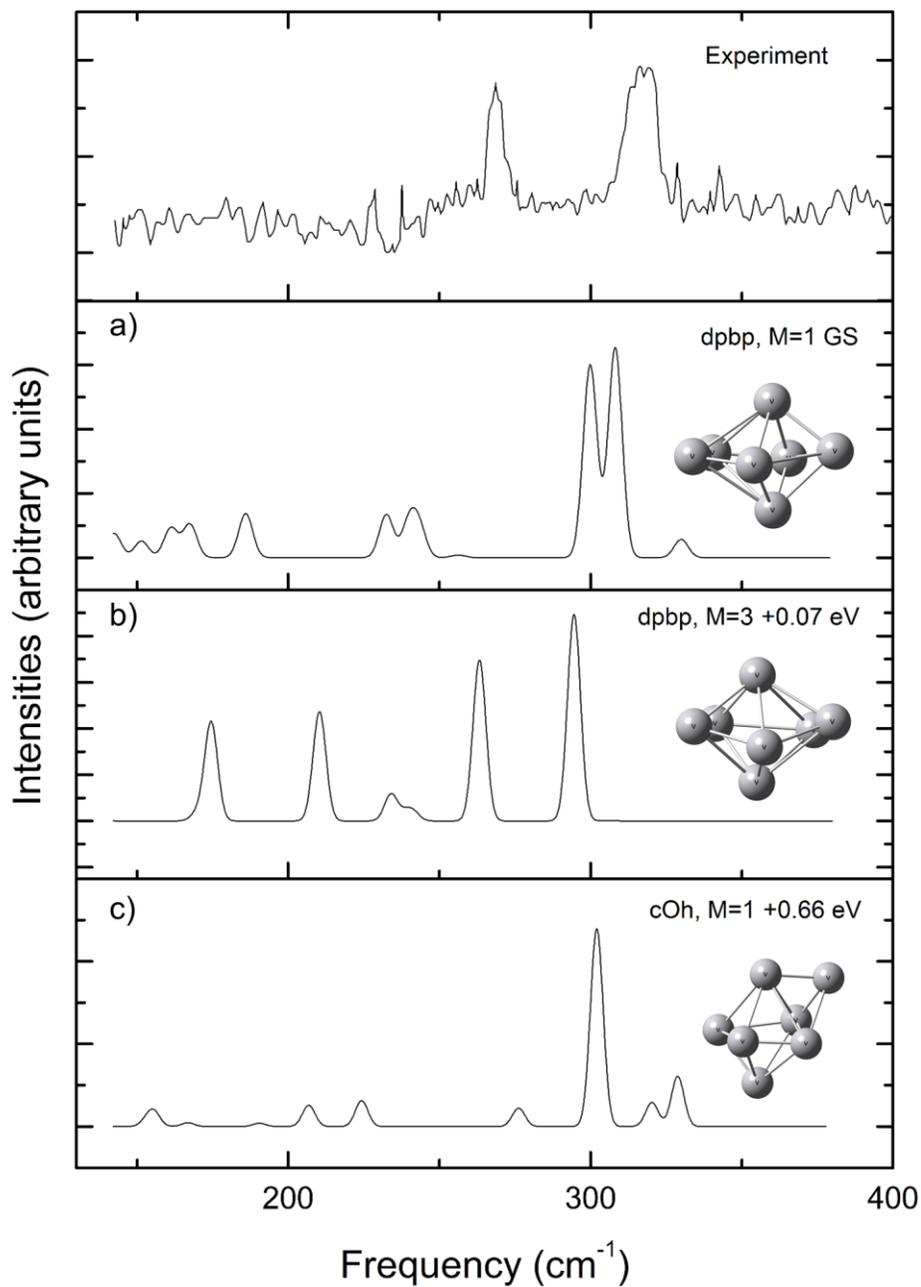


Figure A-17. Estimated IR spectrum for the low-lying states of the  $\text{V}_7^+$  clusters

## 10. Referencias

- [1] A. W. Castleman Jr. and P. Jena, “Clusters: A Bridge Across the Disciplines of Environment, Material Science, and Biology,” vol. 103, no. 28, pp. 10554–10559, 2006.
- [2] C. Chizallet and P. Raybaud, “Density functional theory simulations of complex catalytic materials in reactive environments: beyond the ideal surface at low coverage,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 9, p. 2797, 2014.
- [3] D. Buceta, Y. Piñeiro, C. Vázquez-Vázquez, J. Rivas, and M. López-Quintela, “Metallic Clusters: Theoretical Background, Properties and Synthesis in Microemulsions,” *Catalysts*, vol. 4, no. 4, pp. 356–374, 2014.
- [4] Y. M. Hamrick and M. D. Morse, “Comparative cluster reaction studies of the vanadium, niobium, and tantalum series,” *J. Phys. Chem.*, vol. 93, no. 17, pp. 6494–6501, 1989.
- [5] X. Wu and a. K. Ray, “A density functional study of small neutral and cationic vanadium clusters V-n and V-n(+) (n=2-9).,” *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 1999, pp. 2437–2445, 1999.
- [6] H. Grönbeck and A. Rosen, “Geometric and electronic properties of small vanadium clusters: A density functional study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 1997, pp. 10620–10625, 1997.
- [7] J. Benítez, R. Flores, and M. Castro, “Theoretical study for the adsorption of CO on neutral and charged Pd13 clusters,” *Can. J. Chem.*, vol. 1042, no. April, pp. 1033–1042, 2013.
- [8] I. Valencia and M. Castro, “Theoretical study of the structural and electronic properties of the Fe<sub>6</sub>-(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>(m)</sub>, m = 3, 4, complexes.,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, no. 1, pp. 21–8, 2010.
- [9] T. D. Jaeger, A. Fielicke, G. Von Helden, G. Meijer, and M. A. Duncan, “Infrared spectroscopy of water adsorption on vanadium cluster cations (V<sub>x</sub><sup>+</sup>; X=3-18),” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 392, no. 4–6, pp. 409–414, 2004.
- [10] P. V. Kashtanov and B. M. Smirnov, “Nanoclusters: Properties and processes,” *High Temp.*, vol. 48, no. 6, pp. 846–859, 2010.
- [11] S. Luo, “Discussion on the origin of magic numbers in clusters.”
- [12] A. Fernando, K. L. D. M. Weerawardene, N. V. Karimova, and C. M. Aikens, “Quantum Mechanical Studies of Large Metal, Metal Oxide, and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Clusters,” *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 12, pp. 6112–6216, 2015.
- [13] S. N. Khanna and P. Jena, “Atomic clusters: Building blocks for a class of solids,”

- Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 13705–13716, 1995.
- [14] C.-G. Li, Y.-Q. Yuan, Y.-F. Hu, J. Zhang, Y.-N. Tang, and B.-Z. Ren, “Density functional theory study of the structures and electronic properties of copper and sulfur doped copper clusters,” *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1080, pp. 47–55, 2016.
- [15] V. M. Medel, A. C. Reber, V. Chauhan, P. Sen, A. M. Koster, P. Calaminici, and S. N. Khanna, “Nature of valence transition and spin moment in Ag<sub>n</sub>V<sup>+</sup> clusters,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 23, pp. 8229–8236, 2014.
- [16] S. Chrétien, M. S. Gordon, and H. Metiu, “Binding of propene on small gold clusters and on Au(111): Simple rules for binding sites and relative binding energies,” *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 8, pp. 3756–3766, 2004.
- [17] S. Chrétien, M. S. Gordon, and H. Metiu, “Density functional study of the adsorption of propene on mixed gold-silver clusters, Au<sub>n</sub>Ag<sub>m</sub>: Propensity rules for binding,” *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 20, pp. 9931–9937, 2004.
- [18] B. M. Smirnov, “Generation of cluster beams in a plasma,” in *Contributions to Plasma Physics*, 2004, vol. 44, no. 5–6, pp. 558–563.
- [19] H. Haberland and M. Karrais, “Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 10, no. 5, p. 3266, 1992.
- [20] I. Shyjumon, M. Gopinadhan, C. A. Helm, B. M. Smirnov, and R. Hippler, “Deposition of titanium/titanium oxide clusters produced by magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 500, no. 1–2, pp. 41–51, 2006.
- [21] A. Eremin, E. Gurentsov, and C. Schulz, “Influence of the bath gas on the condensation of supersaturated iron atom vapour at room temperature,” *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 41, no. 5, p. 055203/1-055203/5, 2008.
- [22] V. Agranat, S. Zhubrin, A. Maria, J. Hinatsu, M. Stemp, and M. Kawaji, “CFD Modeling of Gas-Liquid Flow and Heat Transfer in a High Pressure Water Electrolysis System,” in *Proceedings of FEDSM2006*, 2006, pp. 17–20.
- [23] A. Eremin, E. Gurentsov, M. Hofmann, B. Kock, and C. Schulz, “Nanoparticle formation from supersaturated carbon vapour generated by laser photolysis of carbon suboxide,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 20, pp. 4359–4365, 2006.
- [24] M. A. López-Quintela, “Synthesis of nanomaterials in microemulsions: Formation mechanisms and growth control,” *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 8, no. 2, pp. 137–144, 2003.
- [25] J. P. Wilcoxon and B. L. Abrams, “Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 11, pp. 1162–1194, 2006.
- [26] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J. Marignier, and M.-O. Delcourt, “Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic clusters and nanocolloids,” *New J. Chem.*, vol. 22, no. 11, pp. 1239–1255, 1998.
- [27] M. Boronat, A. Leyva-Pérez, and A. Corma, “Theoretical and experimental insights

- into the origin of the catalytic activity of subnanometric gold clusters: Attempts to predict reactivity with clusters and nanoparticles of gold,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 3, pp. 834–844, 2014.
- [28] D. Hanneke, S. Fogwell, and G. Gabrielse, “New measurement of the electron magnetic moment and the fine structure constant,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 12, 2008.
- [29] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, vol. 1. 2003.
- [30] M. L. T. Cossio, L. F. Giesen, G. Araya, M. L. S. Pérez-Cotapos, R. L. Vergara, M. Manca, R. a. Tohme, S. D. Holmberg, T. Bressmann, D. R. Lirio, J. S. Román, R. G. Solís, S. Thakur, S. N. Rao, E. L. Modelado, A. D. E. La, C. Durante, U. N. a Tradición, M. En, E. L. Espejo, D. E. L. a S. Fuentes, U. A. De Yucatán, C. M. Lenin, L. F. Cian, M. J. Douglas, L. Plata, and F. Héritier, *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*, vol. XXXIII, no. 2. 2012.
- [31] P. Karamanis, N. Otero, C. Pouchan, J. J. Torres, W. Tiznado, A. Avramopoulos, and M. G. Papadopoulos, “Significant nonlinear-optical switching capacity in atomic clusters built from silicon and lithium: A combined ab initio and density functional study,” *J. Comput. Chem.*, vol. 35, no. 11, pp. 829–838, 2014.
- [32] C. Ashman, S. N. Khanna, and M. R. Pederson, “Electron attachment and dynamics of alkali atoms in  $Al_{13}X$  ( $X=Li-K$ )” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 19, p. 193408, 2002.
- [33] B. K. Rao, S. N. Khanna, and P. Jena, “Isomers of  $Al_{13}$  clusters and their interaction with alkali atoms,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 7, pp. 4666–4671, 2000.
- [34] X. L. Li, A. E. Kuznetsov, H. F. Zhang, A. I. Boldyrev, and L. S. Wang, “Observation of all-metal aromatic molecules,” *Science*, vol. 291, no. 5505, pp. 859–61, 2001.
- [35] A. E. Kuznetsov, K. A. Birch, A. I. Boldyrev, H.-J. Zhai, and L.-S. Wang, “All-Metal Antiaromatic Molecule: Rectangular  $Al_{14}$ - in the  $Li_3Al_{14}$ - Anion,” *Science* (80-. ), vol. 300, pp. 622–625, 2003.
- [36] D. M. Cox, R. L. Whetten, M. R. Zakin, D. J. Trevor, K. C. Reichmann, and A. Kaldor, “Ionization threshold energies for metal clusters,” *Proc. First Int. Laser Sci. Conf.*, vol. 527, no. 1986, pp. 527–530, 1985.
- [37] W. Gerlach and O. Stern, “Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld,” *Zeitschrift Phys.*, vol. 9, no. 1, pp. 349–352, 1922.
- [38] F. Liu, S. N. Khanna, and P. Jena, “Magnetism in small vanadium clusters,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 10, pp. 8179–8182, 1991.
- [39] D. R. Salahub and R. P. Messmer, “Magnetic order in transition metal clusters: A molecular orbital study,” *Surf. Sci.*, vol. 106, no. 1–3, pp. 415–421, May 1981.
- [40] P. J. Brucat, C. L. Pettiette, S. Yang, L. S. Zheng, M. J. Craycraft, and R. E.

- Smalley, "Charge dependence of chemisorption patterns for transition metal clusters," *J. Chem. Phys.*, vol. 85, no. 8, pp. 4747–4748, 1986.
- [41] D. M. Cox, K. C. Reichmann, D. J. Trevor, and a Kaldor, "CO chemisorption on free gas phase metal clusters," *J. Chem. Phys.*, vol. 88, no. June, pp. 111–119, 1988.
- [42] C.-X. Su, D. A. Hales, and P. B. Armentrout, "Collision-induced dissociation of  $V_n^+$  ( $n=2-20$ ) with Xe: Bond energies, dissociation pathways, and structures," *J. Chem. Phys.*, vol. 99, no. 9, p. 6613, 1993.
- [43] G. Wu, M. Yang, X. Guo, and J. Wang, "Comparative DFT study of  $N_2$  and  $NO$  adsorption on vanadium clusters  $V(n)$  ( $n = 2-13$ )," *J. Comput. Chem.*, vol. 33, no. 23, pp. 1854–61, 2012.
- [44] M. R. Zakin, R. O. Brickman, D. M. Cox, and A. Kaldor, "Dependence of metal cluster reaction kinetics on charge state. I. Reaction of neutral ( $Nb_x$ ) and ionic ( $Nb_x^+$ ,  $Nb_x^-$ ) niobium clusters with  $D_2$ ," *J. Chem. Phys.*, vol. 88, no. 6, pp. 3555–3560, 1988.
- [45] V. Kasalova, W. D. Allen, E. D. Pillai, and M. a Duncan, "Model Systems for Probing Metal Cation Hydration: The  $V + (H_2O)$  and  $ArV + (H_2O)$  Complexes †," no. 706, pp. 7599–7610, 2007.
- [46] N. F. Dalleska, K. Honma, L. S. Sunderlin, and P. B. Armentrout, "Solvation of Transition Metal Ions by Water. Sequential Binding Energies of  $M^+(HzO)_x$  ( $x = 1-4$ ) for  $M = Ti$  to  $Cu$  Determined by Collision-Induced Dissociation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 6, pp. 3519–3528, 1994.
- [47] M. E. Geusic, J. R. Heath, R. E. Smalley, M. Morse, M. E. Geusic, J. R. Heath, and R. E. Smalley, "Surface reactions of metal clusters. II. Reactivity surveys with  $D_2$ ,  $N_2$ , and  $CO$ ," *J. Chem. ....*, vol. 83, no. 5, p. 2293, 1985.
- [48] R. Fournier, "Theoretical atoms study of the monocarbonyls of first-row transition metal," vol. 99, no. May 2006, pp. 1801–1815, 1993.
- [49] E. Sicilia and N. Russo, "Theoretical study of ammonia and methane activation by first-row transition metal cations  $M^+$  ( $M = Ti, V, Cr$ )," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 7, pp. 1471–1480, 2002.
- [50] S. Minemoto, A. Terasaki, and T. Kondow, "Electronic and geometric structures of vanadium cluster ions,  $V_n^+$  ( $n=3-5$ ), studied by optical absorption spectroscopy," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 106, pp. 171–178, 2000.
- [51] S. Li, M. M. G. Alemany, and J. R. Chelikowsky, "Ab initio calculations for the photoelectron spectra of vanadium clusters," *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 12, pp. 5893–5898, 2004.
- [52] P. Calaminici, A. M. Köster, T. Carrington, P. N. Roy, N. Russo, and D. R. Salahub, " $V_3$ : Structure and vibrations from density functional theory, Franck-Condon factors, and the pulsed-field ionization zero-electron-kinetic energy spectrum," *J. Chem. Phys.*, vol. 114, no. 9, pp. 4036–4044, 2001.

- [53] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, 1988.
- [54] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 23, pp. 13244–13249, 1992.
- [55] D. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real World Problems*, vol. 9. 2004.
- [56] R. Flores, H. F. Cortes, and M. Castro, "Probing the stability of the  $M_2(\text{Benzene})_3$   $M = \text{Fe, Co, and Ni}$  structures upon electron attachment (deletion) and solvated iron clusters by benzene molecules:  $\text{Fe}_2(\text{Benzene})_4$ ," *J. Mol. Struct.*, vol. 1103, pp. 295–310, 2016.
- [57] M. Castro, R. Flores, and M. a Duncan, "Theoretical study of nascent solvation in  $\text{Ni}^+(\text{benzene})_m$ ,  $m = 3$  and  $4$ , clusters.," *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, no. 47, pp. 12546–59, 2013.
- [58] I. Valencia, G. Tavizón, N. Barba-Behrens, and M. Castro, "Rice-ball structures of iron–benzene clusters,  $\text{Fe}_4-(\text{C}_6\text{H}_6)_m$ ,  $m \leq 3$ . A density functional study," *Chem. Phys.*, vol. 390, no. 1, pp. 51–59, 2011.
- [59] S. Grimme, "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction," *J. Comput. Chem.*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.
- [60] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, "Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions," *J. Chem. Phys.*, vol. 72, no. 1, pp. 650–654, 1980.
- [61] D. J. Frisch, M. J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenber, "Gaussian 09," *Gaussian, Inc. Wallingford CT*, pp. 2–3, 2009.
- [62] T. K. and J. M. Roy Dennington, "GaussView, Version 5," *Semichem Inc., Shawnee Mission KS*,. 2009.
- [63] J. P. Foster and F. Weinhold, "Natural Hybrid Orbitals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, no. 22, pp. 7211–7218, 1980.
- [64] A. E. Reed, L. a Curtiss, and F. Weinhold, "Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint.," *Chem. Rev. (Washington, DC, United States)*, vol. 88, no. 6, pp. 899–926, 1988.
- [65] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, "Natural population analysis," *J. Chem. Phys. F. Full J. TitleJournal Chem. Phys.*, vol. 83, no. 2, pp. 735–746, 1985.
- [66] J. E. Sansonetti and W. C. Martin, "Handbook of basic atomic spectroscopic data," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 34, no. 4, pp. 1559–2259, 2005.

- [67] T. V Russo, R. L. Martin, and P. J. Hay, “Density Functional Calculations On First-Row Transition Metals,” *J. Med. Phys.*, vol. 101, no. 1994, pp. 7729–7737, 1994.
- [68] K. Raghavachari and G. W. Trucks, “Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc–Cu,” *J. Chem. Phys.*, vol. 91, no. 2, p. 1062, 1989.
- [69] E. M. Spain, J. M. Behm, and M. D. Morse, “The 846 nm A’ 3Eu- <-X 3Eg- band system of jet-cooled V2,” *J. Chem. Phys.*, vol. 96, no. 1992, pp. 2511–2516, 1992.
- [70] W. Zhang, D. G. Truhlar, and M. Tang, “Explanation of the source of very large errors in many exchange-correlation functionals for vanadium dimer,” *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, no. 6, pp. 2399–2409, 2014.
- [71] M. Castro, C. Jamorski, and D. R. Salahub, “Structure, bonding, and magnetism of small Fen, Con, and Nin clusters, n ≤ 5,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 271, no. 1–3, pp. 133–142, 1997.
- [72] G. L. Gutsev and C. W. Bauschlicher, “Electron Affinities, Ionization Energies, and Fragmentation Energies of Fe n Clusters ( n = 2–6): A Density Functional Theory Study,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, no. 36, pp. 7013–7023, 2003.
- [73] M. Castro, S. R. Liu, H. J. Zhai, and L. S. Wang, “Structural and electronic properties of small titanium clusters: A density functional theory and anion photoelectron spectroscopy study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 5, pp. 2116–2123, 2003.
- [74] C. Ratsch, A. Fielicke, A. Kirilyuk, J. Behler, G. Von Helden, G. Meijer, and M. Scheffler, “Structure determination of small vanadium clusters by density-functional theory in comparison with experimental far-infrared spectra,” *J. Chem. Phys.*, vol. 122, no. 12, pp. 1–15, 2005.
- [75] J. B. Hasted, “Liquid Water: Dielectric Properties,” in *The Physics and Physical Chemistry of Water*, F. Franks, Ed. Boston, MA: Springer New York, 1972, pp. 255–309.
- [76] R. L. Whetten, D. M. Cox, D. J. Trevor, and A. Kaldor, “Correspondence between Electron Binding Energy and Chemisorption Reactivity of Iron Clusters,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, no. 14, pp. 1494–1497, 1985.
- [77] T. Koopmans, “Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms,” *Physica*, vol. 1, no. 1–6, pp. 104–113, 1934.
- [78] T. Tsuneda, J. W. Song, S. Suzuki, and K. Hirao, “On Koopmans’ theorem in density functional theory,” *J. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 17, 2010.
- [79] National Institute of Standards and Technology, “Vibrational scaling factors,” *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase*, 2015. [Online]. Available: <http://cccbdb.nist.gov/vibnotes.asp>.
- [80] J. Tennyson, “IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor. Part I—Energy levels and transition wavenumbers for H2 17O and H2 18O,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 110, no. 9–10, pp. 573–596, 2009.

- [81] National Institute of Standards and Technology, “Vibrational scaling factors,” *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase*, 2015. .
- [82] P. A. Thiel, “the Interaction of Water With Solid Surfaces : Fundamental Aspects,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1987, pp. 211–385, 1990.
- [83] K. B. Snow and T. F. Thomas, “Mass spectrum, ionization potential, and appearance potentials for fragment ions of sulfuric acid vapor,” *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 96, no. 1, pp. 49–68, 1990.
- [84] R. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. 1989.
- [85] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*, vol. 3. 2001.
- [86] L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, vol. 23, no. 5, p. 542, 1927.
- [87] E. Fermi, “Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell’Atomo,” *Rend. Accad. Naz. Lincei.*, vol. 28, no. 6, pp. 1049–1070, 1927.
- [88] J. C. Slater, “A simplification of the Hartree-Fock method,” *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 3, pp. 385–390, 1951.
- [89] P. C. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev. B*, vol. 136, no. 3B, pp. 864–871, 1964.
- [90] R. Flores, “Estudio teórico, mediante teoría funcionales de la densidad, de las interacciones covalentes y no covalentes de los cúmulos MT-benceno (MT=Fe, Co, Ni),” National Autonomous University of Mexico, 2016.
- [91] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4, pp. 1133–1138, 1965.
- [92] H. Isaí and F. Rodríguez, “Reactividad de los cúmulos de Rh6 para la disociación de N<sub>2</sub>O,” Universidad Autónoma de México, 2015.
- [93] J. C. Cuevas, “Introduction to density functional theory,” *Present. Slides*, vol. 1, pp. 1–7, 2004.