



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

---

**ESTUDIO TEÓRICO DE CÚMULOS DE VANADIO  $V_n$  Y  
 $V_n^+$  Y DE SU INTERACCIÓN CON UNA MOLÉCULA DE  
AGUA MEDIANTE LA TEORÍA DE FUNCIONALES DE  
LA DENSIDAD, DONDE  $8 \leq n \leq 13$**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA**

**PRESENTA**

**CLAUDIA PATRICIA MIRANDA CANTÓN**



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2020**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

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

**VOCAL:** Profesor: LUIS ALBERTO VICENTE HINESTROZA

**SECRETARIO:** Profesor: J. JESUS HERNANDEZ TRUJILLO

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

**2° SUPLENTE:** Profesor: HERZAIN ISAAC RIVERA ARRIETA

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

**FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO B, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, CUBÍCULO DE ESTUDIANTES, DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

FRANCISCO MIGUEL DE JESUS CASTRO MARTINEZ

**SUSTENTANTE:**

---

CLAUDIA PATRICIA MIRANDA CANTÓN

## **Agradezco a:**

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por brindarme la oportunidad de formarme profesionalmente en sus instalaciones.
- Al Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez por su valiosa asesoría a lo largo de mi formación académica.
- Al Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química por brindarme un espacio donde desarrollar el trabajo presente.
- A los integrantes del honorable jurado: Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza, Dr. J. Jesús Hernández Trujillo, Dr. Paulino Guillermo Zerón Espinosa y Dr. Herzaín Isaac Rivera Arrieta. Sus preciadas críticas y propuestas fueron parte clave en la publicación de mi trabajo de titulación.
- A la planta docente de la Facultad de Química por su dedicación y amor por su profesión y hacia sus estudiantes.
- Al apoyo financiero recibido por DGAPA UNAM mediante el Proyecto PAPIIT IN114619 "Cúmulos de metales de transición y su interacción con moléculas de importancia biológica".
- A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información (DGTIC-UNAM) por el acceso a la supercomputadora Miztli mediante el Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-063.
- Al CONACyT por su apoyo a través de la beca 11796 de ayudante de investigador.

- A mis padres, quienes siempre han estado a mi lado sin importar las dificultades, superando sus propias limitaciones para brindarme mi formación.
- A mi familia, por todo su amor y apoyo, en especial a Norma Cantón Gasca y a Bolívar Manuel Gregorio Sánchez Miranda.
- A Brandon, por todos los momentos compartidos, buenos y malos, divertidos y molestos, y por mostrarme la diligencia y pasión requerida para desarrollar nuestros proyectos.
- Aldo, Eugenio, Itzel, Isaac, Mau, Said, Paula, Javier, Ahmed e Iris por acompañarme durante esta etapa. Su amistad me ha llenado de dicha y aprendizaje.
- A mis amigos de Teórica: Héctor, Raúl, Patricio, Jon, Luis y Ángeles, por sus invaluable enseñanzas y por las entrañables sonrisas.
- A la Dra. Aurora Ramos Mejía, de quien admiro su gran pasión por la docencia y su destacable labor académica.
- A los profesores Benjamín Ruiz Loyola y Reina García Sánchez por su extraordinaria tutoría en el Programa de Formación de Profesores.
- A Fernando, por todo el amor que me da. Por el apoyo incondicional y su inagotable fortaleza.
- A la familia Rendón Gaytán, por su cálido cobijo y constante apoyo.
- A Nirdosh y Gulistan, e igualmente a mi manada del Primal, por todo lo que vivimos juntos y el amor que nos tenemos.
- A 叔叔.

塞翁失马，

sài wēng shī mǎ

焉知非福。

yān zhī fēi fú

## ÍNDICE

1	Introducción .....	1
2	Antecedentes .....	3
2.1	Confinamiento cuántico en cúmulos metálicos .....	3
2.2	Síntesis de cúmulos metálicos .....	5
2.3	Caracterización de cúmulos.....	7
2.4	Química computacional como herramienta de caracterización .....	8
2.5	Propiedades estructurales de importancia .....	9
2.6	Interacción con moléculas .....	11
3	Justificación y objetivos .....	12
4	Metodología .....	14
4.1	Fundamento teórico.....	14
4.2	Método computacional.....	19
5	Resultados y discusión .....	23
5.1	Análisis estructural y electrónico de los estados basales de cúmulos $V_n$ y $V_n^+$ .....	23
5.1.1	Sistemas $V_8$ y $V_8^+$ .....	24
5.1.2	Sistemas $V_9$ y $V_9^+$ .....	26
5.1.3	Sistemas $V_{10}$ y $V_{10}^+$ .....	28
5.1.4	Sistemas $V_{11}$ y $V_{11}^+$ .....	29
5.1.5	Sistemas $V_{12}$ y $V_{12}^+$ .....	31
5.1.6	Sistemas $V_{13}$ y $V_{13}^+$ .....	33
5.1.7	Propiedades generales de los sistemas $V_n$ y $V_n^+$ .....	35
5.2	Energía de ionización de cúmulos $V_n$ .....	39
5.3	Energía de disociación de cúmulos $V_n$ .....	42
5.4	Orbitales moleculares de cúmulos $V_n$ y $V_n^+$ .....	45
5.5	Análisis estructural y electrónico de los estado basales de complejos $V_n$ - $H_2O$ y $V_n^+$ - $H_2O$ .....	49
5.5.1	Sistemas $V_8$ - $H_2O$ y $V_8^+$ - $H_2O$ .....	51
5.5.2	Sistemas $V_9$ - $H_2O$ y $V_9^+$ - $H_2O$ .....	52
5.5.3	Sistemas $V_{10}$ - $H_2O$ y $V_{10}^+$ - $H_2O$ .....	53
5.5.4	Sistemas $V_{11}$ - $H_2O$ y $V_{11}^+$ - $H_2O$ .....	54
5.5.5	Sistemas $V_{12}$ - $H_2O$ y $V_{12}^+$ - $H_2O$ .....	55
5.5.6	Sistemas $V_{13}$ - $H_2O$ y $V_{13}^+$ - $H_2O$ .....	56
5.5.7	Propiedades generales de los sistemas $V_n$ - $H_2O$ y $V_n^+$ - $H_2O$ .....	57

5.6	Energía de ionización de los cúmulos $V_n-H_2O$ .....	58
5.7	Energía de disociación de los sistemas $V_n-H_2O$ y $V_n^+-H_2O$ .....	60
5.8	Análisis vibracional de la molécula de agua en los sistemas $V_n-H_2O$ y $V_n^+-H_2O$ . 62	
5.9	Orbitales moleculares de sistemas $V_n-H_2O$ y $V_n^+-H_2O$ .....	65
6	Conclusiones .....	69
7	Lista de tablas.....	72
8	Lista de figuras .....	73
9	Apéndices .....	75
10	Referencias .....	92

## 1 INTRODUCCIÓN

---

En las últimas décadas, la investigación científica de cúmulos metálicos ha tenido un gran crecimiento debido a las propiedades tan versátiles de estos sistemas. Los cúmulos conformados por metales de transición han recibido especial atención por sus distinguibles propiedades electrónicas. Mientras que en el área de la Física los cúmulos han sido extensamente estudiados por sus propiedades magnéticas, en el área de la Química han revolucionado distintas líneas de investigación, por ejemplo, la catálisis y el diagnóstico médico. En general, las propiedades de los cúmulos y su interacción con otras moléculas los convierten en sistemas de gran interés.

A pesar del gran desarrollo de técnicas experimentales para explorar esta área, algunas piezas de información no pueden ser conocidas mediante los procedimientos actuales. Por ello, la complementación de este tipo de trabajo con estudios teóricos resulta ser importante: en particular, aquellos estudios realizados mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad, o DFT por sus siglas en inglés (Density Functional Theory), han brindado información útil para el continuo crecimiento de este campo de estudio.

En el trabajo que se presenta, se estudian los sistemas de cúmulos de vanadio neutros y catiónicos, los cuales poseen de 8 a 13 átomos en su estructura. Los resultados obtenidos se comparan con resultados experimentales encontrados en la literatura, con la finalidad de dar confiabilidad al método usado. Es de especial interés el estudio de la interacción de los cúmulos metálicos con otras moléculas, por lo que también se analiza la interacción de estos cúmulos con una molécula de agua, analizando los cambios estructurales tanto en los cúmulos como el agua, así como las energías de ionización, de disociación, y análisis vibracionales de estos sistemas.

Una de las aportaciones más importantes del trabajo es la caracterización de isómeros estructurales a lo largo del intervalo de estudio, los cuales, mediante los análisis presentados de espectros infrarrojo, energías de fragmentación y energías de ionización, reproducen la información experimental que se tiene al respecto. De misma forma, otra aportación destacable es la caracterización del tipo de interacción entre los cúmulos de vanadio y una molécula de agua: propiamente una adsorción química. A través de evaluar propiedades

como las distancias de enlace cúmulo-agua, geometrías de los cúmulos tras interactuar con la molécula de agua y energías de disociación cúmulo-agua se logró identificar tal proceso.

Los resultados más sobresalientes extraídos de este trabajo han sido presentados en el artículo “Structural and Electronic Properties of Hydrated  $V_nH_2O$  and  $V_n^+-H_2O$ ,  $n \leq 13$ , Systems”, presentado por B. Meza, P. Miranda y M. Castro en la revista científica *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121 (8), pp 4635-4649, disponible en el Apéndice 1.

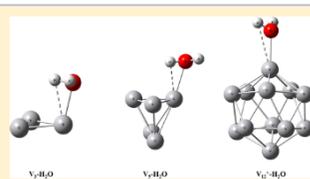
### Structural and Electronic Properties of Hydrated $V_nH_2O$ and $V_n^+H_2O$ , $n \leq 13$ , Systems

Brandon Meza, Patricia Miranda, and Miguel Castro\*

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  $V_2-H_2O$ , 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

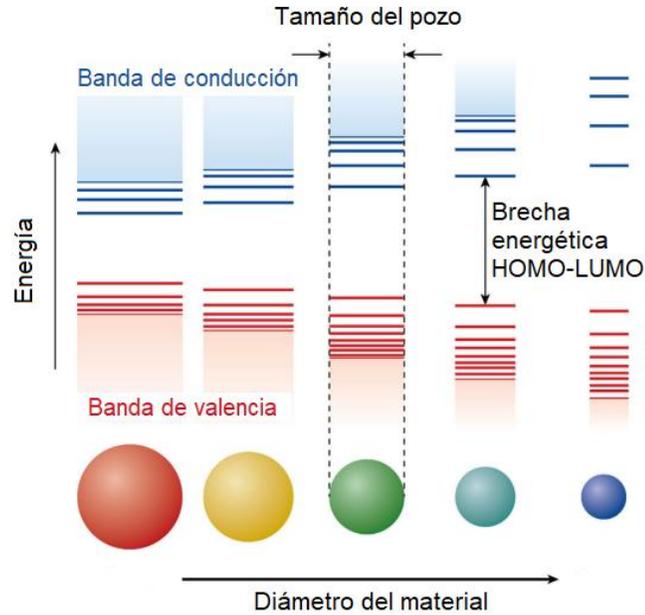
---

La materia presenta diferentes propiedades dependiendo de su tamaño. Por lo tanto, la delimitación entre una especie y otra ha generado la clasificación actual de la materia: átomos, cúmulos cuánticos atómicos (o AQCs, por sus siglas en inglés), nanopartículas, y finalmente la materia que conocemos en forma de estados de agregación o fases. Los cúmulos metálicos son estructuras cuya composición oscila entre los 2 a los 500 átomos, por lo que presentan un tamaño característico, asociado a efectos de confinamiento cuántico, que les otorga propiedades distintas a otras especies [1].

Para lograr definir un cúmulo metálico se requiere que exista un enlace significativo entre los átomos metálicos que lo conforman. De no ser así, estas especies no presentarían un comportamiento distinto al de una molécula o un ion polinuclear (por ejemplo, un compuesto de coordinación) [2]. Las características más importantes de los cúmulos metálicos son sus propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas [3], [4].

### 2.1 CONFINAMIENTO CUÁNTICO EN CÚMULOS METÁLICOS

El confinamiento cuántico es un fenómeno encontrado en pozos cuánticos (pozos de potencial) cuando el diámetro del material es de la misma magnitud que la longitud de onda perteneciente a la función de onda del electrón [5]. En general, el valor oscila entre  $10^{-10}$  a  $10^{-8}$  m dependiendo del material [6]. En un pozo cuántico, los electrones y huecos electrónicos ocupan niveles de energía cuya separación es mayor que aquella encontrada en el seno de un material (un *band gap* típico entre la banda de conducción y la banda de valencia, figura 2.1). En consecuencia, al ocurrir una transición electrónica entre los estados de mayor y menor energía, el fotón emitido será de una menor longitud de onda que aquel emitido del seno de un material. Los materiales que presentan este comportamiento poseen estados de energía discretos, similares a los de un átomo o una molécula [7].



*Figura 2.1. Niveles energéticos en un pozo cuántico, donde las transiciones electrónicas cuantizadas se asemejan a aquellas que se presentan en los átomos[8]*

Tanto los puntos cuánticos (quantum dots, QD) como los cúmulos metálicos forman parte de los materiales que exhiben confinamiento cuántico. Los QD son nanopartículas con propiedades semiconductoras que preservan su estructura cristalina. Al reducir el tamaño de la nanopartícula, la cantidad de átomos en la superficie se convierte en una fracción cada vez más significativa, incrementando así el efecto del confinamiento cuántico. En materiales más pequeños, la proporción de átomos superficiales es mayor, como es el caso de los cúmulos. Estos se encuentran dentro de la región de transición entre nanopartículas y moléculas, lo cual permite que manifiesten propiedades de tipo molecular debido a la aparición gradual de estados electrónicos discretos (figura 2.2) [9]. La transición de un cúmulo a un ordenamiento cristalino depende del tamaño de la estructura; en general, las propiedades físicas de los cúmulos son distintas a aquellas de los QD [10].

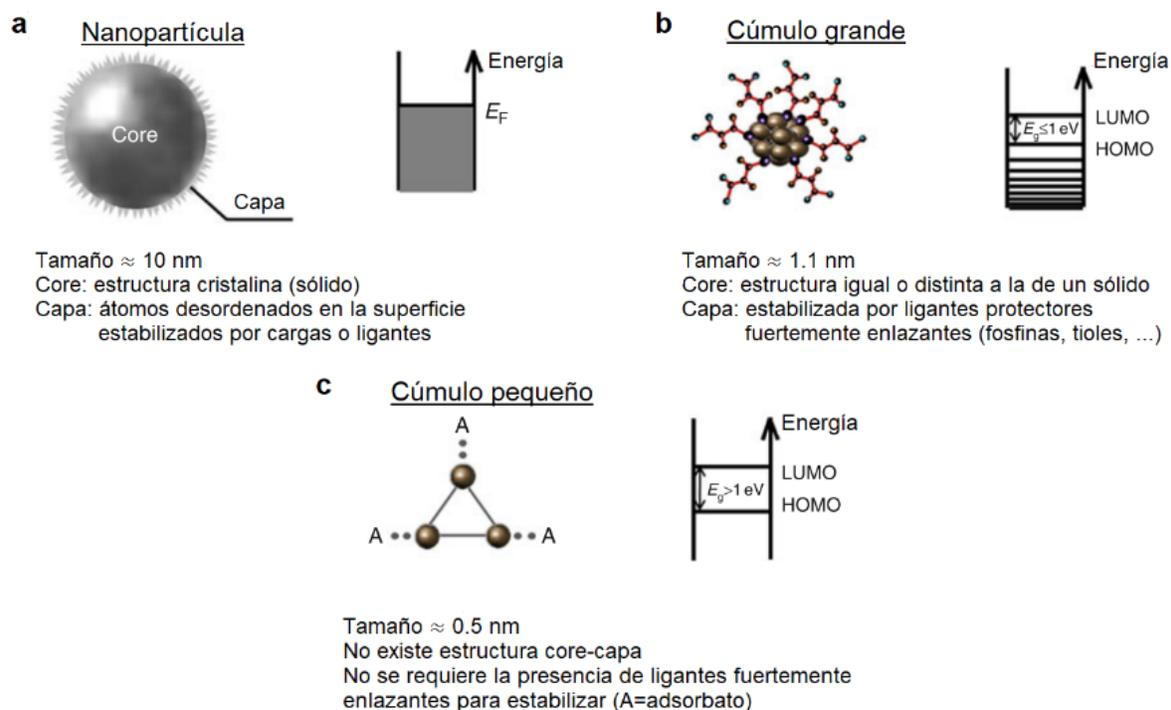


Figura 2.2. Propiedades de las nanopartículas y los cúmulos subnanométricos [11]

## 2.2 SÍNTESIS DE CÚMULOS METÁLICOS

Actualmente existe una gran diversidad de métodos para sintetizar cúmulos metálicos. Cada método permite manipular el producto final de acuerdo con las características deseadas en esta especie: ya sea un cúmulo homonuclear o heteronuclear de tamaño pequeño o grande.

Uno de los métodos más populares es aquél desarrollado por Brust, Schiffrin y colaboradores en 1994, llamado método de dos fases de Brust-Schiffrin (BSM). Este método es ampliamente usado para la síntesis de cúmulos metálicos de tamaño  $<5$  nm soportados sobre ligantes orgánicos. La síntesis consiste en tres pasos esenciales:

1. Transferencia de fase de los iones metálicos: Se transfieren iones disueltos en una fase acuosa inicial hacia una fase orgánica; este paso se facilita usando un agente de transferencia de fase.
2. Adición del ligante a los iones metálicos: mediante la adición de la fase orgánica, la cual contiene los ligantes, a una disolución que contiene iones metálicos, se forman micelas que encierran un grupo de estos últimos.

3. Reducción química: se utiliza un agente reductor (comúnmente  $\text{NaBH}_4$ ) para obtener como producto un cúmulo metálico de carga neutra [12].

Existen métodos adicionales que se clasifican en dos categorías generales de la siguiente manera:

- Ruta sintética “de abajo hacia arriba”: en estos métodos, se utilizan iones metálicos como precursores. La elección del ligante, agente reductor, precursor metálico y condiciones experimentales determinan el tamaño del cúmulo, la pureza y el rendimiento. Algunos métodos que se incluyen en este tipo de ruta sintética son la síntesis en estado sólido, síntesis interfacial, síntesis mediada por gel, método de fotorreducción, método de microemulsión, método electroquímico, entre otros [9].
- Ruta sintética “de arriba hacia abajo”: a partir de nanopartículas o cúmulos más grandes se obtienen cúmulos de dimensiones deseadas. Un método muy útil es el *etching* mediado por ligantes; los ligantes más usados son tioles, biomoléculas o polímeros multivalentes [12].

Aparte de los métodos de síntesis en disoluciones existen síntesis de cúmulos metálicos en fase gaseosa. Al irradiar metales con un láser o con iones de algún gas inerte se generan átomos en fase gaseosa, los cuales posteriormente sufren la nucleación del cúmulo [13]–[19]. Esta técnica permite estudiar los cúmulos metálicos sin la influencia de un soporte (el cual es necesario en la síntesis de cúmulos en disolución) para generar cúmulos de prácticamente cualquier material [20]. Sin embargo, en algunos casos la disipación del exceso de energía interna de tales cúmulos conlleva la formación de partículas más grandes, por lo que es necesario estabilizar estos cúmulos con un ligante o un soporte [21], [22].

Un material usado como soporte debe ser lo suficientemente inerte para evitar que ocurra una reacción química entre el cúmulo y dicho soporte. Además, debe tener una interacción intermolecular lo suficientemente significativa para asegurar una interacción química con el cúmulo [23]. La interacción entre cúmulos metálicos y soportes y ligantes como grafeno, óxidos metálicos, zeolitas, CO, fosfinas y fragmentos estructurados de proteínas ha sido ampliamente estudiada [9], [21], [23].

## 2.3 CARACTERIZACIÓN DE CÚMULOS

La caracterización de cúmulos ha sido un campo de gran interés debido a la dificultad de identificar el sistema de estudio. Esta dificultad yace principalmente en la técnica de síntesis usada: en general, las técnicas usadas en nanotecnología no logran determinar con éxito los parámetros clave de un cúmulo cuando estos han seguido una síntesis por microemulsión. Por ello, comúnmente se adoptan métodos de síntesis por vaporización láser.

La técnica de caracterización de cúmulos metálicos empleada principalmente es la espectrometría de masas (figura 2.3) [14], [18], [19], [22], [24]–[27]. Esta técnica es capaz de caracterizar las tres propiedades clave de un cúmulo: el número de átomos, la naturaleza química del ligante y la relación estequiométrica entre cúmulo y ligante. Dicha técnica permite, además, emplearla en sistemas que se encuentren en microemulsiones. Un ejemplo de su utilidad es en la caracterización de cúmulos sintetizados por *etching* con biomoléculas [12].

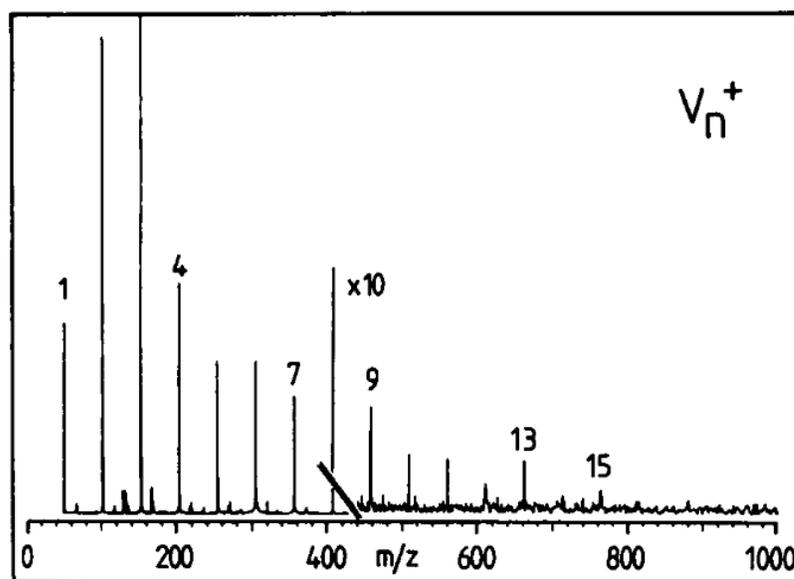


Figura 2.3. Espectro de masas de cúmulos iónicos de vanadio. Las alturas de los picos son proporcionales a la abundancia del cúmulo correspondiente[28]

Otras técnicas usadas comúnmente son las espectroscopias ópticas; estas poseen una gran capacidad para elucidar las estructuras geométricas y electrónicas del sistema con la

ayuda de avances en estudios teóricos. Las técnicas de absorción óptica, como la espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) y la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) han tenido un auge en los últimos años[18], [24], [29], [30]. Igualmente, en el estudio del vanadio, ha sido empleada una técnica óptica de importancia: la espectroscopia de fotoemisión PFI-ZEKE<sup>1</sup>. Esta técnica es útil para cúmulos pequeños de metales de transición debido a que proporciona información para determinar tanto su estructura como potenciales de ionización; dichas propiedades son dependientes del tamaño del cúmulo[20], [31]–[33].

Finalmente, cabe mencionar que técnicas como TEM (Transmission Electron Microscopy) [24] han servido para caracterizar el tamaño de los cúmulos y su superficie. Así como la espectroscopia infrarroja[34] ha servido para identificar cambios en los ligantes, de tal manera que se observen cambios relacionados a la absorción/adsorción de este componente.

## **2.4 QUÍMICA COMPUTACIONAL COMO HERRAMIENTA DE CARACTERIZACIÓN**

El campo de la Química Computacional se ha desarrollado de manera extensa. Gracias a esto, los métodos de cálculo son cada vez más sofisticados, de forma que pueden generar resultados cada vez más precisos. Por ello, el uso de esta herramienta ha incrementado en el área de la investigación en nanotecnología.

Para realizar un estudio teórico de cúmulos se requiere elegir adecuadamente la teoría y precisión de los cálculos. En esta área, una teoría frecuentemente usada es la teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés). Los cálculos de optimización son sensibles al medio en el cual se elija hacer el estudio: el objetivo es imitar las condiciones del medio de reacción. Así, se puede elegir un solvente para los métodos de síntesis de cúmulos por microemulsión, o bien, se puede elegir un cálculo con el cúmulo en vacío para síntesis por vaporización láser. La meta es esencialmente obtener información molecular de un sistema y confirmar o predecir los resultados que pueden ser comparados y corroborados con datos experimentales[12], [35]. La variedad de este tipo de estudios abarca desde el

---

<sup>1</sup> Espectroscopia de fotoemisión de cero energía cinética con ionización por campo pulsado.

análisis de aspectos estructurales de los cúmulos, como su geometría y propiedades electrónicas y magnéticas [36]–[40], hasta aquellos que profundizan en la interacción entre los cúmulos y ligantes, especialmente los estudios acerca de las propiedades estructurales del cúmulo después del proceso de adsorción y los cambios energéticos asociados a dicho proceso [41]–[47], donde algunos podrían derivar incluso en reacciones químicas [48], [49].

## 2.5 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE IMPORTANCIA

Como fue mencionado anteriormente, los cúmulos sintetizados en fase gaseosa pueden generarse sin la presencia de un soporte o ligante. A pesar de este hecho, al realizar la síntesis de cúmulos se ha encontrado que existen abundancias relativas máximas que dependen del número de átomos que los conforman[14], [26], [50]. Estas abundancias relativas máximas están estrechamente vinculadas a la estabilidad relativa del cúmulo. Existen dos parámetros fundamentales que determinan dicha estabilidad: la estructura electrónica y la geometría del cúmulo.

La estructura electrónica del cúmulo determina cuán reactivo será este frente a otra molécula: si el cúmulo posee una estabilidad superior, tendrá una baja reactividad; si un cúmulo posee una baja estabilidad, este podrá reaccionar con el medio al momento de ser generado. Dado que en el medio se encuentran otros cúmulos, estos pueden reaccionar entre sí para producir un cúmulo más estable. Esto se traduce en la baja y alta abundancia de cúmulos poco estables y muy estables, respectivamente. Los puntos de alta abundancia de cúmulos se conocen comúnmente como “número mágicos”.

Se han desarrollado diversas teorías para explicar este fenómeno con base en las propiedades electrónicas de los cúmulos. Una de ellas es la asociación conceptual y numérica entre la dureza química y la disposición de los electrones en los estados energéticos del cúmulo: a mayor diferencia HOMO-LUMO, mayor dureza química[51]. Por definición, una molécula dura presenta una resistencia al cambio en el número de electrones o en la densidad electrónica. Entonces, al estar en presencia de otras moléculas, una molécula dura reaccionará con mayor dificultad que una molécula blanda. De esta manera, un cúmulo de estructura electrónica “dura” tendrá una menor disposición a cambiar su estructura electrónica (esto es,

reaccionar con otros cúmulos o moléculas) y tendrá una abundancia relativa superior debido a su alta estabilidad. Se ha encontrado que el modelo de capas electrónicas logra complementar el entendimiento de la estabilidad de los cúmulos[52]. Un cúmulo con una estructura electrónica de capa cerrada será más estable, así como los átomos de capa cerrada presentan un máximo de estabilidad frente a aquellos de capa abierta. La presencia de capas llenas se puede identificar en los máximos de diferencias HOMO-LUMO, o de dureza máxima[53].

Mediante estudios computacionales se han obtenido aproximaciones de las estructuras geométricas de los cúmulos de metales de transición. En series que van desde un número pequeño de átomos hasta cúmulos de 13 átomos se ha encontrado que, para los cúmulos de menor tamaño, el cambio de geometría entre estructuras que poseen una energía cercana a la de mínima energía es significativo[36]. Sin embargo, conforme incrementa el número de átomos que los conforman, los cúmulos presentan estructuras geométricas para sus isómeros de mayor energía que son ligeramente distintas a aquella de más baja energía.

Los cúmulos metálicos de 13 átomos han sido extensamente estudiados por dos razones: primera, las estructuras icosaédricas y cuboctaédricas más pequeñas están compuestas por 13 átomos; segunda, los resultados de las espectrometrías de masas señalan que muchos cúmulos de metales transición presentan un número mágico cuando el número de átomos es igual a 13[54]. Resultados de estructuras geométricas de cúmulos formados por 13 átomos, obtenidos a partir de estudios teóricos (haciendo uso de DFT en su mayoría), muestran la presencia del patrón icosaédrico (figura 2.4) [37], [55], [56].

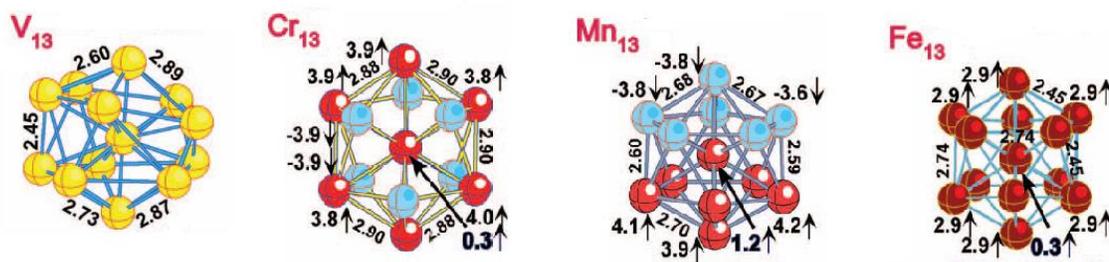


Figura 2.4. Estructuras geométricas obtenidas a partir de cálculos con DFT de cúmulos catiónicos de algunos metales de transición[54]

## 2.6 INTERACCIÓN CON MOLÉCULAS

Los cúmulos de metales de transición poseen estructuras electrónicas complejas debido a su configuración de capa abierta  $4s3d$ . De forma análoga a los metales de transición, los cúmulos pueden transferir sus electrones de valencia a ligantes adecuados para obtener una estructura electrónica más estable[30], [35]. El reciente estudio de dichas interacciones cúmulo-ligante ha demostrado ser un campo de interés para la química. Numerosos estudios han aportado información sobre tres aspectos clave en la química de cúmulos metálicos: la cinética de reacción, el número y naturaleza de los sitios de adsorción/absorción química y, finalmente, las energías de absorción de los ligantes al cúmulo[57].

Los estudios realizados en dicha área, donde principalmente se han hecho reaccionar moléculas pequeñas como CO, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> y D<sub>2</sub> con cúmulos metálicos, han representado un gran avance en esta línea de investigación[13]–[16], [57]–[59]. Se ha encontrado que factores como el sitio de adsorción y la generación de isómeros afectan la velocidad de la reacción. También se ha encontrado que el tamaño del cúmulo a su vez tiene un efecto sobre la velocidad de reacción (teniendo en consideración la presencia de cúmulos formados por “números mágicos”). Incluso en variables como la carga del cúmulo se han generado resultados que han guiado los estudios hacia una investigación más especializada; por ejemplo, el análisis del cambio en la estructura del ligante al unirse al cúmulo metálico[34].

A pesar de la vasta información generada a partir de resultados experimentales, el desconocimiento de una posible estructura del cúmulo se presenta como una limitante en la investigación de adsorción de moléculas a estas especies. Gracias a la investigación experimental en conjunto con los cálculos teóricos (en su mayoría de DFT) del sistema de estudio se ha logrado proponer sitios de absorción y mecanismos de reacción [43][60] . Particularmente en este trabajo se estudiará la interacción con una molécula de agua debido a la abundancia de dicha molécula y a la capacidad de obtener gas hidrógeno a partir de la activación de los enlaces O-H. En el trabajo realizado por Duncan y colaboradores [34], se realizan estudios de adsorción de una, dos y tres moléculas de agua, obteniendo resultados experimentales a lo largo de todo el intervalo de estudio únicamente en los sistemas donde una molécula de agua presentó adsorción.

### 3 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

---

El uso de cúmulos metálicos en distintas áreas ha hecho que su estudio estructural y electrónico sea de gran importancia. La línea de investigación de metales de transición ha generado una gran cantidad de información acerca de los cúmulos de vanadio, tanto experimentales como teóricos. Si bien los distintos estudios teóricos de cúmulos de vanadio conformados por más de 8 átomos no presentan discrepancias en las estructuras geométricas y electrónicas, la información adicional que los acompaña es muy dispersa. Esto dificulta un estudio comparativo integral con los datos experimentales existentes [54], [61]–[66]. El presente trabajo tiene como propósito el estudio integral teórico de los cúmulos de vanadio, utilizando un método que describe de forma adecuada el carácter electrónico de interacciones metal-metal.

Los diversos estudios de cúmulos de vanadio también buscan profundizar en el área de aplicaciones de cúmulos metálicos; una característica importante de estos cúmulos es su fuerte interacción con moléculas [14], [16], [34], [67], [68]. Consecuentemente, los resultados obtenidos en esta primera parte del trabajo serán empleados para describir las interacciones entre cúmulos de vanadio y la molécula de agua.

#### 3.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar mediante cálculos teóricos del tipo “todos los electrones” las propiedades de cúmulos de vanadio,  $V_n$  y  $V_n^+$ , donde  $8 \leq n \leq 13$ , antes y después del proceso de adsorción de una molécula de agua, así como los cambios observados en ésta molécula.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudiar la superficie de energía potencial para encontrar las posibles estructuras de más baja energía de los cúmulos de vanadio.

Comparar valores teóricos y experimentales de energía de ionización y frecuencias vibracionales en el infrarrojo para validar las estructuras encontradas, así como ofrecer propuestas de estructuras observadas en resultados experimentales.

Determinar el tipo de interacción presente entre el cúmulo y una molécula de agua.

Determinar si existen sitios preferentes de adsorción en el cúmulo para una molécula de agua.

Analizar el cambio en el modo vibracional de flexión del agua al interactuar con el cúmulo.

## 4 METODOLOGÍA

---

### 4.1 FUNDAMENTO TEÓRICO

Con la finalidad de facilitar el cálculo para sistemas multielectrónicos, Hohenberg y Kohn [69] formularon 1964 dos teoremas matemáticos con los cuales se desarrollaría la teoría de los funcionales de la densidad (DFT). El primer teorema expresa que la energía del estado basal obtenida a partir de la ecuación de Schrödinger es un funcional único de la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$ , el cual depende del potencial externo  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  [70]. Este teorema es de gran importancia pues simplifica un problema de  $4N$  variables (tres espaciales y una de espín por cada electrón) a uno de tres variables espaciales. Así, la densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$  puede ser usada para determinar las propiedades del sistema:

$$\rho \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi_0 \Rightarrow E_0$$

La expresión de la densidad electrónica está dada por:

$$\rho(\vec{r}) \equiv (\Psi, \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})\Psi) \quad (4.1.1)$$

para el estado basal  $\Psi$ . La densidad electrónica debe integrar al número total de electrones del sistema mediante la siguiente expresión:

$$\int \rho(r)dr = N \quad (4.1.2)$$

Una vez establecida la relación entre la densidad electrónica y la función de onda, se puede escribir la expresión de la energía basal del sistema en función de la densidad electrónica utilizando el teorema demostrado por Hohenberg y Kohn, de forma que:

$$E_0 = T[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \quad (4.1.3)$$

donde  $T[\rho]$  es la energía cinética de los electrones,  $E_{ee}[\rho]$  es la energía de repulsión entre electrones y  $E_{Ne}[\rho]$  es la energía de atracción entre núcleo y electrón. Cabe mencionar que en esta expresión proviene de la expresión del Hamiltoniano puramente electrónico.

De la ecuación 4.1.3 se sabe que la expresión de energía asociada a la interacción núcleo-electrón es  $E_{Ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r}$ ; sin embargo, las expresiones de  $T[\rho]$  y  $E_{ee}[\rho]$  permanecen desconocidas. Estos términos desconocidos estarán contenidos en el funcional de Hohenberg-Kohn,  $F_{HK}[\rho_0]$ :

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r}) V_{Ne} d\vec{r} + F_{HK}[\rho_0] \quad (4.1.4)$$

De forma más exacta, el funcional de Hohenberg y Kohn se expresa como:

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \quad (4.1.5)$$

De los términos de energía cinética, interacción coulombica clásica y la interacción no-clásica (corrección de interacción propia, intercambio por antisimetría y efectos de correlación electrónica) de la ecuación 4.1.4, solo el término de interacción coulombica  $J[\rho(\vec{r})]$  es conocido.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn enuncia que la densidad electrónica que minimiza la energía del funcional es la densidad electrónica exacta que corresponde a la solución de la ecuación de Schrödinger en su totalidad. Para encontrar la densidad electrónica que minimice la energía del sistema se hace uso del principio variacional:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{Ne}[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] \quad (4.1.6)$$

donde  $\tilde{\rho}$  es una densidad electrónica de prueba que debe cumplir las condiciones  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$ , el número total de electrones.

Para lograr encontrar una forma de aproximar el funcional desconocido  $F[\rho(\vec{r})]$ , Kohn y Sham [72] propusieron en 1965 un método basado en la resolución de un conjunto de ecuaciones, donde cada ecuación involucra un solo electrón [71]. Estas ecuaciones de Kohn-Sham generan el espín orbital de  $\varphi_i$ , las cuales son construidas a partir de un sistema de referencia de electrones no interactuantes  $S$  [70]. Estos orbitales de Kohn-Sham deben cumplir:

$$\hat{f}^{KS}\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i \quad (4.1.7)$$

con el operador de Kohn-Sham de un solo electrón  $\hat{f}^{KS}$  dado por:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(\vec{r}) \quad (4.1.8)$$

La relación entre el sistema ficticio usado y el sistema real radica en seleccionar un potencial efectivo  $V_S$  tal que:

$$\rho_S(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, \sigma)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (4.1.9)$$

Al introducir un sistema ficticio a la solución del problema, el potencial  $F[\rho]$  de la ecuación 4.1.4 se reescribe de la siguiente manera:

$$F[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (4.1.10)$$

En este nuevo funcional se sabe que  $T_S \neq T$ . También es definida una nueva cantidad  $E_{XC}$ , llamada energía de intercambio y correlación.

$$E_{XC} \equiv (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (4.1.11)$$

Finalmente, la expresión de la energía del sistema, la cual depende de la densidad electrónica, queda en términos establecidos con anterioridad:

$$\begin{aligned}
 E[\rho(\vec{r})] &= T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\
 &= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int V_{Ne}\rho(\vec{r}_1) d\vec{r} \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\
 &\quad + E_{XC}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1
 \end{aligned} \tag{4.1.12}$$

En la ecuación 4.1.11 se conocen las expresiones exactas de todos los términos salvo  $E_{XC}$ . Para obtener los orbitales  $\varphi_i$  se estableció en la ecuación 4.1.7 la necesidad de encontrar un valor  $V_S$ , el cual podrá ser determinado al usar:

$$V_S(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \tag{4.1.13}$$

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \tag{4.1.14}$$

Actualmente existe una gran variedad de funcionales que brindan una aproximación a la expresión real del funcional de la energía de correlación e intercambio. Los funcionales que únicamente dependen del cálculo de la densidad electrónica en el punto donde el funcional es evaluado se les conoce como tipo LDA (Local Density Approximation), suponiendo que la densidad electrónica es igual en todos los puntos fuera de donde el funcional está siendo evaluado. Por esto, es común que los funcionales LDA subestimen la energía de intercambio y sobreestimen la energía de correlación. Los funcionales del tipo GGA (General Gradient Approximation) ofrecen una solución a este problema al añadir un cálculo del gradiente de la densidad electrónica en la coordenada donde se evalúa, además de usar el cálculo de la densidad electrónica en ese punto.

El funcional BPW91 está construido por el funcional de intercambio electrónico de Becke de 1988[73] y el de correlación publicado por Perdew y Wang en 1991 [74]; este funcional es uno de gradiente generalizado (GGA).

La energía de intercambio y correlación del funcional BPW91 adopta la siguiente forma:

$$E_{XC}^{BPW91} = E_X^{B88} + E_C^{PW91} \quad (4.1.15)$$

La energía de intercambio del funcional del Becke está expresada como:

$$E_X^{B88} = -\frac{3}{2} \left[ \frac{3}{4\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} d^3r - \beta \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3r \quad (4.1.16)$$

donde el primer término corresponde a la expresión de energía de intercambio bajo la aproximación LDA. En el segundo término se encuentra inmersa la cantidad  $x_{\sigma}$ , la cual relaciona el gradiente de la densidad y la densidad a la potencia 4/3. El factor  $\beta$  es la única constante de parametrización del funcional, calculada para los elementos de los tres primeros periodos y para la primera serie de metales de transición.

La energía de correlación se formula como [75]:

$$E_C^{GGA} = \int d^3r \rho [\varepsilon_C^{unif}(r_s, \zeta) + H(t, r_s, \zeta)] \quad (4.1.17)$$

En  $E_C^{PW91}$ , los siguientes términos son usados [76]:

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2gk_s\rho} \quad (4.1.18)$$

$$g = \frac{\left[ 1 + \zeta^{\frac{2}{3}} + 1 - \zeta^{\frac{2}{3}} \right]}{2} \quad (4.1.19)$$

$$k_s = \left( \frac{4k_F}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1.20)$$

Los términos presentados anteriormente corresponden a  $t$ , un gradiente de densidad escalado;  $k_s$ , el vector de onda local de apantallamiento;  $k_F$ , el vector de onda local de Fermi.

La función  $H$ , de la cual depende la densidad electrónica en 4.1.16, está definida por la suma de  $H_1$  y  $H_0$

$$H_0 = \frac{g^3 \beta^2}{2\alpha} \ln \left[ 1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \quad (4.1.21)$$

$$\begin{aligned} \alpha = 0.09, \quad \beta = v C_c, \quad v = \left( \frac{16}{\pi} \right) (3\pi^2)^{\frac{1}{3}}, \quad C_c = 0.004235, \quad C_x \\ = -0.001667, \quad A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{-2\alpha\varepsilon(r_s, \zeta) / g^3 \beta^2} - 1} \end{aligned} \quad (4.1.22)$$

$$H_1 = v \left[ C_c r_s - C_c(0) - \frac{3C_x}{7} \right] g^3 t^2 e^{-100g^4 \left( \frac{k_s^2}{k_f^2} \right) t^2} \quad (4.1.23)$$

El funcional de correlación  $E_c^{\text{PW91}}$  fue parametrizado con los primero 30 átomos de la tabla periódica.

## 4.2 MÉTODO COMPUTACIONAL

Los cálculos presentes fueron realizados con la teoría de funcionales de la densidad, haciendo uso del funcional BPW91 con un cálculo del tipo *all-electron*. Para representar correctamente las interacciones con el ligante, se incluyó una corrección para la correlación de electrones en un intervalo amplio de distancia. Dicha corrección es un modelo semiempírico desarrollado por Grimme [77], denominado D2. En adelante se referirá al método usado como BPW91-D2.

La base empleada para los cálculos teóricos fue una del tipo triple- $\zeta$  6-311++G(2d,2p) desarrollada por Pople [78]. El conjunto de bases para los átomos queda definido de la siguiente manera: H (6s2p)/[4s2p], O (12s6p2d)/[5s4p2d], V(15s11p6d2f)/[10s7p4d2f]. Esta base ha sido usada previamente para describir cúmulos metálicos y su interacción con ligantes por Castro y colaboradores [43], [79], [80].

Se utilizó el paquete de química computacional Gaussian 09 [81] para realizar los cálculos con un criterio de convergencia de  $10^{-6}$  unidades atómicas (au) para la energía total. Se restringió la reorientación molecular mediante el uso de la palabra clave “nosymm”, de forma que los cálculos fueran realizados con la orientación del archivo de entrada. Para determinar la estructura basal, se optimizaron distintas geometrías de partida, cada una con tres multiplicidades distintas ( $M=2S+1$ ). La cantidad límite para la media cuadrática en las fuerzas (RMS, root mean square) fue de  $3 \times 10^{-4}$  unidades atómicas. Los archivos de salida fueron visualizados con los paquetes Gaussview 5.0 [82] y Chemcraft 1.8.

Los estados basales para cada sistema fueron determinados haciendo uso de una malla ultrafina en el cálculo; estos estados fueron confirmados mediante la estimación de los modos normales de vibración, llevados a cabo en una aproximación armónica. Todas las energías totales de cada sistema incluyen la energía de vibración de punto cero (ZPVE).

Para los estados basales se realizó un análisis de distribución de carga y ocupación electrónica bajo la aproximación NBO (*Natural Bond Orbitals*) [83]; mediante este análisis fueron estudiados los efectos de transferencia de carga. El momento magnético de los átomos se obtuvo mediante la densidad de espín de Mulliken.

El cálculo de energías de ionización fue realizado utilizando la siguiente ecuación:

$$EI = E(V_n^+) - E(V_n) \quad (4.2.1)$$

donde  $E(V_n^+)$  corresponde a la energía del estado basal del cúmulo catiónico y  $E(V_n)$  a la del cúmulo neutro. La energía de ionización calculada es del tipo adiabático: se determinó la energía de ionización a partir de la obtención de las estructuras optimizadas del estado basal para cúmulos neutros y catiónicos. Esta forma de cálculo difiere de aquella del tipo vertical; en esta inicialmente se optimiza la geometría del cúmulo neutro y posteriormente se determina la energía del cúmulo catiónico, a partir de la geometría del cúmulo neutro, sin requerir optimizaciones de geometría. La determinación de energía de ionización se realizó tanto para el sistema  $V_n$  como para el sistema  $V_n\text{-H}_2\text{O}$ . Dado que en la literatura aún no existen reportes de las energías de ionización experimentales para el sistema  $V_n\text{-H}_2\text{O}$ , se

incluye únicamente la comparación con resultados experimentales para los cúmulos aislados en este trabajo.

Para caracterizar el tipo de interacción entre el cúmulo y la molécula de agua, la energía de ionización de los sistemas  $V_n$ - $H_2O$  fue determinada de forma similar a la ecuación 4.2.1:

$$EI = E(V_n^+ - H_2O) - E(V_n - H_2O) \quad (4.2.2)$$

La energía de disociación de los cúmulos neutros se calculó se la siguiente manera:

$$D_{V_n} = [E(V_{n-x}) + E(V_x)] - E(V_n) \quad (4.2.3)$$

de la misma manera, la disociación de los cúmulos catiónicos está dada por:

$$D_{V_n^+} = [E(V_{n-x}^+) + E(V_x)] - E(V_n^+) \quad (4.2.4)$$

De esta forma, se pueden incluir distintas vías de fragmentación dependiendo de la cantidad del cúmulo  $V_x$ . En el presente trabajo se analizaron las vías de fragmentación con  $x= 1, 2$ .

También se realizó un análisis de los sitios preferentes de adsorción que presenta la molécula de agua en el cúmulo metálico. Se estudiaron distintos sitios de adsorción por cúmulo; cada sitio de adsorción se calculó con tres distintas multiplicidades.

La energía de disociación del sistema cúmulo-agua fue calculada usando la siguiente relación:

$$D_{V_n^{0,+}-H_2O} = E(V_n^{0,+}) + E(H_2O) - E(V_n^{0,+} - H_2O) \quad (4.2.5)$$

El análisis de frecuencias de vibración en cúmulos y la molécula de agua, así como las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO se llevaron a cabo utilizando la paquetería Gaussview 5.0. El análisis de orbitales frontera brinda herramientas cualitativas para observar la relación entre la función de onda con los cambios geométricos de las especies, así como para describir el comportamiento de los electrones en estos orbitales con respecto al proceso de adsorción de una molécula de agua.

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

A continuación, se presentan los estados de mínima energía para cada cúmulo de vanadio en función de su tamaño y carga total. Igualmente, se presentan aquellos estados de mínima energía en los cuales el agua se adsorbe de forma preferente. Posteriormente, se caracterizaron las propiedades electrónicas y estructurales para cada sistema. Se utilizaron datos experimentales para los análisis de energía de ionización, energía de unión por átomo y frecuencias de vibración en el infrarrojo para la molécula de agua adsorbida al cúmulo. Finalmente, se describen tendencias generales para las propiedades de los cúmulos encontradas, en función de su tamaño y estado de carga.

Para explorar la superficie de energía potencial, se realizaron los cálculos de distintas geometrías de partida para cada sistema en tres multiplicidades distintas. En cada conjunto de estados electrónicos para una geometría se determinó el mínimo local y, posteriormente, se determinaron los mínimos para cada sistema (tomando en cuenta todos los valores de energía obtenidos). Las estructuras presentadas en este trabajo son el resultado de este análisis.

Para el análisis mencionado anteriormente se hicieron los cálculos tanto para el átomo de vanadio como para el dímero. El estado basal del átomo de vanadio corresponde a una multiplicidad  $M=6$ , con configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^4s^1$ . La distancia de equilibrio para el estado basal del dímero de vanadio neutro con  $M=3$  fue 1.741 Å. El valor experimental, reportado por Spain, Behm y Morse, es igual a 1.774 Å [84]. La energía de disociación  $D_0$  para el dímero neutro fue de 2.82 eV, resultado muy cercano al experimental  $D_0 = 2.753 \pm 0.0001$  eV [27]. Dicho resultado supera en proximidad al resultado experimental a los valores reportados por Truhlar [85] con 43 funcionales de intercambio y correlación distintos.

### 5.1 ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y ELECTRÓNICO DE LOS ESTADOS BASALES DE CÚMULOS $V_n$ Y $V_n^+$

En esta sección se presenta el análisis individual de cada sistema en función del número de átomos que lo componen. Se abordan tanto cúmulos neutros como cúmulos catiónicos. El criterio para asignar enlaces químicos en las estructuras fue encontrar las

distancias entre átomos, las cuales no debe ser mayores que la distancia más pequeña entre átomos de vanadio en la estructura cristalina del sólido, la cual corresponde a 2.624 Å [86].

### 5.1.1 SISTEMAS $V_8$ Y $V_8^+$

Para el cúmulo neutro  $V_8$  se encontró una estructura del tipo octaedro, en el cual los átomos de dos de sus caras están unidos a un átomo adicional. A esta estructura se le denominará en adelante octaedro biapical distorsionado y se usará la abreviación **DBCOh** (Distorted BiCapped Octahedron, por sus siglas en inglés) para referirse a ella. En esta estructura se encuentran enlaces que poseen magnitudes similares entre sí en posiciones semejantes. La aparición de éstas distancias de enlace recurrentes es de importancia debido a que sugiere la presencia de dímeros. El estado basal corresponde a una multiplicidad  $M=3$ . Sin embargo, se encontró que la misma estructura con multiplicidad  $M=1$  posee una energía muy cercana a la del estado basal. Esta estructura ha sido descrita por diversos autores [61]–[65].

El cúmulo  $V_8$  en su estado basal (GS) posee un momento magnético igual a  $0.25 \mu_B$  por átomo. Como se muestra en la tabla 5.3, el comportamiento del momento magnético conforme el cúmulo crece es, en general, decreciente. Los cúmulos conformados por átomos metálicos que poseen pocos electrones de valencia en los orbitales d, como es el caso del vanadio y del titanio [35], presentan esta disminución drástica en el momento magnético aún cuando su tamaño es relativamente pequeño (8-13 átomos).

Para el cúmulo catiónico  $V_8^+$  se encontró la misma estructura en el estado basal que para su equivalente neutro; la multiplicidad de éste corresponde a  $M=2$ . De forma similar al cúmulo neutro, el cúmulo  $V_8^+$  en un estado de cuadruplete presenta una energía muy cercana a la del estado basal.

Experimentalmente se ha encontrado que el cúmulo  $V_8^+$  posee bandas de absorción en  $327 \text{ cm}^{-1}$  (A),  $315 \text{ cm}^{-1}$  (B),  $289 \text{ cm}^{-1}$  (C),  $260 \text{ cm}^{-1}$  (D) y  $227 \text{ cm}^{-1}$  (E) [61]. El cúmulo con multiplicidad  $M=2$  calculado posee bandas de absorción en  $342$  y  $314 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que el cúmulo con multiplicidad  $M=4$  posee bandas de absorción en  $325$  y  $287 \text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas de absorción teóricas corresponden a las bandas experimentales A y B, así como a A y C, respectivamente. Además, otro isómero encontrado con geometría distinta (bipirámide

pentagonal apical, **CPBP**) y en estado doblete presenta bandas en 309, 293, 273, 252 y 232  $\text{cm}^{-1}$ . Esto indica que los resultados experimentales representan la confluencia de distintos isómeros del cúmulo  $V_8^+$ . Mediante cálculos previos usando DFT también se ha determinado que la presencia de isómeros en el espectro es de importancia [87].

En la figura 5.1 se presentan las estructuras basales para los cúmulos  $V_8$  y  $V_8^+$ . Las propiedades de cada cúmulo acompañan a la imagen, esto es, la multiplicidad  $M$  y el nombre de la estructura (en este caso, octaedro biapical distorsionado o **DBCOh**). Debajo de la descripción del estado basal vienen indicadas las propiedades del isómero más próximo en energía, indicando la multiplicidad  $M$ , el nombre de la estructura y la energía relativa con respecto al estado basal. Asimismo, se indican los valores de los enlaces y momentos magnéticos (para estructuras donde  $M \neq 1$ ). A lo largo de este trabajo se usará el mismo formato de imagen para las estructuras encontradas.

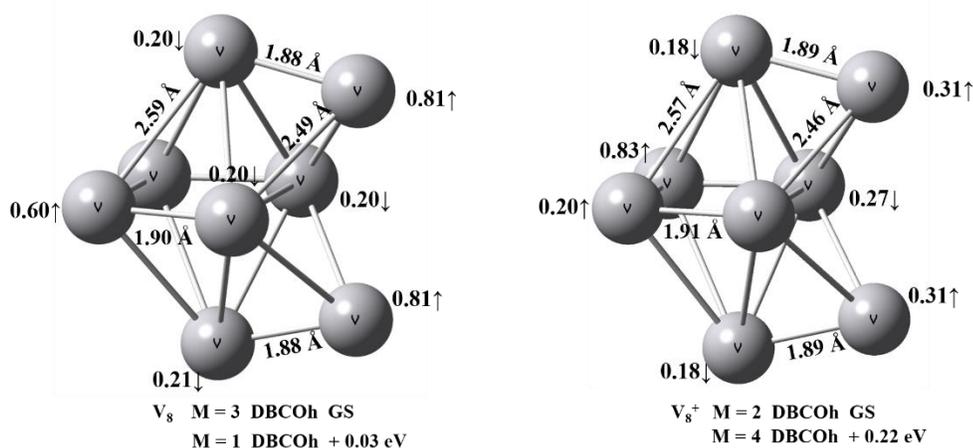


Figura 5.1. Estructuras basales para cúmulos  $V_8$  neutro y catiónico y energías relativas de isómeros próximos

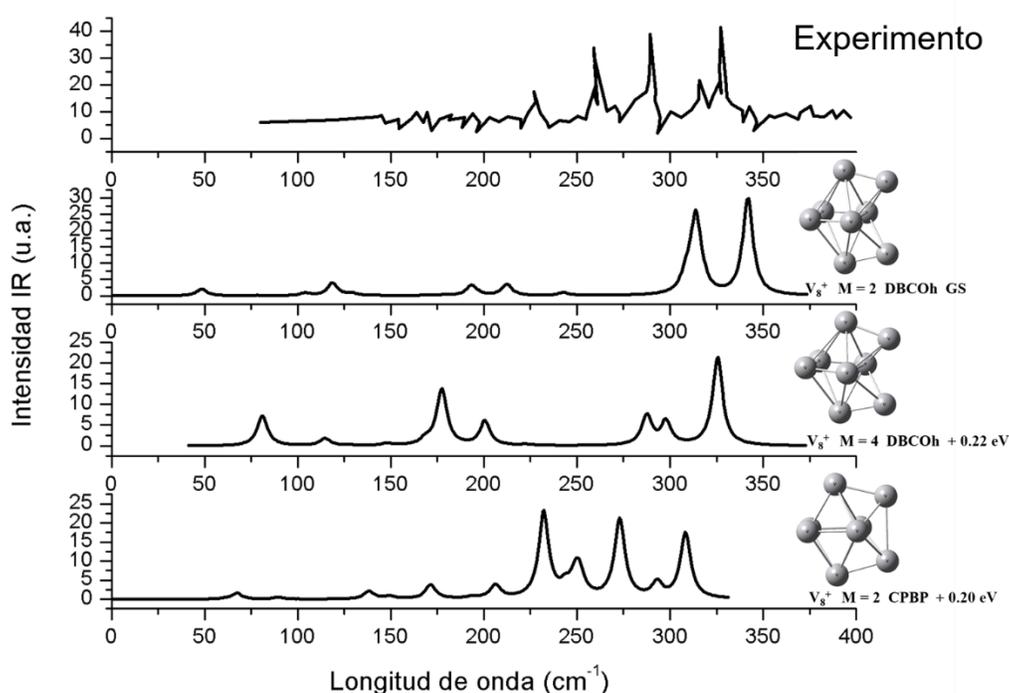


Figura 5.2. Comparación del espectro experimental de  $V_8^+$  y los isómeros calculados

### 5.1.2 SISTEMAS $V_9$ Y $V_9^+$

El estado basal de  $V_9$  es una bipirámide pentagonal distorsionada biapical, o **DBCBP** (Double BiCapped Pentagonal BiPyramid) con  $M=2$ . Esta estructura fue reportada por Wu y Ray como el estado basal para este cúmulo [64]. Los estados cuádruplete y sextuplete están posicionados a 0.24 eV y 0.55 eV por encima del estado basal respectivamente. Un prisma trigonal triapical (TriCapped Trigonal Prism, **TCTP**) con  $M=2$  es el isómero más próximo al estado basal, estando a 0.17 eV de este.

El intervalo de momento magnético de los cúmulos encontrados va desde los 0.11 hasta los  $0.56 \mu_B$  por átomo, valor que se aproxima al máximo experimental encontrado por Douglass *et. al.* para cúmulos en fase gaseosa [88].

Se localizaron estados degenerados correspondientes a un singulete y un triplete para los estados de mínima energía de  $V_9^+$ , los cuales poseen la misma estructura que el estado basal de  $V_9$ . Un isómero de geometría prisma trigonal triapical con  $M=1$  se encuentra a 0.18 eV, mientras que el triplete de esta geometría a 0.23 eV. Para los estados basales, tanto del

cúmulo neutro como del catiónico, se encontraron motivos de dímero dentro de las estructuras.

El espectro infrarrojo experimental de  $V_9^+$  presenta tres picos consecutivos dentro de un intervalo de 300 a 350  $\text{cm}^{-1}$ , con un tercero a 215  $\text{cm}^{-1}$ . El cúmulo calculado con geometría bpirámide pentagonal biapical muestra estos tres picos consecutivos en 287, 299 y 321  $\text{cm}^{-1}$ . Asimismo, muestra otra banda de absorción en 229  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas pertenecientes al isómero indicado muestran una forma y proporciones similares a las del espectro experimental, aunque es notorio un corrimiento hacia longitudes de onda más bajas con respecto al experimental.

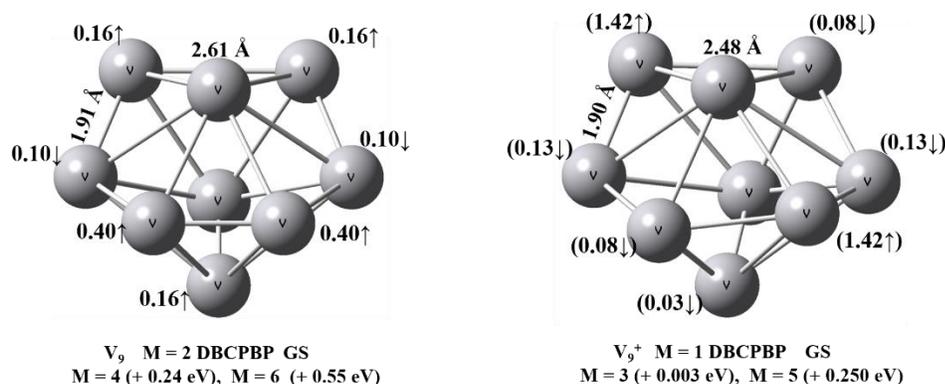


Figura 5.3. Estructuras basales para cúmulos  $V_9$  neutro y catiónico y energías relativas de isómeros próximos

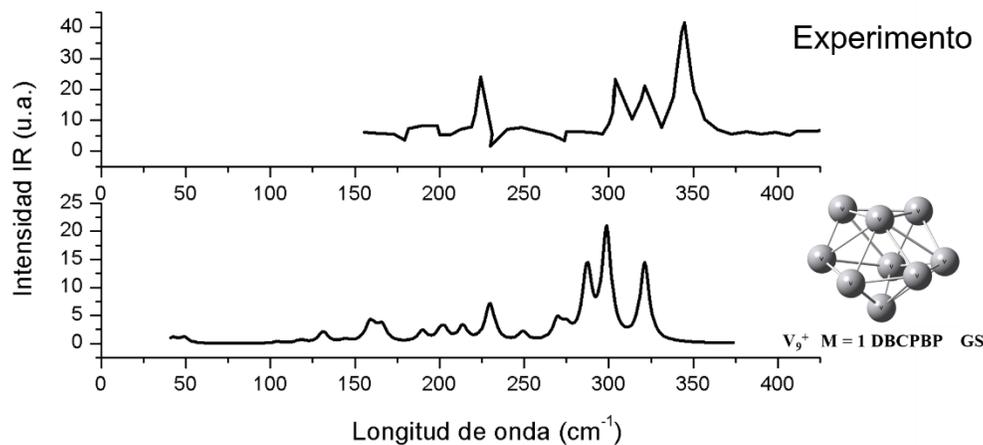


Figura 5.4. Comparación del espectro experimental de  $V_9^+$  y el estado basal calculado

### 5.1.3 SISTEMAS $V_{10}$ Y $V_{10}^+$

El estado basal de  $V_{10}$  posee una estructura de tipo antiprisma cuadrado biapical (bicapped square antiprism, **bcsap**) con multiplicidad  $M=1$ . La distancia de los enlaces va desde los 2.26 hasta los 2.56 Å. De las diversas estructuras analizadas, se encontró una que convergió a la misma estructura (**bcsap**) con distancias de enlace que van desde los 1.87 hasta los 2.63 Å. Este isómero, con multiplicidad  $M=1$ , se encuentra a 0.94 eV del estado basal. Pese a la existencia de dímeros en este último, la estructura del estado basal resultó ser aquella más simétrica.

El estado basal del cúmulo  $V_{10}^+$  corresponde a una estructura similar a la del cúmulo neutro con multiplicidad  $M=2$ . Al igual que el cúmulo neutro, el estado basal de  $V_{10}^+$  posee isómeros que tienen una energía relativa mucho mayor a este.

En el espectro infrarrojo experimental de  $V_{10}^+$  aparece una banda amplia en 300-320  $\text{cm}^{-1}$  (A), así como una banda de baja intensidad en 277  $\text{cm}^{-1}$  (B) y una señal en 221  $\text{cm}^{-1}$  (C). El estado basal encontrado,  $V_{10}^+$  doblete, posee dos bandas cercanas en 272 y 287  $\text{cm}^{-1}$ . Si bien este doblete se asemeja en su forma a la banda A del infrarrojo experimental, mientras que la banda encontrada en 245  $\text{cm}^{-1}$  puede ser asignada a la banda B y la triada de señales en 125, 166 y 170  $\text{cm}^{-1}$  podría describir la señal C observada en el espectro experimental, las frecuencias muestran un corrimiento aún más grande que en el caso de  $V_9^+$ , por lo que no se puede asegurar que el espectro experimental esté únicamente compuesto por el isómero presentado. Los espectros teóricos obtenidos a partir de los isómeros estudiados en este trabajo no muestran un mejor ajuste al espectro infrarrojo experimental, así que no se presentan estructuras adicionales para relacionar con los resultados experimentales.

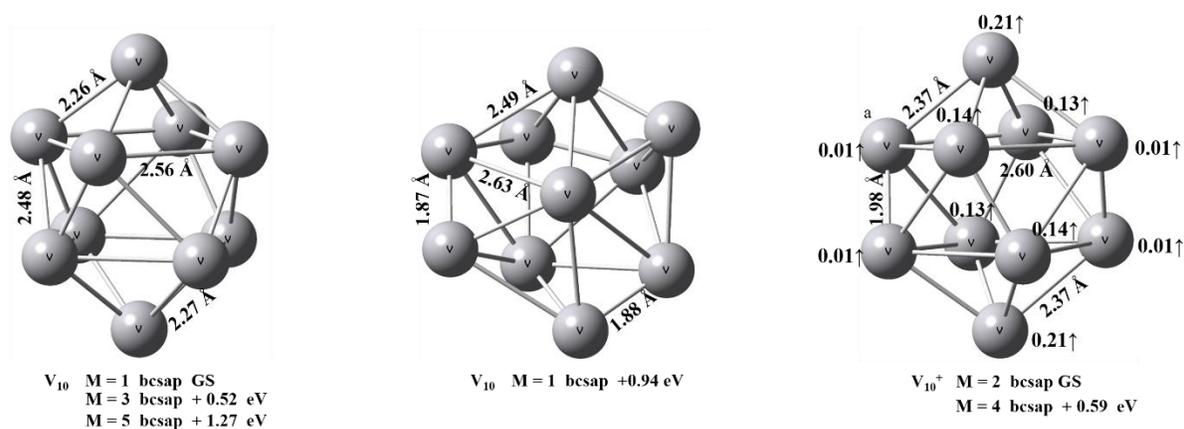


Figura 5.5. Estructuras basales para cúmulos  $V_{10}$  neutro y catiónico y energías relativas de isómeros próximos

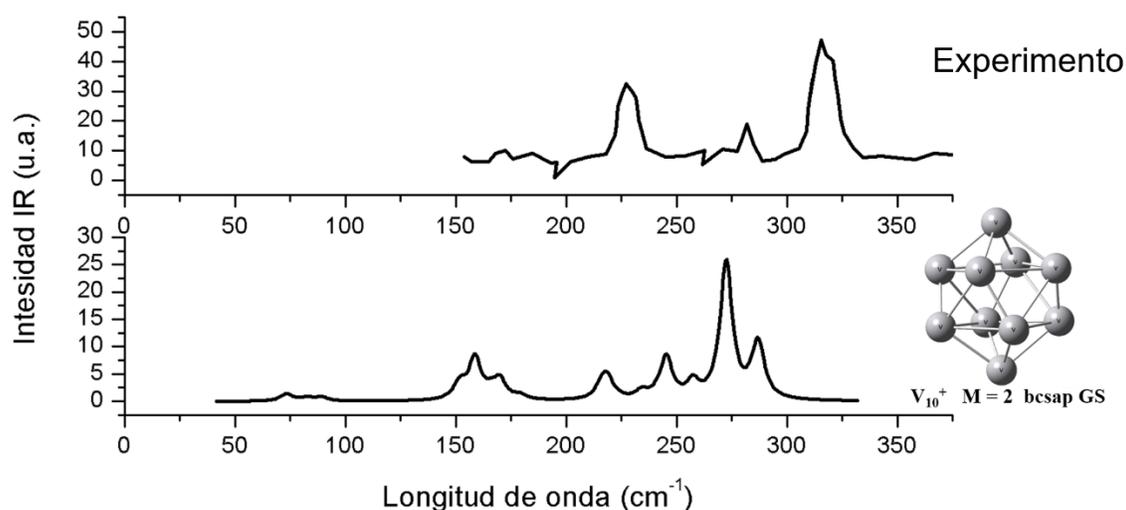


Figura 5.6. Comparación del espectro experimental de  $V_{10}^+$  y el estado basal calculado

#### 5.1.4 SISTEMAS $V_{11}$ Y $V_{11}^+$

La estructura del estado basal de  $V_{11}$  es un prisma trigonal pentaapical (pentacapped trigonal prism, **pctp**) con una multiplicidad  $M=2$ . Un isómero en un estado cuadruplete se encuentra a 0.11 eV del estado basal. Dicho isómero posee una estructura donde uno de los átomos apicales del **pctp** se colapsa hacia el centro de la estructura, disminuyendo la simetría del cúmulo para generar dos dímeros (**pctp-contraído**). En ambas estructuras es posible ver un número de coordinación relativamente grande: para la estructura **pctp**, los números de coordinación van desde  $CN=4$  hasta  $CN=6$ , bajo el criterio de distancia de enlace  $< 2.624 \text{ \AA}$ .

Para la estructura **pctp-contraído**, los números de coordinación llegan hasta CN=8. La aparición de átomos cuyo número de coordinación es repentinamente alto implica que se comienzan a observar átomos centrales en la estructura del cúmulo, la cual se caracteriza por presentar átomos principalmente superficiales.

El estado basal singlete de  $V_{11}^+$  muestra que al extraer un electrón del sistema la estructura se relaja para dar un **pctp-contraído** con menor simetría que su equivalente neutro. El isómero con estructura **pctp** más cercano al estado basal es un triplete que se encuentra a una energía relativa de 0.49 eV. El isómero encontrado más cercano en energía posee la misma geometría que el estado basal en un estado electrónico triplete.

En el espectro experimental de  $V_{11}^+$  están presentes bandas en  $360\text{-}370\text{ cm}^{-1}$  (A),  $320\text{-}330\text{ cm}^{-1}$  (B) y una aproximándose a  $310\text{ cm}^{-1}$  (C). El espectro infrarrojo correspondiente al estado basal **pctp-contraído** muestra bandas en  $286\text{ cm}^{-1}$  y  $268\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo, el espectro del isómero singlete que se encuentra a 0.26 eV del estado basal presenta bandas en  $300$  y  $290\text{ cm}^{-1}$ . La combinación de ambos espectros reproduce la forma de las bandas experimentales con un corrimiento de aproximadamente  $50\text{ cm}^{-1}$ .

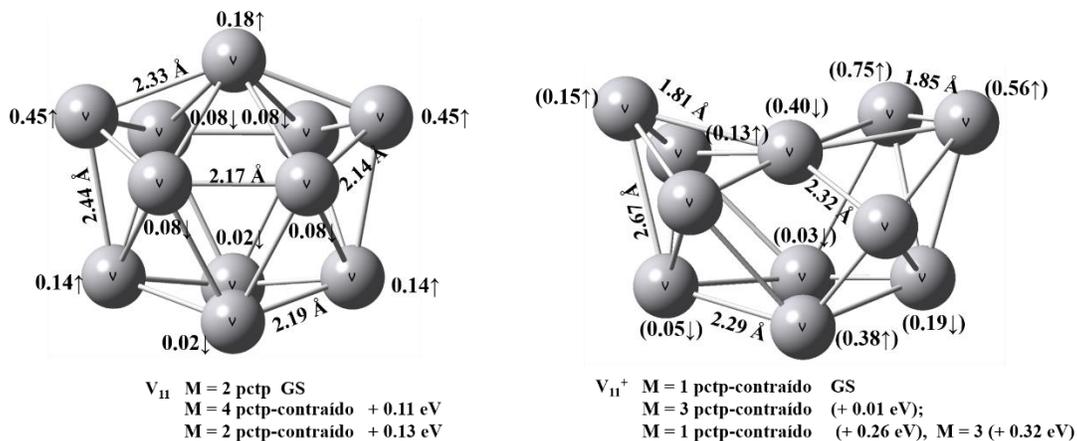


Figura 5.7. Estructuras basales para cúmulos  $V_{11}$  neutro y catiónico y energías relativas de isómeros próximos

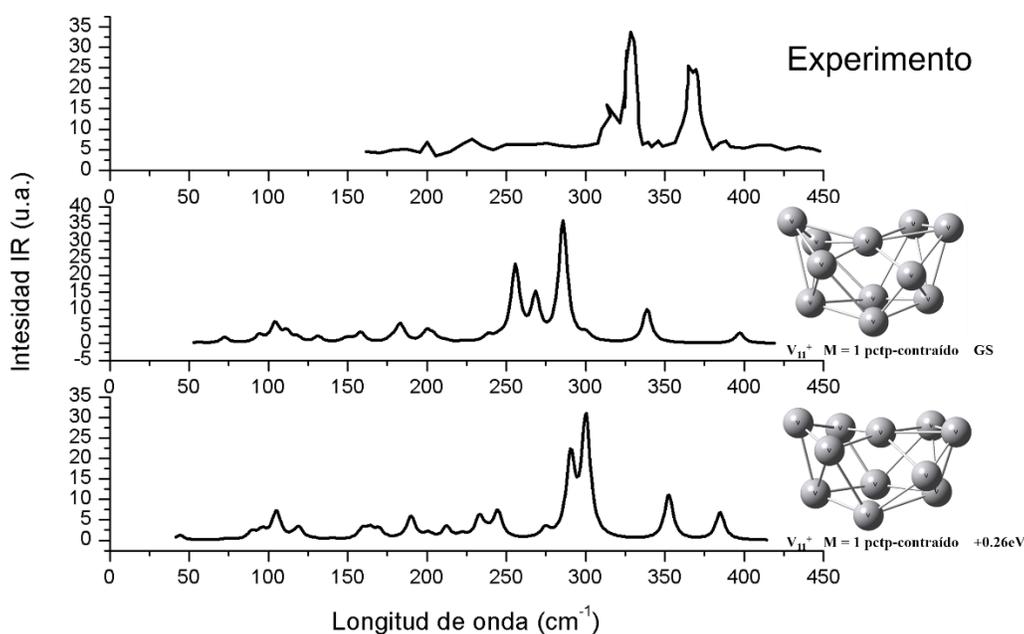


Figura 5.8. Comparación del espectro experimental de  $V_{11}^+$  y los isómeros calculados

### 5.1.5 SISTEMAS $V_{12}$ Y $V_{12}^+$

El estado basal encontrado para  $V_{12}$  posee una estructura del tipo bipirámide pentagonal pentaapical (distorted pentacapped pentagonal bipyramid, **dpcpbbp**) con espín nulo. Dicha estructura es poco simétrica, al presentarse dímeros con distancias de enlace menores que 2.0 Å, mientras que las distancias de enlace más grandes tienen un promedio de 2.65 Å, valor cercano a la distancia mínima entre átomos de vanadio en el sólido (2.62 Å). Esta estructura coincide con las reportadas por Gutsev [54] y Sun[66]. Las estructuras icosaédricas poseen una energía mayor: el singulete presenta la menor energía, la cual se encuentra a 0.23 eV del estado basal.

De forma similar al caso del cúmulo  $V_{11}$ , al quitar un electrón del cúmulo hay un cambio de geometría del estado basal. El cúmulo  $V_{12}^+$  posee una estructura icosaédrica de mínima energía con una multiplicidad  $M=2$ . A 0.17 eV del GS, se encuentra un isómero con estado electrónico doblete y geometría del tipo bipirámide pentagonal pentaapical.

El espectro experimental de  $V_{12}^+$  está conformado por diversas señales. En este se observan bandas en 354  $\text{cm}^{-1}$  (A), 307  $\text{cm}^{-1}$  (B), 285  $\text{cm}^{-1}$  (C) y 180  $\text{cm}^{-1}$  (D). El doblete bipirámide pentagonal pentaapical que se encuentra a 0.17 eV del estado basal posee dos

señales en  $315.50$  y  $307\text{ cm}^{-1}$  que logran representar la banda B del espectro experimental en combinación con una señal adicional en  $312\text{ cm}^{-1}$ , proveniente de un isómero de misma estructura con multiplicidad  $M=4$ . Este último también exhibe una señal en  $290\text{ cm}^{-1}$ , representativa de la banda experimental C. El espectro del estado basal representa pobremente el experimental al exhibir dos señales características en  $267$  y  $261\text{ cm}^{-1}$ , similares a aquellas observadas en el primer isómero con un corrimiento de más de  $40\text{ cm}^{-1}$ .

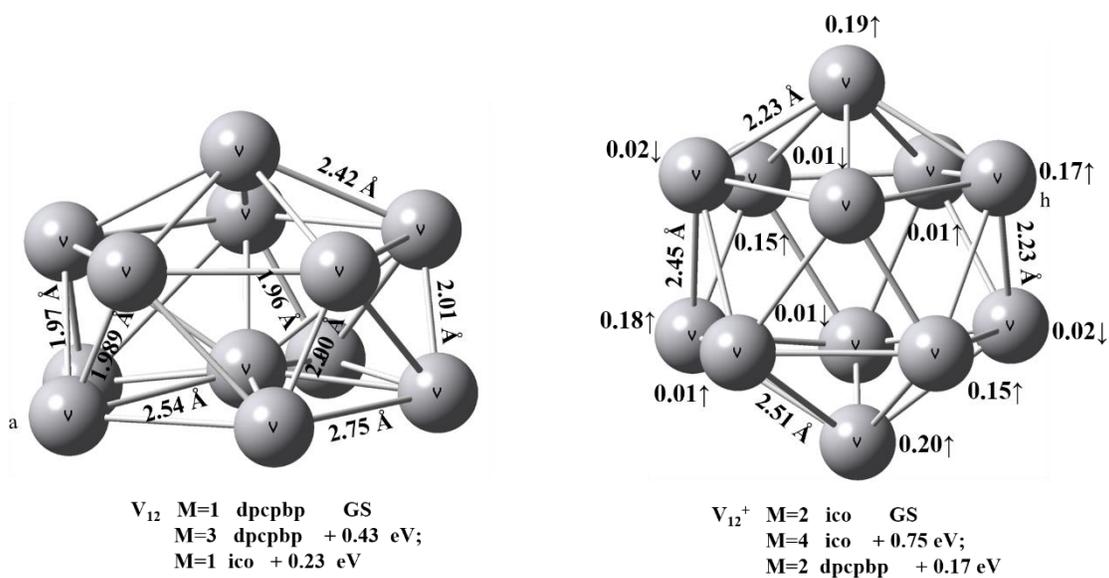


Figura 5. 9. Estructuras basales para cúmulos  $V_{12}$  neutro y catiónico y energías relativas de isómeros próximos

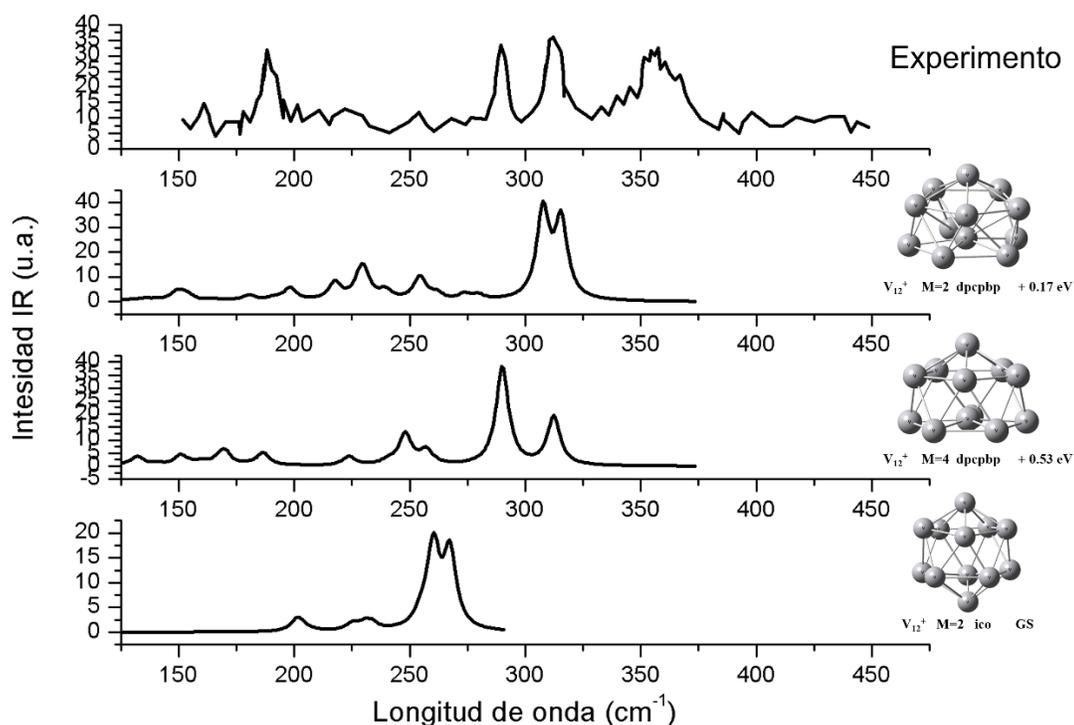


Figura 5.10. Comparación del espectro experimental de  $V_{12}^+$  y los isómeros calculados

### 5.1.6 SISTEMAS $V_{13}$ Y $V_{13}^+$

La estructura del estado basal localizado para  $V_{13}$  es un icosaedro distorsionado con multiplicidad  $M=2$ . Una de las posiciones apicales del icosaedro presenta una distancia de enlace propia del dímero. Por esta razón, las distancias entre este átomo y los que lo rodean son mayores al promedio de la distancia de los enlaces, haciendo que la estructura del icosaedro esté abierta en la parte inferior. Dicho átomo posee también un número de coordinación menor que el de los demás átomos en el icosaedro. Un isómero a 0.11 eV posee una variación de icosaedro, donde los enlaces presentan mayor simetría. En esta estructura también se observa la presencia de dímeros.

El estado basal de  $V_{13}^+$  es un singlete con estructura de icosaedro distorsionado. La presencia de dímeros disminuye la simetría de esta estructura de forma análoga al cúmulo neutro. Un isómero, cuyo estado más cercano al basal es un triplete a 0.12 eV, posee una estructura de icosaedro donde la distorsión se refleja en un alargamiento del cúmulo. Este

isómero también muestra la presencia de dímeros. Todas las estructuras icosaédricas de  $V_{13}$  poseen un átomo central a diferencia del icosaedro distorsionado de  $V_{12}$ .

En el espectro experimental de  $V_{13}^+$  se observan bandas en  $430-440\text{ cm}^{-1}$  (A),  $410\text{ cm}^{-1}$  (B),  $330-340\text{ cm}^{-1}$  (C) y una señal pequeña en  $210-220\text{ cm}^{-1}$  (D). El espectro infrarrojo del estado basal calculado presenta dos señales muy cercanas, en  $276$  y  $278\text{ cm}^{-1}$ , debidas a la vibración de los dímeros; estas señales se presentan en la figura 5.11. Dichas señales pueden representar la banda A del espectro experimental debido a su forma y cercanía entre bandas. De misma forma existen dos señales en  $341$  y  $329\text{ cm}^{-1}$  que pueden ser asociadas a la banda B, así como las señales presentes en  $341$  y  $329\text{ cm}^{-1}$  podrían explicar las bandas C y D, si se consideran los corrimientos hacia longitudes de onda más bajas, como en el caso del espectro de  $V_{11}^+$ .

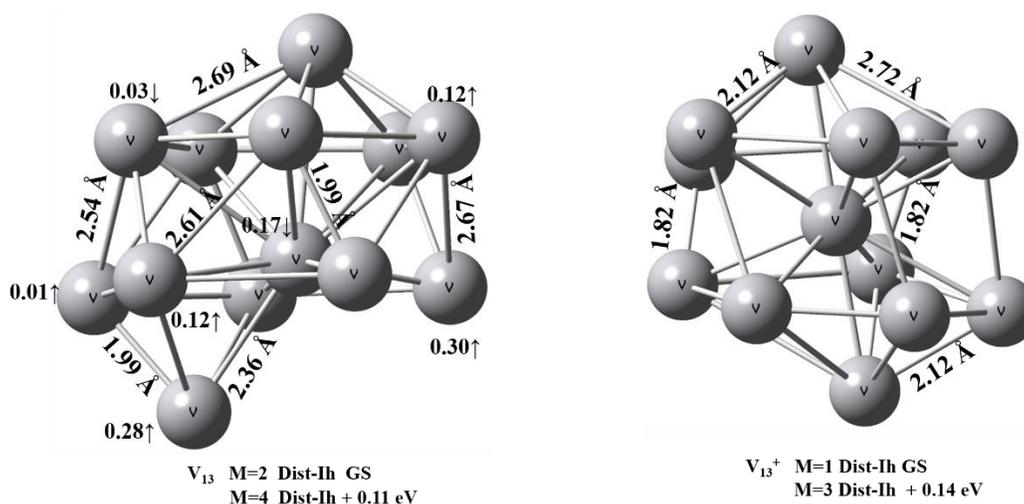


Figura 5.11. Estructuras basales para cúmulos  $V_{13}$  neutro y catiónico y energías relativas de isómeros próximos

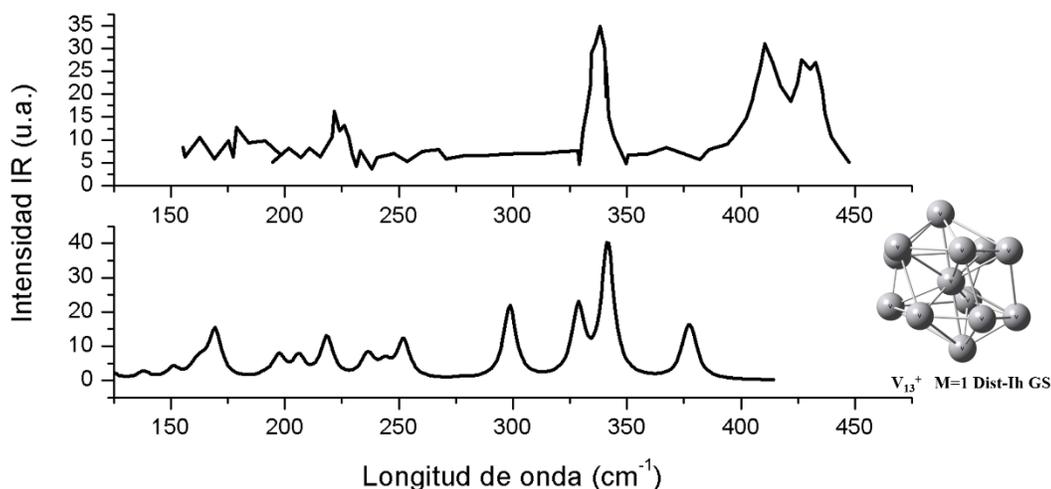


Figura 5.12. Comparación del espectro experimental de  $V_{13}^+$  y el estado basal calculado

### 5.1.7 PROPIEDADES GENERALES DE LOS SISTEMAS $V_n$ Y $V_n^+$

En las tablas 5.1 y 5.2 se muestran los parámetros estructurales de cúmulos neutros y catiónicos respectivamente, donde  $R_e$  es la distancia internuclear entre los átomos. Es posible observar, a lo largo de ambas tablas, la prevalencia del dímero en las estructuras. En estructuras con un mayor grado de simetría, como el *bicapped*-antiprisma cuadrado de  $V_{10}$  y el icosaedro de  $V_{12}$ , la distancia internuclear presenta un aumento significativo. Por consiguiente, el intervalo de distancias internucleares es menor.

Otra generalidad importante es la preferencia por un bajo espín para las estructuras del estado basal. A excepción del estado basal de  $V_8$ , todas las demás estructuras presentan la mínima multiplicidad posible.

Tabla 5.1 Parámetros estructurales de los cúmulos neutros

Número de átomos	Geometría	Multiplicidad (M)	$R_e$ (Å)	Energía Relativa (eV)
8	Octaedro biapical distorsionado	3	1.88 <sup>2</sup> ; 1.89 <sup>2</sup> ; 2.52-2.97	0.00
		1	1.84 <sup>4</sup> ; 2.57-2.74	0.19
		5	1.91 <sup>2</sup> ; 1.92 <sup>2</sup> ; 2.43-2.97	0.78

8	Bipirámide pentagonal apical	3	1.82 <sup>2</sup> ; 1.90 <sup>2</sup> ; 2.42-2.74	0.69
		5	1.76 <sup>2</sup> ; 1.83; 1.85; 2.48-2.78	1.24
		1	1.75 <sup>2</sup> ; 1.80 <sup>2</sup> ; 2.41-3.02	1.52
9	Bipirámide pentagonal biapical	2	1.90-1.93 <sup>4</sup> ; 2.38-2.62	0.00
		4	1.86; 1.89; 2.00-2.60	0.24
		6	1.90 <sup>2</sup> ; 2.06-2.61	0.55
	Prisma trigonal triapical	2	2.12 <sup>2</sup> ; 2.20-2.65	0.17
		4	2.16 <sup>2</sup> ; 2.24 <sup>2</sup> ; 2.46-2.57	0.40
		6	2.26-2.65	0.91
10	Antiprisma cuadrado biapical	1	2.04 <sup>4</sup> ; 2.26 <sup>8</sup> ; 2.47 <sup>4</sup> ; 2.56 <sup>8</sup>	0.00
		3	2.26 <sup>16</sup> ; 2.55 <sup>8</sup>	0.52
		5	2.00-2.05 <sup>3</sup> ; 2.16 <sup>2</sup> ; 2.27-2.53	1.27
	Antiprisma cuadrado biapical distorsionado	1	1.87 <sup>2</sup> ; 1.95 <sup>2</sup> ; 2.28-2.62	0.94
		3	1.85; 1.95; 2.11-2.67	1.28
		5	1.87; 1.96; 2.04-2.82	1.62
11	Prisma trigonal pentaapical	2	1.78; 1.97; 2.03 <sup>3</sup> ; 2.24-2.97	0.00
		4	1.78; 2.02 <sup>3</sup> ; 2.11-2.97	0.11
		6	2.03 <sup>2</sup> ; 2.21-2.68	0.67
	pctp-contraído	4	1.78; 2.10-2.97	0.11
		2	1.81; 1.90; 2.09-2.66	0.13
		6	1.85; 1.96; 1.99-2.77	0.66
12	Bipirámide pentagonal pentaapical	1	1.96-2.01 <sup>4</sup> ; 2.28-2.98	0.00
		5	1.91; 1.98-2.01 <sup>4</sup> ; 2.30-2.66	0.37
		3	2.02; 2.06; 2.14-2.69	0.43
	Icosaedro	1	2.18-2.22 <sup>9</sup> ; 2.38-2.56	0.23
		3	2.22-2.50	0.28
		5	2.13-2.54	1.15
13	Icosaedro distorsionado	2	1.99-2.05 <sup>5</sup> ; 2.36-2.68	0.00
		4	1.83 <sup>2</sup> ; 1.96 <sup>4</sup> ; 2.38-3.00	0.11
		6	1.87 <sup>4</sup> ; 1.99 <sup>2</sup> ; 2.40-2.94	0.26

<sup>a</sup>Número de veces que aparece dicho enlace en la estructura, o bien, el intervalo de distancias indicado.

Tabla 5.2 *Parámetros estructurales de los cúmulos catiónicos*

Número de átomos	Geometría	Multiplicidad (M)	$R_e$ (Å)	Energía Relativa (eV)
8	Octaedro biapical distorsionado	2	1.88-1.90 <sup>4</sup> ; 2.46-2.71	0.00
		4	1.92 <sup>4</sup> ; 1.94 <sup>2</sup> ; 2.50-2.76	0.22
		6	1.98-2.20 <sup>4</sup> ; 2.43-2.97	0.64
	Bipirámide pentagonal apical	2	1.82 <sup>2</sup> ; 1.88 <sup>2</sup> ; 2.40-2.77	0.44
		4	1.77 <sup>2</sup> ; 1.82 <sup>2</sup> ; 2.50-2.78	0.74
		6	1.77 <sup>2</sup> ; 1.82 <sup>2</sup> ; 2.56-2.83	1.36
9	Bipirámide pentagonal biapical	1	1.90; 2.08 <sup>2</sup> ; 2.18-2.57	0.00
		3	1.92 <sup>2</sup> ; 1.95; 2.26-2.61	0.003
		5	1.87 <sup>2</sup> ; 2.27-2.63	0.25
	Prisma trigonal triapical	1	2.12-2.64	0.18
		3	2.20-2.60	0.23
		5	2.02 <sup>2</sup> ; 2.16-2.61	0.50
10	Antiprisma cuadrado biapical	2	1.97 <sup>2</sup> ; 2.08 <sup>2</sup> ; 2.37- 2.59	0.00
		4	2.21 <sup>4</sup> ; 2.30-2.58	0.59
		6	2.01 <sup>2</sup> ; 2.24-2.62	1.17
	Antiprisma cuadrado biapical distorsionado	4	1.88; 2.01-2.70	1.16
		2	1.82; 1.84; 1.98; 2.07-2.71	1.28
		6	1.83; 1.86; 2.09-2.81	1.49
11	pctp-contraído	1	1.80; 1.87; 1.93; 2.13-2.71	0.00
		3	1.78; 1.86; 1.96; 2.16-2.77	0.01
		5	1.81; 2.03 <sup>3</sup> ; 2.17-2.90	0.55
	Prisma trigonal pentaapical	1	1.81; 1.85; 1.99-2.86	0.26
		5	1.79; 1.84; 1.98-2.88	0.30
		3	1.82; 1.92; 2.09-2.80	0.32
12	Icosaedro	2	2.22-2.47	0.00
		4	2.27-2.54	0.75
		6	2.18-2.78	1.67

12		2	1.98-2.08 <sup>5</sup> ; 2.26-2.87	0.17
	Bipirámide pentagonal	4	2.17-2.62	0.70
	pentaapical	6	2.03-2.09 <sup>5</sup> ; 2.31-2.71	0.73
13	Icosaedro distorsionado	1	1.82 <sup>2</sup> ; 2.12 <sup>3</sup> ; 2.31-2.96	0.00
		3	1.81 <sup>2</sup> ; 1.94 <sup>2</sup> ; 2.00-3.07	0.14
		5	1.84 <sup>2</sup> ; 1.93 <sup>2</sup> ; 2.00-3.13	0.30

<sup>x</sup>Número de veces que aparece dicho enlace en la estructura, o bien, el intervalo de distancias indicado.

En la tabla 5.3 se muestran los valores de momento magnético promedio por átomo y el momento dipolar de cada sistema estudiado. El momento magnético promedio corresponde a la suma de las densidades de espín atómicas de Mulliken entre el número total de átomos.

El momento magnético promedio por átomo disminuye conforme el cúmulo aumenta de tamaño, a pesar de la existencia de máximos y mínimos en el intervalo de sistemas estudiados. Dada la presencia de isómeros cercanos en energía al estado basal, se incluyen algunos momentos magnéticos múltiples en los sistemas. Esta tendencia ha sido encontrada en trabajos previos [64], [66].

Wang y colaboradores[17] clasificaron el comportamiento de los cúmulos de vanadios basados en estudios de espectroscopia de fotoelectrones: los cúmulos de 3 a 12 átomos presentan un comportamiento molecular, mientras que los cúmulos de 13 a 16 átomos exhiben indicios de una transición al comportamiento del sólido. Los resultados expuestos en el presente trabajo coinciden con tal clasificación: en las estructuras se aprecian dímeros, los cuales incrementan su distancia internuclear para los estados basales conforme aumenta el tamaño del sistema. De misma forma el momento magnético promedio muestra ser generalmente distinto de cero. Sabiendo que el átomo de vanadio posee un momento magnético igual a  $3 \mu_B$  y que el sólido es paramagnético, este valor es un indicio de zonas de transición[89].

El momento dipolar de los cationes es considerablemente mayor que el de los cúmulos neutros en los sistemas  $V_8^+$ ,  $V_9^+$  y  $V_{11}^+$ . Esto es resultado de una mayor distorsión

en sus estructuras, y consecuentemente de su distribución de carga, con respecto a su respectiva estructura neutra. De manera similar los sistemas que exhiben el menor momento dipolar son  $V_{10}$  ( $V_{10}^+$ ) y  $V_{12}$  ( $V_{12}^+$ ). La simetría en la estructura de dichos sistemas juega un rol importante en la distribución de carga y en su bajo momento dipolar, pues los átomos en la estructura son equivalentes entre sí y generan una baja variación de sus parámetros a lo largo de esta.

Tabla 5.3 Momento magnético y momento dipolar de los estados basales

Sistema $V_n$	Momento magnético promedio ( $\mu_B$ )	Momento dipolar (D)	Sistema $V_n^+$	Momento magnético promedio ( $\mu_B$ )	Momento dipolar (D)
8	0.25	0.00	8	0.12	7.35
9	0.11	0.64	9	0.00; 0.22	2.44
10	0.00	0.00	10	0.10	0.06
11	0.09	1.34	11	0.00; 0.18	2.10
12	0.00	1.34	12	0.08	0.24
13	0.08	1.52	13	0.00	0.36

## 5.2 ENERGÍA DE IONIZACIÓN DE CÚMULOS $V_n$

A continuación, se presentan los valores de energía de ionización adiabática obtenidos mediante la ecuación 4.2.1. Los valores calculados a partir de los estados basales reproducen bien los valores experimentales, donde el error máximo presentado fue  $E_{\max} < 6\%$ . Igualmente se logra reproducir la tendencia principal observada por Cox, donde la disminución en la energía de ionización presenta oscilaciones que resultan en mínimos y máximos locales[20]. Adicionalmente, en la tabla 5.4 se presentan entre paréntesis los valores correspondientes a la transición del estado basal neutro al isómero catiónico, el cual se encuentra próximo en energía y se usa para los análisis de espectros infrarrojos de las figuras 5.8 y 5.10. Haciendo uso de las propiedades de estos isómeros, los valores son aún más cercanos a la energía de ionización experimental, apoyando la posible existencia de distintos isómeros como mínimos locales de forma experimental [61], [63]. Los valores representados en la gráfica de la figura 5.13 son aquellos correspondientes a la EI de los estados basales tanto de cúmulos neutros como de catiónicos.

En el intervalo de cúmulos estudiados todos los cambios en la multiplicidad al ser ionizados fueron de  $\Delta M = \pm 1$ , regla comúnmente presentada en este proceso.

Como se ha explicado con anterioridad, la tendencia general es la disminución en la energía de ionización a causa del incremento del tamaño del cúmulo: el electrón que se ioniza se encuentra en un pozo cuántico de magnitudes cada vez mayores, por lo que el comportamiento del cúmulo se pierde progresivamente. El efecto de la deslocalización del electrón a lo largo de un cúmulo cada vez más grande resulta de importancia. Otra observación que se logra hacer en la gráfica a partir de los valores de EI adiabática es un quiebre a la mitad del intervalo estudiado: los cúmulos  $V_8$ ,  $V_9$  y  $V_{10}$  presentan valores por encima de 5 eV y un error con respecto al valor experimental de menos del 3%, mientras que los cúmulos  $V_{11}$ ,  $V_{12}$  y  $V_{13}$  presentan valores por debajo de 5 eV con errores mayores. Dado que los isómeros del primer grupo son más similar entre sí que los isómeros encontrados para el segundo grupo, los cambios en la energía de ionización del primer grupo no serán tan abruptos. Como se mencionó anteriormente, el cálculo de la energía de ionización con otros isómeros para el caso de  $V_{11}$  y  $V_{12}$  genera resultados más cercanos al experimento, por lo cual es importante considerar la existencia de isómeros más diversos conforme el tamaño del cúmulo crece.

La energía de ionización es un parámetro experimental importante, al igual que el magnetismo, que permite observar un acercamiento al comportamiento de la estructura del sólido; dicho parámetro permite también encontrar zonas de transición cúmulo-sólido. La energía de ionización de un cúmulo metálico se aproxima a la función trabajo del metal conforme el tamaño del cúmulo incrementa [90], [91]. Los resultados de los cálculos realizados en el presente trabajo logran reproducir la tendencia observada en la información experimental reportada por Cox y colaboradores [58][20] en el intervalo de estudio: la energía de ionización disminuye conforme el tamaño del cúmulo incrementa, donde la energía de ionización mínima obtenida en ambos casos corresponde a  $V_{13}$ . Aunque la energía de ionización menor corresponde a este cúmulo, su valor aún dista de aquél experimental para la función trabajo del metal vanadio,  $W = 4.3$  eV [92]. Estos resultados son congruentes con los reportados por Wang y colaboradores [17] mediante espectroscopia fotoelectrónica (PES), al encontrarse una zona de transición cúmulo-sólido para  $V_{13}$ . Tanto los valores de

magnetismo, energía de ionización, y la estructura basal encontrada para este cúmulo indican un comportamiento aún propio de un cúmulo, con indicios de cambios en las interacciones puramente superficiales al encontrar un átomo central.

Tabla 5.4 Energías de ionización adiabáticas de cúmulos de vanadio

Sistema $V_n$	Energía de ionización experimental (eV) <sup>a</sup>	Energía de ionización adiabática (eV)	Diferencia $E_{\text{exp}}-E_{\text{ad}}$ (eV)
8	5.36	5.39	0.03
9	5.20	5.12	0.08
10	5.17	5.30	0.13
11	4.99	4.71 (4.97) <sup>b</sup>	0.28 (0.02)
12	4.95	4.72 (4.90) <sup>c</sup>	0.23 (0.05)
13	4.93	4.67	0.26

<sup>a</sup> Resultados obtenidos del trabajo de Cox y colaboradores[20]. Dichos valores poseen una incertidumbre estimada de  $\pm 0.05$  eV.

<sup>b</sup> Energía de ionización para el proceso  $V_{11}(\text{GS}) \rightarrow V_{11}^+ (+0.26 \text{ eV}) + e^-$ .

<sup>c</sup> Energía de ionización para el proceso  $V_{12}(\text{GS}) \rightarrow V_{12}^+ (+0.17 \text{ eV}) + e^-$ .

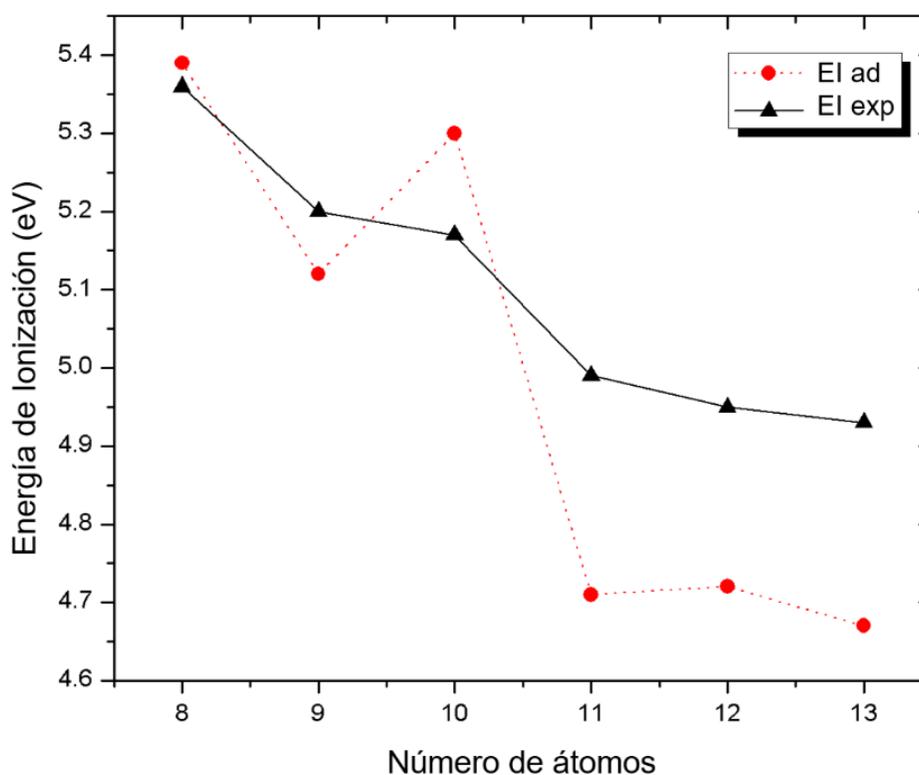


Figura 5.13. Energía de ionización calculada (adiabática) y experimental de cúmulos aislados

### 5.3 ENERGÍA DE DISOCIACIÓN DE CÚMULOS $V_n$

Las tablas 5.5 y 5.6 señalan las rutas de disociación estudiadas para los cúmulos catiónicos y neutros, así como la energía relacionada con dichos procesos (ecuaciones 4.2.3 y 4.2.4). Estas energías pertenecientes a los procesos de los cúmulos calculados fueron comparadas con el resultado experimental reportado por Armentrout *et al.* [27], donde la energía de disociación reportada representa el proceso  $V_n \rightarrow V_{n-1} + V$ .

En ambas tablas se presentan fragmentaciones de uno y dos átomos de vanadio. Para las fragmentaciones donde un átomo de vanadio se disocia, se utilizó una corrección de 0.25 eV debido a la determinación de un estado basal calculado con multiplicidad  $M=6$ , el cual difiere del experimental  $M=4$  [93] (véase *Apéndice II*). Para las fragmentaciones de dos átomos de vanadio se utilizó la energía del dímero.

Tabla 5.5 Energías de disociación estimadas  $D_n$  para las rutas de disociación de cúmulos  $V_n$ .

Ruta de disociación	Teoría (eV)	Experimento <sup>a</sup> (eV)	Error (eV)
$V_8(\text{dbcOh}, M=3, \text{GS}) \rightarrow V_7(\text{dpbp}, M=2, \text{GS}) + V(M=4, \text{GS})$	3.63	4.11 (0.18) <sup>b</sup>	0.48
$V_8(\text{dbcOh}, M=3, \text{GS}) \rightarrow V_7(\text{dpbp}, M=4, +0.32 \text{ eV}) + V(M=4, \text{GS})$	3.95	-	-
$V_9(\text{dbcppb}, M=2, \text{GS}) \rightarrow V_8(\text{dbcOh}, M=3, \text{GS}) + V(M=4, \text{GS})$	3.16	3.51 (0.24)	0.35
$V_9(\text{dbcppb}, M=2, \text{GS}) \rightarrow V_8(\text{CPBP}, M=1, +0.19 \text{ eV}) + V(M=4, \text{GS})$	3.35	-	-
$V_{10}(\text{bcsap}, M=1, \text{GS}) \rightarrow V_9(\text{dbcppb}, M=2, \text{GS}) + V(M=4, \text{GS})$	4.03	3.93 (0.22)	0.10
$V_{11}(\text{pctp}, M=2, \text{GS}) \rightarrow V_{10}(\text{bcsap}, M=1, \text{GS}) + V(M=4, \text{GS})$	2.59	3.78 (0.25)	1.19
$V_{11}(\text{pctp-contraído}, M=2, +0.02 \text{ eV}) \rightarrow V_9(\text{dbcppb}, M=2, \text{GS}) + V_2(M=3, \text{GS})$	4.28	-	-
$V_{11}(\text{pctp}, M=4, +0.13 \text{ eV}) \rightarrow V_9(\text{dbcppb}, M=2, \text{GS}) + V_2(M=3, \text{GS})$	4.17	-	-
$V_{11}(\text{pctp}, M=2, +0.15 \text{ eV}) \rightarrow V_9(\text{dbcppb}, M=2, \text{GS}) + V_2(M=3, \text{GS})$	4.15	-	-
$V_{11}(\text{pctp}, M=2, +0.04 \text{ eV}) \rightarrow V_9(\text{dbcppb}, M=2, \text{GS}) + V_2(M=3, \text{GS})$	4.26	-	-
$V_{12}(\text{dpcbpb}, M=1, \text{GS}) \rightarrow V_{11}(\text{pctp}, M=2, \text{GS}) + V(M=4, \text{GS})$	3.63	4.09 (0.30)	0.46
$V_{12}(\text{dpcbpb}, M=1, \text{GS}) \rightarrow V_{10}(\text{bcsap}, M=1, \text{GS}) + V_2(M=3, \text{GS})$	3.90	-	-
$V_{13}(M=2, \text{Dist-Ih}, \text{GS}) \rightarrow V_{12}(\text{dpcbpb}, M=1, \text{GS}) + V(M=4, \text{GS})$	3.67	4.63 (0.33)	0.96
$V_{13}(M=2, \text{Dist-Ih}, \text{GS}) \rightarrow V_{11}(\text{pctp}, M=2, \text{GS}) + V_2(M=3, \text{GS})$	4.99	-	-
$V_{13}(M=4, \text{Dist-Ih}, +0.11 \text{ eV}) \rightarrow V_{11}(\text{pctp}, M=2, \text{GS}) + V_2(M=3, \text{GS})$	4.87	-	-
$V_{13}(M=4, \text{Dist-Ih}, +0.11 \text{ eV}) \rightarrow V_{12}(\text{dpcbpb}, M=1, \text{GS}) + V(M=4, \text{GS})$	3.56	-	-

<sup>a</sup>Referencia [93]

<sup>b</sup>Incertidumbre del experimento

Tabla 5.6 Energías de disociación estimadas  $D_n^+$  para las rutas de disociación de cúmulos  $V_n^+$ .

Ruta de disociación	Teoría (eV)	Experimento <sup>a</sup> (eV)	Error (eV)
$V_8^+$ (dbcOh, M=2, GS) $\rightarrow$ $V_7^+$ (dpbp, M=1, GS) + V(M=4, GS)	3.75	3.99(0.17) <sup>b</sup>	0.24
$V_8^+$ (dbcOh, M=2, GS) $\rightarrow$ $V_7^+$ (dpbp, M=3, 0.07 eV) + V(M=4, GS)	3.82	-	-
$V_9^+$ (M=1, dbcpbp, GS) $\rightarrow$ $V_8^+$ (dbcOh, M=2, GS) + V(M=4, GS)	3.22	3.67(0.23)	0.45
$V_9^+$ (M=1, dbcpbp, GS) $\rightarrow$ $V_8^+$ (cpbp, M=2, 0.20 eV) + V(M=4, GS)	3.42	-	-
$V_{10}^+$ (bcsap, M=2, GS) $\rightarrow$ $V_9^+$ (M=1, dbcpbp, GS) + V(M=4, GS)	3.85	3.96(0.21)	0.11
$V_{11}^+$ (pctp-contraído M=1, GS) $\rightarrow$ $V_{10}^+$ (bcsap, M=2, GS) + V(M=4, GS)	3.16	3.96(0.24)	0.80
$V_{11}^+$ (pctp-contraído, M=1, GS) $\rightarrow$ $V_9^+$ (dbcpbp, M=1, GS) + $V_2$ (M=3, GS)	4.69	-	-
$V_{12}^+$ (ico, M=2, GS) $\rightarrow$ $V_{11}^+$ (pctp-contraído, M=1, GS) + V(M=4, GS)	3.64	4.13(0.29)	0.49
$V_{12}^+$ (dpcpbp, M=2, +0.17 eV) $\rightarrow$ $V_{11}^+$ (pctp-contraído, M=1, GS) + V(M=4, GS)	3.46	-	-
$V_{12}^+$ (dpcpbp, M=2, +0.17 eV) $\rightarrow$ $V_{10}^+$ (bcsap, M=2, GS) + $V_2$ (M=3, GS)	4.31	-	-
$V_{13}^+$ (M=1, Dist-I <sub>h</sub> , GS) $\rightarrow$ $V_{12}^+$ (ico, M=2, GS) + V(M=4, GS)	3.73	4.65(0.32)	0.92
$V_{13}^+$ (M=1, Dist-I <sub>h</sub> , GS) $\rightarrow$ $V_{11}^+$ (pctp-contraído, M=2, GS) + $V_2$ (M=3, GS)	5.05	-	-
$V_{13}^+$ (M=1, Dist-I <sub>h</sub> , +0.12 eV) $\rightarrow$ $V_{11}^+$ (pctp-contraído, M=2, GS) + $V_2$ (M=3, GS)	4.93	-	-
$V_{13}^+$ (M=1, Dist-I <sub>h</sub> , +0.12 eV) $\rightarrow$ $V_{12}^+$ (ico, M=2, GS) + V(M=4, GS)	3.61	-	-

<sup>a</sup>Referencia [93]

<sup>b</sup>Incertidumbre del experimento

Los valores teóricos presentes en las tablas 5.5 y 5.6 presentan errores que son similares en promedio. Para los cúmulos (neutros y catiónicos) de 11 y 13 átomos se observan los mayores errores en las tablas al comparar el experimento con las rutas de la fragmentación de los estados basales al desprenderse un átomo de vanadio. A lo largo de todo el intervalo de estudio se observa que los valores experimentales pueden ser representados de manera aceptable por rutas diferentes que involucren isómeros; dicha información coincide con el análisis previo de espectros infrarrojo y energías de ionización, donde se expone la presencia de distintos isómeros en el experimento. Además, las rutas de disociación donde un dímero se fragmenta del cúmulo poseen valores igualmente cercanos a los experimentales. Estas rutas son de importancia para aquellas estructuras que exhiben dímeros.

#### 5.4 ORBITALES MOLECULARES DE CÚMULOS $V_n$ y $V_n^+$

La descripción de los orbitales moleculares en los cúmulos permite un análisis cualitativo de estos sistemas con la finalidad de caracterizar su estado electrónico. De tal forma, es posible describir la reactividad del cúmulo y los cambios producidos al abstraerse o sustraerse un electrón[94].

En las figuras 5.14 y 5.15 se muestran los diagramas correspondientes a los orbitales moleculares HOMO y LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital, Lowest Unoccupied Molecular Orbital) para los sistemas neutros y catiónicos. En aquellos casos donde la multiplicidad es  $M > 1$ , se presentan los HOMO y LUMO para estados de espín alfa ( $\uparrow$ ) y beta ( $\downarrow$ ). También se presenta la brecha energética existente entre HOMO y LUMO de mismo espín.

A partir de la distribución de los orbitales LUMO en el cúmulo se logran hacer predicciones acerca de la reactividad: en general, es posible indicar sitios preferentes de adsorción/absorción química asociadas a las protuberancias del orbital[41], [42]. En cúmulos pequeños es común observar la localización de los lóbulos del orbital en partes específicas de la estructura. Sin embargo, en el sistema de estudio actual se observa una deslocalización de los orbitales LUMO a lo largo de todos los átomos, por ello es difícil inferir una posición favorable dependiente de dicho orbital ante la posible adsorción o absorción química de una molécula.

Tabla 5.7 Cambio de multiplicidad de los cúmulos aislados

Sistema $V_n$	Multiplicidad cúmulos neutros	Multiplicidad cúmulos catiónicos
8	3	2
9	2	1
10	1	2
11	2	1
12	1	2
13	2	1

La tabla 5.7 presenta los cambios de multiplicidad en los cúmulos al cambiar de un estado neutro a uno catiónico. Para los cúmulos  $V_8$ ,  $V_9$ ,  $V_{11}$  y  $V_{13}$ , la multiplicidad disminuyó al ocurrir el proceso de ionización. Gracias a los diagramas expuestos en la figura 5.14 se sabe que el electrón fue abstraído del HOMO<sup>↑</sup>, el cual es el menos profundo (de mayor energía) en todos los casos. De modo opuesto, los cúmulos  $V_{10}$  y  $V_{12}$  presentaron un incremento en la multiplicidad al ionizarse, así que la abstracción de este electrón ocasionó la aparición de electrones desapareados que, en consecuencia, generan orbitales alfa (<sup>↑</sup>) y beta (<sup>↓</sup>).

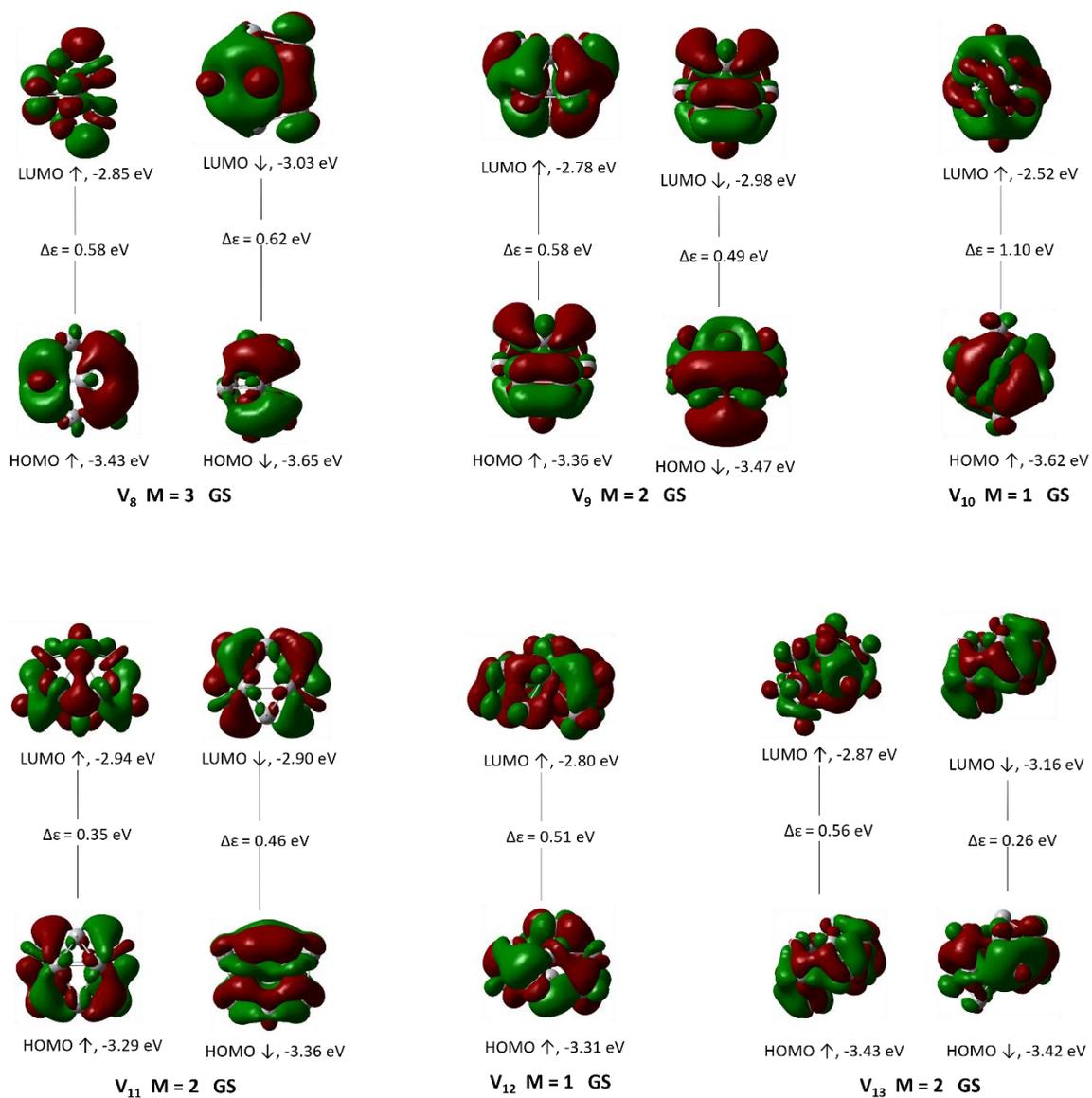


Figura 5.14. Orbitales moleculares de cúmulos  $V_n$

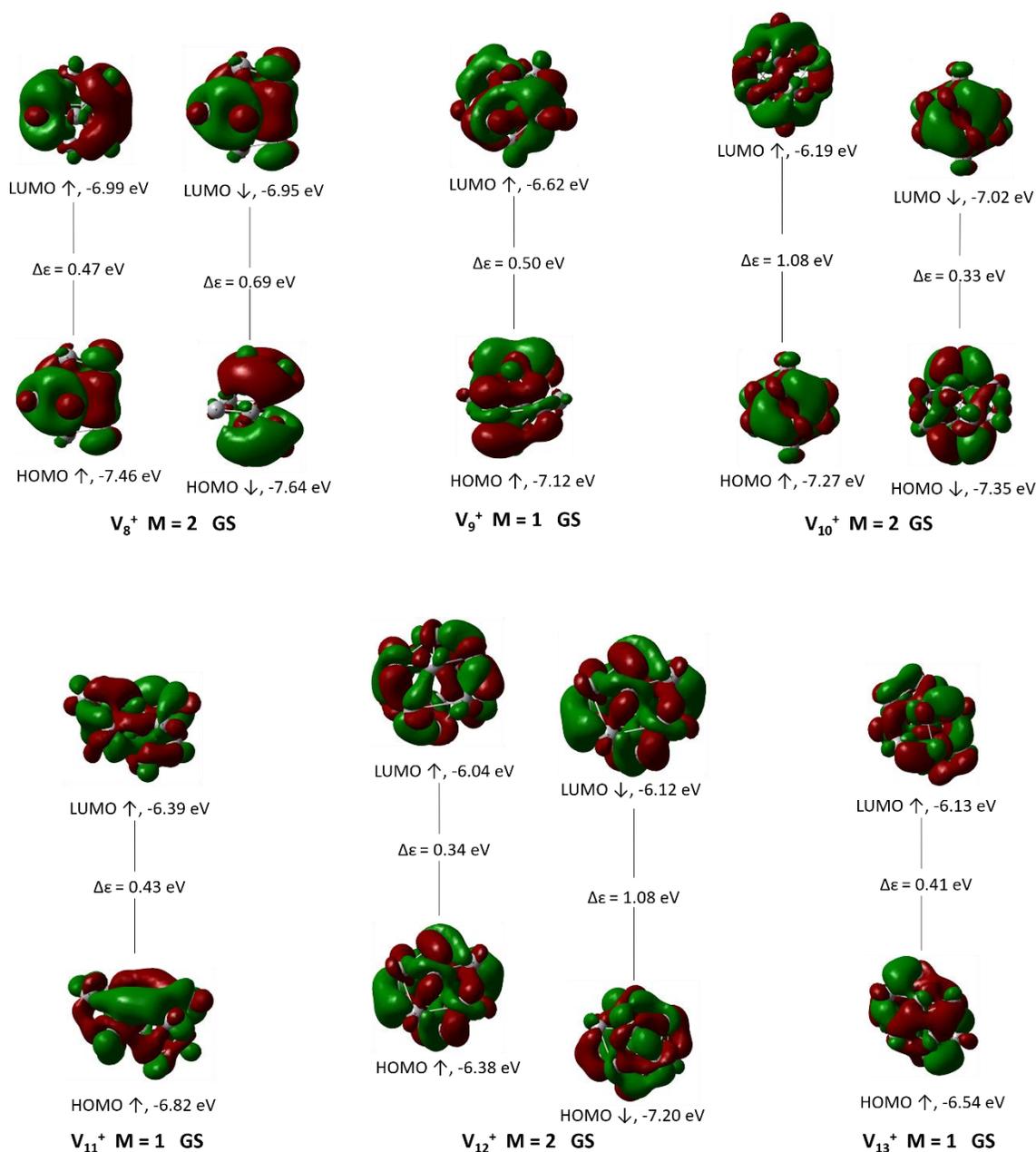


Figura 5.15. Orbitales moleculares de cúmulos  $V_n^+$

La energía de los orbitales frontera de los cúmulos catiónicos es más profunda en comparación con aquella de los cúmulos neutros. Esto es el comportamiento esperado pues una segunda energía de ionización requiere mayor energía a causa de los efectos electrónicos en los sistemas con carga positiva.

Tabla 5.8 Brecha energética HOMO-LUMO de cúmulos aislados

Sistema $V_n$	Brecha HOMO <sup>↑</sup> - LUMO <sup>↑</sup> (eV)	Brecha HOMO <sup>↓</sup> - LUMO <sup>↓</sup> (eV)	Sistema $V_n^+$	Brecha HOMO <sup>↑</sup> - LUMO <sup>↑</sup> (eV)	Brecha HOMO <sup>↓</sup> - LUMO <sup>↓</sup> (eV)
8	0.58	0.62	8	0.47	0.69
9	0.58	0.49	9	0.50	-
10	1.10	-	10	1.08	0.33
11	0.35	0.46	11	0.43	-
12	0.51	-	12	0.34	1.08
13	0.56	0.26	13	0.41	-

Los valores de las brechas energéticas presentados en los diagramas moleculares (*vide supra*) se muestran en la tabla 5.8. Otro factor responsable de la manifestación de una alta o baja reactividad frente a una molécula es la posición energética del LUMO: cuanto más profundo se encuentre el LUMO (más cercano al HOMO), la reactividad frente a una molécula donadora de pares electrónicos aumentará. Cuando la brecha energética es pequeña, las transferencias de carga se ven favorecidas. Esto se traduce en una energía de disociación esperada relativamente más alta[42][41].

A lo largo de la serie de cúmulos neutros las brechas energéticas no son particularmente distintas, a excepción del cúmulo  $V_{10}$ ; su brecha asociada es más alta que la de los demás cúmulos. En la serie de cúmulos catiónicos, los cúmulos  $V_{10}^+$  y  $V_{12}^+$  poseen brechas energéticas con valores que sobresalen del resto de la serie. Se espera que los cúmulos mencionados muestren una energía de disociación cúmulo-agua relativamente menor.

## 5.5 ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y ELECTRÓNICO DE LOS ESTADO BASALES DE COMPLEJOS $V_n$ - $H_2O$ y $V_n^+$ - $H_2O$

En esta sección se discuten principalmente las interacciones entre los cúmulos de vanadio y la molécula de agua, así como los cambios que sufre la molécula de agua después del proceso de adsorción. Como se discutirá en las siguientes secciones, parámetros como la energía de unión  $V_n$ - $H_2O$ , las propiedades de la molécula de agua tras la interacción con el cúmulo y transferencia de carga desde el átomo de oxígeno al de vanadio en los enlaces V-O no presentan alteraciones significativas. Estos resultados indican que la interacción entre el

cúmulo y la molécula de agua no es lo suficientemente fuerte para ser representada por una absorción química, sino por una adsorción.

La superficie de energía potencial fue analizada de forma similar a los cúmulos de vanadio aislados: a cada una de las estructuras optimizadas obtenidas para los sistemas  $V_n$  y  $V_n^+$  se le colocó una molécula de agua en mínimo 4 y máximo 6 posiciones distintas, donde la orientación de la molécula de agua era distinta (orientada hacia el cúmulo ya sea mediante el oxígeno o mediante los átomos de hidrógeno), así como su posición (ubicada cerca de algún vértice de la estructura o a o largo de un enlace). Cada una de las nuevas orientaciones fue calculada con tres multiplicidades distintas, con la finalidad de encontrar el mínimo local. Una vez obtenidas las energías de todas las estructuras, se determinó el estado basal para cada sistema  $V_n^{0,+}$ .

Las propiedades del agua fueron caracterizadas computacionalmente de la misma forma que los cúmulos, haciendo uso del funcional BPW91-D2 6-311++G(2d,2p). El estado basal determinado para la molécula de agua fue un singulete con las características mostradas en la figura 5.16. El estudio de Hasted [95] para la molécula de agua en estado gaseoso indica que las distancias de enlace entre el átomo de oxígeno e hidrógeno son de 0.95718 Å, mientras que el ángulo interno H-O-H tiene un valor de 104.47°. El error determinado para las distancias de enlace en los sistemas  $V_n^{(+)}-H_2O$  es del 1.15% con respecto a los resultados experimentales.

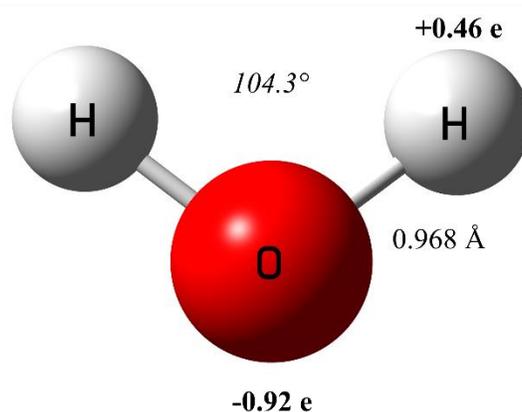


Figura 5.16. Estructura basal de la molécula de agua

### 5.5.1 SISTEMAS $V_8-H_2O$ Y $V_8^+-H_2O$

Los cúmulos  $V_8$  neutro y catión no mostraron cambios estructurales radicales después de su interacción con la molécula de agua. Las propiedades del agua presentaron cambios minúsculos en el sistema neutro, mientras que en el sistema catiónico los cambios son más notorios: por ejemplo, el ángulo H-O-H incrementó a  $107.6^\circ$ .

En ambos casos, la distancia de enlace V-O entre el cúmulo y la molécula de agua es similar:  $2.183 \text{ \AA}$  para el sistema neutro y  $2.122 \text{ \AA}$  para el sistema catiónico. Sin embargo, la posición del agua con respecto al cúmulo es distinta en dos aspectos: en primer lugar, el enlace V-O se encuentra en el átomo que conforma la base del octaedro para el sistema neutro, mientras que en el sistema catiónico este enlace se encuentra en el ápice del octaedro. Por otra parte, la molécula de agua presenta una rotación en su posición de forma que los átomos de hidrógeno estén próximos al cúmulo, fortaleciendo una interacción entre  $V^{-0.48}$  y  $H^{+0.01}$ . Este fenómeno no es exhibido en el sistema catiónico, donde los átomos de hidrógeno están posicionados de forma opuesta al cúmulo.

El sistema neutro presenta un isómero singulete a  $0.07 \text{ eV}$ , donde la molécula de agua se encuentra enlazada al átomo de vanadio en posición apical del octaedro. Análogamente, el sistema catiónico posee un isómero  $0.05 \text{ eV}$  por encima del estado basal, producto del enlace entre la molécula de agua y el átomo de vanadio unido a una de las caras del octaedro. Como se explicó en la sección anterior, el LUMO en ambos sistemas se encuentra deslocalizado a lo largo de la estructura. Por ello es difícil determinar una posición favorable para el sitio de absorción preferente. Aunado a lo anterior, el número de coordinación de los átomos en el cúmulo oscila entre 3 y 4, fortaleciendo la prevalencia de isómeros con distintos sitios de enlace.

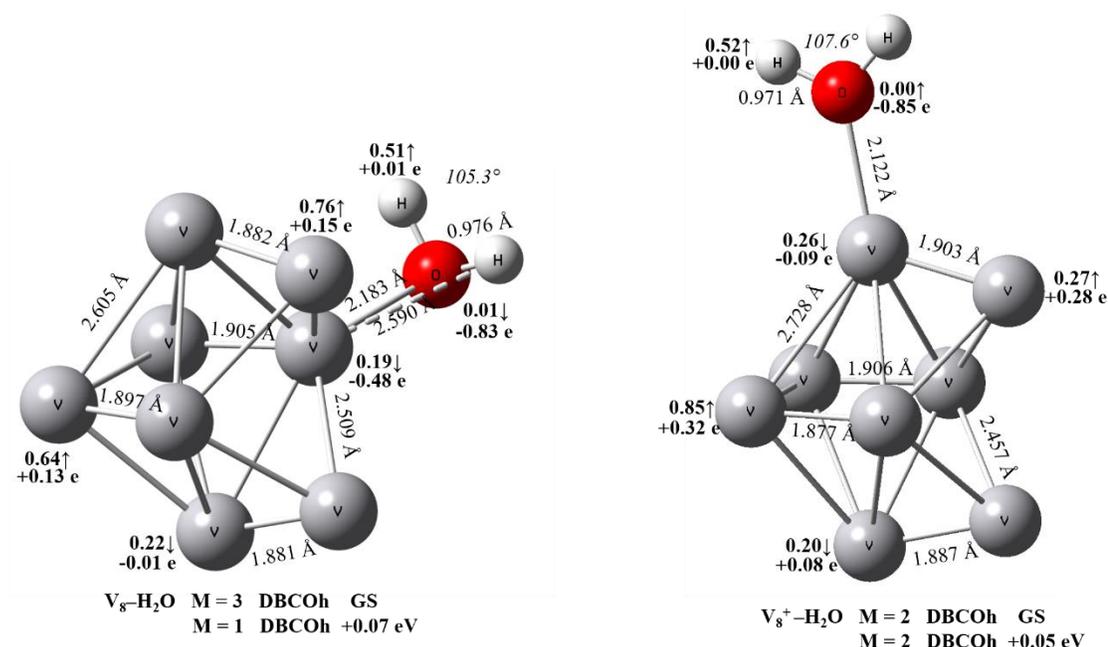


Figura 5.17. Estructuras basales de los sistemas  $V_8-H_2O$  y  $V_8^+-H_2O$

### 5.5.2 SISTEMAS $V_9-H_2O$ Y $V_9^+-H_2O$

Las geometrías de los cúmulos formados por nueve átomos permanecieron indistintas después de enlazarse con una molécula de agua. El cambio en el ángulo interno del agua también fue mayor en el sistema catiónico que en el neutro.

Tanto para el sistema neutro como para el catiónico, el isómero con menor energía fue aquel donde el agua se enlaza al átomo apical de la bipirámide pentagonal. Los átomos de hidrógeno presentan una interacción significativa con el átomo de vanadio que enlaza directamente al agua, estando esta molécula casi perpendicular a dicho átomo. Un isómero con multiplicidad  $M=3$  se encuentra a 0.06 eV por encima del estado basal del sistema catiónico. En dicha estructura, el cúmulo presenta una estructura menos simétrica debido al relativo incremento de espín. Como consecuencia, la molécula de agua se encuentra unida al átomo de vanadio con un ángulo más cerrado en comparación con el estado basal.

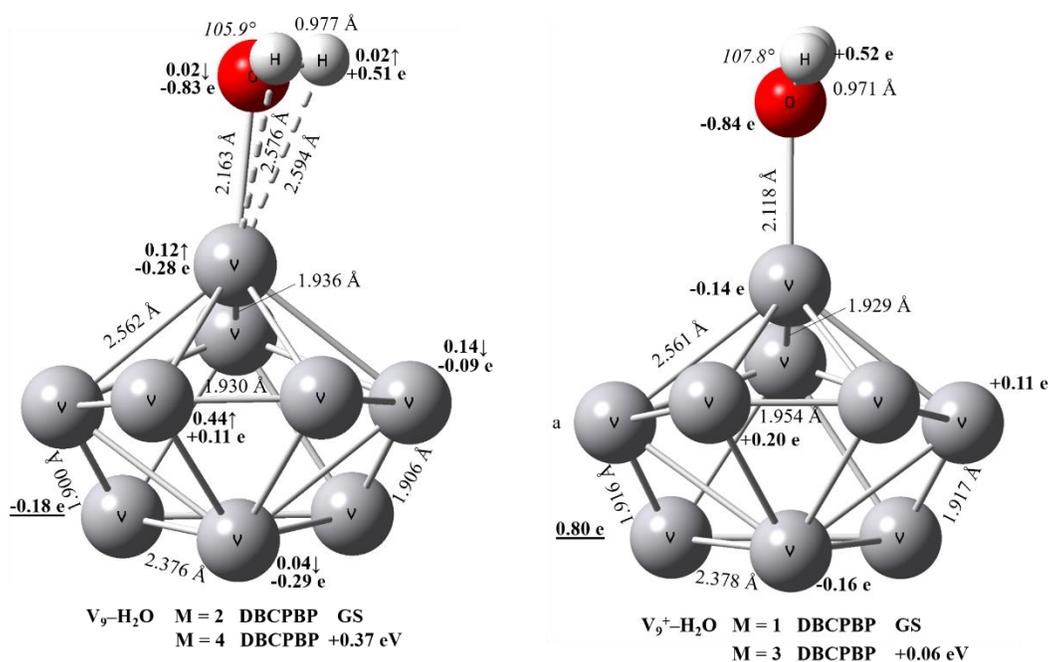


Figura 5.18. Estructuras basales de los sistemas  $V_9-H_2O$  y  $V_9^+-H_2O$

### 5.5.3 SISTEMAS $V_{10}-H_2O$ Y $V_{10}^+-H_2O$

Tras la adsorción de una molécula de agua, los cúmulos neutro y catiónico permanecieron con la misma geometría. Cambios en la polarización de los átomos involucrados en el enlace V-O son distinguibles, así como en los demás cúmulos, principalmente por el cambio de cargas en la molécula de agua (de -0.94 e para el oxígeno de la molécula de agua aislada a -0.83 e para el oxígeno adsorbido al cúmulo neutro).

Las interacciones cúmulo-agua del sistema neutro son similares a la de los cúmulos discutidos con anterioridad: el enlace V-O posee la menor magnitud, mientras que el enlace V...H tiene una aportación significativa: la carga negativa en el átomo de vanadio enlazante favorece la interacción con el átomo de hidrógeno. Sin embargo, a diferencia de los sistemas  $V_8^+-H_2O$  y  $V_9^+-H_2O$ , el sistema  $V_{10}^+-H_2O$  exhibe una interacción adicional atribuida a una atracción débil del enlace  $V\cdots H$ , reflejada en una orientación de la molécula de agua donde los átomos de hidrógeno están ligeramente rotados hacia el cúmulo. Aunque en los sistemas catiónicos previos existe una carga negativa en el átomo de vanadio enlazante, la carga total del cúmulo se distribuye en un número menor de átomos. A partir de  $V_{10}^+-H_2O$ , la carga por átomo de vanadio es menor de forma que las repulsiones electroestáticas entre los átomos de

hidrógeno del agua y el cúmulo son menores, imitando el comportamiento de los sistemas neutros.

Un isómero doblete del sistema catiónico se encuentra próximo en energía al estado basal, estando a 0.08 eV por encima de este. En este caso, la molécula de agua se encuentra enlazada al átomo de vanadio en el ápice de la estructura  $V_{10}$ .

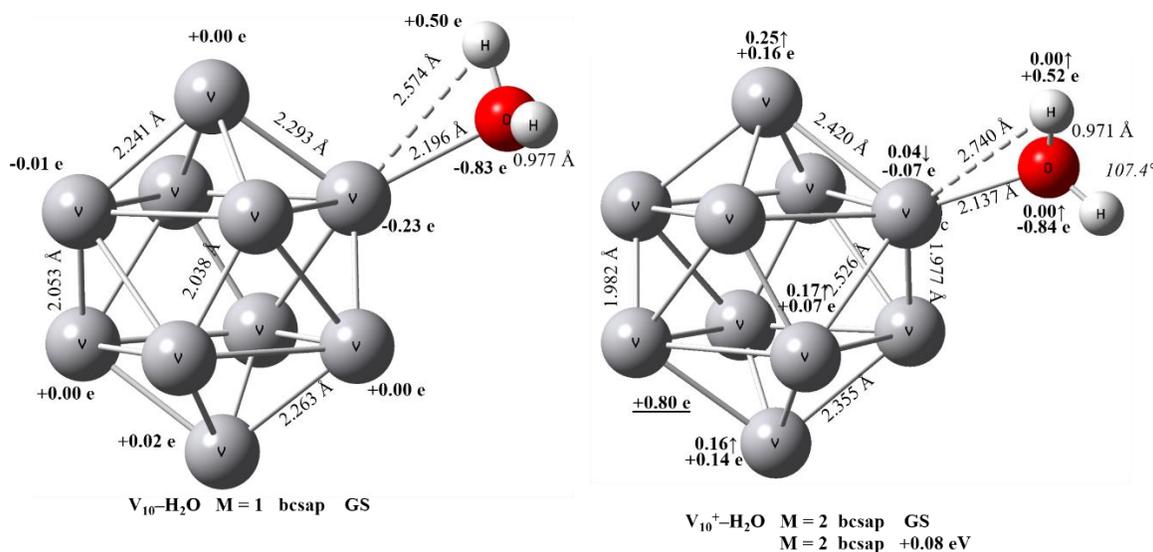


Figura 5.19. Estructuras basales de los sistemas  $V_{10}-H_2O$  y  $V_{10}^+-H_2O$

#### 5.5.4 SISTEMAS $V_{11}-H_2O$ Y $V_{11}^+-H_2O$

Para los sistemas de 11 átomos de vanadio, el estado basal neutro no presentó cambios en la geometría del cúmulo, mientras que el estado basal catiónico sí. El mínimo encontrado para todas las estructuras (con sus distintas posiciones de agua) es el presentado en la figura 5.20, el cual difiere del mínimo encontrado para el cúmulo catiónico aislado. Sin embargo, un isómero pctp-contraído (geometría basal para el sistema cargado) se encuentra a tan solo 0.05 eV del estado basal. En ambos sistemas, la molécula de agua se encuentra enlazada al cúmulo por medio de un átomo de vanadio en posición apical. Las interacciones  $V \cdots H$  también están presentes en los sistemas neutro y catiónico, aunque estas son más débiles para este último (distancias de enlace  $V \cdots H$  mayores para el sistema catiónico).

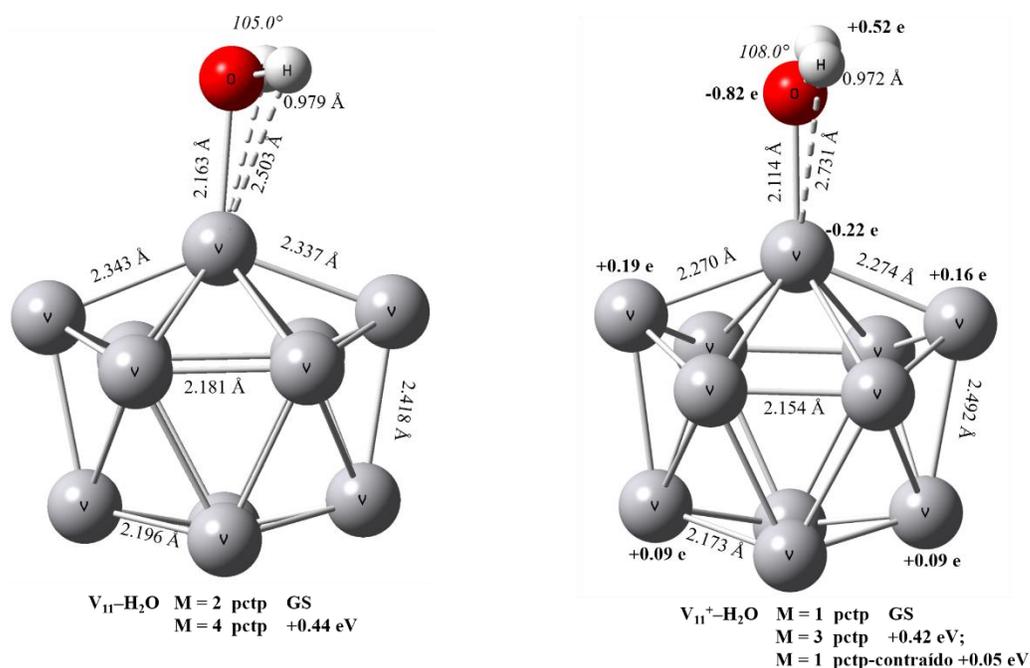


Figura 5.20. Estructuras basales de los sistemas  $V_{11}-H_2O$  y  $V_{11}^+-H_2O$

### 5.5.5 SISTEMAS $V_{12}-H_2O$ Y $V_{12}^+-H_2O$

Los sistemas  $V_{12}-H_2O$  y  $V_{12}^+-H_2O$  no presentaron cambios de geometría con respecto a la de sus respectivos cúmulos aislados tras el proceso de adsorción. En ambos sistemas se encuentra la interacción  $V \cdots H$  presentada con anterioridad, acompañada de cambios estructurales en la molécula de agua.

Debido a la baja simetría en la estructura basal de  $V_{12}-H_2O$ , existen diversos sitios con números de coordinación relativamente menores. Esto propicia la existencia de isómeros donde la molécula de agua no se encuentra adsorbida a una posición apical. Por ejemplo, el isómero singlete, donde la molécula de agua se encuentra unida mediante un átomo de vanadio de la base, se encuentra a tan solo 0.05 eV del estado basal. En contraste, las posiciones equivalentes del icosaedro derivan en un estado basal con la molécula de agua adsorbida en la misma posición para el sistema catiónico.

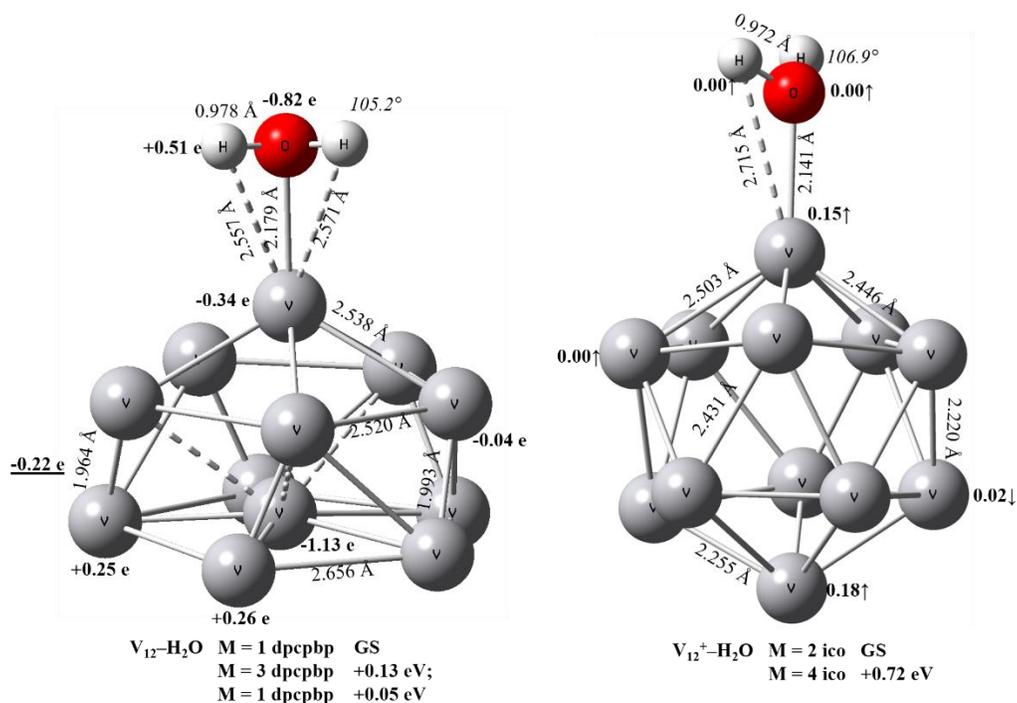


Figura 5.21. Estructuras basales de los sistemas  $V_{12}-H_2O$  y  $V_{12}^+-H_2O$

### 5.5.6 SISTEMAS $V_{13}-H_2O$ Y $V_{13}^+-H_2O$

Para los sistemas  $V_{13}-H_2O$  y  $V_{13}^+-H_2O$ , la geometría del cúmulo difiere ligeramente de aquella que presenta el cúmulo aislado tras adsorber una molécula de agua. En ambas se obtuvo un icosaedro distorsionado con un átomo central, a diferencia del sistema catiónico que presenta un incremento en la distancia del enlace inferior.

En el estado basal del sistema neutro se presenta una doble interacción  $V \cdots H$ , mientras que en el sistema catiónico se presenta tan solo una. El isómero de  $V_{13}-H_2O$  que se encuentra a 0.021 eV del estado basal muestra la molécula de agua adsorbida en la misma posición que presenta el sistema catiónico. Dicho isómero presenta distancias de enlace V-O y  $V \cdots H$  de 2.18 y 2.27 Å respectivamente, siendo esta última una interacción importante entre los átomos de vanadio e hidrógeno.

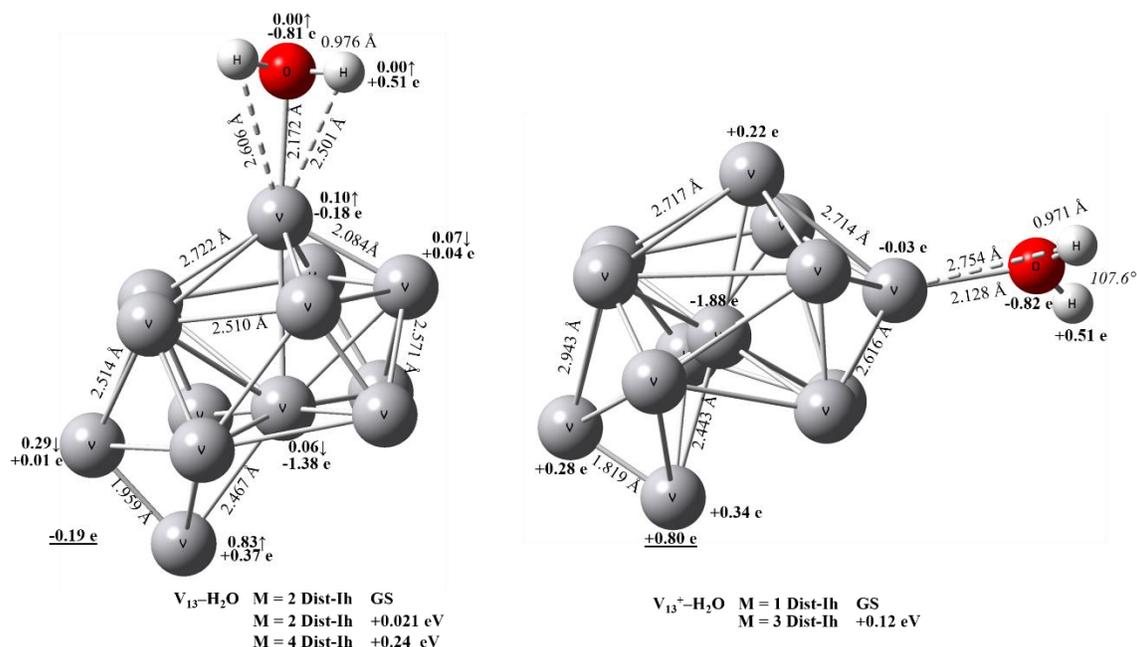


Figura 5.22. Estructuras basales de los sistemas  $V_{13}-H_2O$  y  $V_{13}^+-H_2O$

### 5.5.7 PROPIEDADES GENERALES DE LOS SISTEMAS $V_n-H_2O$ Y $V_n^+-H_2O$

La tabla 5.9 está compuesta por los parámetros estructurales de los estados basales de los sistemas  $V_n-H_2O$  y  $V_n^+-H_2O$ . En dicha tabla se advierte que las distancias de enlace y el ángulo interno del agua no exhiben cambios significativos a lo largo de una misma serie.

La distancia de enlace V-O en la serie de  $V_n-H_2O$  neutros es mayor que aquella de sus análogos catiónicos. Este pequeño incremento va acompañado de una distancia de enlace V...H más pequeña para la serie de neutros. Como consecuencia, las distancias de enlace dentro de la molécula de agua adsorbida a los cúmulos neutros presentan un mayor cambio con respecto a la serie de cúmulos catiónicos.

Otro cambio notorio es aquél encontrado en el ángulo interno de la molécula de agua: en los sistemas neutros, el cambio con respecto a la molécula de agua aislada es en promedio de  $1^\circ$ . En contraste, en la serie de sistemas catiónicos dicho cambio oscila entre los  $2^\circ$  y  $3^\circ$  grados. Dicho incremento ha sido reportado anteriormente en otros sistemas catiónicos metal-agua [96], [97], cuyo componente más importante parece ser la transferencia de carga hacia la molécula de agua. Todos estos cambios estructurales derivan en la alteración del

modo normal *bending* del agua al adsorberse al cúmulo, fenómeno que se explica con mayor detalle en la sección 5.8.

En todos los casos, el estado basal de cada cúmulo con una molécula de agua presentó la misma multiplicidad que el estado basal del cúmulo aislado. De forma análoga a su pariente aislado, el cúmulo con agua exhibe estados muy cercanos en energía. Por lo tanto, se concluye que debe existir una consideración en cuanto a la presencia de isómeros en determinaciones experimentales para cúmulos de vanadio que incluya el intervalo estudiado en este trabajo.

Tabla 5.9 Parámetros estructurales de los sistemas  $V_n-H_2O$  y  $V_n^+-H_2O$

Sistema $V_n-H_2O$	Distancia V-O (Å)	Distancia V...H (Å)	Distancia O-H (Å)	Ángulo H-O-H (°)	Sistema $V_n^+-H_2O$	Distancia V-O (Å)	Distancia V...H (Å)	Distancia O-H (Å)	Ángulo H-O-H (°)
8	2.183	2.590	0.976	105.3	8	2.122	-	0.971	107.6
9	2.163	2.576; 2.594	0.977	105.9	9	2.118	-	0.971	107.8
10	2.196	2.574	0.977	105.1	10	2.137	2.740	0.971	107.4
11	2.163	2.503 (2)	0.979	105.0	11	2.114	2.731	0.972	108.0
12	2.179	2.557; 2.571	0.978	105.2	12	2.141	2.715	0.972	106.9
13	2.172	2.501; 2.606	0.976	105.5	13	2.128	2.754	0.971	107.6

## 5.6 ENERGÍA DE IONIZACIÓN DE LOS CÚMULOS $V_n-H_2O$

Los valores de energía de ionización adiabática plasmados en la tabla 5.10 fueron calculados con las ecuaciones 4.2.1 y 4.2.2. Para la determinación los valores presentes, se utilizaron únicamente los estados basales de los sistemas neutros y catiónicos.

Los valores de energía de ionización se abaten al ser adsorbida la molécula de agua, cuya energía de ionización reportada tiene un valor de  $12.65 \pm 0.05$  eV [98]. Los valores correspondientes a tal proceso poseen un valor incluso menor que los cúmulos aislados, lo cual explica que el electrón abstraído en el proceso de ionización proviene primordialmente del sistema metálico. Sin embargo, la adsorción de la molécula de agua muestra alteraciones en la energía de los orbitales frontera de los cúmulos: el electrón partícipe en la ionización

del sistema  $V_n\text{-H}_2\text{O}$  proviene de un HOMO menos profundo que su análogo sin agua (véase *Figura 5.14* y *Figura 5.27*). Asimismo, se ve una clara tendencia decreciente similar a aquella presentada por los cúmulos aislados. Esto es resultado de la deslocalización de electrones de valencia conforme el cúmulo incrementa de tamaño.

La brecha energética entre los valores de energía de ionización con y sin agua también tienen un comportamiento decreciente. Esto se ve reflejado en una cercanía cada vez mayor entre los valores de ionización antes y después del proceso de mojado, la cual eventualmente deriva en un empalme de valores debido a un cambio en el tipo de interacción cúmulo-agua. Es decir, las interacciones observadas carecerían cada vez más de un comportamiento molecular (característico de cúmulos) para inclinarse a tener una interacción del tipo superficie del sólido – agua. La aún existente brecha entre los valores manifiesta de nuevo el comportamiento molecular en los cúmulos del intervalo estudiado.

*Tabla 5.10* Energía de ionización adiabática para los sistemas  $V_n\text{-H}_2\text{O}$  y  $V_n$

Sistema $V_n$	Energía de ionización $V_n\text{-H}_2\text{O}$ (eV)	Energía de ionización $V_n$ (eV)	Diferencia EI ( $V_n\text{-H}_2\text{O}$ ) -EI ( $V_n$ )  (eV)
8	4.94	5.39	0.45
9	4.81	5.12	0.31
10	5.04	5.30	0.26
11	4.51	4.71	0.20
12	4.55	4.72	0.17
13	4.50	4.67	0.17

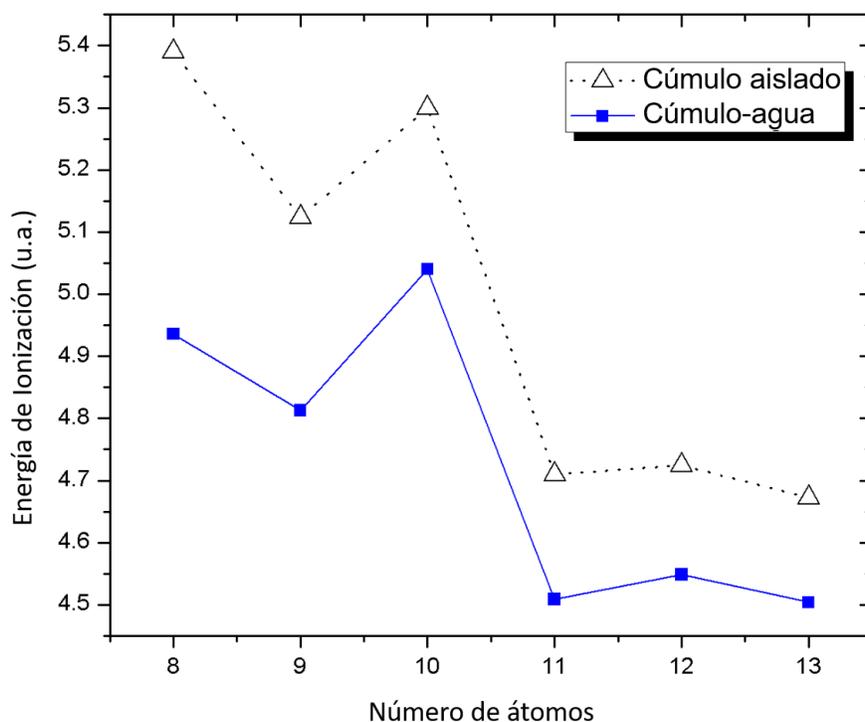


Figura 5.23. Comparación de energía de ionización adiabática para los sistemas  $V_n$  y  $V_n-H_2O$

## 5.7 ENERGÍA DE DISOCIACIÓN DE LOS SISTEMAS $V_n-H_2O$ Y $V_n^+-H_2O$

Los valores de la energía de disociación para la molécula de agua en los sistemas  $V_n-H_2O$  y  $V_n^+-H_2O$  fueron determinados haciendo uso de la ecuación 4.2.5. Los valores encontrados en esta sección resultan útiles para entender los procesos de interacción entre el cúmulo y otras moléculas (en este caso, la molécula de agua). Se han realizado estudios previos que detallan la interacción entre cúmulos de vanadio y otras moléculas ( $CO$ ,  $N_2$ ,  $D_2$ ,  $C_2H_6$ ) [13], [14], [67], así como aquellos que analizan la interacción del catión vanadio con una molécula de agua [99], [100]. Dichos estudios, tanto experimentales como teóricos, presentan puntos de apoyo para la correcta descripción de reactividad de los cúmulos frente a moléculas.

En la figura 5.24 se presenta la gráfica con los valores de las energías de disociación para los sistemas neutros y catiónicos. Los valores de los sistemas catiónicos son superiores a aquellos de los sistemas neutros, por lo que el proceso de disociación  $V_n^+-H_2O \rightarrow V_n^+ +$

H<sub>2</sub>O requiere más energía que su análogo neutro. Las interacciones electrostáticas en los sistemas catiónicos del enlace V<sup>δ+</sup>-O<sup>δ-</sup> propician este comportamiento, además de promover la disminución en la distancia de enlace discutida en la sección anterior.

En el intervalo estudiado, las energías de disociación presentan una tendencia de mínimos y máximos par-impar, la cual coincide con aquellas descritas previamente en los trabajos experimentales de Morse [14] y Cox [13], y en el trabajo teórico de Wu et. al. para la adsorción de moléculas de N<sub>2</sub> y NO a cúmulos de vanadio [67]. Esta tendencia se manifiesta en otro fenómeno estructural: la tabla 5.9 expone un ligero incremento relativo en la distancia de enlace V-O para todos los cúmulos formados por un número par de átomos, de modo que es posible establecer una estabilidad relativa de estos (con respecto a aquellos formados por un número impar de átomos) al reaccionar con la molécula de agua con mayor dificultad. En particular, la brecha energética más grande para los cúmulos neutros aislados es aquella del V<sub>10</sub> (tabla 5.8), hecho que coincide con el mínimo apreciado en la figura 5.24. De misma forma, los mínimos para la serie de cúmulos catiónicos en V<sub>10</sub><sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O y V<sub>12</sub><sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O se ven reflejados en las brechas energéticas HOMO-LUMO con valores relativamente mayores.

Finalmente, cabe mencionar que en el estudio realizado por Wu et. al. también se determinó que los cúmulos de vanadio no cambian de multiplicidad después del proceso de adsorción con las moléculas N<sub>2</sub> y NO, hecho que concuerda con los resultados expuestos en este trabajo.

Tabla 5.11 *Energía de disociación de la molécula de agua para cúmulos neutros y catiónicos*

Sistema V <sub>n</sub> - H <sub>2</sub> O	Energía de disociación (kcal/mol)	
	Neutro	Catión
8	17.3	22.9
9	18.1	25.2
10	15.3	21.3
11	18.1	23.2
12	16.3	20.4
13	17.5	21.4

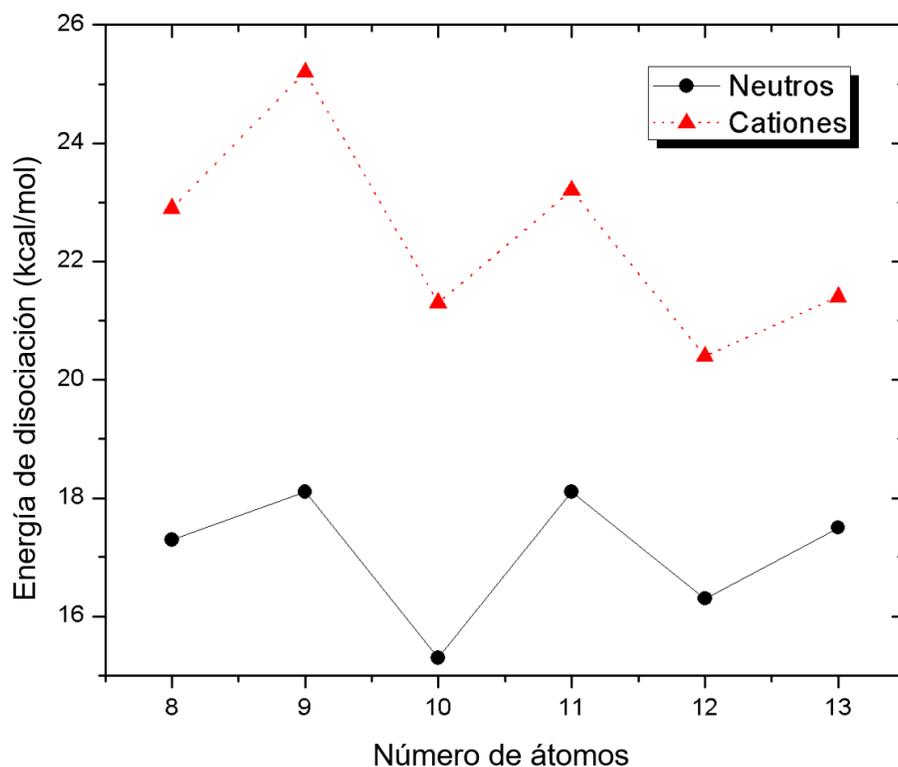


Figura 5.24. Energía de disociación para el proceso  $V_n^{0,+}-H_2O \rightarrow V_n^{0,+} + H_2O$

## 5.8 ANÁLISIS VIBRACIONAL DE LA MOLÉCULA DE AGUA EN LOS SISTEMAS $V_n-H_2O$ Y $V_n^+-H_2O$

Una descripción complementaria a los cambios ocurridos dentro de la molécula de agua tras el proceso de adsorción incluye un análisis de los modos vibracionales. La sección actual involucra tal análisis referido a la información experimental reportada por Duncan et al. [34], donde se muestran los valores del modo de flexión en la molécula de agua al ser adsorbida a cúmulos de vanadio catiónicos. La presencia de este modo de vibración en el espectro da a conocer la condición del agua cuando se encuentra adsorbida, la cual preserva sus propiedades esencialmente. La ausencia del modo de vibración en el espectro indica la adsorción química disociativa del agua, donde los enlaces de la molécula de agua comienzan a activarse, como su nombre lo indica.

El estado basal de la molécula de agua aislada, determinado mediante el método BPW91-D2 6-311++G(2d,2p), posee una frecuencia de vibración en el infrarrojo de 1609.63  $\text{cm}^{-1}$ . Ya que la frecuencia experimental reportada es 1594.7  $\text{cm}^{-1}$  [101], se realizó una

corrección en los valores obtenidos usando un factor de escalamiento correspondiente a 0.9907.

Tabla 5.12 Frecuencias de flexión del agua para los sistemas  $V_n\text{-H}_2\text{O}$  y  $V_n^+\text{-H}_2\text{O}$

Sistema $V_n\text{-H}_2\text{O}$	Frecuencia IR teórica ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v^a$	Sistema $V_n^+\text{-H}_2\text{O}$	Frecuencia IR teórica ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v^a$	Frecuencia IR experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta v^a$
8	1561	-34	8	1588	-7	1600	5
9	1557	-38	9	1593	-2	1596	1
10	1562	-33	10	1588	-7	1594	-1
11	1549	-46	11	1566	-29	1594	-1
12	1557	-38	12	1581	-14	1594	-1
13	1546	-49	13	1583	-12	1594	-1

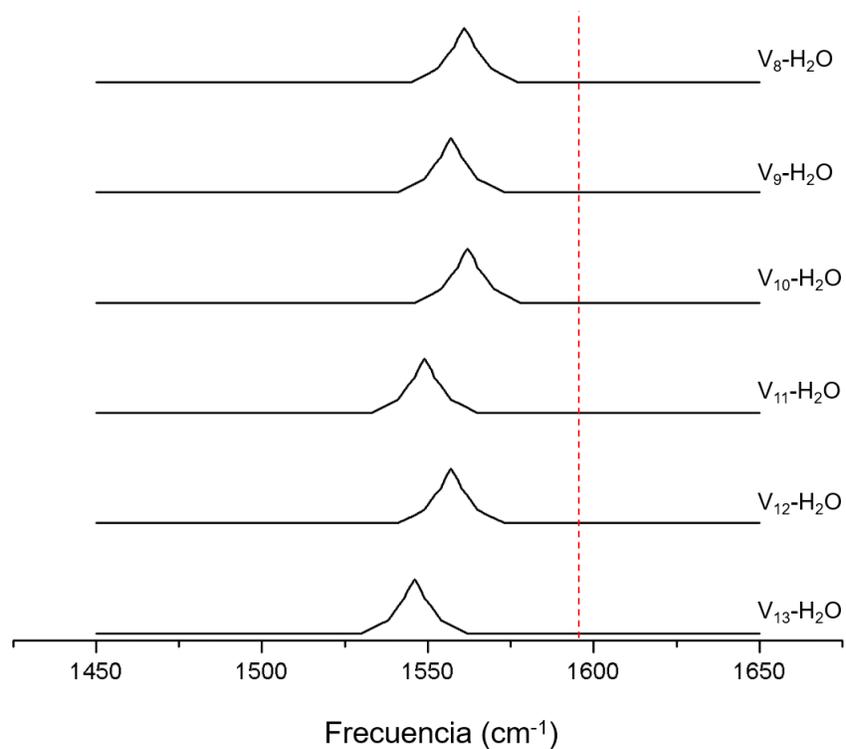
<sup>a</sup> Diferencia entre la vibración reportada y la frecuencia del modo de flexión de una molécula de agua libre ( $1595 \text{ cm}^{-1}$ )

En la tabla 5.12 se presentan los valores correspondientes únicamente a los estados basales indicados en la sección 5.5; sin embargo, los valores de frecuencias de isómeros próximos en energía son similares, exhibiendo diferencias de menos de  $10 \text{ cm}^{-1}$ .

De acuerdo con la tabla 5.12, los valores de frecuencia IR para el modo de flexión del agua son notablemente menores para la serie de sistemas neutros que para la serie de sistemas catiónicos. Dicha serie de valores inferiores, que a su vez se encuentran por debajo de la frecuencia para la molécula de agua aislada, puede deberse a la interacción de los átomos de hidrógeno con el átomo de vanadio que enlaza directamente a la molécula de agua. En la figura 5.25 se presentan las bandas de dicho modo de vibración para cada sistema neutro. La línea roja marcada indica la frecuencia del modo de flexión para la molécula aislada, determinado de forma experimental ( $1594.7 \text{ cm}^{-1}$ ) [101].

Si bien los valores calculados de frecuencias para la serie de cúmulos catiónicos distan demasiado de aquellos experimentales, se logra identificar un patrón: así como los valores reportados del presente estudio presentan un corrimiento hacia el rojo cada vez más notorio, los resultados experimentales van de un corrimiento hacia el azul hasta ligero corrimiento hacia el rojo. Aunque dicha tendencia puede observarse en ambas series en la figura 5.26 (donde la banda de vibración representada con color negro corresponde al valor calculado del estado basal, la banda de vibración marcada con color turquesa corresponde al

valor experimental, y la línea punteada roja indica la frecuencia de esta vibración en la molécula de agua aislada), y pese a que el equipo de investigación de Duncan ha reportado previamente mediante experimentos de espectroscopia de fotodisociación infrarroja este corrimiento [96], cabe mencionar que las vibraciones de los resultados teóricos no representan bien el valor experimental correspondiente. Esto puede ser debido a la ya mencionada existencia de isómeros estructurales de los cúmulos en estos sistemas. Así, resulta probable que también existan isómeros vistos en el experimento donde el agua también esté adsorbida en posiciones distintas, generando un cambio en las longitudes de onda donde se presenta el modo de flexión de la molécula de agua.



*Figura 5.25. Corrimiento de la banda para el modo de flexión del agua en los sistemas neutros*

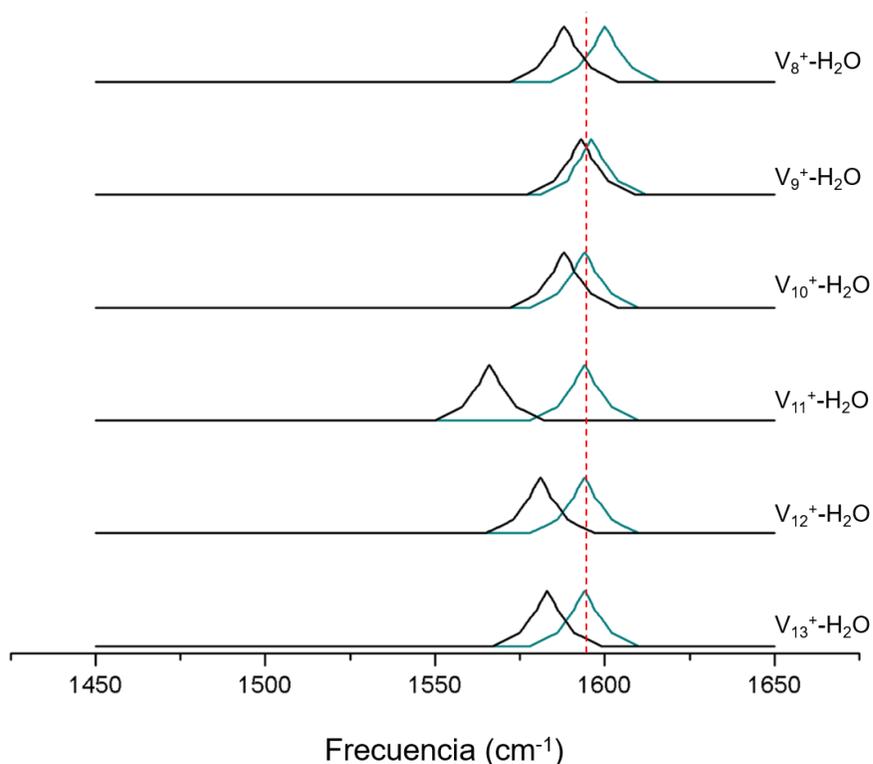


Figura 5.26. Corrimiento de la banda para el modo de flexión del agua en los sistemas catiónicos

## 5.9 ORBITALES MOLECULARES DE SISTEMAS $V_n\text{-H}_2\text{O}$ y $V_n^+\text{-H}_2\text{O}$

Los orbitales moleculares en los sistemas cúmulo-agua permiten realizar análisis cualitativos sobre la naturaleza de la interacción, además de proporcionar indicios de la reactividad frente a nuevas sustancias.

En las figuras 5.27 y 5.28 se presentan los orbitales moleculares HOMO ( $\uparrow, \downarrow$ )<sup>1</sup> y LUMO ( $\uparrow, \downarrow$ ), así como las brechas energéticas correspondientes, de los sistemas  $V_n\text{-H}_2\text{O}$  y  $V_n^+\text{-H}_2\text{O}$ . Además, se incluyen los orbitales moleculares HOMO y LUMO del estado basal de la molécula de agua con estado electrónico  $M=1$ . En la figura 27 se aprecia que el HOMO del agua se encuentra localizado predominantemente alrededor del átomo de oxígeno. Dado que los sistemas cúmulo-ligante obedecen una interacción entre el LUMO del cúmulo y el HOMO del ligante, es posible explicar la presencia del enlace V-O como motivo de unión entre el cúmulo y la molécula de agua. En el caso del diagrama de orbitales moleculares para

<sup>1</sup> HOMO ( $\uparrow, \downarrow$ ) = HOMO<sup>↑</sup> (espín hacia arriba); HOMO<sup>↓</sup> (espín hacia abajo)

la molécula de agua, se observa un elevado valor de la brecha energética HOMO-LUMO (6.47 eV), con el cual es posible explicar la dificultad para transferir carga entre los orbitales frontera, lo cual se traduce en una elevada energía de ionización con un valor de  $12.65 \pm 0.05$  eV [98].

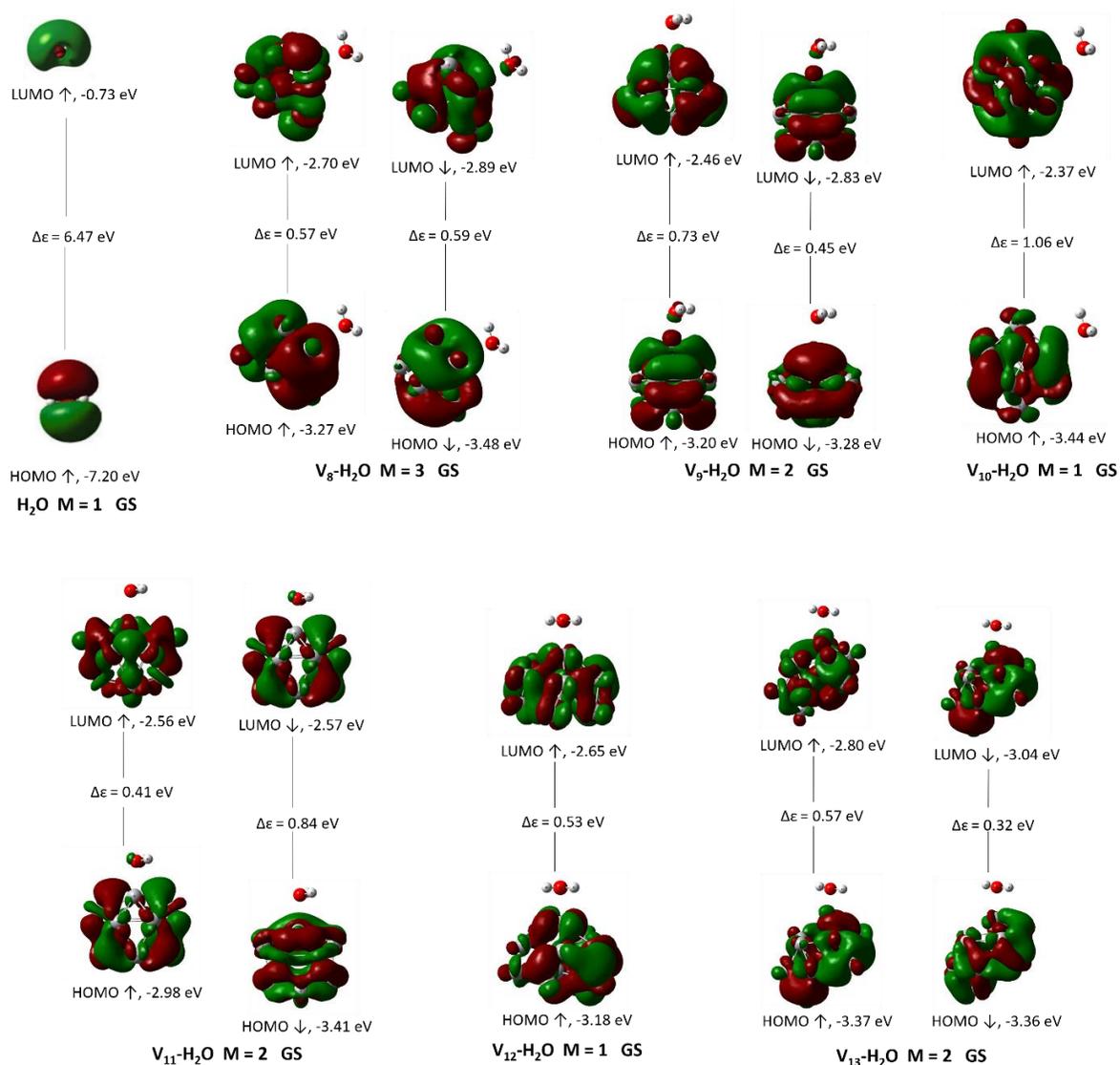


Figura 5.27. Orbitales moleculares de los sistemas  $V_n\text{-H}_2\text{O}$

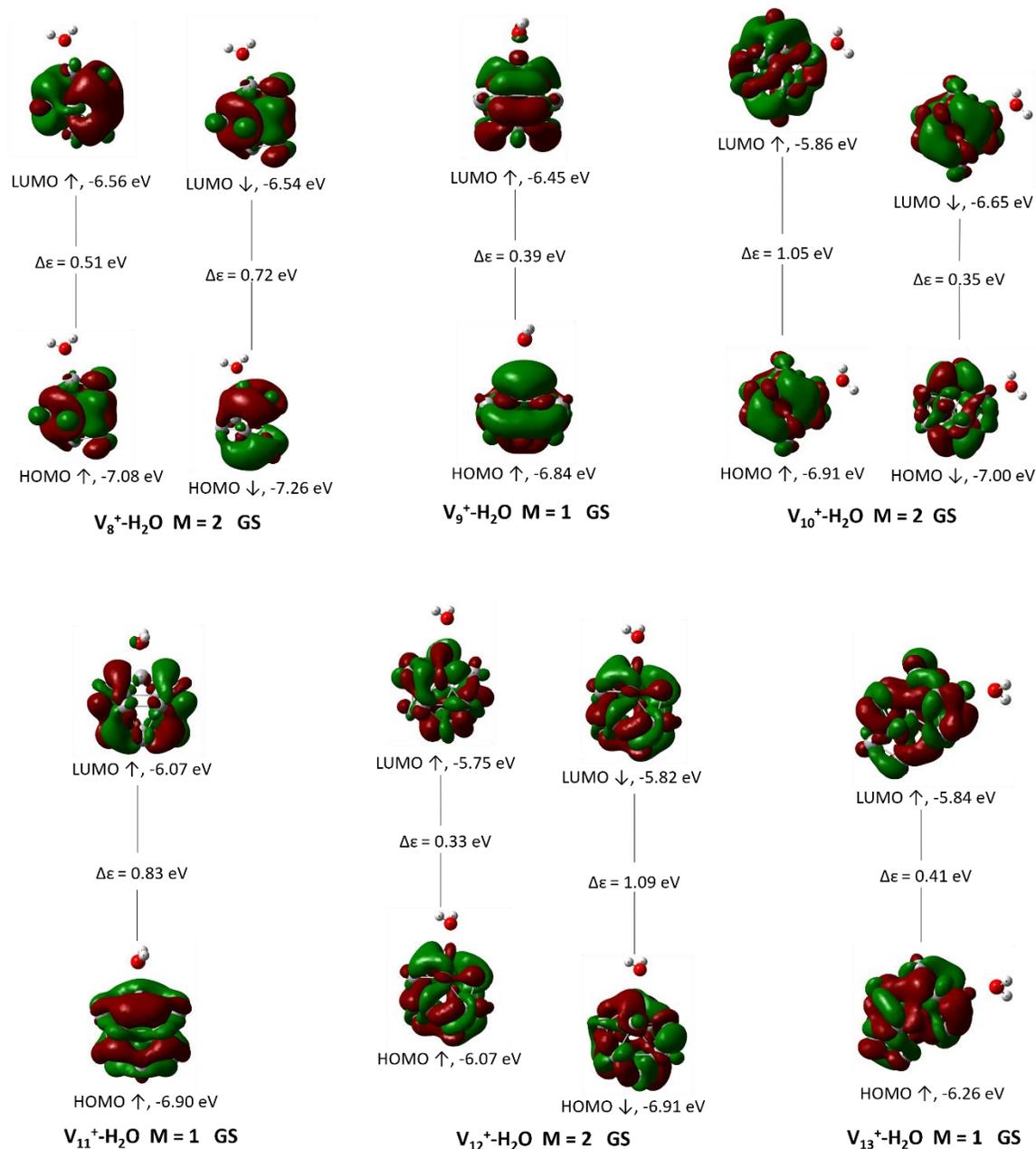


Figura 5.28. Orbitales moleculares de sistemas  $V_n^+-H_2O$

En los sistemas cúmulo-agua, no solo se respetó la regla  $\Delta M = \pm 1$  al sufrir una ionización, sino que también presentaron los mismos valores de multiplicidad que los cúmulos aislados. Los valores referentes a los estados basales se encuentran plasmados en la tabla 5.13. Los isómeros más cercanos en energía (menores que 0.15 eV de diferencia) también presentan un cambio de  $\Delta M = \pm 1$ .

Tabla 5.13 Cambio de multiplicidad de los cúmulos con agua

Sistema $V_n$	Multiplicidad cúmulos neutros	Multiplicidad cúmulos catiónicos
8	3	2
9	2	1
10	1	2
11	2	1
12	1	2
13	2	1

En todos los casos donde la multiplicidad disminuye después del proceso de ionización, el electrón abstraído proviene del orbital HOMO menos profundo: el  $\text{HOMO}^\uparrow$ . Los respectivos cationes de los cúmulos  $V_9\text{-H}_2\text{O}$  y  $V_{13}\text{-H}_2\text{O}$  poseen isómeros muy cercanos en energía acompañados en un incremento de la multiplicidad; así, el electrón abstraído proviene del orbital  $\text{HOMO}^\downarrow$ . La existencia de isómeros con distintas multiplicidades es posible a causa de la pequeña diferencia de energías entre los orbitales  $\text{HOMO}^\uparrow$  y  $\text{HOMO}^\downarrow$ .

Tras la adsorción de agua, los cúmulos que presentan un incremento notorio en la brecha energética HOMO-LUMO son  $V_9$  y  $V_{11}$  en la serie de sistemas neutros, acompañados de  $V_8^+$  y  $V_{11}^+$  en la serie de los sistemas catiónicos. Este incremento en la brecha energética disminuye la reactividad del sistema frente a otra molécula, de forma que en los cúmulos mencionados la adsorción de la molécula de agua funge como agente estabilizador.

Tabla 5.14 Brecha energética HOMO-LUMO de los cúmulos con agua

Sistema $V_n\text{-H}_2\text{O}$	Brecha $\text{HOMO}^\uparrow\text{-LUMO}^\uparrow$ (eV)	Brecha $\text{HOMO}^\downarrow\text{-LUMO}^\downarrow$ (eV)	Sistema $V_n^+\text{-H}_2\text{O}$	Brecha $\text{HOMO}^\uparrow\text{-LUMO}^\uparrow$ (eV)	Brecha $\text{HOMO}^\downarrow\text{-LUMO}^\downarrow$ (eV)
8	0.57	0.59	8	0.51	0.72
9	0.73	0.45	9	0.39	-
10	1.06	-	10	1.05	0.35
11	0.41	0.84	11	0.83	-
12	0.53	-	12	0.33	1.09
13	0.57	0.32	13	0.41	-

## 6 CONCLUSIONES

---

En el presente trabajo se logró caracterizar satisfactoriamente los cúmulos de vanadio con una carga neutra y positiva, formados por un número de átomos perteneciente a un intervalo de ocho a trece. Además, se analizaron las interacciones de estos cúmulos con una molécula de agua, y los cambios generados en el sistema.

En diversas estructuras de los cúmulos se encontró la presencia de dímeros; muchas de estas estructuras corresponden a los estados basales. En general, la multiplicidad de todos los sistemas es baja, con la excepción del dímero  $V_8$  cuyo estado electrónico corresponde a  $M=3$ . Sin embargo, también se encontró que los isómeros estructurales y electrónicos más cercanos en energía deben tomarse en consideración: se usaron distintos isómeros para la correcta descripción de los espectros infrarrojo experimentales de cúmulos catiónicos.

Otro aspecto que corroboró la presencia de isómeros en los resultados experimentales fue la determinación de la energía de ionización de los cúmulos. La disminución progresiva en los valores calculados de los estados basales reproduce de manera adecuada los valores experimentales. Dicha disminución es causada el incremento del tamaño del cúmulo, que genera una superficie mayor donde el electrón de valencia abstraído está presente. Aun así, la determinación de algunos valores de energía de ionización, a partir de los distintos cúmulos usados para la descripción de los espectros infrarrojo, es más cercana a los valores reportados experimentalmente.

Posteriormente se estudiaron las rutas de fragmentación de cúmulos neutros y catiónicos, incluyendo los estados basales, isómeros cercanos en energía y rutas de fragmentación correspondientes a la pérdida de uno y dos átomos de vanadio (pérdida del dímero). En ambos casos, la pérdida de un átomo de vanadio resultó ser la ruta primordial. Los resultados obtenidos presentaron gran cercanía con los valores experimentales al incluir los cálculos pertenecientes a isómeros.

Al detallar la caracterización de los cúmulos con una molécula de agua adsorbida, se confirmó que el sitio preferente de adsorción depende de factores distintos a la distribución de orbitales frontera: por ejemplo, el número de coordinación del átomo enlazante o la carga. De esta forma, fue posible determinar la presencia de isómeros donde la molécula de agua se

encuentra adsorbida en distintos sitios. Además, se encontró que en todos los sistemas el enlace entre el cúmulo y la molécula de agua ocurre mediante el átomo de oxígeno del agua. Los cúmulos neutros exhibieron una interacción adicional entre los átomos de hidrógeno del agua y el átomo de vanadio enlazante  $V\cdots H$ , acompañado de una distancia de enlace V-O ligeramente mayor que la mostrada por los sistemas catiónicos. Por otro lado, los cúmulos catiónicos se enlazan a la molécula de agua de forma que los átomos de hidrógeno están orientados en sentido opuesto al cúmulo.

La adsorción de la molécula de agua ocasionó que la energía de ionización disminuyera con respecto a los cúmulos aislados. Esto a causa de que los electrones se encuentran ahora deslocalizados alrededor del cúmulo, así como del enlace  $V_n-H_2O$ . A partir de los valores obtenidos se puede determinar que el electrón abstraído proviene principalmente del cúmulo.

Los efectos electrostáticos en la interacción cúmulo-agua, propiamente  $V^{\delta+}-O^{\delta-}$ , afectaron también los valores de energía de disociación entre el cúmulo y la molécula de agua: los cúmulos catiónicos presentaron una energía de disociación superior a la de los cúmulos neutros. En ambas series, la tendencia par-impar de mínimos y máximos fue comparable las tendencias discutidas en experimentos de adsorción con moléculas  $N_2$  y  $D_2$ .

El análisis del modo de flexión en la molécula de agua adsorbida a cúmulos catiónicos mostró concordancia con resultados experimentales, pues se encontró que las frecuencias de la flexión del agua disminuyen conforme el cúmulo aumenta de tamaño. Los cúmulos neutros, para los cuales no hay experimento con el cual corroborar los resultados, arrojaron valores de frecuencias más bajas debido a la interacción  $V\cdots H$ .

Finalmente, mediante la descripción cualitativa de los orbitales frontera en los sistemas cúmulo-agua se dio a conocer la naturaleza metálica de dichos orbitales, así como el efecto estabilizador de la molécula de agua en los cúmulos  $V_9$ ,  $V_{11}$ ,  $V_8^+$  y  $V_{11}^+$ .

A través del estudio teórico de los cúmulos de vanadio y su interacción con la molécula de agua se logra brindar información para complementar los resultados experimentales existentes, de forma que el diseño de experimentos venideros posea una base

sólida del conocimiento de estos sistemas, particularmente de la naturaleza electrónica y estructural de estos sistemas.

## 7 LISTA DE TABLAS

---

Tabla 5.1. Parámetros estructurales de los cúmulos neutros .....	35
Tabla 5.2. Parámetros estructurales de los cúmulos catiónicos.....	37
Tabla 5.3. Momento magnético y momento dipolar de los estados basales.....	39
Tabla 5.4. Energías de ionización adiabáticas de cúmulos de vanadio .....	41
Tabla 5.5. Energías de disociación estimadas $D_n$ para las rutas de disociación de cúmulos $V_n$ .....	43
Tabla 5.6. Energías de disociación estimadas $D_n^+$ para las rutas de disociación de cúmulos $V_n^+$ .....	44
Tabla 5.7. Cambio de multiplicidad de los cúmulos aislados .....	46
Tabla 5.8. Brecha energética HOMO-LUMO de cúmulos aislados.....	49
Tabla 5.9. Parámetros estructurales de los sistemas $V_n-H_2O$ y $V_n^+-H_2O$ .....	58
Tabla 5.10. Energía de ionización adiabática para los sistemas $V_n-H_2O$ y $V_n$ .....	59
Tabla 5.11. Energía de disociación de la molécula de agua para cúmulos neutros y catiónicos .....	61
Tabla 5.12. Frecuencias de flexión del agua para los sistemas $V_n-H_2O$ y $V_n^+-H_2O$ .....	63
Tabla 5.13. Cambio de multiplicidad de los cúmulos con agua.....	68
Tabla 5.14. Brecha energética HOMO-LUMO de los cúmulos con agua.....	68

## 8 LISTA DE FIGURAS

---

Figura 2.1. Niveles energéticos en un pozo cuántico, donde las transiciones electrónicas cuantizadas se asemejan a aquellas que se presentan en los átomos .....	4
Figura 2.2. Propiedades de las nanopartículas y los cúmulos subnanométricos .....	5
Figura 5.1. Estructuras basales para cúmulos $V_8$ neutro y catiónico y energías relativas de isómeros próximos.....	25
Figura 5.2. Comparación del espectro experimental de $V_8^+$ y los isómeros calculados.....	26
Figura 5.3. Estructuras basales para cúmulos $V_9$ neutro y catiónico y energías relativas de isómeros próximos.....	27
Figura 5.4. Comparación del espectro experimental de $V_9^+$ y el estado basal calculado .....	27
Figura 5.5. Estructuras basales para cúmulos $V_{10}$ neutro y catiónico y energías relativas de isómeros próximos.....	29
Figura 5.6. Comparación del espectro experimental de $V_{10}^+$ y el estado basal calculado....	29
Figura 5.7. Estructuras basales para cúmulos $V_{11}$ neutro y catiónico y energías relativas de isómeros próximos.....	30
Figura 5.8. Comparación del espectro experimental de $V_{11}^+$ y los isómeros calculados .....	31
Figura 5.9. Estructuras basales para cúmulos $V_{12}$ neutro y catiónico y energías relativas de isómeros próximos.....	32
Figura 5.10. Comparación del espectro experimental de $V_{12}^+$ y los isómeros calculados ...	33
Figura 5.11. Estructuras basales para cúmulos $V_{13}$ neutro y catiónico y energías relativas de isómeros próximos.....	34
Figura 5.12. Comparación del espectro experimental de $V_{13}^+$ y el estado basal calculado..	35

Figura 5.13. Energía de ionización experimental y calculada de cúmulos aislados.....	41
Figura 5.14. Orbitales moleculares de cúmulos $V_n$ .....	47
Figura 5.15. Orbitales moleculares de cúmulos $V_n^+$ .....	48
Figura 5.16. Estructura basal de la molécula de agua .....	50
Figura 5.17. Estructuras basales de los sistemas $V_8$ -H <sub>2</sub> O y $V_8^+$ -H <sub>2</sub> O .....	52
Figura 5.18. Estructuras basales de los sistemas $V_9$ -H <sub>2</sub> O y $V_9^+$ -H <sub>2</sub> O .....	53
Figura 5.19. Estructuras basales de los sistemas $V_{10}$ -H <sub>2</sub> O y $V_{10}^+$ -H <sub>2</sub> O.....	54
Figura 5.20. Estructuras basales de los sistemas $V_{11}$ -H <sub>2</sub> O y $V_{11}^+$ -H <sub>2</sub> O.....	55
Figura 5.21. Estructuras basales de los sistemas $V_{12}$ -H <sub>2</sub> O y $V_{12}^+$ -H <sub>2</sub> O.....	56
Figura 5.22. Estructuras basales de los sistemas $V_{13}$ -H <sub>2</sub> O y $V_{13}^+$ -H <sub>2</sub> O.....	57
Figura 5.23. Comparación de energía de ionización adiabática para los sistemas $V_n$ y $V_n$ - H <sub>2</sub> O .....	60
Figura 5.24. Energía de disociación de la molécula de agua para cúmulos neutros y catiónicos .....	62
Figura 5.25. Corrimiento de la banda para el modo de flexión del agua en los sistemas neutros .....	64
Figura 5.26. Corrimiento de la banda para el modo de flexión del agua en los sistemas catiónicos .....	65
Figura 5.27. Orbitales moleculares de los sistemas $V_n$ -H <sub>2</sub> O .....	66
Figura 5.28. Orbitales moleculares de sistemas $V_n^+$ -H <sub>2</sub> O .....	67

## 9 APÉNDICES

---

### 9.1 APÉNDICE I

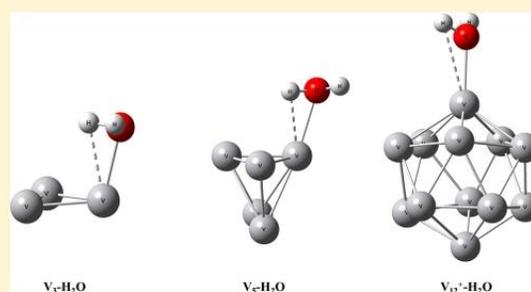
En la siguiente sección se presenta el artículo “Structural and Electronic Properties of Hydrated  $V_nH_2O$  and  $V_n^+-H_2O$ ,  $n \leq 13$ , Systems”, presentado por B. Meza, P. Miranda y M. Castro en la revista científica *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121 (8), pp 4635-4649.

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



## 1. INTRODUCTION

Gas phase methods developed during the last years allow the synthesis and characterization of small clusters of atoms; those from transition metals (TM) show new and unexpected properties.<sup>1–4</sup> For instance, using optical absorption spectroscopy, the electronic and geometrical properties of small vanadium ions,  $V_n^+$  ( $n = 3–5$ ), were studied.<sup>5</sup> A dependence of the magnetic moment on the cluster size was found, since  $V_3^+$  and  $V_5^+$  show 2 magneton bohrs ( $\mu_B$ ), whereas a null  $\mu_B$  was found for  $V_4^+$ . Small vanadium clusters were characterized also by means of photoelectron spectroscopy; accurate ionization energies (IEs) were found in this way for  $V_3$  and  $V_4$ .<sup>6</sup> The IEs are important, as they allow determining the stability of the valence electrons as the cluster size increases. In this regard, a fundamental point is the nature of the metal–metal bonding in  $V_n$ , originated by the  $4s^23d^3$  electrons of the V atom. The reactivity and catalytic properties of TM clusters are also very important fields of research. In particular, it was found that the dissociative chemisorption of  $D_2$  and  $N_2$  is size selective for small  $V_n$  particles.<sup>7</sup> Moreover, lately it has been possible to study the absorption of molecules (water, benzene, ammonia, etc.) on the surface of small TM clusters.<sup>8–11</sup> Characterization of these metal–ligand systems is usually done by infrared spectroscopic (IR) and anion photoelectron spectroscopy tools.<sup>12–16</sup> For example, vanadium cluster ions with one, two, or three adsorbed water molecules,

$V_n^+(H_2O)_{m \leq 3}$ , were obtained and characterized with mass spectrometry and infrared photodissociation spectroscopy, in the region of the bending mode of water.<sup>8</sup> It was observed that such a mode presents a small blue shift for the small clusters that gradually changes over to a small red shift for the large vanadium particles. The absence of hydrogen bonding in  $V_n^+(H_2O)_{m \leq 3}$  was revealed also. The  $V^+(H_2O)Ar_n$  complexes were studied also in the O–H stretching region.<sup>9</sup> It should be mentioned that these experimental results do not provide structural details of the complexes.

Alternatively, theoretical studies, mainly done with density functional theory (DFT) methods, have provided insight on the structural and energetic properties of small TM particles.<sup>17–19</sup> They are also useful for the characterization of the interaction of such clusters with molecules.<sup>18,19</sup> The purpose of this work is a theoretical study, using DFT based methods, of the structural, electronic, vibrational, and energetic properties of small neutral vanadium clusters,  $V_n$ , as well as of  $V_n^+$  cations. The adsorption of a water molecule on the neutral and positively charged vanadium clusters,  $V_n$  and  $V_n^+$ , will also be addressed. The objective is to determine the lowest energy structures of  $V_nH_2O$  and  $V_n^+H_2O$ , which allows determining the most favorable site

Received: November 18, 2016

Revised: February 7, 2017

Published: February 8, 2017

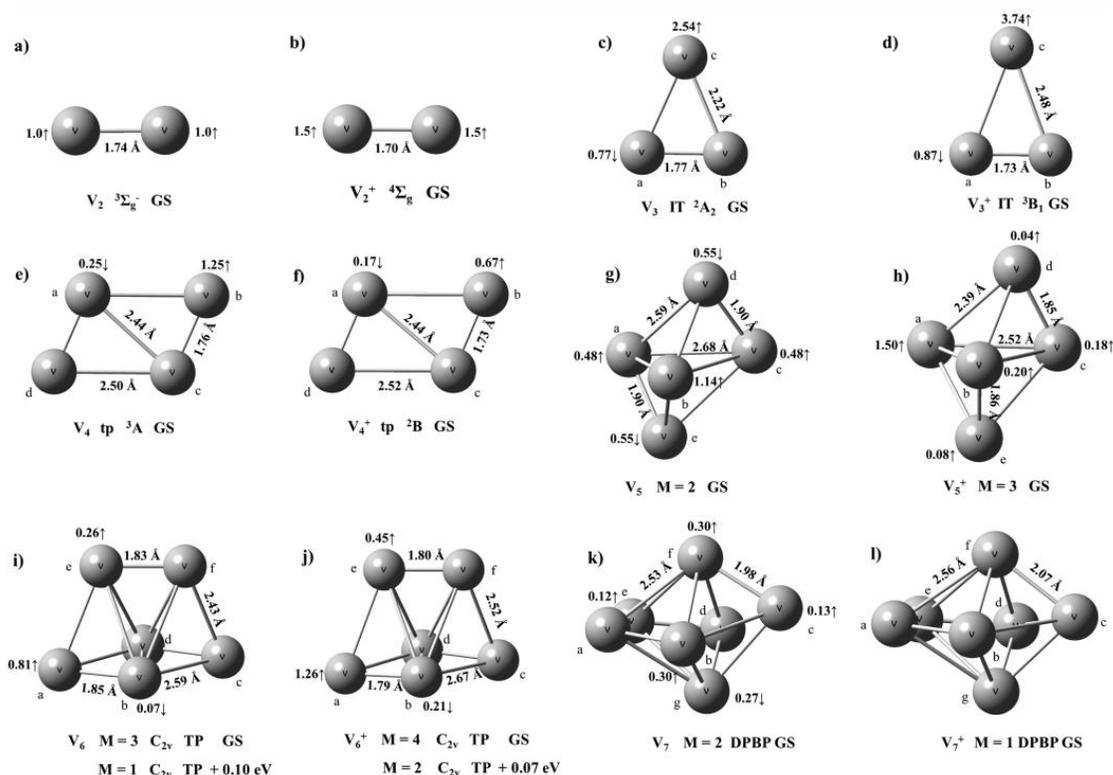


Figure 1. Calculated BPW91-D2 most stable structures for neutral and positively charged,  $V_n^{0,+}$ ,  $2 \leq n \leq 7$ , clusters. Relative energies in eV, bond lengths in Å, NBO charges in electrons (e), and spin distributions (marked by arrows) are shown.

for the absorption of a water molecule as well as the change in ionization energies and vibrational frequencies, produced by the water adsorption process. The results will provide insight on the cluster–water bonding and a rationalization of the observed tendencies of the bending frequencies of the adsorbed  $H_2O$  molecule in the  $V_n^+H_2O$  complexes.

**1.1. Computational Procedure.** The low-lying states of small vanadium clusters, neutrals and positively charged,  $V_n$  and  $V_n^+$ , and the absorption of one water molecule on the surface of the clusters,  $V_n-H_2O$  and  $V_n^+-H_2O$ ,  $n \leq 13$ , were determined by means of all-electron calculations performed at the BPW91 level of theory.<sup>20,21</sup> Long-range electron correlation accounting for van der Waals forces was included through a semiempirical dispersion-corrected D2 approach.<sup>22,23</sup> The method used will be referred to as BPW91-D2. The 6-311++G(2d,2p) basis sets were used for the H (6s2p)/[4s2p], O (12s6p2d)/[5s4p2d], and V (15s11p6d2f)/[10s7p4d2f] atoms.<sup>24–28</sup> Calculations were done using the Gaussian 09 program.<sup>29</sup> Several candidates with different structures and multiplicities ( $M = 2S + 1$ , where  $S$  is the total spin), from one to nine, were tried for geometry optimization of the  $V_n$  and  $V_n-H_2O$  clusters. For each identified local minimum of the neutrals, the  $M = \pm 1$  spin states for the cations were searched. Optimization was carried out without imposing symmetry constraints. True local minima were confirmed by estimating the normal vibrations within the harmonic approximation. Using an ultrafine grid, strict convergence for the total energy, minimized to  $10^{-8}$  au, was

required. The geometries were optimized with a  $10^{-5}$  au threshold for the RMS forces. In this way, the lowest energy states are true minima with positive frequencies. Natural bond order (NBO) population analysis was done for the ground states (GS).<sup>30</sup> Gross atomic charge distributions were used for a qualitative understanding of the charge transfer effects. Structures and molecular orbitals (MO) of the GSs were analyzed using the GaussView tool. Mostly, the highest occupied MO (HOMO) and the lowest unoccupied MO (LUMO) are important for the analysis of the IEs and for attachment of a water molecule to the  $V_n^{0,+}$  clusters.

The combination of the exchange functional proposed by Becke<sup>20</sup> and the one for correlation of Perdew and Wang,<sup>21</sup> the BPW91 method, jointly with adequate basis sets,<sup>24–28</sup> describes properly the metal–metal interactions in small TM clusters.<sup>19,31,32</sup> It also describes well the interactions between TM clusters and benzene and between TM ions and water molecules,<sup>19,33,34</sup> which are usually weak, of the van der Waals (vdW) type. These findings support the selection of the BPW91–D2 method for the analysis of the metal–metal interactions in  $V_{n \leq 13}$  and for the study of the interactions between  $V_n$  and  $V_n^+$  clusters with  $H_2O$  molecules. In  $V_n-H_2O$  and  $V_n^+-H_2O$ , aside from metal–oxygen covalent bonding, important contributions of weak vdW forces are expected in the  $H_2O$  absorption process.

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

**2.1. Lowest Energy Structures of  $V_n$  and  $V_n^+$ ,  $2 \leq n \leq 13$ .** **2.1.1.  $V_2$  Dimers.** The BPW91–D2 method produces a  $3\Sigma_g^-$  electronic state for the  $V_2$  molecule with an estimated bond length ( $R_e$ ) of 1.741 Å, which is in good accord with the experimental value, 1.774 Å, determined by means of resonant two-photon ionization measurements.<sup>35,36</sup> This short  $R_e$  implies considerable bond dissociation energy ( $D_0$ ) for  $V_2$ . Indeed, by means of collision-induced dissociation experiments, a  $D_0$  of  $2.753 \pm 0.001$  eV was determined for  $V_2$ .<sup>37</sup> Previous experimental  $D_0$ 's are of  $2.49 \pm 0.13$  and  $2.47 \pm 0.22$  eV by the second-law and third-law methods, respectively.<sup>38</sup> Multiple bond formation appears in the  $V_2$  dimer, where the  $4s^2 3d^3$  electrons of the V atom yield the  $\pi_u^4 \sigma_g^2 \delta_g^2 \sigma_g^2$  configuration. As seen in Figure S1 in the Supporting Information, the  $\pi_u^{11}$ ,  $\sigma_g^+$ ,  $\delta_g^{11}$ , and  $\sigma_g^+$  MOs of majority spin are bonding, while  $\pi_u^{11}$  and  $\sigma_g^+$  are bonding and  $\sigma_d^+$  is nonbonding. Thus, the vanadium atoms have moved into a  $4s^1 3d^4$  configuration in order to optimize the  $V_2$  bonding. Referred to this electronic configuration, we have estimated a  $D_0$  of 2.82 eV for  $V_2$ . However, the experiment shows that the  $4s^1 3d^4$  pattern lies 0.25 eV above the  $4s^2 3d^3$  GS. Correcting by this energy difference, a  $D_0(V_2)$  of 2.32 eV was found, which is in good accord with the experiment and with a theoretical result, 3.11 eV, obtained by means of the local spin density approximation, LSDA, with gradient corrections.<sup>39</sup> Our error, 0.433 eV or 10 kcal/mol for the  $D_0$  of  $V_2$ , is smaller than those, from  $-61.5$  to 60.5 kcal/mol, reported for 43 xc functionals.<sup>40</sup> It should be quoted that BPW91–D2 is unable to describe the GS of the V atom, as it yields  $-0.76$  eV for the  $^4F \rightarrow ^6D$  transition, differing markedly from the experimental value, 0.25 eV.<sup>41</sup> After a relativistic correction, the  $^4F$ – $^6D$  energy gap becomes smaller, of 0.11 eV.<sup>42</sup> We decided to use the correction of 0.25 eV for the total energy of the  $^4F$  GS of the V atom. Such an empirically corrected value will be used for the  $D_0$  estimation of larger  $V_{n \leq 13}$  and  $V_{n \leq 13}^+$  clusters.

The difference of total energies of  $V(^4F, \text{GS, corrected})$  and  $V^+(\text{GS}, M = 5)$  gives an IE of 7.17 eV, overestimating the measured value,  $6.74 \pm 0.05$  eV.<sup>4</sup> Even so, theory and experiment agree in that the V atom has the largest IE of the  $V_{n \leq 13}$  clusters. The  $^4F$ – $^6D$  transition is a difficult task; for instance, using a restricted open-shell (BLYP) Kohn–Sham procedure produces  $-0.38$  eV for such a gap.<sup>43</sup>

Our calculated  $R_e$  (1.741 Å) and  $D_0$  (2.32 eV) for  $V_2$  have errors of 1.9 and 15.7%, respectively, from the observed values. However, our calculated vibrational frequency for  $V_2$  (648  $\text{cm}^{-1}$ ) has an error of 20.4% from the experiment, 538  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>44</sup> Hence, the calculated frequencies for  $V_n$  and  $V_n^+$  will be scaled by a factor of 0.8302; such values will be used for the discussion of the  $V_n^+$  IR spectra.

Detachment of an electron from  $V_2$  produces a quartet GS for the  $V_2^+$  ion, which has a shorter bond length, 1.704 Å, than the neutral, Figure 1a and b, signifying a further increase in the bonding. Indeed, a considerably larger  $D_0 = 3.54$  eV (with respect to the  $^6D$  state of the V atom) or 3.28 eV (with respect to the corrected  $^4F$  GS) was found for  $V_2^+$ . Here,  $V_2^+$  dissociates into V and  $V^+$  species. This  $D_0$  agrees with the experiment,  $3.143 \pm 0.003$  eV;<sup>37</sup> the deviation is of only 0.14 eV (3.2 kcal/mol). The  $D_0(V_2^+) > D_0(V_2)$  trend is due to the electrostatic attraction in  $V_2^+$  and that all valence MOs are of bonding type, Figure S2. Our  $R_e$  for  $V_2^+$  underestimates the experimental value, 1.735 Å,<sup>45</sup> by 1.8%; consistently, a small

overestimation of at least 4.4% is shown by our computed  $D_0$  for this ion. Multiple 3d-bond formation,<sup>46</sup> contributing strongly to the bonding of  $V_2^+$ , provides insight in that the divanadium ion possesses the strongest  $D_0$  among the first row transition metal dimer cations.<sup>37</sup> This is important for the study of larger  $V_n^+$  clusters, since they may have dimer signatures.

The energy difference between the GSs of  $V_2^+$  and  $V_2$  yields an IE of 6.20 eV. This result, in good accord with the experimental values of Armentrout et al.,  $6.350 \pm 0.004$  eV,<sup>37</sup> and Cox et al.,  $6.10 \pm 0.05$  eV,<sup>4</sup> offers confidence in that the located states of  $V_2$  and  $V_2^+$  may resemble the true GSs.

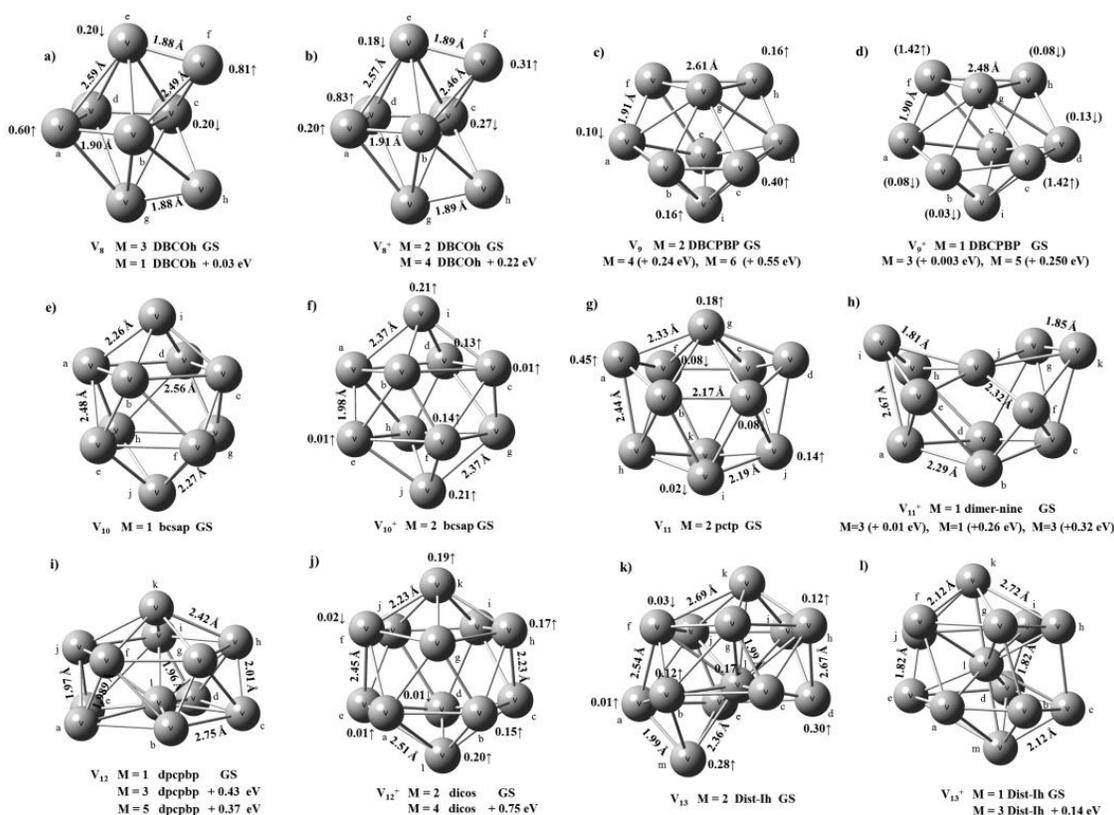
**2.1.2.  $V_3$  and  $V_3^+$  Species.** An isosceles triangle (IT) of 1.77 and 2.22 Å and an apex angle of  $47^\circ$  define the  $^2A_2$  GS of  $V_3$ , shown in Figure 1c. In this  $C_{2v}$  structure, dimer signatures appear, as the  $V_a$ – $V_b$ , 1.77 Å, is near that of free  $V_2$ , 1.74 Å. Through larger  $V_c$ – $V_a$  and  $V_c$ – $V_b$  distances, implying weaker bond strength, the third atom is bonded to the  $V_a$ – $V_b$  fragment. Figure S3 contains the MOs for the  $V_3$  GS. The  $a_1^+$ ,  $a_2^+$ ,  $a_1^+$ , and  $b_2^+$  MOs, lying at higher energies, reflect bond signatures between  $V_c$  and  $V_a$ – $V_b$ . The  $V_a$ – $V_b$  bonding MOs appear at deeper energies:  $b_1^+$  ( $-3.68$  eV),  $a_1^+$  ( $-5.19$  eV), and  $a_1^+$  ( $-5.21$  eV). The  $^2A_2$  GS shows (scaled) IR bands at 147, 174, and 399  $\text{cm}^{-1}$ ; the last one is the strongest one and belongs to the  $V_a$ – $V_b$  stretching. A quartet IT  $V_3$  isomer is near in energy (0.01 eV) from the GS.

Electron deletion from the  $^2A_2$   $V_3$  GS produces a  $^3B_1$  GS for  $V_3^+$ , which shows also  $C_{2v}$ , IT shape. As seen in Figure 1c and d, important relaxation occurs in  $V_3^+$ . Another  $^3B_1'$  state was found to be close in energy, 0.02 eV. Calculated spectra for  $^3B_1$  and  $^3B_1'$  show active IR bands at 74, 157, and 475  $\text{cm}^{-1}$  and 77, 163, and 472  $\text{cm}^{-1}$ , respectively; the middle values, 157 or 163  $\text{cm}^{-1}$ , may be related with the measured band at 231  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>47</sup> The largest frequency, 475 or 472  $\text{cm}^{-1}$ , is for the  $V_a$ – $V_b$  dimer stretching. Ratsch et al. found singlet IT A ( $E = 0$ ) and triplet IT B ( $E = 0.05$  eV) and C ( $E = 0.11$  eV) structures for the low-lying states of  $V_3^+$ , with B and C showing bands at 204 and 212  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, being close to the experiment, 231  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>47</sup> These results point to a complex potential energy surface for  $V_3^+$ , where the vibrations are sensitive to the bond lengths and angles of the GS, quite elusive to determine.

For instance, by means of the LSDA, isosceles triangles were found for the GSs of  $V_3$  and  $V_3^+$  with sides of 1.78–2.06 and 1.74–2.10 Å, respectively,<sup>48</sup> being in accord with our results. Comparing optical adsorption spectroscopy and theoretical results, a  $C_{2v}$  structure was found for  $V_3^+$ .<sup>5</sup> Using also BPW91 and 6-311G basis sets, an equilateral triangle was determined for the GS of  $V_3$ .<sup>49</sup> By means of PW86–P86 GGA and basis sets designed for the V atom, equilateral forms were found for  $V_3$  and  $V_3^+$ .<sup>50</sup> The equilateral shapes are consistent with the PFI-ZEKE photoelectron spectrum; then, the GS of  $V_3$  should have this type of geometry.<sup>50</sup> That is, the description of  $V_3$  and  $V_3^+$  is sensitive to the level of theory used and to the quality of the basis sets.

**2.1.3.  $V_4$  and  $V_4^+$  Clusters.** A trapezoid (tp) defines the  $^3A$  GS of  $V_4$ . As seen in Figure 1e, dimer signatures, two  $R_e$  are of 1.76 Å, appear in this two-dimensional (2D) GS. The tp singlet lies near, 0.20 eV, the GS. A distorted tetrahedron (d-th), located at 0.17 eV, has also short  $R_e$ 's (Figure S4). The modest energy difference between the 2D and 3D isomers implies that both may occur in the synthesis of  $V_4$  clusters.

The  $^2B$  GS of  $V_4^+$ , Figure 1f, has also a tp form and shorter  $R_e$ 's, 1.73 Å, than  $V_4$ . The estimated spectrum for  $V_4^+$  has peaks at 149 and 249  $\text{cm}^{-1}$ ; they may resemble the observed bands at



**Figure 2.** Determined low-lying structures for neutral,  $V_n$ , and charged,  $V_n^+$ ,  $8 \leq n \leq 13$ , particles. Relative energies in eV, bond lengths in Å, NBO charges in electrons (e), and spin distributions (marked by arrows) are shown.

198 and  $255 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>47</sup> A strongest peak lies at  $383 \text{ cm}^{-1}$ , where the experiment shows very weak bands (Figure 6b of ref 47). Thus, the  $^2B$  GS approximately accounts for the experimental spectrum of  $V_4^+$ . Ratsch et al. found that a trigonal pyramid, with  $M=2$ , reproduces very well the IR spectrum of  $V_4^+$ .<sup>47</sup>

By means of the DV- $X\alpha$  method, the structures were found for  $V_4$  and  $V_4^+$ .<sup>5</sup> Using the LSDA approach, it was found that the **tp** and **th** isomers of both  $V_4$  and  $V_4^+$  differ negligibly in energy.<sup>48</sup>

**2.1.4.  $V_5$  and  $V_5^+$  Clusters.** A distorted trigonal bipyramid, **dtbp**, with  $M=2$  and short  $R_c$ 's ( $<2 \text{ Å}$ ), Figure 1g, describes the GS of  $V_5$ . For  $V_n$  clusters, the 2D  $\rightarrow$  3D transition occurs at this size, as the 2D isomer lies at 0.70 eV. For small clusters of other TMs, typically the 2D  $\rightarrow$  3D structural change occurs from  $n=3$  to 4.<sup>51</sup>

A **dtbp** with  $M=3$  defines the GS of  $V_5^+$ , Figure 1h, which (with  $V_e V_b V_d V_c$  defining the base) is similar to the tetragonal pyramid found by Ratsch et al.<sup>47</sup> A **dtbp** quintet is close in energy, 0.14 eV. The experimental spectrum for  $V_5^+$  shows a peak at  $232 \text{ cm}^{-1}$  (A) and a broad band at  $290 \text{ cm}^{-1}$  (B).<sup>47</sup> The  $M=3$  GS has peaks at  $190 \text{ cm}^{-1}$  (strong),  $227 \text{ cm}^{-1}$  (weak), and  $331 \text{ cm}^{-1}$  (medium); the second mimics well the A peak, and the third roughly fits the B band. The quintet has peaks at  $179 \text{ cm}^{-1}$  (strong),  $219 \text{ cm}^{-1}$  (weak),  $262 \text{ cm}^{-1}$  (medium), and  $346 \text{ cm}^{-1}$  (weak). The second is near also to A, and the third well resembles the B band. Thus, at least two isomers are

involved in the IR spectrum of  $V_5^+$ . Ratsch et al. found that a tetragonal pyramid structure  $A'$ , in singlet state and lying at 0.13 eV from the triplet GS, mostly accounts for the spectrum of  $V_5^+$ . The complexity of  $V_5^+$  is marked by these results.

**2.1.5.  $V_6$  and  $V_6^+$  Clusters.** A trigonal prism (TP) was assigned to the triplet GS of  $V_6$ , Figure 1i, containing dimer ( $V_a-V_b$ ,  $V_c-V_d$ , and  $V_e-V_f$ ) and planar  $V_4$  motifs. Singlet, at 0.10 eV, and quintet, at 0.20 eV, TP isomers are near the GS. Thus, magnetic and nonmagnetic states may occur for the  $V_6$  cluster in the gas phase. A distorted TP form with  $M=3$  is also close in energy, 0.16 eV (Figure S5), and may be viewed as a distorted octahedron (Dist. Oct.), which is a prototypical form of other clusters, as  $Ti_6$ <sup>17</sup> and  $Fe_6$ .<sup>31</sup>

A distorted TP geometry of higher spin ( $M=4$ ) was found for the GS of  $V_6^+$ , where some  $R_c$ 's are shorter than those of  $V_6$ , and as seen in Figure 1j, the tetramer and dimer act also as building blocks. The TP doublet was located very near, 0.07 eV, and a (doublet) distorted octahedron lies at 0.26 eV. The experimental spectrum for  $V_6^+$  shows a peak at  $260 \text{ cm}^{-1}$  (A) and a broad band at  $280 \text{ cm}^{-1}$  (B).<sup>47</sup> The  $M=4$  GS has peaks at  $194 \text{ cm}^{-1}$ ,  $201 \text{ cm}^{-1}$  (medium),  $236 \text{ cm}^{-1}$  (medium),  $352 \text{ cm}^{-1}$  (medium),  $373 \text{ cm}^{-1}$ , and  $378 \text{ cm}^{-1}$  (strong). We propose that the 201 and  $236 \text{ cm}^{-1}$  peaks account for the A and B bands, since their separation, of  $35 \text{ cm}^{-1}$ , compares well with the experimental value, of  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Ratsch et al. found that

tetragonal bipyramids in doublet states account for the spectrum of  $V_6^+$ .<sup>47</sup>

**2.1.6.  $V_7$  and  $V_7^+$  Clusters.** A distorted pentagonal bipyramid (**dpbp**) of low spin ( $M = 2$ ) defines the GS of  $V_7$  (Figure 1k). The  $V_6(\text{tp})$  to  $V_7(\text{dpbp})$  growth produces considerable lengthening of the bond lengths. Even so, the  $V_7(\text{dpbp})$  GS still has “dimer” signatures, because the  $V_a-V_b$ ,  $V_d-V_e$ , and  $V_c-V_f$   $R_e$ 's are less than 2 Å.

A less distorted **dpbp** geometry of null spin,  $M = 1$ , was found for the GS of  $V_7^+$ , shown in Figure 1l. The triplet **dpbp** isomer differs by only 0.07 eV from the GS, whereas the quintet is placed at 0.33 eV. That is, magnetic and nonmagnetic low-lying states may occur for the  $V_7^+$  ion in the gas phase. The experimental spectrum of  $V_7^+$  has a peak at 268  $\text{cm}^{-1}$  (A) and a broad resonance at 315  $\text{cm}^{-1}$  (B).<sup>47</sup> The  $M = 1$  GS shows peaks at 243, 300, and 308  $\text{cm}^{-1}$ ; the first may be assigned to A, and the last two closely account for the B band. These results are in accord with those of Ratsch et al.<sup>46</sup> They found that a **dpbp** lowest energy structure, also a singlet, mimics well the IR spectrum of the  $V_7^+$  ion.

**2.1.7.  $V_8$  and  $V_8^+$  Clusters.** In distorted bicapped octahedrons (**dbcoh**), triplet and singlet states are close in energy for  $V_8$ , Figure 2a. Hence,  $V_n$  clusters persist in supporting a magnetic moment, of 0.25  $\mu_B$  per atom, at  $n = 8$ . Contrarily, in other earlier TM clusters, i.e., those of Ti atoms (having one less electron,  $4s^2 3d^2$ , than the V atom), the spin decreases fast as the size grows, reaching null or low values at  $n = 7$  or 8.<sup>17</sup>

The **dbcoh** form is preserved for the doublet GS of  $V_8^+$ , Figure 2b. The quartet **dbcoh** and the doublet CPBP (capped pentagonal bipyramid) appear near the GS: 0.22 and 0.20 eV, respectively. Experimentally,  $V_8^+$  has bands at 327  $\text{cm}^{-1}$  (A), 315  $\text{cm}^{-1}$  (B), 289  $\text{cm}^{-1}$  (C), 260  $\text{cm}^{-1}$  (D), and 227  $\text{cm}^{-1}$  (E).<sup>47</sup> The  $M = 2$  GS shows strong peaks at 342 and 314  $\text{cm}^{-1}$ , accounting for the A and B bands. The quartet **dbcoh** has peaks at 325, 297, 287, 201, and 178  $\text{cm}^{-1}$ ; the first and third mimics A and C. The CPBP  $M = 2$  isomer adds too through its 309, 293, 273, 252, and 232  $\text{cm}^{-1}$  bands. Thus, three different isomers are involved in the spectrum of  $V_8^+$ . This picture partially agrees with that of Ratsch et al.,<sup>47</sup> where a similar doublet CPBP isomer mimics the main features for the IR spectrum of  $V_8^+$ .

**2.1.8.  $V_9$  and  $V_9^+$  Clusters.** The GS of  $V_9$  is a distorted bicapped pentagonal bipyramid (**dbcbbp**) with  $M = 2$ . A quartet is placed at 0.24 eV and a sextet at 0.55 eV, Figure 2c. A tricapped trigonal prism (**tctp**) with  $M = 2$  lies at 0.17 eV. Thus, magnetic moments of 0.11–0.33  $\mu_B$  per atom may appear for  $V_9$  clusters in the gas phase. The 0.56  $\mu_B$  per atom from the sextet is consistent with an experimental upper limit, of 0.59  $\mu_B$ .<sup>52</sup>

Degenerate **dbcbbp** singlet and triplet low-lying states were identified for the  $V_9^+$  ion, Figure 2d. A singlet **tctp** isomer is near, at 0.18 eV, from the  $M = 1$  GS. Another triplet (**tctp**) was found at 0.23 eV. The observed spectrum of  $V_9^+$  has three peaks within 300–350  $\text{cm}^{-1}$  (A) and another one at 215  $\text{cm}^{-1}$  (B).<sup>47</sup> The **dbcbbp** singlet shows three successive peaks at 287, 299, and 321  $\text{cm}^{-1}$ , accounting for the triad at A. Another peak, at 229  $\text{cm}^{-1}$ , resembles the B band. Moreover, experiment (338–315  $\text{cm}^{-1}$ ) and theory (321–299  $\text{cm}^{-1}$ ) yield similar gaps for those high frequency bands; see Figure 12b of ref 47. Therefore, the **dbcbbp** singlet reproduces reasonably well the experimental IR spectrum of  $V_9^+$ . Ratsch et al. found that the

spectrum for a triplet **tctp** isomer agrees well with the experiment.<sup>47</sup>

As the quintet is near, 0.25 eV, magnetic moments of  $\leq 0.44 \mu_B$  per atom may appear for  $V_9^+$  in the gas phase. Stern–Gerlach experiments are needed for this cluster to confirm or deny these findings.

**2.1.9.  $V_{10}$  and  $V_{10}^+$  Clusters.** A closed-shell bicapped square antiprism (**bcsap**), with  $R_e$ 's = 2.26–2.56 Å, was found for the GS of  $V_{10}$ . A more compact **bcsap** form, with an average  $R_e$  of 2.140 Å, was obtained also for  $V_{10}$ .<sup>53</sup>

The GS of  $V_{10}^+$  is a doublet with similar **bcsap** structure as the neutral parent, Figure 2e and f. The observed spectrum of  $V_{10}^+$  has a broad band at 300–320  $\text{cm}^{-1}$  (A), a weak peak at 277  $\text{cm}^{-1}$  (B), and a prominent resonance at 221  $\text{cm}^{-1}$  (C).<sup>47</sup> The GS has strong peaks at 272  $\text{cm}^{-1}$  (for the  $V_i-V_j$  stretching) and at 287  $\text{cm}^{-1}$  (for the stretching of  $V_a V_c$  and  $V_c V_g$ ); this doublet reproduces the A band. The other peak, at 245  $\text{cm}^{-1}$ , may be assigned to B, and the triad at 170, 166, and 159  $\text{cm}^{-1}$  mimics the form of C; see Figure 13b of ref 47. Therefore, the **bcsap** GS reproduces the IR spectrum of  $V_{10}^+$ . A similar GS structure was found for  $V_{10}^+$  by Ratsch et al.,<sup>47</sup> which accounts also for the IR spectrum of this ion.

**2.1.10.  $V_{11}$  and  $V_{11}^+$  Clusters.** A pentacapped trigonal prism, **pctp**, defines the doublet GS of  $V_{11}$ , Figure 2g. An unexpected quartet at 0.13 eV, the *dimer-nine* form in Figure S6, implies an increase of the magnetic moment. A  $V_a-V_b$  dimer emerges in this last isomer, being absorbed on the  $V_9$  subcluster. High coordination numbers (CN) appear in the GS (CN = 6, 5, and 4) and *dimer-nine* (CN = 8, 5, and 4) isomers.

Electron deletion from  $V_{11}$  yields strong relaxation for  $V_{11}^+$ , as a less symmetric *dimer-nine* form of null spin defines the GS of this ion, Figure 2h. A triplet was found close in energy. The measured IR spectrum of  $V_{11}^+$  shows main bands at 360–370  $\text{cm}^{-1}$  (A), 320–330  $\text{cm}^{-1}$  (B), and at about 310  $\text{cm}^{-1}$  (C).<sup>47</sup> The singlet GS has peaks at 339  $\text{cm}^{-1}$ , 286  $\text{cm}^{-1}$  (strong), and 268  $\text{cm}^{-1}$ , resembling the A, B, and C bands. This concordance holds also by the other singlet, at 0.26 eV, having peaks at 352, 300, and 290  $\text{cm}^{-1}$ , and by the degenerate triplet, showing this triad at 329, 274, and 266  $\text{cm}^{-1}$ . Ratsch et al. obtained that an icosahedral structure of null spin mimics well the IR spectrum of  $V_{11}^+$ .<sup>47</sup>

**2.1.11.  $V_{12}$  and  $V_{12}^+$  Clusters.** A distorted penta-capped **pbp** of null spin defines the GS of  $V_{12}$ , Figure 2i, with short  $R_e$ 's  $\leq 2$  Å and large  $R_e(V_i-V_j)$ 's  $\cong 2.65$  Å, being close to the nearest neighbor distance of the bulk (2.62 Å). These results agree with those found by Gutsev et al.<sup>54</sup> Icosahedral (icos) forms, with  $R_e$ 's  $> 2.17$  Å, appear at 0.23 eV, Figure S7. Thus, dimer signatures seem to be responsible for the less symmetric GS of  $V_{12}$ .

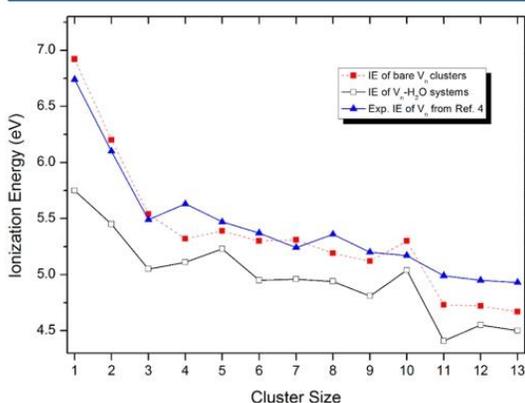
Electron removal from  $V_{12}$  gives an icosahedron, with  $M = 2$ , for the GS of  $V_{12}^+$ , Figure 2j. A **dpbbp** doublet is placed at 0.17 eV, Figure S7. The observed IR spectrum of  $V_{12}^+$  has rich structure with main bands at 354  $\text{cm}^{-1}$  (A), 307  $\text{cm}^{-1}$  (B), 285  $\text{cm}^{-1}$  (C), and 180  $\text{cm}^{-1}$  (D), Figure 15b of ref 47. The **dpbbp** doublet has strong/medium bands at 315, 307, 254, and 229  $\text{cm}^{-1}$  and a weak one at 149  $\text{cm}^{-1}$ . Though shifted to the red, they resemble the experimental results. The first two account for the broad A band; the third, fourth, and fifth mimic B, C, and D, respectively. The  $M = 2$  GS has only two main peaks, at 267 and 261  $\text{cm}^{-1}$ . These findings agree with those of Ratsch et al.;<sup>47</sup> they obtained an icosahedron with  $M = 2$  for the GS of  $V_{12}^+$  and a bell-shaped form lies at 0.12 eV, at the PBE level of

theory. It was concluded that several isomers are involved in the IR spectrum of  $V_{12}^+$ .

**2.1.12.  $V_{13}$  and  $V_{13}^+$  Cluster.** A distorted icosahedron (Dist-Ih) defines the doublet GS of  $V_{13}$ , Figure 2k, having dimer motifs. The  $V_a-V_m$  bond avoids the bonding of  $V_m$  with  $V_c$  and  $V_d$ , originating the open structure at the bottom and the low coordination, nine, for the  $V_1$  atom. Similar results were found by Gutsev et al.<sup>54</sup> for  $V_{13}$ . By means of molecular dynamics,<sup>55</sup> or the PBE method,<sup>56</sup> distorted icosahedrons were found for  $V_{13}$ .

A Dist-Ih form determines the singlet GS of  $V_{13}^+$ , Figure 2l. Its observed spectrum has bands at 420–440  $\text{cm}^{-1}$  (A), 410  $\text{cm}^{-1}$  (B), and 330–340  $\text{cm}^{-1}$  (C); another weak band lies at 210–220  $\text{cm}^{-1}$  (D).<sup>47</sup> The spectrum for the GS has peaks at 376 and 378  $\text{cm}^{-1}$ , accounting for the doublet of the A band. These vectors reveal signatures from vibrations of the strongly bound atoms in the  $V_c-V_i$  and  $V_d-V_i$  dimers, as it was pointed out.<sup>47</sup> The other two peaks at 341 and 329  $\text{cm}^{-1}$  could be related to the B band. The peaks at 298 and 169  $\text{cm}^{-1}$  could account for C and D, respectively. A similar structure, reproducing the main features of the observed spectrum of  $V_{13}^+$ , was found by Ratsch et al.

**2.2. Ionization Energies for the  $V_n$ ,  $3 \leq n \leq 13$ , Clusters.** The ionization energies (IEs) were calculated for the lowest energy states of the  $V_n$  species in an adiabatic approximation: They are equal to the total energy difference of the  $V_n$  and  $V_n^+$  ground states; in all cases, the  $\Delta M = \pm 1$  rule was satisfied. As it is shown in Figure 3, the calculated IEs



**Figure 3.** Estimated ionization energies for the  $V_n$  and  $V_n-H_2O$ ,  $n \leq 13$ , systems. The experimental results are also shown, from ref 4, for the isolated  $V_n$  clusters.

compare well with the experimental results.<sup>4</sup> The agreement between theory and experiment adds confidence in that the obtained lowest energy structures resemble the fundamental states of the  $V_n$  and  $V_n^+$  clusters. The theoretical results follow the main tendencies of the experiment. Generally, the IE decreases as the cluster grows, which is accounted for by delocalization of the external electrons through the cluster. Local maximums occur for  $V_4$ ,  $V_8$ , and  $V_{10}$ , in addition to the default one for the V atom. The IE of the tetrahedral isomer of  $V_4$  (5.53 eV), near the measured value,  $5.63 \pm 0.05$  eV,<sup>4</sup> almost accounts for the observed maximum at  $n = 4$ . Moreover, as seen in Figure 3, adsorption of water molecules produces considerable reduction for the ionization energies of the studied  $V_n-H_2O$ ,  $n \leq 13$ , systems.

### 2.3. Dissociation Energies of $V_n$ and $V_n^+$ , $3 \leq n \leq 13$ .

The  $D_0$ 's for  $V_n^0$  and  $V_n^+$  were computed as  $D_0(V_{n-1}^{0,+}-V) = [E_T(V_{n-1}^{0,+}) + E_T(V)] - E_T(V_n^{0,+})$ , where  $E_T(V_{n-1}^{0,+})$  and  $E_T(V_n^{0,+})$  are the total energies, including zero point vibrational energy (ZPVE), for the GSs of  $V_{n-1}^{0,+}$  and  $V_n^{0,+}$ . The results are shown in Table 1, for  $V_n^0$ , and in Table 2, for  $V_n^+$ . They compare well with mass-spectrometry measurements.<sup>37</sup> The calculated  $D_0$ 's for  $V_3^+$ ,  $V_4^+$ ,  $V_5^+$ ,  $V_7^+$ ,  $V_{10}^+$  and  $V_{10}^+$  present errors smaller than 0.24 eV with respect to the experimental values without uncertainty bars. In general, except for  $V_{11}^{0,+}$  and  $V_{13}^{0,+}$ , the errors are less than 0.50 eV. Then, the  $D_0$ 's provide insight for the fragmentation pathways, validating the obtained lowest energy structures. For both clusters, one-atom loss pathways,  $V_n \rightarrow V_{n-1} + V$  and  $V_n^+ \rightarrow V_{n-1}^+ + V$ , are the dominant fragmentations. However, it was found that two-atom loss pathways,  $V_n \rightarrow V_{n-2} + V_2$  and  $V_n^+ \rightarrow V_{n-2}^+ + V_2$ , compete for those clusters containing dimer signatures in the determined lowest energy  $V_n$  and  $V_n^+$  structures.

For example, the  $^2B$  GS of  $V_4^+$  has dimer motifs. For the  $V_4^+(GS) \rightarrow V_2^+ + V_2$  event, a  $D_0$  of 3.40 eV was found. Armentrout et al.<sup>37</sup> have determined on experimental grounds that " $V_n^+$  ions dissociate primarily by sequential atom loss, though dimer loss is observed for several clusters, notably  $V_4^+$ ." For two-atom loss of  $V_4^+$ , a  $D_0$  of  $3.05 \pm 0.12$  eV was measured.<sup>37</sup> Our  $D_0$  (3.40 eV) agrees with this value. Further, the estimated  $D_0$  (3.03 eV) for the 3D isomer of  $V_4^+$ , via a dimer loss, matches the experiment. Justified by dimer signatures in the GS of  $V_5^+$ , the  $V_5^+(3D, M = 3, GS) \rightarrow V_3^+(^3B_1, GS) + V_2(GS)$  rupture produces a  $D_0$  (3.82 eV) which is near the measured experimental range,  $4.02 \pm 0.19$  eV.<sup>37</sup> Other  $D_0$ 's for two-atom loss breakings of some  $V_n$  and  $V_n^+$  clusters are indicated in Tables 1 and 2.

Experiment and theory agree in that the  $D_0$  of  $V_3$  ( $V_3^+$ ) is smaller than that of  $V_2$  ( $V_2^+$ ); they show an increase from  $V_3$  ( $V_3^+$ ) to  $V_4$  ( $V_4^+$ ), that is due to an increase in the bonding (CN) in the tetramer. The  $D_0$ 's of  $V_5$  ( $V_5^+$ ) are smaller than those of  $V_4$  ( $V_4^+$ ) and  $V_6$  ( $V_6^+$ ).

Thus, the calculated  $D_0$ 's reproduce the observed minima, at  $n = 3$  and 5, and maxima, at  $n = 4$  and 6. From  $V_6^{0,+}$  to  $V_7^{0,+}$ , the binding energy drops slightly for the neutrals and clearly rises for the cations. Such  $D_0$  even-odd behavior is obeyed up to  $n = 12$ . From 12 to 13, the bond energy (slightly) increases. These tendencies are in agreement with the  $D_0$  experimental results.<sup>37</sup> Though in a different fashion, the  $D_0$ 's for the  $V_n^{0,+}-H_2O$  clusters present also an odd-even behavior; see section 2.5.

### 2.4. Spin Distribution on the $V_n$ and $V_n^+$ , $2 \leq n \leq 3$ , Lowest Energy States.

Magnetic behavior is another key attribute of small TM particles, which is rooted to the low coordination of the metal atoms in the cluster and to their open shell  $4s^2 3d^x$  electronic configurations. Indeed, in the studied  $V_n$ ,  $n \leq 13$ , size range, the vanadium clusters generate magnetic moments that decrease as the cluster grows. Starting from the V atom with three unpaired 3d electrons, or  $3 \mu_B$  (magneton bohrs), the  $V_2$  dimer shows a magnetic moment of  $2 \mu_B$ , whereas  $V_3$  has a lower value,  $1 \mu_B$ . This property increases in  $V_4$  ( $2 \mu_B$ ) and decreases again in  $V_5$  ( $1 \mu_B$ ). Oscillations, between 2 and  $1 \mu_B$ , were found from  $V_6$  to  $V_{13}$ , with  $V_{10}$  and  $V_{12}$  presenting zero magnetic moments. This magnetic behavior is sensitive to the structure, specifically to the details of the coordination, of the assigned GS, reflecting the interplay between bonding versus unpaired electrons within the cluster: Large (low) magnetic moments occur on the less (more) coordinated atoms in the cluster; see Figures 1 and 2.

Table 1. Calculated Dissociation Energies ( $D_0$ ) for the Fragmentation Pathways of  $V_n$  Clusters,  $n \leq 13$ 

dissociation pathway	$D_0$ calculated (eV)	$D_0$ experimental <sup>a</sup> (eV)	error (eV)
$V_2(M = 3, \text{GS}) \rightarrow 2V(M = 6, +0.25 \text{ eV})$	2.82	2.753 (0.001)	0.07
$V_2(M = 3, \text{GS}) \rightarrow 2V(M = 4, \text{GS})$	2.32		
$V_3(C_{2v}, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_2(M = 3, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	1.74	1.42 (0.10)	0.32
$V_4(2D, {}^3A, \text{tp}, M = 3, \text{GS}) \rightarrow V_3({}^2A_2, M = 2, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.18	3.67 (0.11)	-0.49
$V_4(3D, M = 3, +0.17 \text{ eV}) \rightarrow V_3({}^2A_2, M = 2, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.01		
$V_5(3D, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_4(2D, {}^3A, M = 3, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	2.81	3.08 (0.18)	-0.27
$V_5(3D, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_4(3D, M = 3, +0.24 \text{ eV}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.06		
$V_5(3D, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_3({}^2A_2, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	3.68		
$V_6(\text{tp}, M = 3, \text{GS}) \rightarrow V_5(\text{bpt}, M = 2, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.60	4.03 (0.17)	-0.43
$V_6(\text{tp}, M = 3, \text{GS}) \rightarrow V_4(2D, M = 3, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	4.10		
$V_7(\text{dpbp}, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_6(\text{tp}, M = 3, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.59	3.73 (0.18)	-0.14
$V_7(\text{dpbp}, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_6(\text{tp}, M = 1, +0.10 \text{ eV}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.69		
$V_8(\text{dbcOh}, M = 3, \text{GS}) \rightarrow V_7(\text{dpbp}, M = 2, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.63	4.11 (0.18)	-0.48
$V_8(\text{dbcOh}, M = 3, \text{GS}) \rightarrow V_7(\text{dpbp}, M = 4, +0.32 \text{ eV}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.95		
$V_9(\text{dbcppb}, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_8(\text{dbcOh}, M = 3, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.16	3.51 (0.24)	-0.35
$V_9(\text{dbcppb}, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_8(\text{CPBP}, M = 1, +0.19 \text{ eV}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.35		
$V_{10}(\text{bcsp}, M = 1, \text{GS}) \rightarrow V_9(\text{dbcppb}, M = 2, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	4.03	3.93 (0.22)	0.10
$V_{11}(\text{pctp}, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_{10}(\text{bcsp}, M = 1, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	2.59	3.78 (0.25)	-1.19
$V_{11}(\text{dimer-nine}, M = 2, 0.02 \text{ eV}) \rightarrow V_9(\text{dbcppb}, M = 2, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	4.28		
$V_{11}(\text{dpctp}, M = 4, +0.13 \text{ eV}) \rightarrow V_9(\text{dbcppb}, M = 2, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	4.17		
$V_{11}(\text{dpctp}, M = 2, +0.15 \text{ eV}) \rightarrow V_9(\text{dbcppb}, M = 2, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	4.15		
$V_{11}(\text{dpctp}, M = 2, +0.04 \text{ eV}) \rightarrow V_9(\text{dbcppb}, M = 2, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	4.26		
$V_{12}(\text{dpcppb}, M = 1, \text{GS}) \rightarrow V_{11}(\text{pctp}, M = 2, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.63	4.09 (0.30)	-0.46
$V_{12}(\text{dpcppb}, M = 1, \text{GS}) \rightarrow V_{10}(\text{bcsp}, M = 1, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	3.90		
$V_{13}(M = 2, \text{Dist-lh}, \text{GS}) \rightarrow V_{12}(\text{dpcppb}, M = 1, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.67	4.63 (0.33)	-0.96
$V_{13}(M = 2, \text{Dist-lh}, \text{GS}) \rightarrow V_{11}(\text{pctp}, M = 2, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	4.99		
$V_{13}(M = 4, \text{Dist-lh}, +0.11 \text{ eV}) \rightarrow V_{11}(\text{pctp}, M = 2, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	4.87		
$V_{13}(M = 4, \text{Dist-lh}, +0.11 \text{ eV}) \rightarrow V_{12}(\text{dpcppb}, M = 1, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.56		

<sup>a</sup>Experimental  $D_0$  results from ref 37.

Additionally, each  $V_n^{0,+}$  cluster has isomers of higher multiplicity that may contribute to the  $\mu_B$  value, as they lie close in energy. Another important point is on the magnetic behavior of  $V_n$  upon electron detachment. Enhancements were found from  $V_2$  ( $2 \mu_B$ ) to  $V_2^+$  ( $3 \mu_B$ ), from  $V_3$  ( $1 \mu_B$ ) to  $V_3^+$  ( $2 \mu_B$ ), and from  $V_5$  ( $1 \mu_B$ ) to  $V_5^+$  ( $2 \mu_B$ ). A largest magnetic moment occurs in  $V_6^+$  ( $3 \mu_B$ ), Figure 1j, and null moments take place in the assigned GSs of the  $V_9^+$ ,  $V_{11}^+$ , and  $V_{13}^+$  ions.

The atomic magnetic moments, shown in Figures 1 and 2, are aligned in the same (ferromagnetic) or opposite (antiferromagnetic) direction in the GSs of  $V_n^{0,+}$ . For example, the spin density (SD) plots for  $V_2$  and  $V_2^+$ , Figure 4a and b, reveal ferromagnetic coupling, producing total magnetic moments of  $2 \mu_B$  and  $3 \mu_B$ , respectively. The unpaired electron in the  ${}^2A_2$  GS of  $V_3$  mainly resides on the  $V_c$  atom, being antiferromagnetically coupled with the (ferromagnetic)  $V_a$ - $V_b$  dimer, Figure 4c. Strong changes occur in the SD of  $V_3^+$ . As seen in Figures 4d and 1d, a large  $\mu_B$  ( $3.74^1$ ) is placed on  $V_c$ , which is antiferromagnetically coupled with  $V_a$ - $V_b$ . A similar spin distribution was found for  $V_3^+$  using the DV-X $\alpha$  method.<sup>5</sup> These types of couplings are indicated for the GSs of  $V_4^{0,+}$  and  $V_5^{0,+}$  in Figure 4.

Adsorption of one water molecule roughly preserves the magnetic moments of  $V_n^{0,+}$ ; see below.

**2.5. Adsorption of  $H_2O$  on the  $V_n$  and  $V_n^+$  Clusters.** The determined low-lying states of  $V_n$ - $H_2O$  and  $V_n^+$ - $H_2O$  are characterized by the following features:

- (1) Water adsorption mainly proceeds through the oxygen atom, yielding atop V-O coordination modes.

For some neutral  $V_n$ - $H_2O$  systems, H-bonding, of agostic nature, adds also to the adsorption process.

(2) The structural and electronic ( $M$ ) attributes of the  $V_n^{0,+}$  clusters are roughly preserved in  $V_n^{0,+}$ - $H_2O$ .

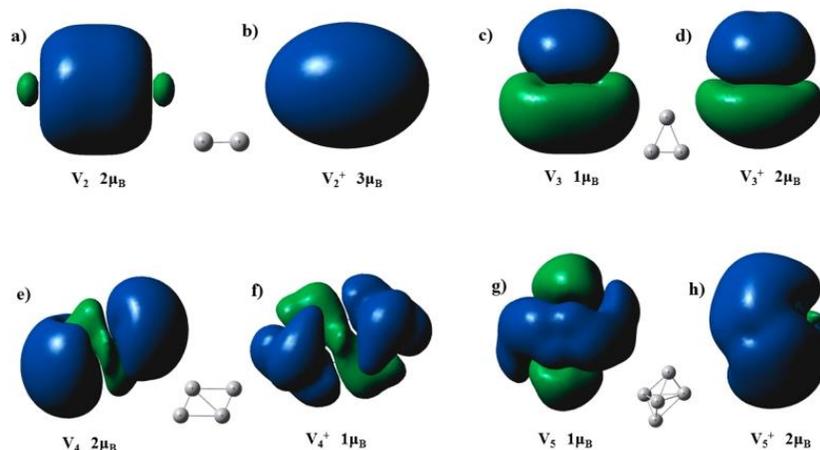
(3) The water molecule presents small geometrical changes in the studied  $V_n^+$ - $H_2O$  systems, where the V-O bond dominates. This finding is confirmed by the calculated frequencies for the bending mode of  $H_2O$  in  $V_n^+$ - $H_2O$ , which are close to that of the isolated  $H_2O$  molecule. Small shifts to blue were found from  $n = 1$  to 6 and to red from  $n = 7$  to 13. This is in close agreement with infrared experimental spectroscopy results.<sup>8</sup> See Table 3. The comparison between theory and experiment confirms that the water molecule is bonded to the  $V_n^+$  ions through the oxygen atom, preserving its structural attributes. Owing to the V-O and V...H bonding, larger distortions of the water molecule were found in  $V_n$ - $H_2O$ .

(4) Concerning the energetics, bond energies for the bonded  $H_2O$  molecule on the cluster were determined as  $D_0 = [E_T(V_n) + E_T(H_2O)] - [E_T(V_n-H_2O)]$  for the neutrals and  $D_0 = [E_T(V_n^+) + E_T(H_2O)] - [E_T(V_n^+-H_2O)]$  for charged species, where  $E_T$  is the total energy for the corresponding lowest energy state. The  $D_0$  results are reported in Figure 5 and Table 4. For neutral  $V_n$ - $H_2O$ , the  $D_0$ 's are about 10–20 kcal/mol. Remarkably, they present an odd–even behavior in the  $n = 1$  to 13 studied size range. That is, in  $V_n$ - $H_2O$ , the maxima (minima) occur for odd (even) clusters, differing from the even–odd pattern of  $V_n$  discussed above. In general,

**Table 2.** Calculated Bond Energies ( $D_0$ ), in eV, for the Dissociation Pathways of  $V_n^+$ ,  $n \leq 13$ 

dissociation pathway	$D_0$ (Calc.)	$D_0$ (Exp.) <sup>a</sup>	error
$V_2^+(M = 4, \text{GS}) \rightarrow V^+(M = 5, \text{GS}) + V(M = 6, 0.25 \text{ eV})$	3.54	3.143 (0.003)	0.40
$V_2^+(M = 4, \text{GS}) \rightarrow V^+(M = 5, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.28		
$V_3^+(M = 3, \text{GS}) \rightarrow V_2^+(M = 4, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	2.40	2.27 (0.09)	0.13
$V_4^+(^3\text{B}, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_3^+(^3\text{B}_1, M = 3, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.32	3.53 (0.08)	-0.21
$V_4^+(\text{d-th}, M = 2, 0.38 \text{ eV}) \rightarrow V_3^+(^3\text{B}_1, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	2.94		
$V_4^+(2\text{D}, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_2^+(M = 4, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	3.40	3.05 (0.12)	0.35
$V_4^+(3\text{D}, M = 2, 0.38 \text{ eV}) \rightarrow V_3^+(^3\text{B}_1, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	2.94		
$V_4^+(3\text{D}, M = 2, 0.38 \text{ eV}) \rightarrow V_2^+(M = 4, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	3.03		
$V_5^+(3\text{D}, M = 3, \text{GS}) \rightarrow V_4^+(2\text{D}, M = 2, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	2.83	3.24 (0.17)	-0.41
$V_5^+(3\text{D}, M = 3, \text{GS}) \rightarrow V_4^+(3\text{D}, M = 2, 0.38 \text{ eV}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.20		
$V_5^+(3\text{D}, M = 3, \text{GS}) \rightarrow V_3^+(^3\text{B}_1, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	3.82	4.02 (0.19)	-0.20
$V_6^+(\text{tp}, M = 4, \text{GS}) \rightarrow V_5^+(\text{bpt}, M = 3, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.69	4.13 (0.17)	-0.44
$V_6^+(\text{tp}, M = 4, \text{GS}) \rightarrow V_4^+(2\text{D}, M = 2, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	4.20		
$V_7^+(\text{dpbp}, M = 1, \text{GS}) \rightarrow V_6^+(\text{tp}, M = 4, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.58	3.86 (0.17)	-0.28
$V_7^+(\text{dpbp}, M = 1, \text{GS}) \rightarrow V_6^+(\text{tp}, M = 2, 0.07 \text{ eV}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.65		
$V_8^+(\text{dbcOh}, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_7^+(\text{dpbp}, M = 1, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.75	3.99 (0.17)	-0.24
$V_8^+(\text{dbcOh}, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_7^+(\text{dpbp}, M = 3, 0.07 \text{ eV}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.82		
$V_9^+(M = 1, \text{dbcqbp}, \text{GS}) \rightarrow V_8^+(\text{dbcOh}, M = 2, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.22	3.67 (0.23)	-0.45
$V_9^+(M = 1, \text{dbcqbp}, \text{GS}) \rightarrow V_8^+(\text{cpbp}, M = 2, 0.20 \text{ eV}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.42		
$V_{10}^+(\text{bcsep}, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_9^+(M = 1, \text{dbcqbp}, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.85	3.96 (0.21)	-0.11
$V_{11}^+(\text{dimer-nine}, M = 1, \text{GS}) \rightarrow V_{10}^+(\text{bcsep}, M = 2, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.16	3.96 (0.24)	-0.80
$V_{11}^+(\text{dimer-nine}, M = 1, \text{GS}) \rightarrow V_9^+(\text{dbcqbp}, M = 1, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	4.69		
$V_{12}^+(\text{dlh}, M = 2, \text{GS}) \rightarrow V_{11}^+(\text{d-n}^\dagger, M = 1, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.64	4.13 (0.29)	-0.49
$V_{12}^+(\text{dpqbp}, M = 2, 0.17 \text{ eV}) \rightarrow V_{11}^+(\text{d-n}^\dagger, M = 1, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.46		
$V_{12}^+(\text{dpqbp}, M = 2, 0.17 \text{ eV}) \rightarrow V_{10}^+(\text{bcsep}, M = 2, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	4.31		
$V_{13}^+(M = 1, \text{Dist-l}_{\text{w}}, \text{GS}) \rightarrow V_{12}^+(\text{dl}_{\text{w}}, M = 2, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.73	4.65 (0.32)	-0.92
$V_{13}^+(M = 1, \text{Dist-l}_{\text{w}}, \text{GS}) \rightarrow V_{11}^+(\text{dl}_{\text{w}}, M = 2, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	5.05		
$V_{13}^+(M = 1, \text{Dist-l}_{\text{w}}, 0.12 \text{ eV}) \rightarrow V_{11}^+(\text{dlh}, M = 2, \text{GS}) + V_2(M = 3, \text{GS})$	4.93		
$V_{13}^+(M = 1, \text{Dist-lh}, 0.12 \text{ eV}) \rightarrow V_{12}^+(\text{dlh}, M = 2, \text{GS}) + V(M = 4, \text{GS})$	3.61		

<sup>a</sup>Experimental  $D_0$  results from ref 37.


**Figure 4.** Spin densities counterplot for the lowest energy states of  $V_2$ ,  $V_2^+$ ,  $V_3$ ,  $V_3^+$ ,  $V_4$ ,  $V_4^+$ ,  $V_5$ , and  $V_5^+$ . The total magnetic moment is indicated in magneton bohrs ( $\mu_B$ ).

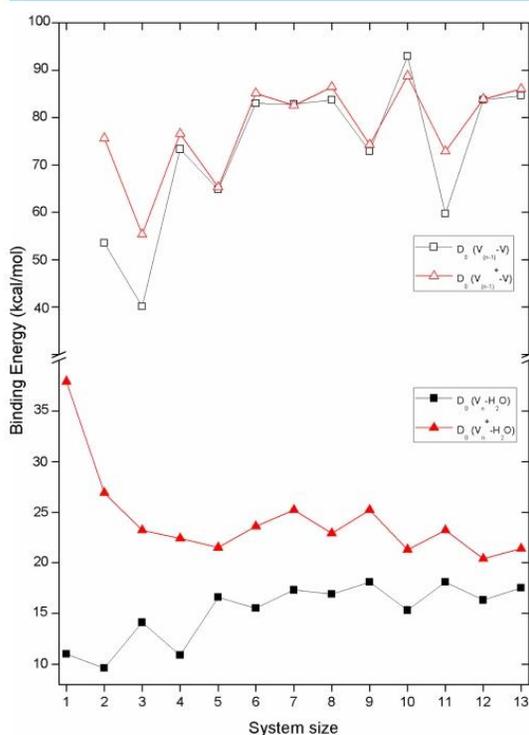
in  $V_n\text{-H}_2\text{O}$  and  $V_n$ , the  $D_0$  increases from  $n = 1$  to 13. Note that our calculated even-odd behavior for both  $V_n$  and  $V_n^+$  is in concordance with the experiment.<sup>37</sup> The  $D_0$ 's for the  $V_n^+\text{-H}_2\text{O}$  cations present a different behavior; they decrease fast from  $n = 1$  to 5 and increase from  $n = 5$  to 7. They show also an odd-even tendency but in a more reduced size range, from  $n = 6$  to 13. Note

that the  $D_0$ 's of the cations,  $\approx 25$  kcal/mol from  $n = 2$  to 13, are clearly larger than those of the neutrals, which is due to the contribution of electrostatic attractions in the  $V^{\delta+}\text{-O}^{\delta-}$  bond. Hence, the adsorption event produces sensible changes in the  $D_0$  tendencies of  $V_n\text{-H}_2\text{O}$  and  $V_n^+\text{-H}_2\text{O}$ .

**Table 3. Calculated and Experimental Water Bending Frequencies,  $\nu$ , for the  $V_n^+H_2O$  Clusters**

complex	GS <sup>a</sup>	$\Delta\nu^b$	experiment <sup>c</sup>	$\Delta\nu^b$
$V_1^+-H_2O$	1603	8		
$V_2^+-H_2O$	1613	18		
$V_3^+-H_2O$	1604	9	1622	27
$V_4^+-H_2O$	1607	12	1613	18
$V_5^+-H_2O$	1589	-6		
$V_6^+-H_2O$	1597	2	1606	11
$V_7^+-H_2O$	1583	-12	1602	7
$V_8^+-H_2O$	1588	-7	1600	5
$V_9^+-H_2O$	1593	-2	1596	1
$V_{10}^+-H_2O$	1588	-7	1594	-1
$V_{11}^+-H_2O$	1566	-29	1594	-1
$V_{12}^+-H_2O$	1581	-14	1594	-1
$V_{13}^+-H_2O$	1583	-12	1594	-1

<sup>a</sup>Scaled (0.9907) frequencies. <sup>b</sup>Referred to the bending (1595  $cm^{-1}$ ) of bare  $H_2O$ . <sup>c</sup>From ref 8.


**Figure 5. Estimated BPW91-D2 binding energies ( $D_0$ ) for  $V_n$ ,  $V_n^+$ ,  $V_n-H_2O$ , and  $V_n^+-H_2O$ ,  $n \leq 13$ .**

(5) Referred to bare  $V_n$ , adsorption of water molecules produces a large reduction of the IEs of  $V_n-H_2O$ . The IEs of ( $V_n-H_2O$ ), equal to  $E_T(V_n^+-H_2O)] - E_T(V_n-H_2O)$ , decrease also as the system grows, but they are smaller than those of the corresponding  $V_n$  clusters, in the entire studied size range; see Figure 3. This implies delocalization of the valence electrons through the V-V, V-O, and V...H bond networks. Local minimums occur at  $n = 3, 6, 9$ , and 11. The  $V_{11}-H_2O$ ,  $V_{12}-H_2O$ , and

**Table 4. Binding Energies ( $D_0$ ) in kcal/mol, for the Ground States of  $V_n-H_2O$  and  $V_n^+-H_2O$** 

$V_n-H_2O$	$D_0$	$V_n^+-H_2O$	$D_0$
$V-H_2O, M = 6, GS$	5.2	$V^+-H_2O, M = 5, GS$	37.9
$V_2-H_2O, M = 3, GS$	9.6	$V_2^+-H_2O, M = 2, GS$	26.9
$V_3-H_2O, M = 2, GS$	14.1	$V_3^+-H_2O, M = 3, GS$	23.2
$V_4-H_2O, M = 3, GS$	10.9	$V_4^+-H_2O, M = 2, GS$	22.4
$V_5-H_2O, M = 2, GS$	16.6	$V_5^+-H_2O, M = 5, GS$	21.5
$V_6-H_2O, M = 3, GS$	15.5	$V_6^+-H_2O, M = 4, GS$	23.6
$V_7-H_2O, M = 2, GS$	17.3	$V_7^+-H_2O, M = 1, GS$	25.2
$V_8-H_2O, M = 3, GS$	17.3	$V_8^+-H_2O, M = 2, GS$	22.9
$V_9-H_2O, M = 2, GS$	18.1	$V_9^+-H_2O, M = 1, GS$	25.2
$V_{10}-H_2O, M = 1, GS$	15.3	$V_{10}^+-H_2O, M = 2, GS$	21.3
$V_{11}-H_2O, M = 2, GS$	18.1	$V_{11}^+-H_2O, M = 1, GS$	23.2
$V_{12}-H_2O, M = 1, GS$	16.3	$V_{12}^+-H_2O, M = 2, GS$	20.4
$V_{13}-H_2O, M = 2, GS$	17.5	$V_{13}^+-H_2O, M = 1, GS$	21.4

$V_{13}-H_2O$  triad have the lowest IEs (4.41, 4.55, and 4.50 eV) of these complexes. Such IEs are comparable to those of the alkaline metals, which are the ones with the lowest IEs. Maximums occur at  $n = 5$  and 10, aside from those at  $n = 1$  and 2. The experimental IEs of  $V_n-H_2O$  need to be known for a comparison with the present results. We will continue with the discussion of the lowest energy structures of  $V_n^{0,+}-H_2O$ .

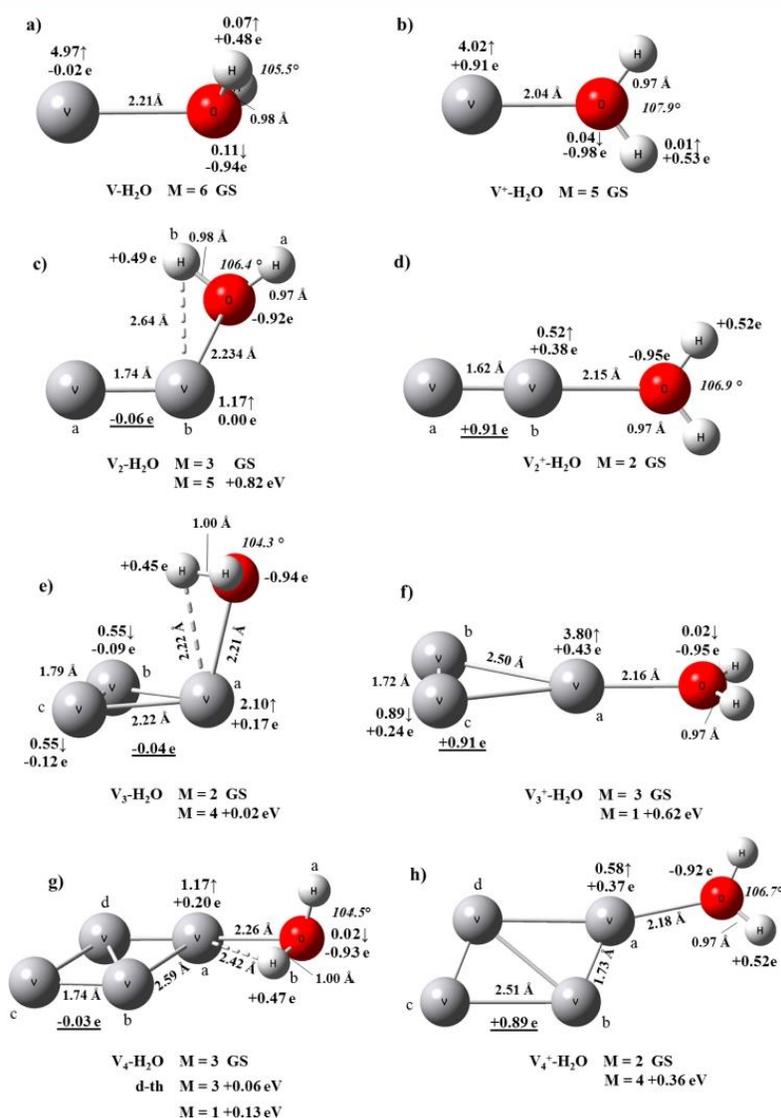
**2.5.1. The Single  $V_1-H_2O$  and  $V_1^+-H_2O$  Adducts.** In the sextet GS of  $V-H_2O$ , the oxygen atom is directly attached to the metal, Figure 6a. Showing a bent position, the H atoms produce a nonplanar structure. The bent character facilitates the attraction between the  $V^{-0.02e}$  and  $H^{+0.48e}$  atoms. Referred to free  $H_2O$ , the O-H lengths and H-O-H angle increase slightly. A small  $H_2O$  to V charge transfer occurs, and the spin mostly resides on the V atom. These features imply a small  $D_0$  (5.2 kcal/mol) for the  $V-H_2O$  GS, with respect to the quartet GS of the V atom. Referred to the sextet, the  $D_0$  is 11.0 kcal/mol (this value is indicated in Figure 5).

The frontier MOs of the GS of  $V-H_2O$  are shown in Figure S8. HOMO-1<sup>†</sup> has V-O and V-H bonds, moving then the H atoms into a bent orientation, whereas HOMO-4<sup>†</sup> has  $V(4s)-H(1s)$  bonding.

The quintet GS of  $V^+-H_2O$  has a planar form with the O-H groups pointing away from the metal, Figure 6b. This configuration enhances the attraction of  $V^{+0.91}$  with  $O^{-0.98}$  and diminishes the repulsion between  $V^{+0.91}$  and  $H^{+0.53}$ . The small charge transfer in  $V^+-H_2O$  yields a more polar  $H_2O$  unit. These structural and electronic attributes yield the largest  $D_0$  (37.9 kcal/mol) for  $V^+-H_2O$ , which is near the experimental value, of  $35.8 \pm 1.2$  kcal/mol,<sup>57</sup> and the other measured  $D_0$ 's quoted in ref 57.

The calculated bending mode for bare  $H_2O$  (1610  $cm^{-1}$ ) differs from the experiment, 1595  $cm^{-1}$ .<sup>58</sup> Thus, a scaling factor of 0.9907 was used for such a bending mode in  $V_n-H_2O$  and  $V_n^+-H_2O$ . The results are reported in Table 3. It was found that in  $V^+-H_2O$  the bending is shifted to blue, by 8  $cm^{-1}$ .

The  $E_t(V_1^+-H_2O) - E_t(V_1-H_2O)$  difference yields a lower IE (5.75 eV) than the computed (7.17 eV) and experimental ( $6.74 \pm 0.05$  eV<sup>4</sup>) IE of the V atom. In accord with the experiment,  $12.65 \pm 0.05$  eV,<sup>59</sup> BPW91-D2 gives a larger IE (12.58 eV) for  $H_2O$ . Thus, in  $V-H_2O$ , the electron is mainly deleted from the V atom. The decrease is due to delocalization of the valence electrons in the  $V_1-H_2O$  system.



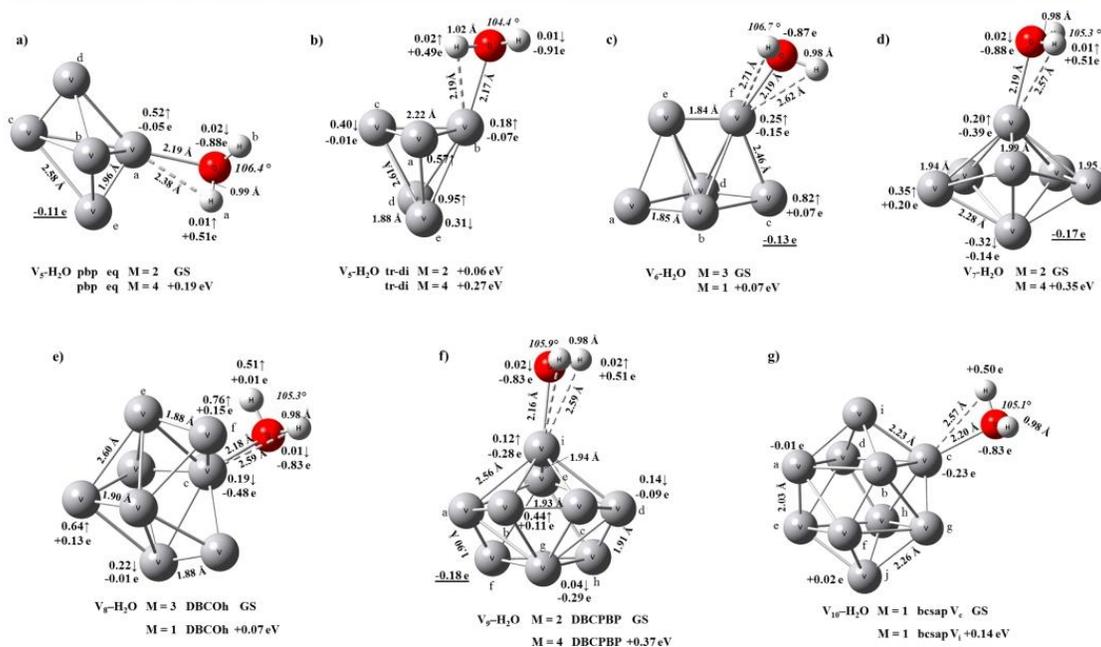
**Figure 6.** Lowest energy coordination modes for neutral,  $V_n-H_2O$ , and charged,  $V_n^+-H_2O$ ,  $n \leq 4$ , systems. Relative energies in eV, some distances in Å, NBO charges in electrons (e), underlined values are for the total charge on the  $V_n$  subcluster, and spin distributions (labeled by arrows) are shown.

**2.5.2. The Dimer–Water,  $V_2-H_2O$  and  $V_2^+-H_2O$ , Systems.** The GS of  $V_2-H_2O$  is nonplanar, as the H atoms are placed out of the V–V–O plane, Figure 6c. One H atom forms some kind of H-bond with  $V_b$ . Indeed, the O– $H_b$  distance, 0.98 Å, is slightly larger than that of bare  $H_2O$ , 0.97 Å. This and the H–O–H angle (106.4 $^\circ$ ) reflect distortion of the water molecule. Hence, weak V–O and V...H bonding contributes to the adsorption of  $H_2O$  by the  $V_2$  dimer.

The doublet GS of  $V_2^+-H_2O$  has a planar form, where  $V_a$ – $V_b$  and O, lying on the molecular axis, show adduct formation, Figure 6d. The H atoms pointing away from the metal yield  $C_{2v}$  symmetry. The short distances and the charge distribution are

favorable for the attraction between  $V_2^+$  and  $H_2O$ . In fact, the estimated  $D_0$  (26.9 kcal/mol) for  $V_2^+-H_2O$  is larger than that of  $V_2-H_2O$ , but it is smaller, by 11 kcal/mol, than that of  $V^+-H_2O$ . This is due to the fact that, in  $V_2^+-H_2O$ , the  $V_b^{+0.52}$  atom, where  $H_2O$  sits, has +0.52e, instead of +1.0e, and the  $V_b$ –O distance is larger, as referred to those of  $V^+-H_2O$ .

The estimated IE (5.45 eV) of  $V_2-H_2O$  is smaller than the theoretical (6.20 eV) and experimental (6.10  $\pm$  0.05 eV $^\dagger$ ) IEs for  $V_2$ . The large IE decrease is due to the delocalized character of HOMO $^\dagger$  of  $V_2-H_2O$  (from which the electron is deleted) through the  $V_a$ – $V_b$ –O adduct; see Figure S9.



**Figure 7.** Lowest energy coordination modes for neutral,  $V_n-H_2O$ ,  $5 \leq n \leq 10$ , systems. Relative energies in eV, some distances in Å, NBO charges in electrons (e), underlined values are for the total charge on the  $V_n$  subcluster, and spin distributions (marked by arrows) are shown.

**2.5.3. The Trimer–Water,  $V_3-H_2O$  and  $V_3^+-H_2O$ , Systems.** In the doublet GS of  $V_3-H_2O$ , the  $H_2O$  molecule is perpendicularly adsorbed on one atom of  $V_3$ , Figure 6e. The adsorption presents  $V-O$  and  $V \cdots HO$  bonding, with similar distances, 2.21 and 2.22 Å. In fact, the  $O-H \cdots V$  angle,  $76.5^\circ$ , and the increase of the  $O-H$  distance (1.00 Å) reveals H-bonding. The  $V_a-H_2O$  geometry shows that this interaction falls in the regime of agostic bond: the  $V_a$  atom is equidistant from the H and O atoms. The  $V_n-H_2O$  motif in  $V_3-H_2O$  is similar to those in  $V_2-H_2O$  and  $V-H_2O$ , but the shorter  $V_a \cdots H_a$  separation reflects cooperative effects from the other V atoms of  $V_3$ . The agostic interaction is important in the early activation of X–H bonds (X = C, N, O) by TM catalysts. This occurs in  $V_3-H_2O$ , where the  $O-H$  bond is activated, being inferred by its larger bond length.

Water adsorption in the  $V_3^+$  ion is very different from that of the neutral:  $V_3^+-H_2O$  has planar geometry in a triplet state, with shorter  $V-O$  length and with the H atoms pointing away, Figure 6f.

**2.5.4. The Tetramer–Water,  $V_4-H_2O$  and  $V_4^+-H_2O$ , Systems.** A quasi-planar geometry, in a triplet, was found for the low-lying state of  $V_4-H_2O$ . The V, O, and  $H_b$  atoms nearly define a plane, whereas the  $H_a$  atom is placed perpendicularly to the plane, Figure 6g. Thus, in  $V_4-H_2O$ , the molecule is mainly adsorbed on a single vanadium atom, by means of  $V_a-O$  and  $V \cdots H$  bonding, of agostic type, in a similar way as in  $V_3-H_2O$ . The larger  $V_a-O$  and  $V \cdots HO$  distances indicates a weaker bonding in  $V_4-H_2O$ , as is confirmed by the  $D_0(V_3H_2O) > D_0(V_4H_2O)$  results. Differing by 0.13 eV, the singlet presents a similar geometry as the triplet.

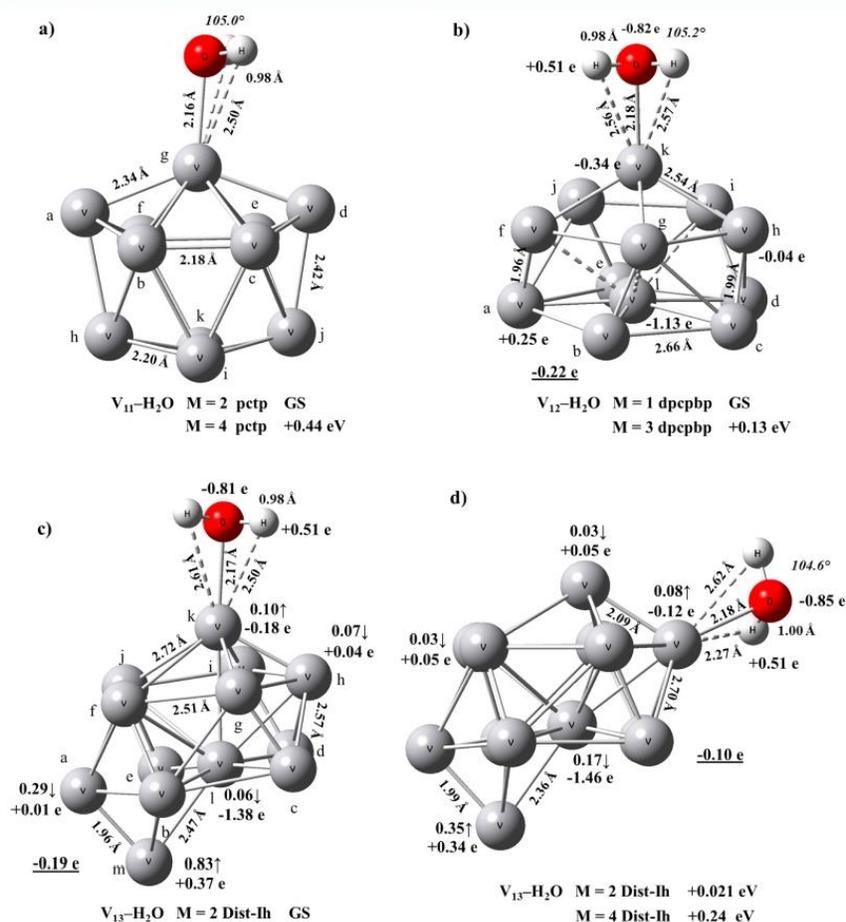
In the triplet d-th isomer, lying at 0.06 eV, Figure 6g, the  $V-O$  bonding dominates entirely. That is, H-bonds are roughly absent in the tetrahedral-water isomer.

The doublet GS of  $V_4^+-H_2O$  has a planar structure, Figure 6h, where  $H_2O$  sits on a single V atom. The  $V_d-V_a-O$  angle ( $167^\circ$ ) and  $V_a-O$  distance (2.18 Å) indicate stability for the absorption in this ion.

**2.5.5. The Pentamer–Water,  $V_5-H_2O$  and  $V_5^+-H_2O$ , Systems.** In the  $V_5-H_2O$  pbp eq GS, Figure 7a, a  $V-O$  covalent bond is formed with a  $V_a$  equatorial (eq) atom;  $V_a^{\delta-} \cdots H_a^{\delta+}$  attraction also occurs. However, there is no H-bond: the  $O-H_a$  length marginally increases. A similar structure was found for the quartet equatorial isomer placed at 0.19 eV, Figure 7a.

In the  $V_5-H_2O$  tri-di isomer, the  $H_2O$  molecule is adsorbed on the  $V_aV_bV_c$  triangular face, whereas the  $V_d-V_e$  dimer ( $R_e = 1.88$  Å) lies below such a  $V_3$  surface. In this tri-di isomer, Figure 7b, the water molecule is adsorbed essentially on the  $V_b$  atom forming both  $V_b-O$  and  $V_b \cdots HO$  bonds. Here, H-bonding is clearly formed, since the  $O-H_a$  distance, 1.02 Å, is larger than that, 0.97 Å, of bare  $H_2O$ . Moreover, the  $V-O$  and  $V \cdots HO$  distances reveal that such a metal–water bond is agostic. These results indicate that  $V_5$  may be a feasible catalyst to activate  $O-H$  bonds and possibly  $N-H$  and  $C-H$  ones.

Several  $V_5^+-H_2O$  low-lying spin states, within a sharp energy range ( $\leq 0.10$  eV), were found for  $V_5^+-H_2O$ , Figure S12. Here, the  $V-O$  covalent bond is responsible for the binding of the water molecule. Regarding the charge needed for  $H_2O$  activation, these results indicate that  $V_5^+$  cations are not feasible. In the  $V_5^+-H_2O$  eq H-ax  $M = 5$  GS, the  $V_a-O$  length is short (2.15 Å) and the H atoms point in the direction of the V axial atoms. In the other identified conformer (eq H-eq  $M = 5 + 0.05$  eV), the H atoms are located in the same plane of the equatorial V atoms. That is, the  $H_2O$  molecule can rotate freely: the surmounted energy barrier is small, of 0.05 eV (1.2 kcal/mol). Enhancement of the magnetic moment may take place,



**Figure 8.** Lowest energy coordination modes for neutral,  $V_n-H_2O$ ,  $11 \leq n \leq 13$ , systems. Relative energies in eV, some distances in Å, NBO charges in electrons (e), underlined values are for the total charge on the  $V_n$  subcluster, and spin distributions (marked by arrows) are shown.

from  $0.40 \mu_B$  for bare  $V_5^+$  up to  $0.80 \mu_B$  for the  $V_5^+-H_2O$  low-lying states.

**2.5.6. The Hexamer–Water,  $V_6-H_2O$  and  $V_6^+-H_2O$ , Systems.** In  $V_6-H_2O$ , the agostic bond signatures found for  $n = 2-5$  disappear. Water adsorption on  $V_6$  occurs on one atom of the dimer or of the square base, forming singlet and triplet states; see Figure 7c. In the  $M = 3$   $V_6-H_2O$  GS, the  $V_f-O$  distance, 2.19 Å, implies significant metal–ligand bond strength. In the bent position, both H atoms, with  $V_f^{\delta-}-H_{a,b}^{\delta+}$  distances of 2.62 and 2.71 Å, present weak attraction with the metal. Similar V–O bonding and  $V \cdots H$  attraction appear for other identified  $V_6-H_2O$  isomers.

Water absorption on the  $V_f$  atom of the dimer and on the  $V_i$  atom of the square base produce doublet and quartet states, differing negligibly in total energy, for the  $V_6^+-H_2O$  cation, Figure S12.

**2.5.7. The Heptamer–Water,  $V_7-H_2O$  and  $V_7^+-H_2O$ , Systems.** A doublet was found for  $V_7-H_2O$ , where adsorption is done on an axial site of the  $V_7$  pbp cluster. As seen in Figure 7d, little structural changes are observed on the pentagonal

bipyramid of the metal. The V–O distance is of 2.19 Å, and both H atoms present interaction with an axial vanadium atom.

In the singlet GS of  $V_7^+-H_2O$ , the  $H_2O$  ligand remains bounded on an axial atom, Figure S13. The  $R_c(V-O)$  is short and the pbp is more symmetrical; for instance, the pentagonal ring is less deviated from planarity. The  $D_0$  of  $V_7^+-H_2O$  is large, reflecting its symmetric and compact structure.

**2.5.8. The Octamer–Water,  $V_8-H_2O$  and  $V_8^+-H_2O$ , Systems.** For  $V_8$ , adsorption is done either on the square,  $V_c$ , or on the axial,  $V_o$ , positions of the bicapped octahedron producing degenerate triplet and singlet  $V_8-H_2O$  low-lying states, reported in Figure 7e. Electron detachment produces a more symmetrical structure for the doublet GS of  $V_8^+-H_2O$ , Figure S13. In other doublet, at 0.05 eV, the  $H_2O$  molecule sits on a capped atom of the  $V_8$  dbcoh cluster.

**2.5.9. The Nonamer–Water,  $V_9-H_2O$  and  $V_9^+-H_2O$ , Systems.** In the GS of  $V_9-H_2O$ , water adsorption is done on the bottom  $V_i$  atom of the  $dbcbbp$ , Figure 7f. The  $R_c(V_i-O)$  is short, the H atoms are in a bent position, and  $H_2O$  and  $V_9$  have small structural changes. With shorter  $R_c(V_i-O)$  and with the H atoms pointing away from  $V_i$ , Figure S14,  $V_9^+-H_2O$  has a

singlet GS. A triplet was found close in energy for a similar  $V_1-H_2O$  adsorption. Also, an attachment on the axial  $V_g$  site yields singlet and triplet isomers, which differ negligibly in energy from the GS.

**2.5.10. The Decamer–Water,  $V_{10}-H_2O$  and  $V_{10}^+-H_2O$ , Systems.** In the singlet  $V_{10}-H_2O$ , GS adsorption is done on a vertex of the square base of **bcscap**, Figure 7g. Weak  $V_c-O$  and  $V_c\cdots H$  bonding emerges in this complex. With a shorter  $R_c(V-O)$ , a similar structure was found for the doublet GS of  $V_{10}^+-H_2O$ , Figure S14. However, the H atoms are not far away from the metal, as in the smaller clusters. This is due to the fact that, as the size of the cluster grows, the fraction of positive charge on each atom is reduced, approaching that of the neutral in the  $n \rightarrow \infty$  limit. In  $V_{10}^+-H_2O$  GS, the  $V_c$  atom, bonded to  $H_2O$ , has a small negative charge ( $-0.07e$ ), promoting the attraction with the positively charged H atoms and their consequent movement into a bent position.

**2.5.11. The Undecamer–Water,  $V_{11}-H_2O$  and  $V_{11}^+-H_2O$ , Systems.** In the doublet GS of  $V_{11}-H_2O$ , the water molecule sits on the apical  $V_g$  atom, Figure 8a. Here,  $V_g-O$  bonding dominates, with  $V_g\cdots H$  attractions also appearing, since both H atoms are in a bent orientation. A similar structure emerges for the close-shell **pcpt** GS of  $V_{11}^+-H_2O$ , Figure S15. However, the singlet  $V_{11}^+-H_2O$  dimer-nine isomer was found to be close in energy, at +0.05 eV, from the GS.

**2.5.12. The Dodecamer–Water,  $V_{12}-H_2O$  and  $V_{12}^+-H_2O$ , Systems.** The singlet GS of  $V_{12}-H_2O$  reveals that the adsorption is done on the apical  $V_k$  atom, Figure 8b. Both covalent  $V-O$  bonding and  $V_k\cdots H$  attractions contribute to the metal–ligand binding energy. Adsorption on the  $V_c$  atom forms a singlet state, shown in Figure S15, lying near, 0.05 eV, the GS. The doublet GS of  $V_{12}^+-H_2O$ , shown also in Figure S15, poses a more symmetric form than neutral  $V_{12}-H_2O$ , since the adsorption takes place at the  $V_k$  vertex of the  $V_{12}^+$  icosahedron.

**2.5.13. The Tridecamer–Water,  $V_{13}-H_2O$  and  $V_{13}^+-H_2O$ , Systems.** Water adsorption on the GS of  $V_{13}-H_2O$  takes place at the vertex  $V_k$  atom, as seen in Figure 8c. Its  $R_c(V-O)$  of 2.17 Å, shorter than that (2.18 Å) of  $V_{12}-H_2O$ , accounts for the larger  $D_0$  of  $V_{13}-H_2O$ . Adsorption on the  $h$  atom produces another doublet which, lying close in energy to the GS, has similar  $V_h-O$  (2.18 Å) and  $V_h\cdots H_h$  (2.27 Å) distances and the O–H bond length (1.00 Å) is larger than that of isolated  $H_2O$ , Figure 8d. Therefore, agostic bonding, as in  $V_5-H_2O$ , emerges again at this cluster size. It is expected that bigger  $V_n-H_2O$  clusters, possible of nanoparticle sizes, may have agostic bonding. This is important for the design of TM catalyst to be able to activate the O–H, C–H, and N–H bonds.

In the GS of  $V_{13}^+-H_2O$ , shown in Figure S16, the  $H_2O$  molecule is adsorbed on the  $V_h$  atom, forming  $V-O$  and  $V\cdots H$  bonding interactions.

Small neutral  $V_n$  clusters produce activation on the adsorbed  $H_2O$  molecule. They may be able to dissociate this molecule as is done by small  $Fe_n$  clusters.<sup>60</sup> An exhaustive study of the  $V_n-H_2O$  dissociation pathways needs to be performed, as was done in ref 60, to inspect this point.

### 3. CONCLUSIONS

Small vanadium clusters,  $V_n$  and  $V_n^+$ , and water adsorption on their surfaces,  $V_n-H_2O$  and  $V_n^+-H_2O$ ,  $1 \leq n \leq 13$ , were characterized by means of density functional theory all-electron calculations. Dispersion corrections were included using the BPW91-D2 method and 6-311++G(2d,2p) basis sets. Several isomers of different geometry and multiplicity constitute the

low-lying states of  $V_n$  and  $V_n^+$ , where dimer motifs, acting as basic building blocks, promote distorted structures for some of these clusters. This is rooted to the high stability of  $V_2$  and  $V_2^+$ , having short bond lengths and large binding energies. Indeed,  $V_2^+$  possesses the strongest  $D_0$  among the first row transition metal dimer cations. The estimated IEs, in good concordance with the experimental results, decrease as the size of  $V_n$  grows; for some clusters, the IE is low, which is further reduced by water adsorption; such reductions are accounted for by delocalization of the valence electrons through the  $V_n$  and  $V_n-H_2O$  network of bonds. The IEs of  $V_n-H_2O$  are closer to those of  $V_n$ , implying that the electron is mainly deleted from the metal. Calculated IR spectra for the  $V_n^+$  lowest energy structures are in good accord with the experiment; multiple isomers are needed for some  $V_n^+$  cations in order to reproduce the spectrum, and for other  $V_n^+$  ions, it is quite difficult to reproduce the spectrum, even if several isomers are included. The results provide insight into the  $V_n^{0,+1}$  fragmentation energies. One-atom loss,  $V_n^{0,+1} \rightarrow V_{n-1}^{0,+1} + V$ , is the dominant fragmentation pathway. Two-atom-loss routes,  $V_n^{0,+1} \rightarrow V_{n-2}^{0,+1} + V_2$ , compete also for those clusters containing clear dimer signatures in the identified structures of both  $V_n$  and  $V_n^+$ . By means of metal–oxygen bonding,  $V-O$ , and with the hydrogen atoms pointing away from the metal, water adsorption is done on atop sites of the  $V_n^+$  ions. This is confirmed by a vibrational analysis of  $V_n^+-H_2O$ : the bending frequency of the water molecule shows small displacements, to blue and red. The estimated bending frequencies are in good agreement with the experimental results for  $V_n^+-H_2O$ . Thus, combining experiment and theory, valuable information is obtained on the details of the adsorption, geometry and energetics, of the water molecule on the surface of the  $V_n^+$  metal clusters. The adsorption energies of the water molecule on neutral  $V_n$  clusters are small values, which globally increase as the size of the cluster grows: from 5.2 kcal/mol for  $n = 1$  up to 17.5 kcal/mol for  $n = 13$ . The  $D_0$  results show an odd–even alternation for neutral  $V_n-H_2O$ , which is in line with the  $D_0$  even–odd behavior found experimentally for chemisorption of the  $N_2$  and  $D_2$  molecules on neutral  $V_n$  clusters. Larger binding energies were found for the  $V_n^+-H_2O$  ions, as referred to those of the neutrals, and they decrease as the size of the cluster grows: from 37.9 kcal/mol for  $n = 1$  up to 21.4 kcal/mol for  $n = 13$ . Specifically, water adsorption in  $V_n-H_2O$ ,  $n \leq 13$ , occurs mainly via the  $V-O$  metal–ligand interactions; however, important contributions also appear from the hydrogen atoms, since  $V-H$  bonding is formed. In more detail, adsorption of  $H_2O$  on neutral  $V_n$  is peculiar on the  $n = 2-5$  size range, where H-bonding of the agostic type emerges: the  $V-O$  and  $V-H$  distances are similar. For  $V_5-H_2O$ , the agostic bond produces the largest activation of  $H_2O$ , as indicated by the lengthening of the O–H bond length. The agostic bond disappears from  $n = 6$  to 12 and appears again for  $n = 13$ . Bigger  $V_n-H_2O$  systems,  $n > 13$ , of nanoparticle sizes, are expected to present agostic interaction with water molecules. This is important for the design of TM catalyst to be able to activate the O–H, C–H, and N–H bonds. Thus, some  $V_n$  clusters show incipient catalytic behavior in their interaction with water molecules.

### ■ ASSOCIATED CONTENT

#### ● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11652.

Molecular orbital contour plots for  $V_2$  (Figure S1),  $V_2^+$  (Figure S2), and  $V_3$  (Figure S3); lowest energy structures of  $V_n$  and  $V_n^+$ ,  $2 \leq n \leq 5$  (Figure S4); lowest energy structures of  $V_n$  and  $V_n^+$ ,  $6 \leq n \leq 8$  (Figure S5); lowest energy structures of  $V_n$  and  $V_n^+$ ,  $9 \leq n \leq 11$  (Figure S6); lowest energy structures of  $V_n$  and  $V_n^+$ ,  $12 \leq n \leq 13$  (Figure S7); molecular orbitals for  $V-H_2O$  (Figure S8) and  $V_2-H_2O$  (Figure S9); lowest energy structures of  $V_n^{0,+}-H_2O$ ,  $1 \leq n \leq 2$  (Figure S10); lowest energy structures of  $V_n^{0,+}-H_2O$ ,  $3 \leq n \leq 4$  (Figure S11); lowest energy structures of  $V_n^{0,+}-H_2O$ ,  $5 \leq n \leq 6$  (Figure S12); lowest energy structures of  $V_n^{0,+}-H_2O$ ,  $7 \leq n \leq 8$  (Figure S13); lowest energy structures of  $V_n^{0,+}-H_2O$ ,  $9 \leq n \leq 10$  (Figure S14); lowest energy structures of  $V_n^{0,+}-H_2O$ ,  $11 \leq n \leq 12$  (Figure S15); low-lying states of  $V_{13}-H_2O$  and  $V_{13}^+-H_2O$  (Figure S16) (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*Phone: 52-55-56-22-37-83. Fax: 52-55-56-16-20-10. E-mail: miguel.castro.m@gmail.com.

### ORCID

Miguel Castro: 0000-0001-8188-7835

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

B.M. and P.M. deeply acknowledge CONACYT México for financial support (Folios: 11795 and 11796). M.C. acknowledges financial support provided by DGAPA-UNAM, under Project PAPIIT IN-212315, and from Facultad de Química, under the PAIP-FQ program. We are thankful to the Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información (DGTIC-UNAM) for providing supercomputing resources on the Miztli supercomputer, Project SC16-1-IG-65.

## REFERENCES

- (1) Morse, M. D.; Geusic, M. E.; Heath, J. R.; Smalley, R. E. Surface reactions of metal clusters. II. Reactivity surveys with  $O_2$ ,  $N_2$ , and CO. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 2293.
- (2) Cox, D. M.; Reichman, K. C.; Trevor, D. J.; Kaldor, A. CO chemisorption on free gas phase metal clusters. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 111.
- (3) Dietz, T. G.; Duncan, M. A.; Powers, D. E.; Smalley, R. Laser production of supersonic metal cluster beams. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 6511.
- (4) Cox, D. M.; Whetten, R. L.; Zakin, M. R.; Trevor, D. J.; Reichman, K. C.; Kaldor, A. Ionization threshold energies for metal clusters. *AIP Conf. Proc.* **1986**, *146*, 527–530.
- (5) Minemoto, S.; Terasaki, A.; Kondow, T. Electronic and geometric structures of vanadium cluster ions,  $V_n^+$  ( $n = 3-5$ ), studied by optical absorption spectroscopy. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, *106*, 171–178.
- (6) Yang, D. S.; James, A. M.; Rayner, D. M.; Hackett, P. A. Pulsed field ionization zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of small vanadium clusters. Using velocity slip as a mass selector. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 177–182.
- (7) Hamrick, Y. M.; Morse, M. D. Comparative cluster reaction studies of the vanadium, niobium, and tantalum series. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6494–6501.
- (8) Jaeger, T. D.; Fielicke, A.; von Helden, G.; Meijer, G.; Duncan, M. A. Infrared spectroscopy of water adsorption on vanadium cluster cations ( $V_x^+$ ;  $x = 3-18$ ). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *392*, 409–414.

(9) Walker, N. R.; Walters, R. S.; Pillai, D.; Duncan, M. A. Infrared spectroscopy of  $V^+(H_2O)$  and  $V^+(D_2O)$  complexes: Solvent deformation and an incipient reaction. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 10471.

(10) Kurikawa, T.; Takeda, H.; Hirano, M.; Judai, K.; Arita, T.; Nagao, S.; Nakajima, A.; Kaya, K. Electronic Properties of Organometallic Metal–Benzene Complexes  $[M_n(\text{benzene})_m]$  ( $M = \text{Sc-Cu}$ ). *Organometallics* **1999**, *18*, 1430.

(11) Simard, B.; Denomee, S.; Rayner, D. M.; van Heijnsbergen, D.; Meijer, G.; von Helden, G. IR multiphoton depletion spectroscopy of metal cluster–ligand complexes. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 195.

(12) Jaeger, T. D.; Duncan, M. A. Vibrational Spectroscopy of  $Ni^+(\text{benzene})_n$  Complexes in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3311–3317.

(13) Ward, T. B.; Carnegie, P. D.; Duncan, M. A. Infrared spectroscopy of the  $Ti(H_2O)Ar^+$  ion–molecule complex: Electronic state switching induced by argon. *Chem. Phys. Lett.* **2016**, *654*, 1–5.

(14) Gerhards, M.; Thomas, O. C.; Nilles, J. M.; Zheng, W. J.; Bowen, K. H., Jr. Cobalt–benzene cluster anions: Mass spectrometry and negative ion photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10247–10252.

(15) Zheng, W.; Eustis, N. S.; Li, X.; Nilles, J. M.; Thomas, O. C.; Bowen, K. H., Jr.; Kandalam, A. K. Photoelectron spectroscopic study of iron–benzene cluster anions. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *462*, 35–39.

(16) Liu, S.-R.; Zhai, H.-J.; Castro, M.; Wang, L.-S. Photoelectron spectroscopy of  $Ti_n^-$  clusters ( $n = 1-130$ ). *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2108–2115.

(17) Castro, M.; Liu, S.-R.; Zhai, H.-J.; Wang, L.-S. Structural and electronic properties of small titanium clusters: A density functional theory and anion photoelectron spectroscopy study. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 2116–2123.

(18) Castro, M.; Flores, R.; Duncan, M. A. Theoretical Study of Nascent Solvation in  $Ni^+(\text{Benzene})_m$ ,  $m = 3$  and 4, Clusters. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 12546–12559.

(19) Valencia, I.; Castro, M. Theoretical study of the structural and electronic properties of the  $Fen(C_6H_6)_m$ ,  $n \leq 2$ ;  $m \leq 2$  complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7545–7554.

(20) Becke, A. D. Density-Functional Exchange Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys. Rev. A: At, Mol, Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.

(21) Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *45*, 13244–13249.

(22) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.

(23) Grimme, S. Density functional theory with London dispersion corrections. *WIREs: Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.

(24) Raghavachari, K.; Trucks, G. W. Highly Correlated Systems. Excitation Energies of First Row Transition Metals Sc - Cu. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062–1065.

(25) Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. II. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.

(26) Frisch, M. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. Self-Consistent Molecular Orbital Methods 25. Supplementary Functions for Gaussian Basis Sets. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.

(27) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.

(28) Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DeFrees, D. J.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.

(29) 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.; et al. *Gaussian 09*, revision A.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

- (30) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. Intermolecular Interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- (31) Gutsev, G. L.; Bauschlicher, C. W., Jr. Electron Affinities, Ionization Energies, and Fragmentation Energies of  $Fe_n$  Clusters ( $n = 2-6$ ). A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7013–7023.
- (32) Gutsev, G. L.; Weatherford, C. A.; Jena, P.; Johnson, E.; Ramachandran, B. R. Structure and Properties of  $Fe_n$ ,  $Fe_n^-$ , and  $Fe_n^+$  Clusters,  $n = 7-20$ . *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 10218–10228.
- (33) Garza-Galindo, R.; Castro, M.; Duncan, M. A. Theoretical Study of Nascent Hydration in the  $Fe^+(H_2O)_n$  System. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1906–1913.
- (34) Castro, M. Theoretical Study of negatively charged  $Fe^-(H_2O)_n \leq 6$  clusters. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 5529–5540.
- (35) Spain, E. M.; Behm, J. M.; Morse, M. D. The 846 nm  $A' \ ^3E_u - X \ ^3E_g^-$  band system of jet-cooled  $V_2$ . *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2511–2516.
- (36) Spain, E. M.; Morse, M. D. Bond Strengths of Transition-metal dimers: TiV,  $V_2$ , TiCo, and VNi. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2479–2486.
- (37) Su, C.-X.; Hales, D. A.; Armentrout, P. B. Collision-induced dissociation of  $V_n^+$  ( $n = 2-20$ ) with Xe: Bond energies, dissociation pathways, and structures. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6613–6623.
- (38) Kant, A.; Lin, S.-S. Dissociation Energies of  $Ti_2$  and  $V_2$ . *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 1644.
- (39) Grönbeck, H.; Rosen, A. Geometric and electronic properties of small vanadium clusters: A density functional study. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 10620–10625.
- (40) Zhang, W.; Truhlar, D.; Tang, M. Explanation of the source of very large errors in many exchange-correlation functionals for vanadium dimer. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 2399–2409.
- (41) Moore, C. E. *Atomic Energy Levels* (U. S. GPO, Washington, DC, 1952), Circ. 467, Vols. 2 and 3 (1959).
- (42) Raghavachari, K.; Trucks, G. W. Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc-Cu. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062–1065.
- (43) Russo, T. V.; Martin, R. L.; Hay, P. J. Density Functional Calculations On First-Row Transition Metals. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 7729–7737.
- (44) Cossé, C.; Fouassier, M.; Mejean, T.; Tranquille, M.; DiLella, D. P.; Moskovits, M. Ditungsten and divanadium. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 6076.
- (45) Yang, D. S.; Hackett, P. A. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, *106*, 153–169.
- (46) Gutsev, G. L.; Bauschlicher, C. W., Jr. Chemical Bonding, Electron Affinity, and Ionization Energies of the Homonuclear 3d Metal Dimers. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4755–4767.
- (47) Ratsch, C.; Fielicke, A.; Kirilyuk, A.; Behler, J.; von Helden, G.; Meijer, G.; Scheffler, M. Structure determination of small vanadium clusters by density-functional theory in comparison with experimental far-infrared spectra. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 124302–124317.
- (48) Li, S.; Alemany, M. M. G.; Chelikowsky, J. R. Ab initio calculations for the photoelectron spectra of vanadium clusters. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5893–5898.
- (49) Wu, X.; Ray, A. K. A density functional study of small neutral and cationic vanadium clusters  $V_n$  and  $V_n^+$  ( $n = 2-9$ ). *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2437–2445.
- (50) Calaminici, P.; Köster, A. M.; Carrington, T., Jr.; Russo, N.; Salahub, D. R.  $V_3$ : Structure and vibrations from density functional theory, Franck-Condon factors, and the pulsed-field ionization zero-electron-kinetic energy spectrum. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4036–4044.
- (51) Castro, M.; Jamorski, C.; Salahub, D. R. Structure, Bonding, and Magnetism of Small  $Fe_n$ ,  $Co_n$ , and  $NO_n$  Clusters,  $n \leq 5$ . *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *271*, 133–142.
- (52) Douglass, D. C.; Bucher, J. P.; Bloomfield, L. A. Magnetic studies of free nonferromagnetic clusters. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *45*, 6341–6344.
- (53) Zhao, J.; Chen, X.; Sun, Q.; Liu, F.; Wang, G. Tight-Binding study of the structural and magnetic properties of vanadium clusters. *Phys. B* **1995**, *215*, 377–382.
- (54) Gutsev, G. L.; Weatherford, C. W.; Belay, K. G.; Ramachandran, B. R.; Jena, P. An all-electron density functional theory study of the structure and properties of the neutral and singly charged  $M_{12}$  and  $M_{13}$  clusters:  $M = Sc-Zn$ . *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 164303–164316.
- (55) Taneda, A.; Shimizu, T.; Kawazoe, Y. Stable disordered structures of vanadium clusters. *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, L305–L312.
- (56) Wu, G.; Yang, M.; Guo, X.; Wang, J. Comparative DFT study of  $N_2$  and NO adsorption on vanadium clusters  $V(n)$  ( $n = 2-13$ ). *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 1854–1861.
- (57) Dalleska, N. F.; Honma, K.; Sunderlin, L. S.; Armentrout, P. B. Solvation of Transition Metal Ions by Water. Sequential Binding Energies of  $M^+(H_2O)_x$  ( $x = 1-4$ ) for  $M = Ti$  to  $Cu$  Determined by Collision-Induced Dissociation. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3519–3528.
- (58) Tennyson, J. IUPAC critical evaluation of the rotational-vibrational spectra of water vapor. Part I Energy levels and transition wavenumbers for  $H_2^{17}O$  and  $H_2^{18}O$ . *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2009**, *110*, 573–596.
- (59) Snow, K. B.; Thomas, T. F. Mass spectrum, ionization potential, and appearance potentials for fragment ions of sulfuric acid vapor. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, *96*, 49–68.
- (60) Gutsev, G. L.; Mochena, M. D.; Bauschlicher, C. W., Jr. Interaction of water with small  $Fe_n$  clusters. *Chem. Phys.* **2005**, *314*, 291–298.

## 9.2 APÉNDICE II

El estado basal del átomo de vanadio obtenido posee una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^44s^1$ , lo que corresponde a una multiplicidad  $M=6$ . El resultado del cálculo teórico difiere de las propiedades medidas experimentalmente, donde el átomo de vanadio posee una multiplicidad  $M=4$  con una configuración electrónica  $[\text{Ar}]3d^34s^2$  [93].

En diversos estudios teóricos se ha encontrado que la caracterización adecuada de la energía total de átomos de metales de transición presenta una gran fuente de error (incluyendo el átomo de vanadio) [102], [103]. El carácter monodeterminantal de DFT impide una descripción adecuada de los estados en capas abiertas, por lo que generalmente se obtiene una mala caracterización de los estados basales.

Russo y colaboradores [103], utilizando DFT con el funcional BLYP, encontraron como estado basal para el átomo de vanadio un estado electrónico correspondiente a  $M=6$ . En la tabla A.II se presentan las energías correspondientes a la transición  $3d^34s^2 \rightarrow 3d^44s^1$ .

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

Transición	Presente estudio (eV)	Russo et. al. (eV)	Experimento <sup>a</sup> (eV)
$3d^34s^2 \rightarrow 3d^44s^1$	-0.76	-0.38	0.25

<sup>a</sup>Referencia [93]

## 10 REFERENCIAS

---

- [1] 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.
- [2] F. A. Cotton, “Molecular Metal Clusters,” in *Metal Clusters in Chemistry*, 1999, pp. 2–7.
- [3] X. Wu, X. He, K. Wang, C. Xie, B. Zhou, and Z. Qing, “Ultrasmall near-infrared gold nanoclusters for tumor fluorescence imaging in vivo.,” *Nanoscale*, vol. 2, pp. 2244–2249, 2010.
- [4] B. Han and E. Wang, “Oligonucleotide-stabilized fluorescent silver nanoclusters for sensitive detection of biothiols in biological fluids,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, no. 5, pp. 2585–2589, 2011.
- [5] M. Cahay, *Quantum Confinement VI: Nanostructured Materials and Devices : Proceedings of the International Symposium*. 2001.
- [6] C. D. M. Donega, “Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, pp. 1512–1546, 2011.
- [7] R. J. D. Tilley, *Understanding solids: the science of materials*, no. 4. 2004.
- [8] F. T. Rabouw and C. M. Donega, “Excited-State Dynamics in Colloidal Semiconductor,” *Top. Curr. Chem.*, vol. Z, 2016.
- [9] A. Mathew and T. Pradeep, “Noble metal clusters: Applications in energy, environment, and biology,” *Part. Part. Syst. Charact.*, vol. 31, no. 10, pp. 1017–1053, 2014.
- [10] B. Brena and L. Ojamäe, “Surface effects and quantum confinement in nanosized GaN clusters: Theoretical predictions,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 35, pp. 13516–13523, 2008.
- [11] J. Calvo Fuentes, J. Rivas, and M. A. López-Quintela, “Synthesis of subnanometric metal particles.,” *Encyclopedia of Nanotechnology*. Springer-Verlag, pp. 2639–2648, 2012.
- [12] W. Chen and S. Chen, *Functional Nanometer-Sized Clusters of Transition Metals. Synthesis, Properties and Applications*. 2014.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] E. K. Parks, G. C. Nieman, L. G. Pobo, and S. J. Riley, “Covered Clusters: The Composition of Hydrogenated Iron and Nickel Clusters,” *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 8, pp. 2671–2674, 1987.
- [16] 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<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CO,” *J. Chem. ...*, vol. 83, no. 5, p. 2293, 1985.
- [17] H. Wu, S. Desai, and L.-S. Wang, “Evolution of the Electronic Structure of Small Vanadium

- Clusters from Molecular to Bulklike,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 2436–2439, 1996.
- [18] 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.
- [19] F. Liu, R. Liyanage, and P. B. Armentrout, “Guided ion beam studies of the reaction of  $Ni_n^+$  ( $n=2-16$ ) with  $D_2$ : Nickel cluster-deuteride bond energies,” *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 1, p. 132, 2002.
- [20] 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.
- [21] A. Kulkarni, R. J. Lobo-Lapidus, and B. C. Gates, “Metal clusters on supports: synthesis, structure, reactivity, and catalytic properties,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 33, pp. 5997–6015, 2010.
- [22] A. Baksi, T. Pradeep, B. Yoon, C. Yannouleas, and U. Landman, “Bare clusters derived from protein templates:  $Au_{25}^+$ ,  $Au_{38}^+$  and  $Au_{102}^+$ ,” *ChemPhysChem*, vol. 14, no. 6, pp. 1272–1282, 2013.
- [23] T. Zhang, L. Zhu, S. Yuan, and J. Wang, “Structural and magnetic properties of 3d transition-metal-atom adsorption on perfect and defective graphene: A density functional theory study,” *ChemPhysChem*, vol. 14, no. 15, pp. 3483–3488, 2013.
- [24] A. Mathew, P. R. Sajanalal, and T. Pradeep, “A fifteen atom silver cluster confined in bovine serum albumin †,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 11205–11212, 2011.
- [25] M. K. Harbola, “Magic numbers for metallic clusters and the principle of maximum hardness,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 89, no. 3, pp. 1036–1039, 1992.
- [26] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. De Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, and M. L. Cohen, “Electronic shell structure and abundances of sodium clusters,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 24, pp. 2141–2143, 1984.
- [27] 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.
- [28] A. Selinger, P. Schnabel, W. Wiese, and M. P. Irion, “Size Distribution Studies of Sputtered Transition Metal Cluster Ions by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry,” *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 94, pp. 1278–1282, 1990.
- [29] G. A. Simms, J. D. Padmos, and P. Zhang, “Structural and electronic properties of protein / thiolate-protected gold nanocluster with ‘ staple ’ motif : A XAS , L-DOS , and XPS study,” *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 214703, pp. 1–9, 2009.
- [30] M. Walter, J. Akola, O. Lopez-acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, H. Ha, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, and H. Gro, “A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 105, no. 27, pp. 917–9162, 2008.
- [31] P. Calaminici, A. M. Koster, 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.

- [32] D. S. Yang, A. M. James, D. M. Rayner, and P. A. Hackett, "Pulsed field ionization zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of small vanadium clusters. Using velocity slip as a mass selector," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 231, no. 2–3, pp. 177–182, 1994.
- [33] D. S. Yang, A. M. James, D. M. Rayner, P. A. Hackett, D. S. Yang, A. M. James, D. M. Rayner, and P. A. Hackett, "Pulsed field ionization zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of the vanadium dimer molecule Pulsed field ionization zero kinetic energy photoelectron spectroscopy of the vanadium dimer molecule," *J. Chem. Phys.*, vol. 102, pp. 3129–3134, 1995.
- [34] T. D. Jaeger, A. Fielicke, G. Von Helden, G. Meijer, and M. A. Duncan, "Infrared spectroscopy of water adsorption on vanadium cluster cations ( $V_x^+$ ;  $X=3-18$ )," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 392, no. 4–6, pp. 409–414, 2004.
- [35] M. Castro, S. Liu, H. Zhai, and L. Wang, "Structural and electronic properties of small titanium clusters : A density functional theory and anion photoelectron spectroscopy study Structural and electronic properties of small titanium clusters : A density functional theory and anion photoelectron," *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 5, pp. 2116–2123, 2013.
- [36] M. Tagami, Y. Liang, Y. Kawazoe, and M. Kotani, "New Growth Mechanism of Cubic Rh Clusters Composed of 8–12 Atoms Found by the Method of Euclidean Designs," *Mater. Trans.*, vol. 53, no. 3, pp. 459–462, 2012.
- [37] R. B. King, I. Silaghi-Dumitrescu, and M. M. Uță, "Density functional theory study of twelve-atom germanium clusters: conflict between the Wade-Mingos rules and optimum vertex degrees," *Dalton Trans.*, no. 3, pp. 364–372, 2007.
- [38] M. Wu, A. K. Kandalam, G. L. Gutsev, and P. Jena, "Origin of the anomalous magnetic behavior of the  $Fe_{13}^+$  cluster," *Phys. Rev. B*, vol. 174410, pp. 1–5, 2012.
- [39] P. K. Jain, "A DFT-Based Study of the Low-Energy Electronic Structures and Properties of Small Gold Clusters," *Struct. Chem.*, vol. 16, no. 4, pp. 421–426, 2005.
- [40] L. Xiao and L. Wang, "From planar to three-dimensional structural transition in gold clusters and the spin – orbit coupling effect," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 392, pp. 452–455, 2004.
- [41] S. Chrétien, M. S. Gordon, and H. Metiu, "Density functional study of the adsorption of propene on mixed gold-silver clusters,  $Au_nAg_m$ : Propensity rules for binding," *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 20, pp. 9931–9937, 2004.
- [42] S. Chrétien, M. S. Gordon, H. Metiu, and M. S. Gordon, "Binding of propene on small gold clusters and on  $Au(111)$ : Simple rules for binding sites and relative binding energies," *J. Chem. Phys.*, vol. 3756, no. May 2013, 2004.
- [43] J. Benítez, R. Flores, and M. Castro, "Theoretical study for the adsorption of CO on neutral and charged  $Pd_{13}$  clusters," *Can. J. Chem.*, vol. 1042, no. April, pp. 1033–1042, 2013.
- [44] G. Zanti and D. Peeters, "DFT Study of Small Palladium Clusters  $Pd_n$  and Their Interaction with a CO Ligand ( $n = 1 - 9$ )," *Eur. J. Inorg. Chem.*, pp. 3904–3911, 2009.
- [45] I. Valencia and M. Castro, "Theoretical Study of the Structural and Electronic Properties of the  $Fe_6-(C_6H_6)_m$ ,  $m = 3, 4$ , Complexes," *J. Phys. Chem.*, vol. 114, pp. 21–28, 2010.
- [46] I. Valencia, A. Guevara-garcı, and M. Castro, "Bonding and Magnetism of  $Fe_6 - (C_6H_6)_m$ ,  $m = 1, 2$ ," *J. Phys. Chem.*, vol. 113, pp. 6222–6238, 2009.

- [47] M. Castro and P. Mareca, "Theoretical Study of Neutral and Charged  $Fe_7 - (C_6H_6)_m$ ,  $m = 1, 2$  Rice- Ball Clusters," *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, pp. 5548–5558, 2014.
- [48] H. I. Francisco-Rodriguez, V. Bertin, J. R. Soto, and M. Castro, "Charge and Geometrical Effects on the Catalytic  $N_2O$  Reduction by  $Rh_6^-$  and  $Rh_6^+$  Clusters," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 41, pp. 23648–23659, 2016.
- [49] E. Hernandez, V. Bertin, J. Soto, A. Miralrio, and M. Castro, "Catalytic Reduction of Nitrous Oxide by the Low-Symmetry  $Pt_8$  Cluster," *J. Phys. Chem. A*, vol. 122, no. 8, pp. 2209–2220, 2018.
- [50] M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, and K. Suzuki, "Magic numbers in transition metal (Fe, Ti, Zr, Nb, and Ta) clusters observed by time-of-flight mass spectrometry," *J. Chem. Phys.*, vol. 111, no. 1, pp. 235–238, 1999.
- [51] R. G. Pearson, "4 The Principle of Maximum Hardness," *Acc. Chem. Res.*, vol. 26, no. 5, pp. 250–255, 1993.
- [52] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, and T. Lange, "Shell structure of clusters," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, no. 17, pp. 6421–6429, 1991.
- [53] R. G. Parr and Z. Zhou, "Absolute Hardness: Unifying Concept for Identifying Shells and Subshells in Nuclei, Atoms, Molecules, and Metallic Clusters," *Acc. Chem. Res.*, vol. 26, no. 5, pp. 256–258, 1993.
- [54] G. L. Gutsev, C. W. Weatherford, K. G. Belay, B. R. Ramachandran, and P. Jena, "An all-electron density functional theory study of the structure and properties of the neutral and singly charged  $M_{12}$  and  $M_{13}$  clusters:  $M = Sc-Zn$ ," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 16, 2013.
- [55] C. Mottet, G. Tréglia, and B. Legrand, "New magic numbers in metallic clusters: an unexpected metal dependence," *Surf. Sci.*, vol. 383, no. 1, pp. L719–L727, 1997.
- [56] L. Hao-yang, Z. Xian-wu, R. Da-zhi, and J. Zhun-zhi, "Metallic Softness Influence on Magic Numbers of Clusters," *Wuhan Univ. J. Nat. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 301–306, 2000.
- [57] E. K. Parks, G. C. Nieman, L. G. Pobo, and S. J. Riley, "The uptake of ammonia by iron clusters: A new procedure for the study of metal cluster chemistry," *J. Chem. Phys.*, vol. 86, no. 2, pp. 1066–1067, 1987.
- [58] 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 ( $Nb_{[x]}^+$  and  $Nb_{[x]}^-$ ) niobium clusters with  $D_2$ ," *J. Chem. Phys.*, vol. 88, no. 6, pp. 3555–3560, 1988.
- [59] 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.
- [60] B. Meza, P. Miranda, and M. Castro, "Structural and Electronic Properties of Hydrated  $V_n H_2O$  and  $V_n + H_2O$ ,  $n \leq 13$ , Systems," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, pp. 4635–4649, 2017.
- [61] 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, 2005.

- [62] 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.
- [63] A. Taneda, T. Shimizu, and Y. Kawazoe, “Stable disordered structures of vanadium clusters,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 16, pp. L305–L312, 2001.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] H. Sun, Y. Luo, J. Zhao, and G. Wang, “Structural , Electronic , and Magnetic Properties of Small Vanadium Clusters,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 215, pp. 1127–1136, 1999.
- [67] G. Wu, M. Yang, X. Guo, and J. Wang, “Comparative DFT study of N<sub>2</sub> and NO adsorption on vanadium clusters V(n) (n = 2-13).,” *J. Comput. Chem.*, vol. 33, no. 23, pp. 1854–61, 2012.
- [68] E. Sicilia and N. Russo, “Theoretical study of ammonia and methane activation by first-row transition metal cations M<sup>+</sup> (M = Ti, V, Cr),” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 7, pp. 1471–1480, 2002.
- [69] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. B 864–B 871, 1964.
- [70] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*, vol. 3. 2001.
- [71] D. S. Scholl and J. A. Steckel, *DENSITY FUNCTIONAL THEORY: A Practical Introduction*. Wiley, 2009.
- [72] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, 1965.
- [73] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, 1988.
- [74] 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. 244–249, 1992.
- [75] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [76] J. P. Perdew, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 11, pp. 6671–6687, 1992.
- [77] 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.
- [78] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, “Selfconsistent molecular orbital methods . XX . A basis set for correlated wave functions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 72, no. 1, pp. 650–654, 1980.

- [79] M. Castro, R. Flores, and M. A. Duncan, "Theoretical Study of Nascent Solvation in Ni + (Benzene)<sub>m</sub>, m = 3 and 4, Clusters," *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, pp. 12546–12559, 2013.
- [80] I. Valencia, G. Tavizón, N. Barba-behrens, and M. Castro, "Rice-ball structures of iron – benzene clusters, Fe<sub>4</sub> – (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>, m 6 3. A density functional study," *Chem. Phys.*, vol. 390, pp. 51–59, 2011.
- [81] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, and H. Nakatsuji, *Gaussian 09*. Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2009.
- [82] R. Dennington, T. Keith, and J. Millam, "GaussView, version 5," *Semichem Inc. Shawnee Mission*, 2009.
- [83] A. E. Reed, L. A. Curtiss, and F. Weinhold, "Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint," *Chem. Rev.*, vol. 88, pp. 899–926, 1988.
- [84] E. M. Spain and M. D. Morse, "Bond strengths of transition-metal dimers: TiV, V/sub 2/, TiCo, and VN<sub>i</sub>," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 6, pp. 2479–2486, 1992.
- [85] 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.
- [86] V. At, "Crystal structure of tantalum, niobium, and vanadium at 110-400°K," *JETP*, vol. 22, no. 4, pp. 750–753, 1966.
- [87] A. Kirilyuk, C. Ratsch, and M. Scheffler, "Structure Determination of Isolated Metal Clusters via Far-Infrared Spectroscopy," no. July, pp. 1–4, 2004.
- [88] D. C. Douglass, J. P. Bucher, and L. A. Bloomfield, "Magnetic studies of free nonferromagnetic clusters," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 11, pp. 6341–6344, 1992.
- [89] H. Dreysse, J. Dorantes-Davila, A. Vega, L. C. Balbas, S. Bouarab, H. Naitlaziz, C. Demangeat, L. De Phjpsique, and V. Nancy, "Vanadium : From cluster to semiinfinite crystal," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, p. 6207, 1998.
- [90] M. Seidl, J. P. Perdew, M. Brajczewska, C. Fiolhais, M. Seidl, and J. P. Perdew, "Ionization energy and electron affinity of a metal cluster in the stabilized jellium model : Size effect and charging limit," *J. Chem. Phys.*, vol. 108, no. 19, pp. 8182–8189, 1998.
- [91] S. Y. Davydov, "On the Relationship between the Ionization Potential and the Work Function : Metals," *Surfaces, Electron Ion Emiss.*, vol. 47, no. 1, pp. 92–96, 2002.
- [92] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
- [93] 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.
- [94] K. Fukui, "Role of Frontier Orbitals In Chemical Reactions," *Science (80- )*, vol. 218, no. 4574, pp. 747–754, 1982.
- [95] J. B. Hasted, "Liquid Water : Dielectric Properties," in *The Physics and Physical Chemistry of Water*, Vol. 1., Boston, MA: Springer, 1972, pp. 255–309.
- [96] N. R. Walker, R. S. Walters, E. D. Pillai, M. A. Duncan, N. R. Walker, R. S. Walters, E. D.

- Pillai, and M. A. Duncan, "Infrared spectroscopy of  $V + (H_2O)$  and  $V + (D_2O)$  complexes: Solvent deformation and an incipient reaction," vol. 119, no. 2003, p. 10471, 2003.
- [97] M. Trachtman, G. D. Markham, J. P. Glusker, P. George, and C. W. Bock, "Interactions of Metal Ions with Water: Ab Initio Molecular Orbital Studies of Structure, Bonding Enthalpies, Vibrational Frequencies and Charge Distributions. 1. Monohydrates," *Inorg. Chem.*, vol. 37, pp. 4421–4431, 1998.
- [98] C. A. Pommerening, S. M. Bachrach, and L. S. Sunderlin, "Proton Affinity of  $SO_3$ ," *J Am Soc Mass Spectrom*, vol. 10, pp. 856–861, 1999.
- [99] N. F. Dalleska, K. Honma, L. S. Sunderlin, and P. B. Armentrout, "Solvation of Transition Metal Ions by Water. Sequential Binding Energies of  $M+(H_2O)_x$  ( $x = 1-4$ ) for  $M = Ti$  to  $Cu$  Determined by Collision-Induced Dissociation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 8, pp. 3519–3528, 1994.
- [100] 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.
- [101] J. Tennyson, P. F. Bernath, L. R. Brown, A. Campargue, R. R. Gamache, J. T. Hodges, M. R. Carleer, A. G. Csa, A. Jenouvrier, O. V Naumenko, O. L. Polyansky, L. S. Rothman, R. A. Toth, A. Carine, N. F. Zobov, L. Daumont, A. Z. Fazliev, T. Furtenbacher, I. E. Gordon, S. N. Mikhailenko, and S. V Shirin, "IUPAC critical evaluation of the rotational – vibrational spectra of water vapor. Part I — Energy levels and transition wavenumbers for  $H_2^{17}O$  and  $H_2^{18}O$ ," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 110, pp. 573–596, 2009.
- [102] R. Fournier, "Theoretical atoms study of the monocarbonyls of first-row transition metal," vol. 99, no. May 2006, pp. 1801–1815, 1993.
- [103] T. V Russo, R. L. Martin, and P. J. Hay, "Density functional calculations on first-row transition metals," *J. Chem. Phys.*, vol. 101, no. 9, p. 7729, 1994.