



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Caracterización de la primera esfera de solvatación de cúmulos de vanadio:  $V_n(H_2O)_m$   $n < 9$  y  $m = 1, 2, 3, 4$  neutros y cationes. Un estudio teórico**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**JESSICA NIETO REYES**

**ASESOR:**

**DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESUS CASTRO MARTINEZ**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2021**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** PROFESOR: BENJAMIN RUIZ LOYOLA  
**VOCAL:** PROFESOR: FRANCISCO MIGUEL DE JESUS CASTRO MARTINEZ  
**SECRETARIO:** PROFESOR: JOSE MANUEL MENDEZ STIVALET  
**1er. SUPLENTE:** PROFESOR: JUVENTINO JOSE GARCIA ALEJANDRE  
**2° SUPLENTE:** PROFESOR: JUAN RAUL ALVAREZ IDABOY

**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

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

**SUSTENTANTE:**

---

JESSICA NIETO REYES

# Dedicatoria

A mi madre Angelica Reyes Flores. Gracias por todos los sacrificios que tuviste que hacer para que hoy yo terminará mis estudios, gracias por enseñarme el valor de las cosas y que con perseverancia todo es posible, gracias por todas las veces que alumbraste mi camino porque fuiste mi guía y mi apoyo, gracias por inculcarme el sentido de la responsabilidad desde pequeña, porque gracias a eso no me di por vencida aun cuando no tenía ganas de continuar. Hay tantas cosas que quiero escribir y aun con todo eso no alcanzaría, porque tú te mereces lo mejor, Te amo mamá.

A mi padre adoptivo Carlos Coronado. Gracias por llegar a nuestras vidas, brindarme tu apoyo, cariño y protección, gracias por los sacrificios que has realizado, las desmañanadas que compartiste conmigo y por ser el compañero de mamá. Por todas esas cosas y más eres mi papá.

A mi hermana Fabiola Nieto Reyes. Por ser mi mejor amiga, por escucharme siempre, por ser “mi persona”, con la que puedo acudir y que jamás me juzgará. Eres una de las personas a las que admiró por tus logros, tu carácter y valentía. Te amo hermanita.

A mis amigos de la carrera: Brian Alexis Verdeja, Diego Bernal, Mayra Granados, Cristian Martínez, Fernanda Leyvas, Soledad Huerta, Dafne Ortega, Alejandro Gómez, les agradezco todos los momentos buenos que me regalaron y por todo el apoyo en los momentos malos.

A todos mis seres queridos que a lo largo de mi vida y formación académica me han acompañado y brindado consejos.

Gracias por ser parte importante de este largo camino y gracias por regalarme de su tiempo.

*Para Antonia Reyes.*

*Hoy por fin termino lo que no pudiste ver.*

*Intenté ganarle al tiempo y no pude conseguirlo.*

*La muerte es experta en ganar esa travesía.*

*Hoy con infinita nostalgia pago mi deuda.*

## **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 del desarrollo de mi tema de investigación.
- ❖ Al Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química por brindarme un espacio donde desarrollar el presente trabajo.
- ❖ A los integrantes del honorable jurado: Q. Benjamín Ruiz Loyola, M. en C. José Manuel Méndez Stivalet, Dr. Juventino José García Alejandre y Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy. Sus preciadas críticas y propuestas fueron parte clave en la publicación de mi trabajo de titulación.
- ❖ A los docentes de la Facultad de Química que contribuyeron a mi formación académica a lo largo de mi estadía como estudiante.
- ❖ Al apoyo financiero recibido por DGAPA UNAM mediante el Proyecto **PAPIIT IN-114619**, con título “Cúmulos de Metales de Transición y su interacción con Moléculas de Importancia Biológica” de DGAPA-UNAM.
- ❖ A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información (DGTIC-UNAM) por el acceso a la supercomputadora Miztli mediante el Proyecto.
- ❖ Al **CONACyT** por su apoyo a través de la beca **17586** de ayudante de investigador.
- ❖ A mis compañeros de Teórica: Ashley, Roberto, Héctor, Patricio y Ema.
- ❖ A José María Castillo por los ánimos y por apoyarme en momentos difíciles.

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	3
2.1. Cúmulos metálicos de metales de transición.....	3
2.2. Cúmulos en química.....	3
2.3. Tipos de cúmulos en química.....	5
2.4. Estudio de los cúmulos metálicos de metales de transición.....	7
2.4.1. Estudio de los cúmulos solvatados de metales de transición.....	8
2.4.2. La Teoría de Funcionales de Densidad como estudio de los cúmulos metálicos solvatados.....	10
2.5. Los cúmulos de Vanadio.....	13
2.5.1. Estudio teórico y experimental.....	13
3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	17
4. ESTRATEGIA Y METODOLOGÍA.....	19
4.1. Tratamiento de datos.....	21
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
5.1. Estados basales. Obtención de las estructuras de cúmulos de vanadio ( <b>V<sub>n</sub></b> ).....	23
5.1.1. Átomo de vanadio.....	25
5.1.2. Dímero V <sub>2</sub> .....	25
5.1.3. Cúmulo V <sub>3</sub> .....	26
5.1.4. Cúmulo V <sub>4</sub> .....	27
5.1.5. Cúmulo V <sub>5</sub> .....	28
5.1.6. Cúmulo V <sub>6</sub> .....	29
5.1.7. Cúmulo V <sub>7</sub> .....	30
5.1.8. Cúmulo V <sub>8</sub> .....	31
5.1.9. Cúmulo V <sub>9</sub> .....	32
5.2. Análisis estructural y electrónico de la primera esfera de solvatación en cúmulos de vanadio neutros, <b>V<sub>n</sub> – (H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub></b> .....	35
5.2.1. Esfera de solvatación V-(H <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> .....	35

5.2.2.	Esfera de solvatación $V_{2-}(H_2O)_m$ .....	40
5.2.3.	Esfera de solvatación $V_{3-}(H_2O)_m$ .....	45
5.2.4.	Esfera de solvatación $V_{4-}(H_2O)_m$ .....	49
5.2.5.	Esfera de solvatación $V_{5-}(H_2O)_m$ .....	53
5.2.6.	Esfera de solvatación $V_{6-}(H_2O)_m$ .....	57
5.2.7.	Esfera de solvatación $V_{7-}(H_2O)_m$ .....	61
5.2.8.	Esfera de solvatación $V_{8-}(H_2O)_m$ .....	65
5.2.9.	Esfera de solvatación $V_{9-}(H_2O)_m$ .....	69
5.3.	Análisis estructural y electrónico de la primera esfera de solvatación en cúmulos de vanadio catiónicos, $V_n + -(H_2O)_m$ .....	73
5.3.1.	Esfera de solvatación $V^{+-(H_2O)_m}$ .....	73
5.3.2.	Esfera de solvatación $V_{2^{+-(H_2O)_m}}$ .....	77
5.3.3.	Esfera de solvatación $V_{3^{+-(H_2O)_m}}$ .....	81
5.3.4.	Esfera de solvatación $V_{4^{+-(H_2O)_m}}$ .....	85
5.3.5.	Esfera de solvatación $V_{5^{+-(H_2O)_m}}$ .....	89
5.3.6.	Esfera de solvatación $V_{6^{+-(H_2O)_m}}$ .....	93
5.3.7.	Esfera de solvatación $V_{7^{+-(H_2O)_m}}$ .....	97
5.3.8.	Esfera de solvatación $V_{8^{+-(H_2O)_m}}$ .....	101
5.3.9.	Esfera de solvatación $V_{9^{+-(H_2O)_m}}$ .....	105
5.3.10.	Propiedades generales de las esferas de solvatación neutras y catiónicas	109
5.4.	Energías de Ionización de los complejos $V_n - (H_2O)_m$ .....	115
5.5.	Energías de unión para los complejos $V_n - (H_2O)_m$ .....	118
5.6.	Análisis de los Espectros de Infrarrojo .....	122
5.5.1.	Espectros de Infrarrojo de cúmulos $V_n$ .....	122
5.5.2.	Espectros de Infrarrojo de los complejos $V-(H_2O)_m$ y $V^{+-(H_2O)_m}$ ..	126
5.5.3.	Espectros de Infrarrojo de los complejos $V_{2-}(H_2O)_m$ y $V_{2^{+-(H_2O)_m}}$	131
5.5.4.	Espectros de Infrarrojo de los complejos $V_{3-}(H_2O)_m$ y $V_{3^{+-(H_2O)_m}}$	135
5.5.5.	Espectros de Infrarrojo de los complejos $V_{4-}(H_2O)_m$ y $V_{4^{+-(H_2O)_m}}$	139
5.5.6.	Espectros de Infrarrojo de los complejos $V_{5-}(H_2O)_m$ y $V_{5^{+-(H_2O)_m}}$	143
5.5.7.	Espectros de Infrarrojo de los complejos $V_{6-}(H_2O)_m$ y $V_{6^{+-(H_2O)_m}}$	147
5.5.8.	Espectros de Infrarrojo de los complejos $V_{7-}(H_2O)_m$ y $V_{7^{+-(H_2O)_m}}$	151
5.5.9.	Espectros de Infrarrojo de los complejos $V_{8-}(H_2O)_m$ y $V_{8^{+-(H_2O)_m}}$	155

5.5.10. Espectros de Infrarrojo de los complejos  $V_9-(H_2O)_m$  y  $V_9^{+}-(H_2O)_m$   
159

6. CONCLUSIONES .....	162
7. LISTA DE TABLAS .....	165
8. LISTA DE FIGURAS .....	168
9. APÉNDICES .....	172
9.1. Espectros de Infrarrojo experimentales de los cúmulos catiónicos, $V_n +$ 172	
9.2. Espectros de Infrarrojo de complejos de vanadio neutros y catiónicos, <b><math>V_n - (H_2O)_m</math> y <math>V_n + -(H_2O)_m</math></b> .....	174
10. REFERENCIAS .....	192

## 1. INTRODUCCIÓN

---

La química de los cúmulos metálicos ha sido estudiada a lo largo de los últimos años, debido al gran impacto que estos compuestos han tenido; principalmente por sus importantes aplicaciones en diversas áreas de la ciencia y la tecnología. Aprovechando las propiedades y características fisicoquímicas que presentan con las que cuentan, los cúmulos metálicos, por ejemplo, han servido como catalizadores en diversos procesos químicos, aumentando el interés en el estudio de estos compuestos [61] o en la síntesis de materiales con propiedades magnéticas, ópticas y estructurales poco usuales, estudiados en el área de la física. En catálisis química existe una dependencia clara entre su estructura electrónica y su tamaño, así como de su interacción con el material que lo soporta [49].

El interés por los cúmulos va en aumento debido a sus maravillosas propiedades y a su interacción con otras moléculas de interés biológico e industrial, una de ellas es la del agua ( $H_2O$ ). Esto conlleva a la necesidad de comprender la solvatación masiva de iones metálicos, en lo que es fundamental la interacción de los iones individuales con las moléculas del disolvente. Los complejos de metal-catión/agua son de gran importancia en química. Sin embargo, los detalles de los procesos de solvatación de metales son difíciles de determinar experimentalmente, y las estructuras espectroscópicas en fase gaseosa de las moléculas de agua en contacto con un catión metálico son raras en la literatura [37].

Los estudios teóricos de estos sistemas resultan ser de mucha ayuda, ya que mediante estos es posible tener una visión clara del reto que representan los cúmulos de metales de transición. A partir de estos, se han logrado desarrollar pruebas experimentales con los cúmulos, con lo que se confirma que el desarrollo de nuevas tecnologías y materiales va en aumento.

Para los estudios teóricos se encuentra una amplia variedad de métodos que se pueden utilizar, pero existe uno en particular que ha brindado información útil para

el estudio de este campo, la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés Density Functional Theory).

El propósito de este trabajo es el de caracterizar las fases iniciales de solvatación de cúmulos de vanadio (neutros y catiónicos),  $V_n(H_2O)_m$  y  $V_n(H_2O)^+$ , donde  $n$  va de 1 a 9 átomos de vanadio en su estructura y  $m$  es el número de moléculas de  $H_2O$  que va de 1 a 4. Mediante métodos basados en Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), se podrán encontrar los detalles nacientes de la solvatación con las propiedades estructurales, electrónicas, energéticas y vibracionales de estos sistemas.

## 2. ANTECEDENTES

---

### 2.1. CÚMULOS METÁLICOS DE METALES DE TRANSICIÓN

Los llamados <<clúster>> o cúmulos metálicos, fueron definidos por F. A. Cotton como <<aquellos compuestos que contienen un grupo finito de átomos metálicos unidos entre sí totalmente, en su mayor parte, o al menos en un grado significativo, por enlaces directos entre átomos metálicos, aun cuando puede haber no metálicos asociados entre ellos>> [55].

La química de los cúmulos metálicos ha sido estudiada a lo largo de los últimos años, debido al gran impacto que estos compuestos han tenido; principalmente por sus aplicaciones en diversas áreas de la ciencia y la tecnología. Aprovechando las propiedades y características con las que cuentan, los cúmulos metálicos han servido como catalizadores en diversos procesos químicos, aumentando el interés en el estudio de estos compuestos [61]. En catálisis química existe una dependencia clara entre su estructura electrónica y su tamaño, así como de su interacción con el material que lo soporta [49].

### 2.2. CÚMULOS EN QUÍMICA

El interés por los cúmulos viene dado fundamentalmente por sus propiedades intrínsecas, su equilibrio entre la química molecular y la condensada y en su actividad catalítica, aunque no a nivel industrial. Los cúmulos abarcan una amplia gama de tamaños desde moleculares (estados separados y cuantificados) hasta cristalinos (estados casi continuos).

A partir de la preparación de cúmulos gaseosos, que utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido monocristalino u otro

sustrato, bajo condiciones de ultra- alto vacío se pueden formar las llamadas *nanopartículas*, que son particularmente atractivas como piezas de construcción [80].

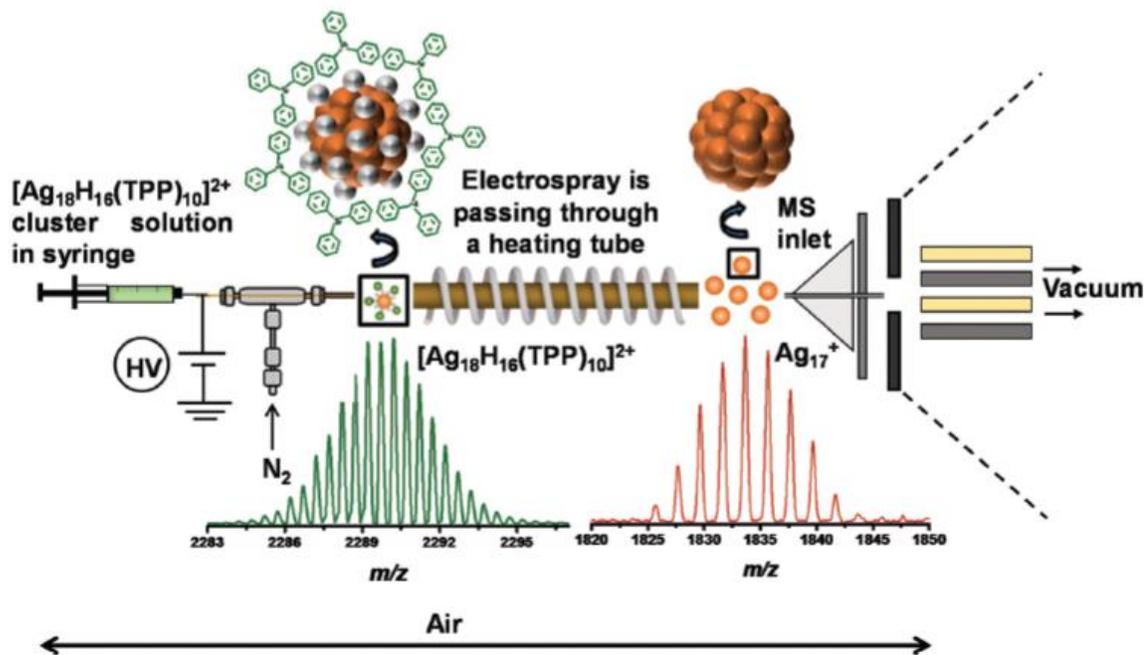


Figura 2.1. Preparación de cúmulos de metales nobles en fase gaseosa por desorción con láser y estudiados en vacío utilizando espectrometría de masas [36].

Los compuestos de cúmulos metálicos con carbonilos han sido evaluados como catalizadores en una amplia gama de reacciones, especialmente para las conversiones de monóxido de carbono. Por ejemplo, el  $Ru_3(CO)_{12}$  e  $Ir_4(CO)_{12}$  son catalizadores para la reacción que produce vapor de agua, también catalizada por el óxido de hierro. Por otro lado, el cúmulo de  $Fe_4S_4$  cataliza la conversión de monóxido o dióxido de carbono en hidrocarburos, aunque los catalizadores heterogéneos basados en hierro son los más usados industrialmente.

### 2.3. TIPOS DE CÚMULOS EN QUÍMICA

Para entender mejor los tipos de cúmulos los clasificaremos en dos tipos, dependiendo de su tipo de enlace Metal-Metal y Metal-Ligante. Los ligantes típicos para un cúmulo son: carbonilos (-CO), halogenuros ( $X = -Cl, -Br, -I, -F$ ), isocianatos (-NCO), alquenos (-C=C) e hidruros (-H).

Desde la aparición de los primeros cúmulos y su identificación, se han ido desarrollando diversas clasificaciones según el tipo de unión que estos tengan como:

#### **Cúmulos semiconductores**

- Compuesto por elementos (C, Si y Ge) que son semiconductores en estado sólido.
- Incluye grupos de semiconductores compuestos (heteroatómicos), con enlaces covalentes polares ( $Ga_xAs_y$ ).
- La unión es covalente: los enlaces son direccionales y fuertes.

#### **Cúmulos iónicos**

- Cúmulos heteroatómicos compuestos de átomos con gran diferencia en electronegatividad.
- La unión es predominantemente iónica (electrostática).

Ejemplos: haluros de metales alcalinos  $[Na_xCl_y]^{(x-y)+}$  y óxidos de magnesio  $[Mg_xO_y]^{2(x-y)+}$ .

#### **Cúmulos de gases raros**

- Formados a baja temperatura.
- Unidos por la débil dispersión de Van der Waals.
- La atracción interatómica aumenta al aumentar la masa atómica (He  $\rightarrow$  Rn).

#### **Cúmulos Moleculares**

- Cúmulos de moléculas.

- Los tipos de enlace incluyen: van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, interacciones multipolares de orden superior y enlaces de hidrógeno.

*Ejemplos:*  $(N_2)_n$ ;  $(C_6H_6)_n$ ;  $(HF)_n$ ;  $(H_2O)_n$ .

### Cúmulos de moléculas

- Es una parte de la química rica de cúmulos inorgánicos y organometálicos: desarrollada durante la segunda mitad del siglo XX.
- Generalmente son termodinámica y/o cinéticamente estables con respecto a la coalescencia y pueden existir en las fases sólida, líquida y vapor.

*Ejemplos:*  $P_4$ ;  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ ;  $Os_6(CO)_{18}$ .

### Cúmulos metálicos

- *Metales de bloque s* (metales alcalinos y alcalinotérreos): la unión es (metálico (deslocalizado y no direccional) que involucra principalmente los orbitales s de valencia.
- *sp-metales* (aluminio): la unión tiene algún carácter covalente.
- *Metales de transición*: mayor grado de covalencia y direccionalidad en los enlaces que implican los orbitales de valencia.

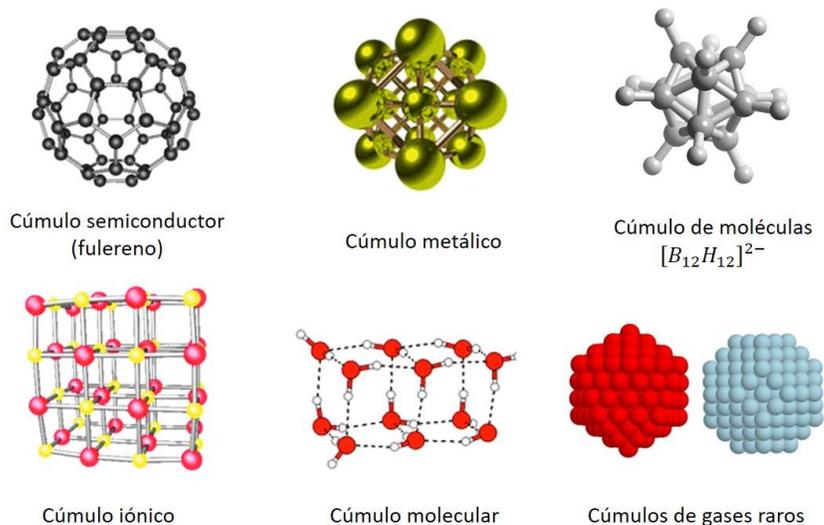


Figura 2.2. Ejemplos de los diferentes tipos de cúmulos.

## 2.4. ESTUDIO DE LOS CÚMULOS METÁLICOS DE METALES DE TRANSICIÓN

Los metales de transición con una capa  $d$  sin llenar, la unión direccional y los efectos magnéticos pueden dominar las propiedades de estos sistemas. Esta unión direccional se puede contrastar con la unión deslocalizada en elementos de bloques  $s$  y  $p$ , y como resultado produce estructuras muy diferentes. También en consecuencia, las estructuras para estos sistemas pueden variar ampliamente de grupos relacionados con diferentes ocupaciones de la capa  $d$ . Además, los momentos magnéticos de estos sistemas son de gran interés porque a menudo estos sistemas tienen varios electrones no apareados y pueden experimentar un acoplamiento ferromagnético o anti ferromagnético de los electrones no apareados [23].

El estudio de este tipo de cúmulos, sin embargo, resulta bastante complicado debido al hecho de que estos elementos poseen capas abiertas del tipo  $3d$  [7].

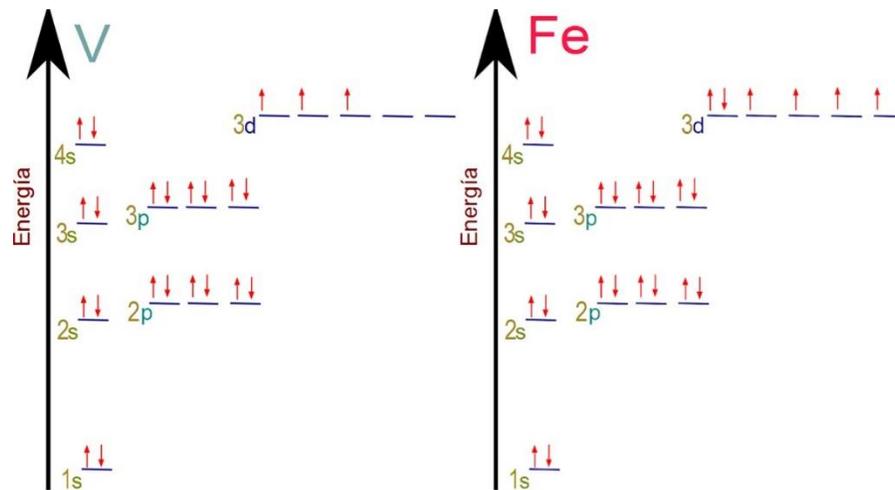


Figura 2.3. Configuraciones electrónicas de algunos metales de transición con capas  $d$  sin llenar.

### 2.4.1. Estudio de los cúmulos solvatados de metales de transición

Es bien sabido que los solventes pueden tener una profunda influencia en el curso de las reacciones químicas. El agua es, con mucho, el disolvente más común, y la química acuosa es importante no solo en la industria y la tecnología, sino también en el medio ambiente que nos rodea [65]. Recientemente se ha demostrado que los grupos de agua ionizada se pueden ver como sistemas modelo más simples y manejables, cuyos estudios a menudo pueden proporcionar al menos algo de información microscópica sobre la solvatación del reactivo y sus efectos [26].

Los iones solvatados por un número definido de moléculas como ligantes se presentan en un sistema de fase gaseosa útil e interesante para estudios de solvatación. Estos estudios brindan información sobre la termodinámica y la cinética de las reacciones y proporcionan información valiosa sobre el papel de los iones metálicos como catalizadores [27].

Para comprender la solvatación masiva de iones metálicos, es fundamental entender la interacción de los iones individuales con las moléculas del disolvente. Los complejos metal-catión/agua son de gran interés. Sin embargo, los detalles de los procesos de solvatación de metales son difíciles de determinar experimentalmente, y las estructuras espectroscópicas en fase gaseosa de las moléculas de agua en contacto con un catión metálico son raras en la literatura [37].

La espectroscopia de foto disociación se ha utilizado anteriormente para muchos complejos de metal-ligando al obtener espectros de resolución vibratoria para estados electrónicos, así como espectros de resolución por rotación que han proporcionado algunas de las primeras determinaciones estructurales directas para estas moléculas. A principios y mediados de la década de 1990, varios grupos de investigación se dedicaron al estudio de los espectros electrónicos de los complejos de cationes de metal/agua, utilizando la selección de tamaño con varias formas de espectrometría de masas y espectroscopia de foto disociación con láser. En uno de los primeros estudios, Brucat y sus colaboradores [40] midieron un espectro electrónico con resolución vibracional para  $V^+(H_2O)$ . Duncan [21] [22] y Fuke

estudiaron los espectros electrónicos de los cationes alcalinotérreos  $Mg^+$  y  $Ca^+$  en complejos con agua. Más recientemente, estos estudios se han extendido a otros metales y han incluido iones de doble carga. Duncan y sus colegas [2] describieron la espectroscopia fotoelectrónica de ZEKE de  $Al^+(H_2O)$  con resolución de rotación parcial.

James Lisy fue uno de los primeros en aplicar la espectroscopía de foto disociación infrarroja (IRPD) a sistemas de ion-metal/ligante, incluidos los complejos de catálisis alcalina/agua. Se llevaron a cabo estudios de IRPD más extensos seleccionados en masa dentro del grupo Duncan en una variedad de complejos de metales de transición/ligantes del grupo principal producidos por fuentes de vaporización con láser. En algunos de los trabajos más recientes, estos estudios IRPD se ampliaron a varios complejos  $M^+(H_2O)_n$  ( $M=V, Fe, Ni$ ) [37].

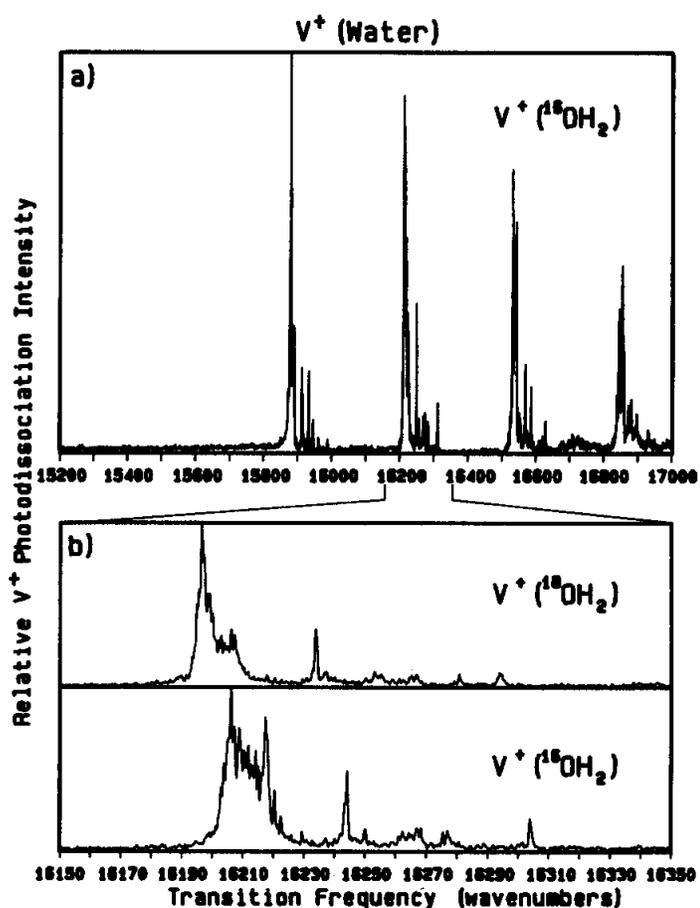


Figura 2.4. Espectro electrónico con resolución vibratoria para  $V^+(H_2O)$  [40].

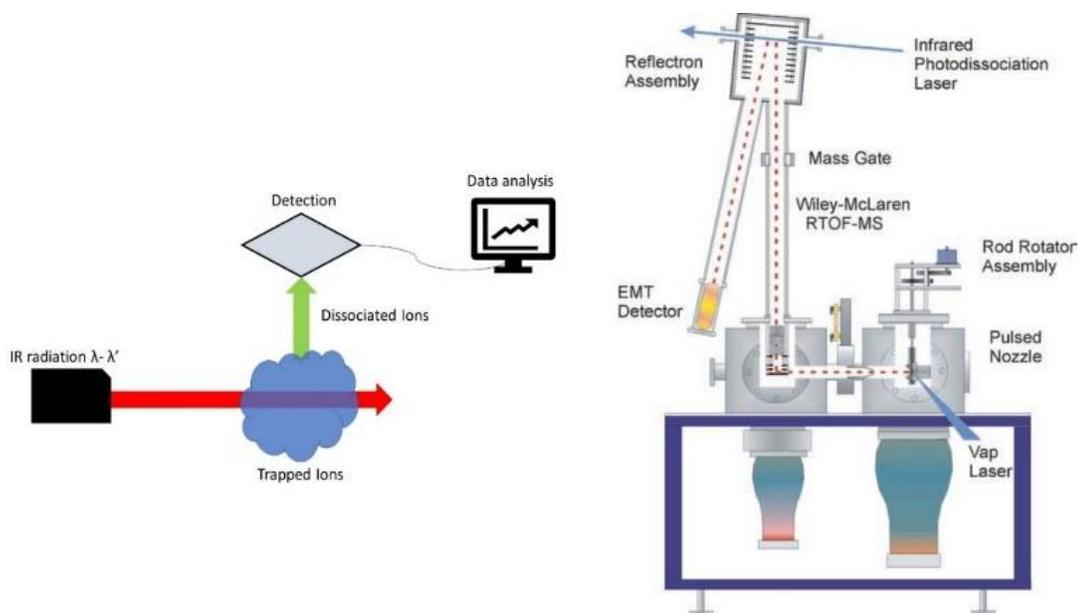


Figura 2.5. Diagrama del funcionamiento del espectrómetro de disociación infrarroja y de la máquina molecular usada para la espectroscopia de foto disociación de los complejos del ion del metal [22].

### 2.4.2. La Teoría de Funcionales de Densidad como estudio de los cúmulos metálicos solvatados

La Teoría de Funcional de la Densidad (DFT: Density Functional Theory) es una teoría de la estructura electrónica que está escrita en términos de distribución de densidad electrónica. Esto contrasta con los métodos tradicionales en mecánica cuántica, basados en funcionales de ondas polieletrónicas, más complicadas [7]. Los métodos del funcional de la densidad también permiten calcular la energía de un sistema incluyendo la correlación electrónica, pero mediante un procedimiento alternativo.

La base de la teoría del funcional de la densidad se basa en el teorema de Hohenberg-Kohn (para el estado fundamental, existe una relación uno a uno entre la densidad electrónica y el potencial externo), el cual afirma que la energía del estado electrónico fundamental de un sistema puede determinarse si se conoce su densidad electrónica  $\rho$ . Es decir, la energía es un funcional de la densidad.

En 1965 Kohn y Sham consideraron un sistema ficticio donde la densidad electrónica para un sistema de  $n$  electrones sin interaccionar descrito por un determinante de Slater cuyos elementos son funciones que representan a cada uno del sistema de electrones del sistema (orbitales). La entidad central del método de Kohn y Sham lo constituye el funcional de intercambio y correlación

La Aproximación de la densidad local (LDA, Local Density Approximation) modela a la densidad como un gas electrónico homogéneo con densidad electrónica. Funciona bien para sólidos, pero no para moléculas.

El funcional de correlación e intercambio  $E_{xc}(\rho)$  debe determinarse considerando un sistema de referencia más sofisticado. Una primera mejora se obtiene haciendo que las energías de correlación e intercambio dependan no sólo de la densidad  $\rho$ , sino también del módulo del gradiente de la densidad  $|\nabla\rho|$ . La incorporación de estas correcciones de gradiente da lugar a los llamados métodos de gradiente generalizado o métodos GGA (Generalized Gradient Approximation). Deben usarse formas del funcional distintas más apropiadas. De ahí el nombre de gradiente generalizado.

En general estos métodos parten del funcional LDA añadiendo términos de corrección de gradiente, por ejemplo:

<i>Funcional intercambio <math>E_x(\rho)</math>-----Becke 1991 (B)</i>	}	Método
<i>Funcional correlación <math>E_c(\rho)</math>-----Perdew y Wang del año 1991 (PW91)</i>		BPW91
<i>Lee, Yang y Parr (LYP)</i>		Método BLYP

La mayoría de los estudios de mecánica cuántica sobre cúmulos de metal y sobre todo de cúmulos de Vanadio emplean la teoría de la densidad funcional (DFT), ya que con esta teoría se logra describir las estructuras y propiedades químicas de estos cúmulos.

La teoría funcional de la densidad electrónica con correcciones de gradiente a los funcionales de intercambio y correlación se ha utilizado para investigar las propiedades de pequeños grupos de vanadio neutros y catiónicos. Se encuentra

que las estructuras energéticamente favorables de los grupos de vanadio son aquellas con coordinaciones promedio maximizadas [76].

#### 2.4.2.1. Funciones Base utilizadas en DFT

El conjunto de funciones base permite obtener una representación de los orbitales de un sistema químico (átomos y moléculas), siendo parte del modelo químico junto con el modelo teórico [7]. Entonces el conjunto de funciones que tomamos para construir la función de prueba para nuestro sistema es lo que se denomina conjunto de funciones base.

A continuación, se mencionarán algunas funciones base (las más utilizadas):

- **Base mínima (MBS):** Contiene exactamente el número de funciones necesario para representar los orbitales atómicos de los átomos de las moléculas.
- **Bases extendidas:** Contiene cualquier número mayor que dos de funciones para cada orbital atómico. Un tipo especial de este tipo de bases son las bases extendidas de valencia en las que los orbitales internos se describen con una única función y los orbitales de valencia se presentan mediante más de una función.
- **Bases con polarización:** Incluyen funciones de polarización, es decir, funciones que no están ocupadas en el estado fundamental del átomo considerado, pero que permiten la polarización de la densidad electrónica hacia las zonas del enlace en la molécula.
- **Bases con funciones difusas:** Estas bases tienen el mismo número cuántico angular que las funciones de la capa de valencia, pero son más extendidas en el espacio, es decir, son funciones gaussianas con exponentes pequeños. Son especialmente importantes en sistemas en los que la distribución electrónica está expandida, como en los aniones.
- **6-31G\*\*, 6-31(d, p), 6-31(2d, 2p):** Incluyen funciones de polarización en los hidrógenos (segundo asterisco). Cuando se incluyen varias funciones de

polarización (en lugar de sólo una) se indica cómo ( $nd$ ,  $np$ ) con  $n$  y  $m$  el número de funciones de polarización  $d$  y  $p$ .

- **6-311++G (3df, 3dp)**: Indica una MBS de seis componentes para el *core*, tres funciones contraídas a partir de cinco primitivas para cada número angular en la capa de valencia, funciones difusas  $sp$  en los átomos de la primera fila (el primer +), funciones difusas en los H (segundo +), tres funciones de polarización  $d$  y una  $f$  en los átomos de la primera fila y tres funciones de polarización  $p$  y una  $d$  en los hidrógenos

## 2.5. LOS CÚMULOS DE VANADIO

A lo largo de los años, los estudios de cúmulos de metales de transición se han ido desarrollando unos más que otros, ya sea que dependa de su abundancia, su interés en aplicaciones o por su reactividad (solo por mencionar algunos factores). Es por eso por lo que existe una gran cantidad de información experimental reportada en la literatura para cúmulos de hierro, oro y plata. Para cúmulos de otros metales de transición esta información llega a ser escasa y en ocasiones hasta nulas, grupos de investigadores se han dado a la tarea de ampliar los horizontes y empezar a trabajar con otro tipo de metales de esta familia y uno de ellos es el vanadio.

### 2.5.1. Estudio teórico y experimental

Mediante el uso de métodos de la Química Cuántica Computacional se han podido conocer las estructuras geométricas y electrónicas de pequeños cúmulos de vanadio, entre los resultados obtenidos destacan los del Dr. G. L. Gustev y colaboradores [31] que utilizando el método BPW91 obtuvieron las estructuras de los cúmulos de vanadio neutros, catiónicos y aniónicos con 12 y 13 átomos.

Otra aportación importante la dio Castro y su grupo de trabajo [50] utilizando el mismo método y obteniendo así resultados para cúmulos de vanadio con átomos de 1 a 13 (incluyendo al átomo y al dímero).

También existe información experimental de cúmulos de vanadio para sus energías de ionización, disociación y reactividad. Los cúmulos de vanadio se sintetizan a través de la condensación repentina de vapor producido por láser y dependiendo de la propiedad que se quiera medir experimentalmente se hace su posterior detección, por ejemplo, para saber la energía de ionización se puede usar la espectrometría de masas por fotoionización, TOF.

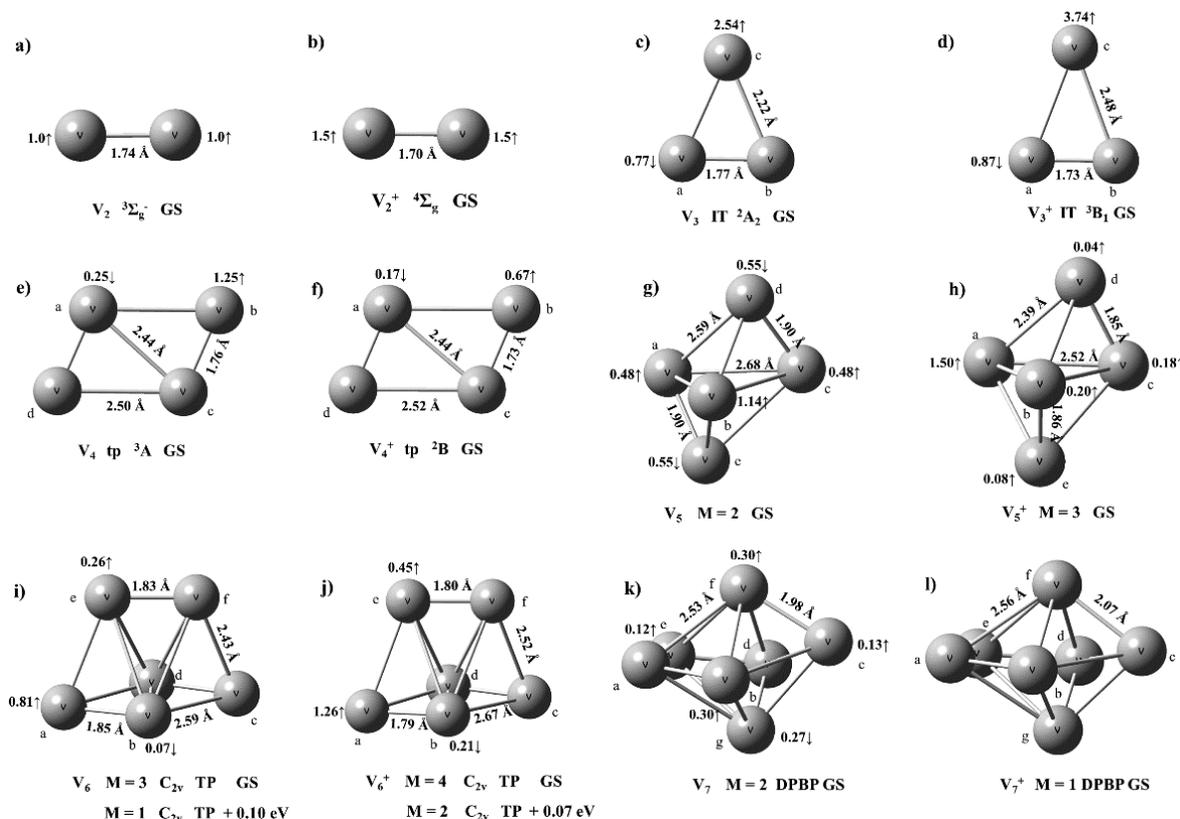


Figura 2.6. Cúmulos de vanadio neutros y catiónicos. [50].

Los espectros de absorción óptica de iones de cúmulos de vanadio se obtuvieron en la región IR-UV midiendo  $n$  espectros de acción de fotodisociación de sus complejos de argón-átomo. Los espectros se analizaron con la ayuda de la teoría funcional de la densidad para obtener sus estructuras geométricas y electrónicas más probables [52].

Aunque las anteriores investigaciones solo han sido el inicio de un posterior planteamiento que dirige las investigaciones hacia la interacción de estos cúmulos con otras moléculas, siendo el agua una de ellas.

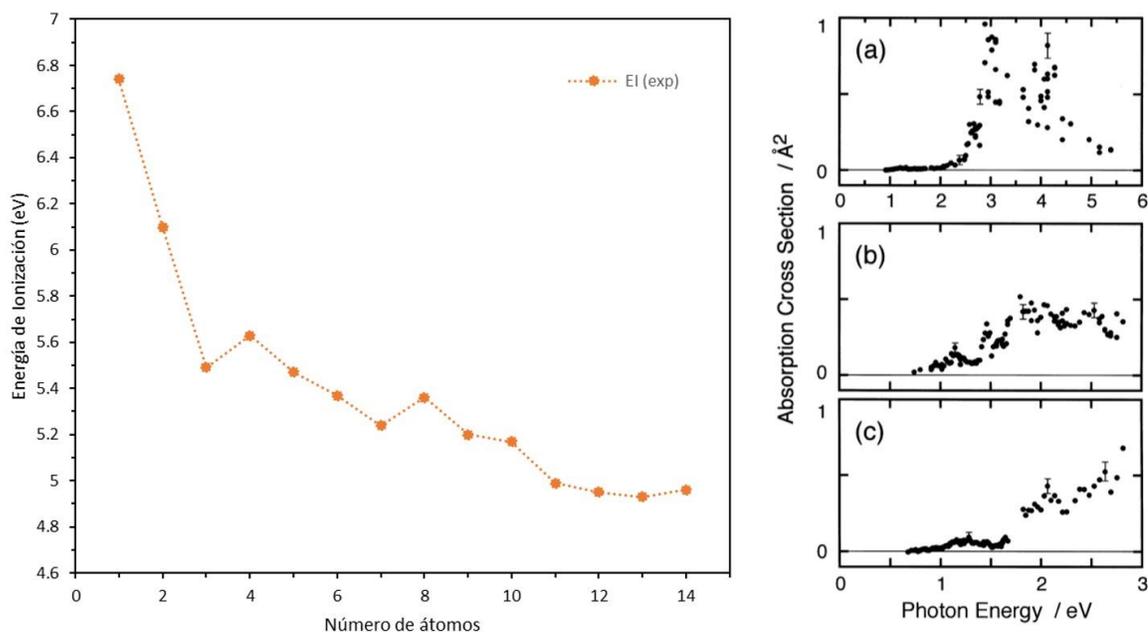


Figura 2.7. Energías de ionización experimentales de cúmulos de vanadio [15] y los espectros de absorción óptica de V obtenidos como espectros de acción de fotodisociación de V-Ar.

Se han realizado algunos estudios con una molécula de agua y su interacción con cúmulos de vanadio, pero las investigaciones ambicionan el poder explicar el comportamiento de estos sistemas con más de una molécula de agua.

La adsorción de agua en pequeños cúmulos de vanadio es crucial para comprender los detalles del proceso de solvatación de metales, muy difícil de determinar experimentalmente. Por lo tanto, por medio de la teoría funcional de densidad, BPW91-D2 se puede conocer el comportamiento de la primera capa de solvatación en cúmulos de vanadio conociendo su energía de ionización (EI), energías de unión, distancias de enlace y espectros IR.

Además, el principal interés por el cual se estudian este tipo de cúmulos es su posible función como catalizadores, cabe resaltar que este tipo de compuestos son muy importantes en la industria por su reducción de energía y bajos costos.

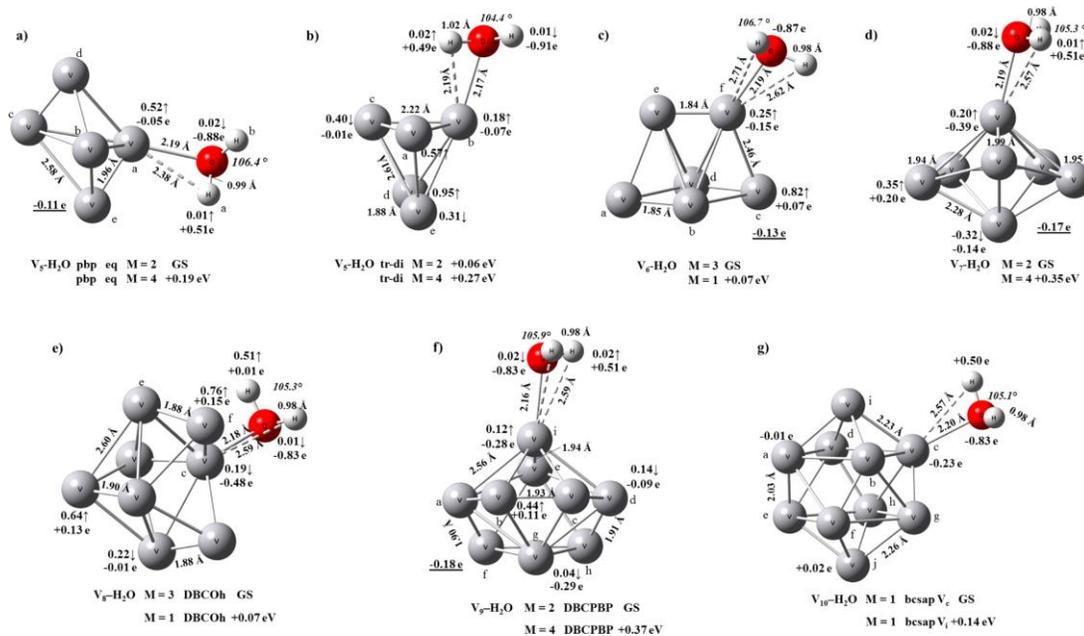


Figura 2.8. Cúmulos de vanadio neutros y catiónicos con una molécula de agua [50].

### 3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

---

Los cúmulos metálicos se utilizan en muchas áreas de la ciencia y la tecnología por las propiedades que estos llegan a tener dependiendo del ligante con el que se encuentren enlazados. Las líneas de investigación que se dedican a trabajar con cúmulos de metales de transición buscan métodos teóricos que permitan reproducir experimentalmente los resultados con un porcentaje de error mínimo.

Los estudios teóricos actuales no solo se limitan a metales de transición de hierro (Fe), cobre (Cu), níquel (Ni), oro (Au) y plata (Ag), sino que también hay información de algunos como el vanadio (V), aunque esta sea algo escasa. Es por eso por lo que se pretende contribuir y caracterizar los cúmulos de vanadio con 1 a 9 átomos y su interacción con moléculas de H<sub>2</sub>O como ligantes. Este estudio también busca profundizar en aplicaciones futuras de estos sistemas.

#### a) OBJETIVO GENERAL

Estudiar mediante la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) las propiedades fisicoquímicas de cúmulos de metales de vanadio (neutros y catiónicos),  $V_n$  y  $V_n^+$ , y su interacción de estos con hasta cuatro moléculas de agua,  $V_n-(H_2O)_m$  y  $V_n^+-(H_2O)_m$ , para poder determinar la naturaleza del enlace químico M-M y M-L y explicar las propiedades magnéticas que exhiben estos cúmulos y su posible actividad catalítica.

#### b) OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Analizar las propiedades estructurales y la distribución electrónica en los estados de baja energía del cúmulo.
- ✓ Caracterizar cúmulos de vanadio solvatados,  $V_n(H_2O)_m$  y  $V_n(H_2O)_m^+$ ,  $n = 1- 9$  y  $m = 1- 4$ .

- ✓ Incursionar y entender las etapas iniciales de adsorción de las moléculas de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sobre la superficie de los cúmulos mediante la realización de los cálculos cuánticos.
- ✓ Determinar la formación de la primera capa o esfera de solvatación en los cúmulos de vanadio.
- ✓ Explicar en términos de las propiedades electrónicas y estructurales las etapas iniciales de solvatación de estos cúmulos, en donde el espín también juega un papel importante.
- ✓ Encontrar la dependencia de la carga (neutro o catión) y el tamaño de este, con el comportamiento de la esfera de solvatación, en donde pudiera ocurrir la activación o rompimiento del enlace O-H de la molécula de agua.

## 4. ESTRATEGIA Y METODOLOGÍA

Los sistemas que constan de metales de transición se caracterizan por presentar superficies de energía potencial difíciles de describir ya que tienen varios estados, de diferente geometría y multiplicidad ( $M=2S + 1$ , en donde  $S$  es el espín total) en un rango de energía muy pequeño, menor a 10 kcal/mol. Más aún, este tipo de compuestos se distinguen por presentar interacciones de intercambio-correlación,  $x_c$ , muy complejas. Estas características dificultan enormemente el conocimiento del estado basal o de mínima energía del sistema.

Para el estudio de los metales de transición (Fe, Ti, V, entre otros) existe una serie de métodos que se pueden utilizar para el cálculo teórico (de las energías de ionización, unión, longitudes de enlace, espectros vibracionales, afinidades electrónicas, estructuras electrónicas y geometrías) cómo son:

- ❖ LSDA
- ❖ BLYP
- ❖ PBEPBE
- ❖ BPW91
- ❖ BPBE
- ❖ PP86

Aunque no todos ellos son buenos prediciendo las propiedades de estos metales y es por eso por lo que Gutsev y Bauschlicher en el 2003 llevaron a cabo una serie de cálculos computacionales con átomos de hierro utilizando los métodos ya mencionados. Concluyeron que los métodos BPW91, BPBE y PBEPBE proporcionan casi los mismos valores para las longitudes de enlace, las frecuencias de vibración y las afinidades electrónicas que los datos experimentales [31]. Para el desarrollo de este trabajo los cálculos se basaron en la Teoría de Funcional de Densidad. Específicamente para el estudio de los cúmulos de Vanadio se empleó:

*Funcional intercambio  $E_x(\rho)$ -----Becke 1988 (B) [5]*  
*Funcional correlación  $E_c(\rho)$ -----Perdew y Wang 1991 (PW91) [57]*

Método  
BPW91

El método funcional BPW91 ha mostrado una buena caracterización de sistemas con metales de transición y su interacción con ligantes. Los estados basales de los pequeños cúmulos de vanadio, neutros ( $V_n$ ) y catiónicos ( $V_n^+$ ), y la absorción de moléculas de agua en la superficie de los cúmulos,  $V_n(H_2O)_m$  y  $V_n^+(H_2O)_m$ ,  $n = 1 - 9$  y  $m = 1 - 4$ , se determinó por medio de cálculos de *all-electron* realizados a nivel de teoría BPW91. Se introdujo al cálculo una corrección para la correlación electrónica en un rango amplio de distancia, tomando en cuenta fuerzas débiles de Van der Waals, permitiendo así describir interacciones entre el ligante y el cúmulo. Esta corrección de electrones de largo alcance (para las fuerzas de van der Waals) es un modelo semi-empírico, introducido por Grimme en 2006 [28], denominado *D2*. Por lo tanto, el método utilizado se denominó *BPW91-D2*.

La base que se usó en el trabajo de investigación es la base *6-311++G (2d, 2p)*, que es un conjunto de bases gaussianas de valencia dividida desarrolladas por Pople [38], estas han sido utilizadas en la caracterización de sistemas de cúmulos metálicos por Castro y sus colaboradores en trabajos previos. El conjunto de bases quedó definido para cada átomo de la siguiente manera:

- $H(6s2p) / [4s2p]$
- $O(12s6p2d) / [5s4p2d]$
- $V(15s11p6d2f) / [10s7p4d2f]$

La obtención de las estructuras más estables, y de los estados excitados se realizó con cálculos de tipo *all electron*, utilizando el software Gaussian 09 (*M. J. Frisch, 2009*) instalado en la supercomputadora Miztli del Centro de Supercomputo de la UNAM, así como en los servidores, y los paquetes de Gaussview 5.0.8 [17] para la visualización de los archivos de salida.

#### 4.1. TRATAMIENTO DE DATOS

Los archivos de salida (.log) resultantes de la metodología anterior aplicada para cada sistema fueron analizados de la siguiente manera:

*Estructuras geométricas:* se visualizaron con la paquetería de Gaussview 5.0.8 y se capturaron las geometrías mediante el mismo, cuidando siempre que los enlaces de V-V cumplieran con los requisitos establecidos en previas investigaciones.

*Estados basales (GS):* estos se obtuvieron analizando las tres multiplicidades de cada sistema ( $M=2S+1$ ) y evaluando las energías más bajas, mediante la estimación de los modos normales de vibración. Cada energía total incluye la energía de vibración del punto cero (ZPVE). Se realizó un análisis de distribución de carga y ocupación electrónica mediante la aproximación NBO (*Natural Bond Orbitals*).

*Momento magnético:* se utilizó la densidad de espín de Mulliken para la obtención del momento magnético de cada átomo y para el promedio se hizo la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el cúmulo.

*Energías de ionización (EI):* para el cálculo de las energías de ionización adiabáticas de los sistemas cúmulo-agua, se ocupó la siguiente ecuación:

$$EI = E_{V_n^{+-(H_2O)_m}} - E_{V_n^{-(H_2O)_m}} \quad (4.1)$$

En donde  $E_{V_n^{+-(H_2O)_m}}$  es la energía del estado basal del cúmulo de vanadio catiónico y  $E_{V_n^{-(H_2O)_m}}$  a la energía del cúmulo neutro. La energía de ionización adiabática se realizó obteniendo las estructuras optimizadas de los cúmulos neutros y catiónicos. La optimización de estos sistemas se hizo optimizando los cúmulos neutros con sus respectivas multiplicidades y una vez que se obtuvieron se cambió la carga y la multiplicidad de los cúmulos y se obtuvo la nueva estructura catiónica.

*Energías de unión ( $D_0$ ):* las energías de unión o de enlace para la molécula de H<sub>2</sub>O en el cúmulo se determinaron de la siguiente forma:

$$D_0 = [E_{T(V_n)} + m \cdot E_{T(H_2O)}] - E_{T(V_n-H_2O)_m} \quad (4.2)$$

Donde  $E_T$  es la energía total del estado basal del cúmulo de vanadio, de su respectivo complejo y de la molécula de agua y  $m$  es el número de moléculas de agua que están en el complejo.

El análisis de las frecuencias de vibración en el infrarrojo, para cada uno de los sistemas estudiados se llevo a cabo con la con la paquetería de *Gaussview 5.0*.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los cúmulos de vanadio neutros,  $V_n$  ( $n=1$  a  $9$ ), de los estados de mínima energía en función de su tamaño. De igual manera, se presenta para cada uno de ellos su respectiva esfera de solvatación y sus estructuras de mínima energía en función de su tamaño y carga, esto es: neutro, catión y anión. Para cada sistema se hizo un análisis de sus propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales y magnéticas. Se utilizaron datos experimentales como energía de ionización, energía de unión por átomo y frecuencias vibracionales en el infrarrojo para analizar y comparar con nuestros resultados teóricos. De esta manera se obtendrá una caracterización más completa de los sistemas estudiados.

### 5.1. ESTADOS BASALES. OBTENCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE CÚMULOS DE VANADIO ( $V_n$ )

En este primer apartado de análisis de resultados se presentan los parámetros estructurales y electrónicos de los cúmulos de vanadio neutros,  $V_n$ , que abarcan los sistemas con 3 a 9 átomos, incluyendo el átomo y el dímero de vanadio. Para mantener una concordancia y un punto de partida con investigaciones anteriores a estos cúmulos, se mantendrá el mismo criterio químico para la asignación de los enlaces entre V-V (correspondiente a la distancia más pequeña entre estos átomos en una estructura cristalina sólida) de 2.624 Å [49] [54].

Para los cúmulos (incluyendo el dímero) con átomos pares en su estructura, las multiplicidades ( $M$ ) empleadas fueron 1, 3 y 5; y para los cúmulos con átomos impares, las multiplicidades ( $M$ ) utilizadas fueron 2, 4 y 6.

Este apartado es de gran importancia, ya que a partir de estas estructuras se puede dar paso al estudio de la esfera de solvatación de los cúmulos, tanto neutros como catiónicos. Por lo tanto, se hará una breve descripción de cada sistema, ya

que estos han sido estudiados más a detalle por otros compañeros y solo es un punto de partida para la comparación y el desarrollo de la nueva línea de investigación.

A continuación, se presentan las geometrías de mínima energía para cada sistema, su multiplicidad, sus distancias de enlace y el momento magnético de cada átomo.

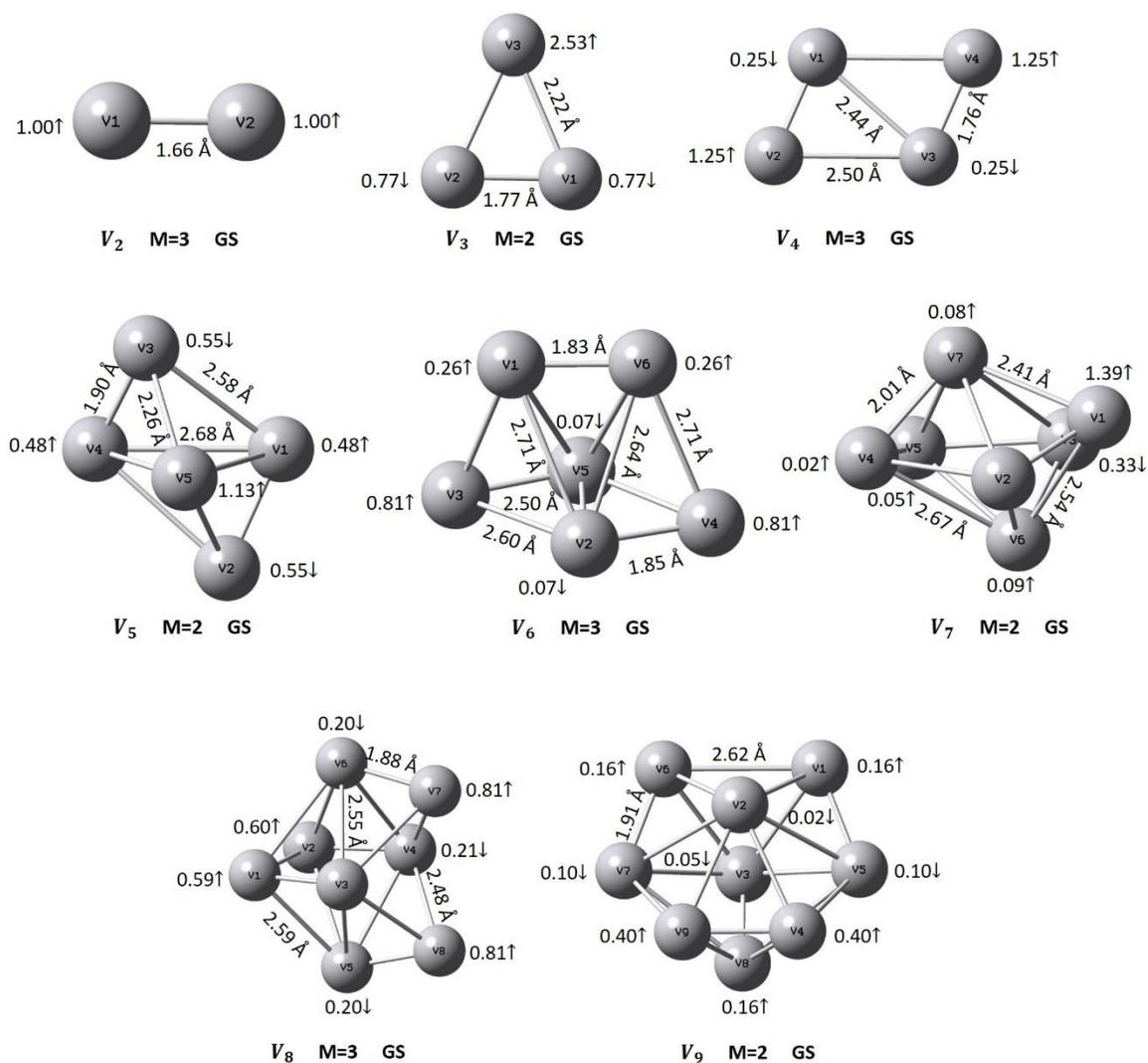


Figura 5.1. Estructuras basales de los cúmulos de vanadio neutros  $V_n$  ( $n = 2$  a  $9$ ).

### 5.1.1. Átomo de vanadio

El estado basal que se obtuvo para el átomo de vanadio neutro fue un sextuplete,  $M=6$ , seguido por un cuadruplete con una energía relativa de 17.34 kcal/mol mayor que el GS. El momento magnético que se calculó fue de  $5.0 \mu_B$  mientras que datos experimentales reportan dos valores uno de  $3.35 \mu_B$  (para  $M=4$ ) y otro de  $5.16 \mu_B$  (para  $M=6$ ) [63]. El momento dipolar que se encontró fue de 0.0 D.

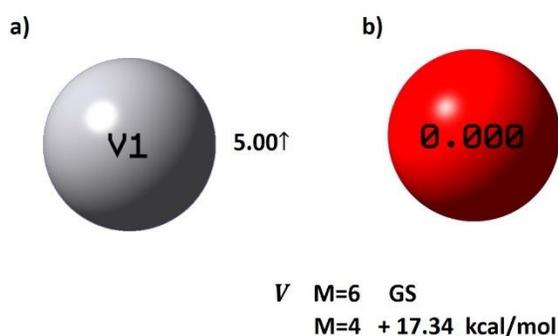


Figura 5.2. a) Átomo de vanadio; b) aproximación de cargas NBO.

### 5.1.2. Dímero $V_2$

El estado electrónico de mínima energía para el dímero de vanadio es un triplete,  $M=3$ , con una distancia de 1.659 Å, que concuerda bien con el valor experimental reportado de 1.774 Å [67] [45] [69]. El momento magnético en el estado basal para cada átomo es de  $1.0 \mu_B$ . Con la aproximación NBO se determinó la ausencia de carga en cada uno de los átomos de forma independiente. Además de tener un momento dipolar de 0.0 D.

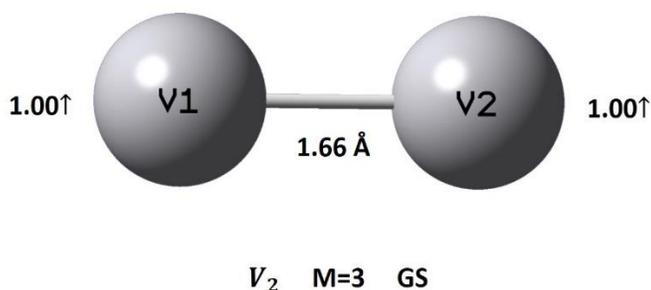


Figura 5.3 . Estructura del estado basal del dímero de vanadio neutro.

### 5.1.3. Cúmulo $V_3$

Para el estado basal del cúmulo de vanadio con tres átomos, se determinó la geometría de un triángulo isósceles [52] con un doblete,  $M=2$ , para el estado electrónico. Las distancias entre V-V son de 1.77 Å y 2.22 Å, con la primera distancia podemos observar la presencia del dímero entre los átomos  $V_1-V_2$ , aumentando las distancias para  $V_1-V_3$  y  $V_2-V_3$  1.25 veces con respecto al valor experimental del dímero. Los ángulos para esta geometría van de 66.5 ° y 47.0 °, corroborando la geometría de un triángulo isósceles, ya que cuenta con dos ángulos opuestos iguales, mientras que la base es diferente. El momento magnético para cada átomo es de  $0.33 \mu_B$ , teniendo una disminución en comparación al dímero. La aproximación NBO determinó cargas negativas para los átomos  $V_1$  y  $V_2$ , y una carga positiva para  $V_3$ . El momento dipolar tiene un valor de 0.31 D.

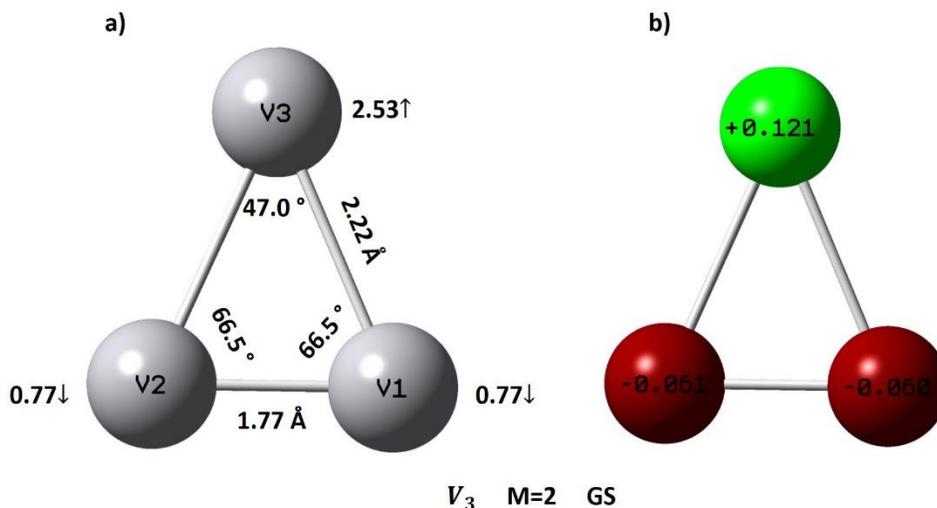


Figura 5.4. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro con tres átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO.

#### 5.1.4. Cúmulo $V_4$

En investigaciones anteriores se realizó el cálculo para las geometrías tetraédrica y plana (rombo distorsionado), tomando en cuenta eso, se llevaron a cabo los cálculos para ambas y el resultado fue que la geometría plana es la más estable de ambas, con un estado basal  $M=3$ . Las distancias entre V-V van de 1.76 Å y 2.50 Å, volviendo a considerar la presencia del dímero entre los átomos obtenemos que este se encuentra con el  $V_1-V_2$  y  $V_3-V_4$ , aumentando para  $V_1-V_4$  y  $V_2-V_3$ . El momento magnético para cada átomo es de  $0.50 \mu_B$ . Las cargas por átomo con la aproximación NBO nos dice que tenemos dos átomos con carga positiva y dos con carga negativa, cada carga del lado opuesto. El momento dipolar para esta estructura es de 0.0 D, lo que confirma la simetría del cúmulo.

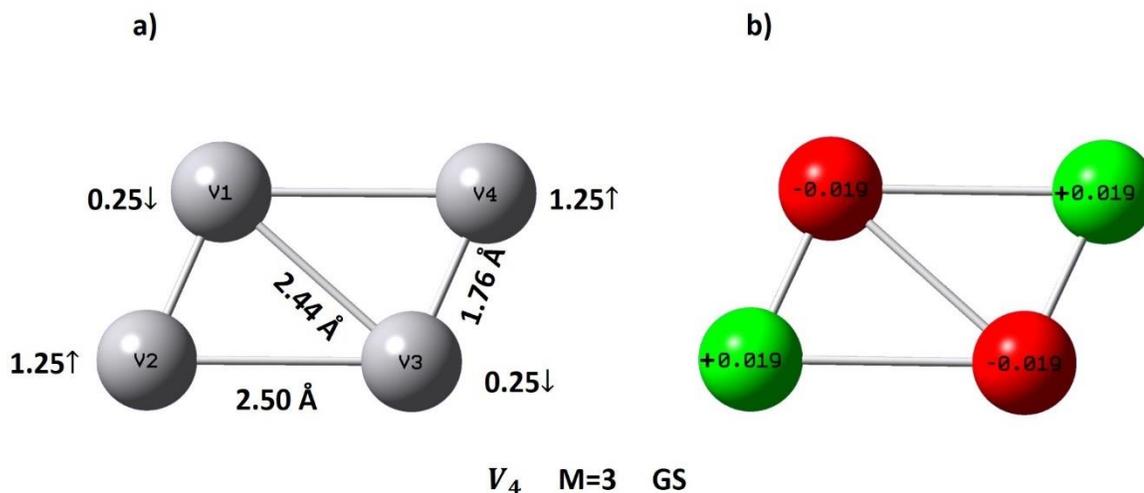


Figura 5.5. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro con cuatro átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO.

### 5.1.5. Cúmulo $V_5$

La estructura basal del cúmulo de vanadio con cinco átomos,  $V_5$ , es de una bipirámide trigonal distorsionada [52] con  $M=2$ . Las distancias que hay entre V-V son 1.90 Å, 2.26 Å, 2.58 Å y 2.68 Å, con estas distancias podemos observar que en esta estructura no se presenta una tendencia de agrupaciones diméricas, ya que el único dímero que se puede llegar a apreciar es el de  $V_3 - V_4$ . El momento magnético promedio para cada átomo es de  $0.20 \mu_B$ . Las cargas por átomo, con la aproximación NBO nos dice que tenemos átomos con carga negativa y con carga positiva. Las negativas se encuentran opuestas entre sí, mientras que las positivas se encuentran (por su posición) en la base de la bipirámide. Para el momento dipolar tenemos que es igual a 0.34 D, indicando una simetría baja para  $V_5$ .

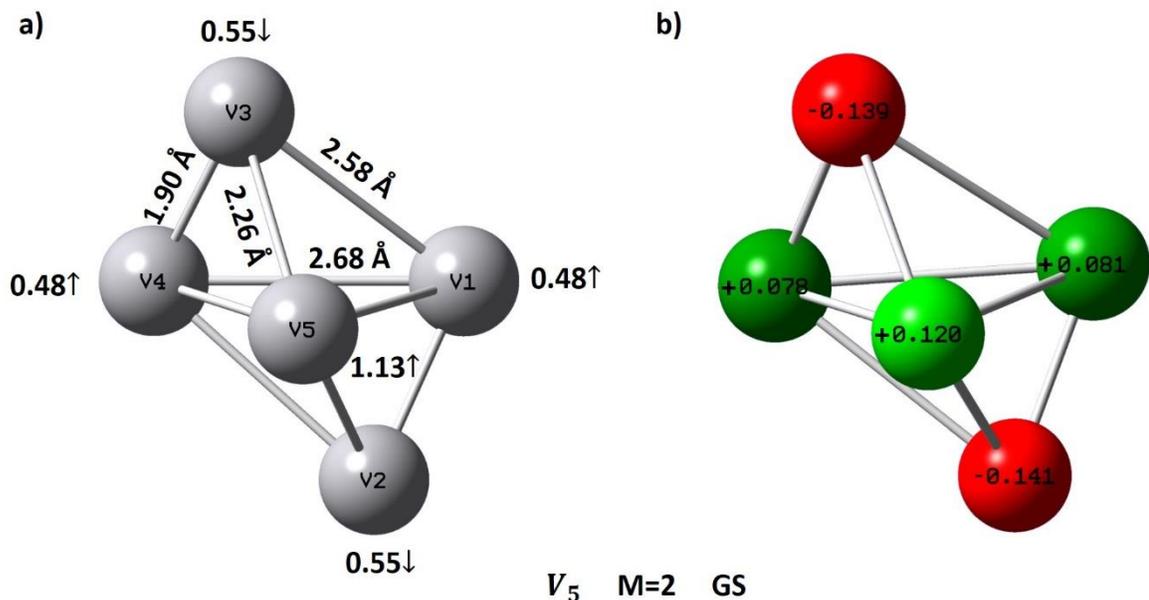


Figura 5.6. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro formado por cinco átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO.

### 5.1.6. Cúmulo $V_6$

La geometría de mínima energía para el cúmulo de vanadio con seis átomos es el de un prisma trigonal [18] con  $M=3$  para el estado basal. Las distancias que permanecen alrededor del valor experimental para la presencia del dímero en esta estructura van de 1.85 Å (en la base del prisma) y 1.83 Å (en la parte superior, que incluyen los átomos  $V_1$  y  $V_6$ ). Las otras distancias son mucho más grandes van de 2.50 Å a 2.71 Å. El momento magnético promedio de cada átomo para este sistema es relativamente pequeño, de 0.33  $\mu_B$ . Aunque mínimo, nótese el acoplamiento anti-ferromagnético de los átomos  $V_2$  y  $V_5$ , que son los que presentan el mayor número de coordinación, igual a seis; ver figura 5.7. Las cargas negativas que nos arroja la aproximación NBO son cuatro que se encuentran distribuidas de la siguiente manera, dos en la parte de arriba y dos en la parte de abajo del prisma y dos positivas que se encuentran en el mismo plano que las dos cargas con valores más negativos, así como se muestra en la figura 5.7. El momento dipolar para este

hexámero de vanadio es de 0.60 D. Esta polaridad es consistente con las distorsiones, indicadas por las diferentes distancias, y la baja simetría de  $V_6$ .

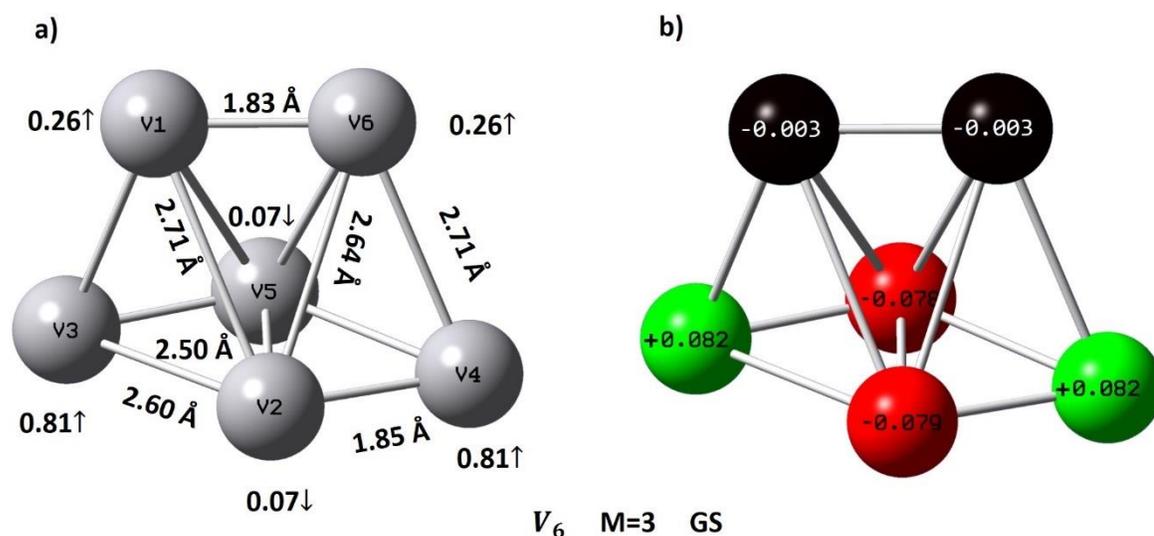


Figura 5.7. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro formado por seis átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO.

### 5.1.7. Cúmulo $V_7$

El estado basal del cúmulo de vanadio formado por siete átomos,  $V_7$ , es una bipirámide pentagonal distorsionada con un electrón desapareado: un doblete,  $M=2$ . En esta estructura, con un número impar de átomos se puede apreciar que no hay una tendencia en la formación de dímeros, ya que las distancias sobrepasan los 2.00 Å. El momento magnético total para esta partícula es de  $1.0 \mu_B$ , o sea  $0.14 \mu_B$  por átomo. La aproximación NBO nos dice que se tienen cuatro átomos con carga negativa en la estructura y tres átomos con carga positiva; las cuatro primeras permanecen en extremos contrarios de la estructura geométrica ( $V_3, V_4, V_6, V_7$ ) mientras que las tres restantes están en la base de la bipirámide ( $V_1, V_2, V_3$ ), así como se muestra en la figura 5.7. El momento dipolar para el cúmulo con siete átomos de vanadio es de 0.33 D, lo que refleja la distorsión de este cúmulo.

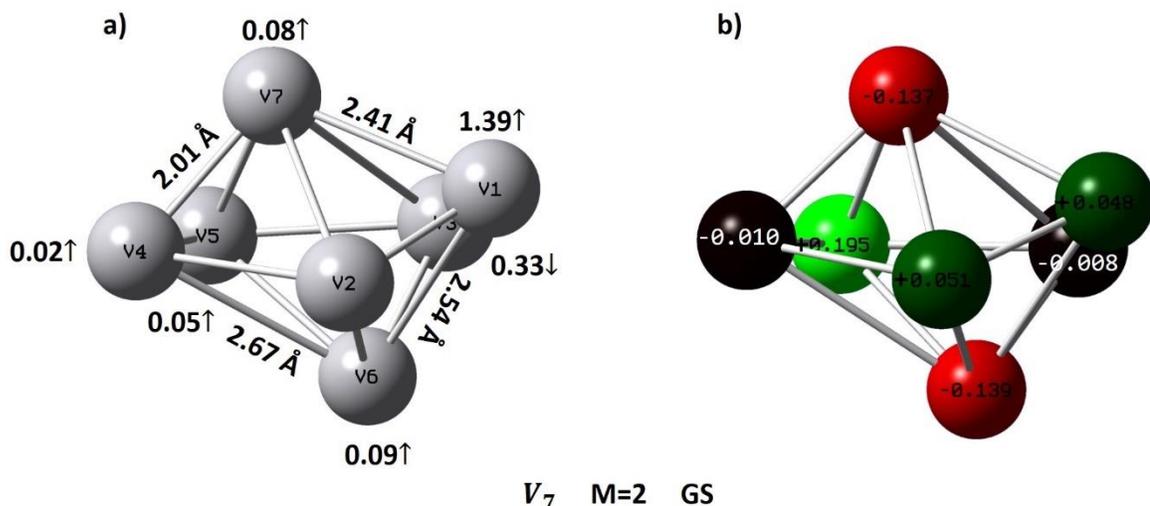


Figura 5.8. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro formado por siete átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO.

### 5.1.8. Cúmulo $V_8$

Para el estado basal del cúmulo de vanadio con ocho átomos, se obtuvo la geometría de un octaedro biapical distorsionado con un triplete,  $M=3$ , mientras que el singulete,  $M=1$ , tiene una energía muy similar a la basal, con una diferencia apreciable, de 0.02 kcal/mol. Esto es, los estados triplete y singulete son degenerados en este cúmulo. Las distancias internucleares de equilibrio V-V son de 1.88 Å, 1.90 Å, 2.48 Å, 2.52 Å, 2.55 Å y 2.59 Å, así como se muestra en la figura 5.9a. La presencia de dímeros en esta estructura se da con las dos primeras distancias que incluyen a los átomos de vanadio  $V_1 - V_3$ ,  $V_2 - V_4$ ,  $V_6 - V_7$  y  $V_5 - V_8$ , ya que permanecen en un rango de 1.77 Å - 2.00 Å. El momento magnético total para estado triplete es de  $0.25 \mu_B$  por átomo. La aproximación NBO establece cuatro cargas negativas ( $V_3, V_4, V_5, V_6$ ) y cuatro positivas ( $V_1, V_2, V_7, V_8$ ) para el cúmulo, las cargas están distribuidas de manera equitativa, así como se muestra en la figura 5.9b. El momento dipolar para el cúmulo con ocho átomos de vanadio es de 0.00 D, esto también explica la simetría del cúmulo.

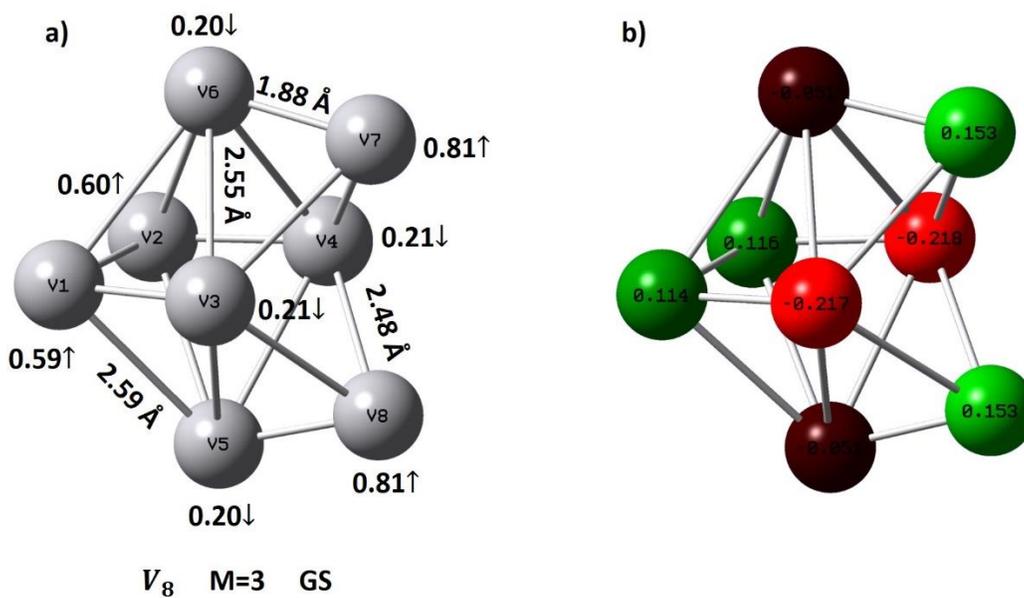


Figura 5.9. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro formado por ocho átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO.

### 5.1.9. Cúmulo $V_9$

El estado basal del nonúmero de vanadio,  $V_9$ , es una bipirámide pentagonal biapical distorsionada con un doblete,  $M=2$ , esta estructura coincide con la reportada en trabajos anteriores [75] [50]. Las distancias encontradas en esta geometría fueron las siguientes 1.91 Å, 1.93 Å, 2.37 Å, 2.42 Å, 2.54 Å, 2.59 Å y 2.62 Å, con estas distancias podemos apreciar que solamente la primeras dos se aproximan a la distancia de un dímero ya que permanece por debajo de 2.00 Å y por arriba de 1.77 Å, los dímeros presentes en la estructura se encuentran entre  $V_1 - V_5$ ,  $V_6 - V_7$ ,  $V_3 - V_8$  y  $V_4 - V_9$ . El momento magnético para este cúmulo es de 0.11  $\mu_B$  por átomo. Se establecen cuatro cargas positivas en el cúmulo y cinco cargas negativas con la aproximación NBO. El momento dipolar que se obtuvo para la estructura basal de  $V_9$  es de 0.64 D, lo que refleja la baja simetría y distorsión del cúmulo.

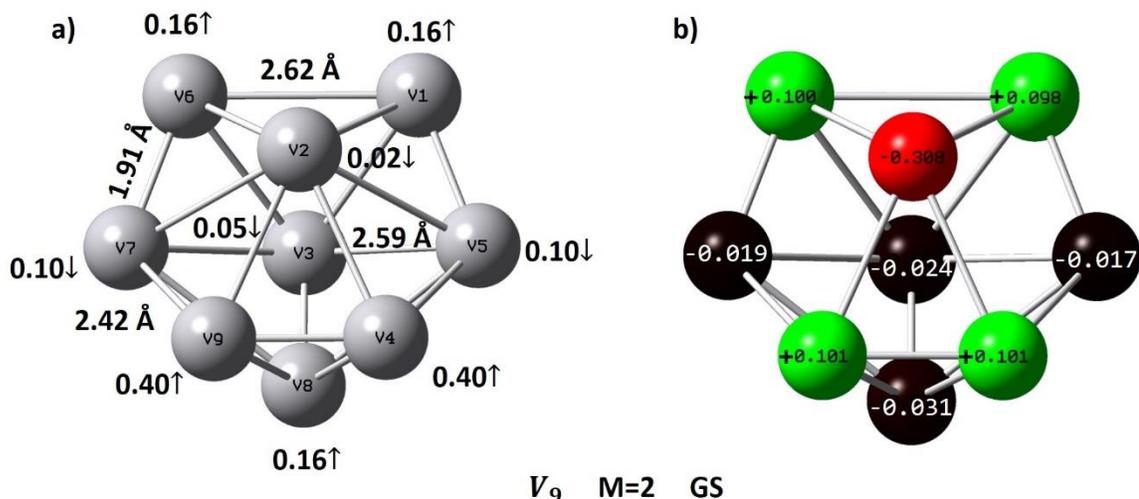


Figura 5.10. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro formado por nueve átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO.

A continuación, se presenta la tabla 5.1 que contiene los parámetros estructurales y electrónicos de los cúmulos neutros de vanadio. Se puede apreciar el número de átomos de vanadio que va creciendo, comenzando con el dímero y terminando con el cúmulo  $V_9$  y los nombres de la geometría de cada cúmulo. Las multiplicidades que se presentan están ordenadas del estado basal a la multiplicidad de mayor energía de acuerdo con la energía relativa del sistema, en esta parte se puede observar que los cúmulos pares (incluyendo el dímero) tienen multiplicidades basales de dobletes y los impares de tripletes.

El momento magnético promedio por átomo (en su estado basal) va disminuyendo conforme el cúmulo aumenta de tamaño y estos a su vez tiene máximos y mínimos como se han estudiado en trabajos previos [75] [50].

El momento dipolar presenta una tendencia en los cúmulos pares (con excepción del prisma trigonal) donde mantiene un momento dipolar de 0.00 D, esto podría tomarse como un parámetro para la simetría de estas estructuras; ya que en los cúmulos impares la distribución de carga en todo el sistema da como resultado momentos dipolares mayores a cero y menores a uno.

Tabla 5.1. Parámetros estructurales y electrónicos de los sistemas neutros

Número de átomos	Geometría <sup>β</sup>	Multiplicidad (M)	Momento magnético promedio <sup>α</sup> (μ <sub>B</sub> )	Momento dipolar <sup>α</sup> (D)	Energía relativa (kcal/mol)
1	-	6	5.00	5.00	GS
		4			17.62
		2			33.47
2	Lineal	3	1.00	0.00	GS
		1			10.36
		5			20.61
3	Triangulo isósceles	2	0.33	0.31	GS
		6			10.28
		4			10.69
4	Plano, rombo distorsionado	3	0.50	0.00	GS
		1			4.66
		5			7.99
5	Bipirámide trigonal distorsionada	2	0.20	0.34	GS
		4			4.96
		6			7.33
6	Prisma trigonal	3	0.33	0.60	GS
		1			2.39
		5			4.62
7	Bipirámide pentagonal distorsionada	2	0.14	0.33	GS
		4			5.31
		6			14.11
8	Octaedro biapical distorsionado	3	0.25	0.00	GS
		1			0.02
		5			13.16
9	Bipirámide pentagonal biapical distorsionada	2	0.11	0.64	GS
		4			5.48
		6			25.54

<sup>α</sup> Los valores de estas columnas corresponde al GS.

<sup>β</sup> Referencia [75].

## 5.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y ELECTRÓNICO DE LA PRIMERA ESFERA DE SOLVATACIÓN EN CÚMULOS DE VANADIO NEUTROS, $V_n - (H_2O)_m$

En esta segunda sección de análisis de resultados se presentan los parámetros estructurales y electrónicos de la primera esfera de solvatación de los cúmulos neutros que abarcan los sistemas con 3 a 9 átomos de vanadio, incluyendo el dímero de vanadio y la interacción de 1 a 4 moléculas de agua por cada cúmulo.

Se discuten las propiedades de las moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie del cúmulo, así como la transferencia de carga metal-ligante, que en estos sistemas ocurren desde el átomo de oxígeno hacia el cúmulo de vanadio mediante la unión V-O.

Para el dímero y los cúmulos con átomos pares en su estructura, las multiplicidades ( $M= 2S+1$ , donde  $S$  es el espín total) empleadas fueron 1, 3 y 5; y para los cúmulos con átomos impares, se usaron valores de  $M$  igual a 2, 4 y 6.

### 5.2.1. Esfera de solvatación $V-(H_2O)_m$

Se realizaron estudios de los cúmulos de vanadio neutros con hasta cuatro moléculas de agua y posteriormente se realizaron análisis en función de sus parámetros estructurales y electrónicos.

En la siguiente figura se presenta la estructura optimizada de la molécula de agua utilizando el método BPW91-D2, en donde se muestra que el valor de las distancias O-H es de 0.968 Å y un ángulo interno de 104.3°. Un estudio en fase gaseosa realizado por Hasted determinó que las distancias de enlace O-H eran de 0.95718 Å y el ángulo de 104.474° [33].

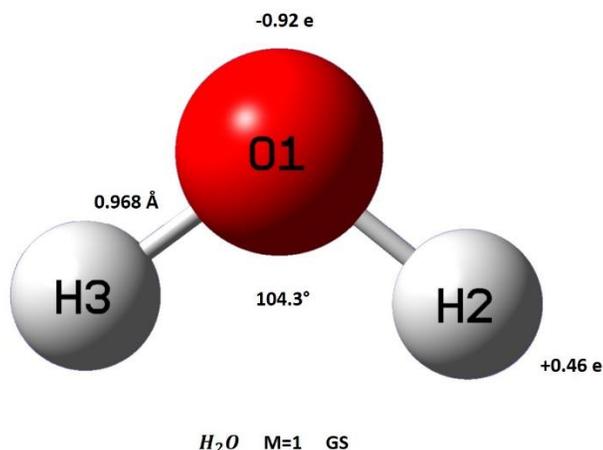


Figura 5.11. Estructura basal de la molécula de agua.

El átomo de vanadio enlazado con hasta cuatro moléculas de agua se presenta en la figura 5.12, en todas las estructuras presentadas se observa que las distancias de enlace entre el vanadio y el oxígeno se mantienen cercanas a 2.20 Å. Para el complejo de  $V-(H_2O)_3$  se observa la adsorción de dos moléculas de agua a través del oxígeno con distancias de 2.23 Å y 2.21 Å, además de la aparición de un puente de hidrógeno de carácter fuerte el cual tiene una distancia  $H_2O \cdots H$  de 1.77 Å; en los casos de las moléculas de agua que participan en esta interacción los enlaces del tipo O – H sufren un aumento de distancia con valores de 1.00 Å para el hidrógeno que hace el puente de hidrogeno con el oxígeno y de 0.99 Å para el hidrógeno orientado hacia el átomo de vanadio.

Por otro lado la unión de H, de naturaleza agóstica se suma al proceso de adsorción en el sistema  $V-(H_2O)_4$  con una fuerza de interacción mediana (mientras que en los demás casos es de naturaleza débil) y presentes en aquellas moléculas de agua con ángulos internos con un valor de 105.5°, es decir, 1.2° por encima de la molécula de agua aislada que se calculó anteriormente, lo que advierte que existe una apertura de este ángulo que no llega a alterar significativamente la estructura de la misma molécula. Además, en este último sistema ocurre un cambio de multiplicidad pasando de sextuplete (en los tres primeros complejos) a un

cuadruplete. Estudios previos revelan que los estados de cuadruplete y sextuplete del átomo de vanadio están muy cercanos en energía, lo que explicaría este cambio de multiplicidad. Por ejemplo, se pueden encontrar datos como los de Russo *et al.* [62] en donde encontraron un estado basal para el vanadio correspondiente a una multiplicidad de  $M=6$ , con una diferencia energética con el estado  $M=4$  de  $-0.38$  eV, en caso contrario como el de Calaminici y colaboradores [9] que encontraron que el GS es el cuadruplete y que está a  $0.22$  eV del estado excitado sextuplete.

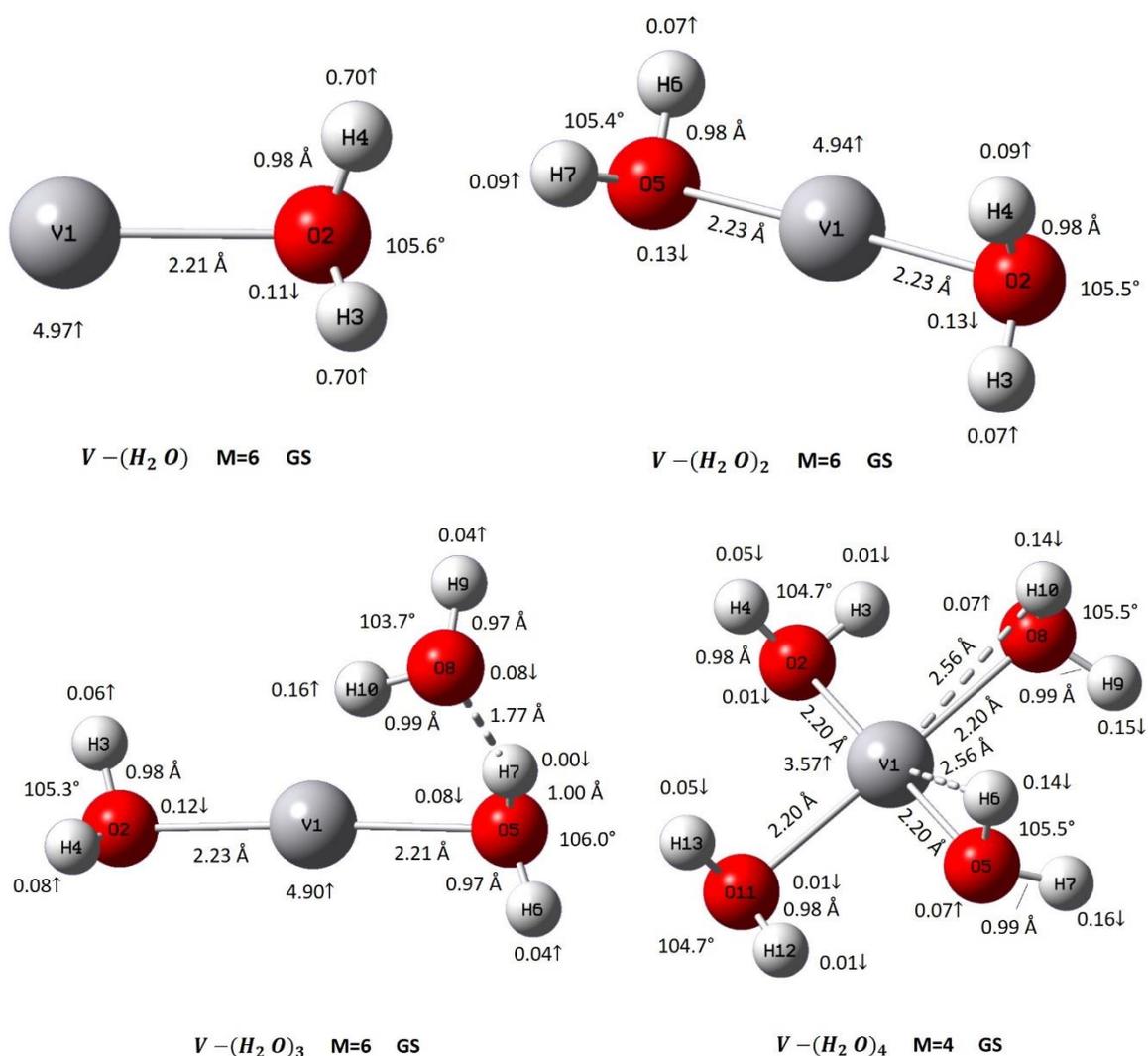


Figura 5.12. Esfera de solvatación del átomo de vanadio,  $V-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Teóricamente hablando, el uso de DFT no hace una predicción acertada de los átomos de metales de transición [58] [62], debido a que no es una teoría de carácter multideterminantal, es difícil describir estados en capas abiertas, lo que se desemboca en una mala caracterización de estados basales de átomos, como es el caso del vanadio, en donde experimentalmente se determinó que el estado de mínima energía es el cuadruplete.

Tabla 5.2. Parámetros estructurales de  $V-(H_2O)_m$

Sistema $V-(H_2O)_m$	Distancia* V-O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.207	-	0.976	0.975	105.6
2	2.231	-	0.975	0.976	105.5
	2.233	-	0.975	0.977	105.4
3	2.234	-	0.975	0.976	105.3
	2.206	-	0.998	0.971	106.0
	-	-	0.994	0.972	103.7
4	2.195	-	0.979	0.980	104.7
	2.197	2.555	0.987	0.991	105.5
	2.197	2.559	0.987	0.991	105.5
	2.198	-	0.979	0.980	104.7

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

En la tabla 5.2 se presentan de manera detallada los cambios que van sufriendo las distancias de enlace O-H de las moléculas de agua, en los casos en donde no se presentan interacciones entre el átomo de vanadio y el hidrógeno las distancias permanecen alrededor de 0.980 Å (excepto en el caso que involucra el puente de hidrógeno), para las moléculas de agua donde hay interacciones V...H estas distancias aumentan a 0.990 Å.

En el caso de los ángulos estos se mantienen cercanos a 105.5°, salvo en los casos mencionados anteriormente, ya que en estos los valores van disminuyendo a 104.7° y 103.7°; este último ángulo pertenece al sistema  $V-(H_2O)_3$  de la molécula

H<sub>2</sub>O que forma el puente de hidrógeno y que además está a 0.6° por debajo de la molécula de agua aislada que se obtuvo.

La interacción M – L originó que la longitud del enlace O – H y que el ángulo del agua incrementase. El aumento en el enlace O –H fue mayor en el sistema neutro debido a la interacción entre el metal y los átomos de hidrógeno.

La magnetización de los cuatro sistemas se concentró en el átomo de vanadio, con contribuciones menores de los átomos de las moléculas, tendencia que se hace notoria en los cúmulos más grandes, en donde se aprecia que el magnetismo del sistema proviene en su mayoría de la parte del cúmulo de vanadio. Así mismo, los momentos dipolares encontrados fueron de 2.81 D para el sistema con una molécula de agua, 1.07 D y 1.10 D con dos y tres moléculas de agua y, con un disminución de hasta 0.62 D para la esfera con cuatro moléculas de agua.

Tabla 5.3. Momento magnético y dipolar de los estados basales de V-(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>

Sistema V <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>m</sub>	Momento magnético Promedio <sup>1</sup> (μ <sub>B</sub> )	Distribución del momento magnético (μ <sub>B</sub> )		Momento dipolar (D)
		V <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>A</sup>	
1	1.25	4.97 ↑	0.03 ↑ (H)	2.81
2	0.71	4.94 ↑	0.03 ↑ (H) 0.03 ↑ (H)	1.07
3	0.50	4.90 ↑	0.02 ↑ (H) 0.04 ↓ (O) 0.12 ↑ (H)	1.10
4	0.23	3.57 ↑	0.07 ↓ (O, H, H) 0.23 ↓ (H) 0.22 ↓ (H,) 0.07 ↓ (O, H, H)	0.62

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.2.2. Esfera de solvatación $V_2-(H_2O)_m$

Los detalles estructurales y electrónicos del dímero de vanadio fueron estudiadas en la sección anterior. Al agregar una molécula de agua esta se une con el dímero formando un enlace covalente, V-O, el cual tiene una longitud de enlace de 2.234 Å. Notese que también ocurre una interacción atractiva entre uno de los átomos de hidrogeno del  $H_2O$  y el mismo átomo de vanadio al cual esta unido el oxígeno. La distancia  $V\cdots H$ , igual a 2.64 Å, es de una magnitud similar a la que ocurre en puentes de hidrógeno  $H_2O\cdots H_2O$ , con una interacción entre media y fuerte. La absorción de una molécula de agua produce un relajamiento estructural significativo en el dímero, ya que la distancia V-V aumenta 0.08 Å con respecto a la longitud de enlace, 1.659 Å, del  $V_2$  puro. Además, el ángulo de la molécula de agua adsorbida aumenta de 104.3° a 106.4°. Mientras que sus distancias de enlace O-H sufren una elongación mínima, de 0.002 Å, con respecto a la molécula de agua libre.

En el cúmulo  $V_2-(H_2O)_2$ , el comportamiento de la segunda molécula de agua fue adherirse al dímero por el otro vanadio y posicionarse en el extremo contrario, lo más alejada a la primer molécula. Esto da una estructura simétrica para  $V_2-(H_2O)_2$ . Los enlaces V-O covalentes formados presentan distancias de enlace, 2.25 Å y 2.26 Å; ligeramente más grandes que la del sistema  $V_2-(H_2O)$ . Mientras que las distancias  $V\cdots H$ , de 2.60 Å y 2.57 Å, son más cortas que la del sistema  $V_2-(H_2O)_2$ . Esto es, la absorción de la segunda molécula produce un aumento de la interacción atractiva metal-hidrógeno en  $V_2-(H_2O)_2$ . Notese que al ir de  $V_2-(H_2O)$  a  $V_2-(H_2O)_2$  el relaxamiento de la distancia V-V es muy pequeño, de 0.01 Å; ver la Figura 5.13. Por otra parte, los ángulos de las moléculas de agua adsorbidas tienen una ligera variación de 106.0° y 105.8°, mientras que las distancias de enlace O-H son de alrededor de 0.98 Å. Esto indica un mínimo relajamiento estructural de las moléculas de agua en  $V_2-(H_2O)_2$ .

La adhesión de una tercera molécula de agua al dímero para dar  $V_2-(H_2O)_3$  produce una elongación significativa, de 0.10 Å, en la distancia V-V, que es igual a 1.76 Å. Las dos moléculas de agua, unidas al mismo átomo de vanadio, presentan longitudes de enlaces V-O, 2.22-2.23 Å, iguales o más cortas que las que ocurren

en  $V_2\text{-H}_2\text{O}$  y  $V_2\text{-(H}_2\text{O)}_2$ , mientras que la tercera molécula de agua presenta una distancia  $V\text{-O}$  más larga, igual a 2.27 Å. Más aun, en  $V_2\text{-(H}_2\text{O)}_3$  las distancias  $V\cdots H$ , 2.44 – 2.60 Å son más cortas que las que ocurren en  $V_2\text{-H}_2\text{O}$  y  $V_2\text{-(H}_2\text{O)}_2$ . El ángulo  $H\text{-O-H}$  es igual a 104.7° para la molécula de agua situada en la parte de arriba del átomo  $V_2$  y es de 105.9 ° para las moléculas ubicadas en la parte inferior de  $V_1$  y  $V_2$ ; ver Figura 5.10.

El dímero con cuatro moléculas de agua,  $V_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$ , tiene una estructura simétrica, ya que dos moléculas de agua están unidas a cada uno de los átomos de vanadio como se muestra en la figura 5.10. Notese que las cuatro moléculas de agua absorbidas se encuentran lo más alejadas posibles una de la otra, lo que está en concordancia con la distancia  $V - V$ , de 1.80 Å, que es mayor que la que ocurre en los cúmulos más pequeños  $V_2\text{-(H}_2\text{O)}_m$ ,  $m \leq 3$ , igual a 1.74 – 1.76 Å y en el dímero  $V_2$  libre, de 1.66 Å. Esto da como resultado que en  $V_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$  los enlaces covalentes  $V\text{-O}$ , de 2.23 – 2.24 Å, así como las distancias  $V\cdots H$ , de 2.34 – 2.45 Å, sean en general más cortas que las de los otros cúmulos  $V_2\text{-(H}_2\text{O)}_m$ ,  $m \leq 3$ , igual a 2.22 – 2.27 Å y 2.44 – 2.60 Å, respectivamente. Notese que los ángulos del  $H_2O$  están por arriba de 104.3 ° y por debajo de 105°. Esta información estructural indica una estructura relativamente compacta para el cúmulo  $V_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$ ; en donde se estaría ya muy cerca de tener la primera esfera de solvatación del dímero de vanadio,  $V_2$ . El estado electrónico del GS presente en las cuatro estructuras es un triplete,  $M=3$ . A continuación se muestran las estructuras de esta primera esfera de solvatación.

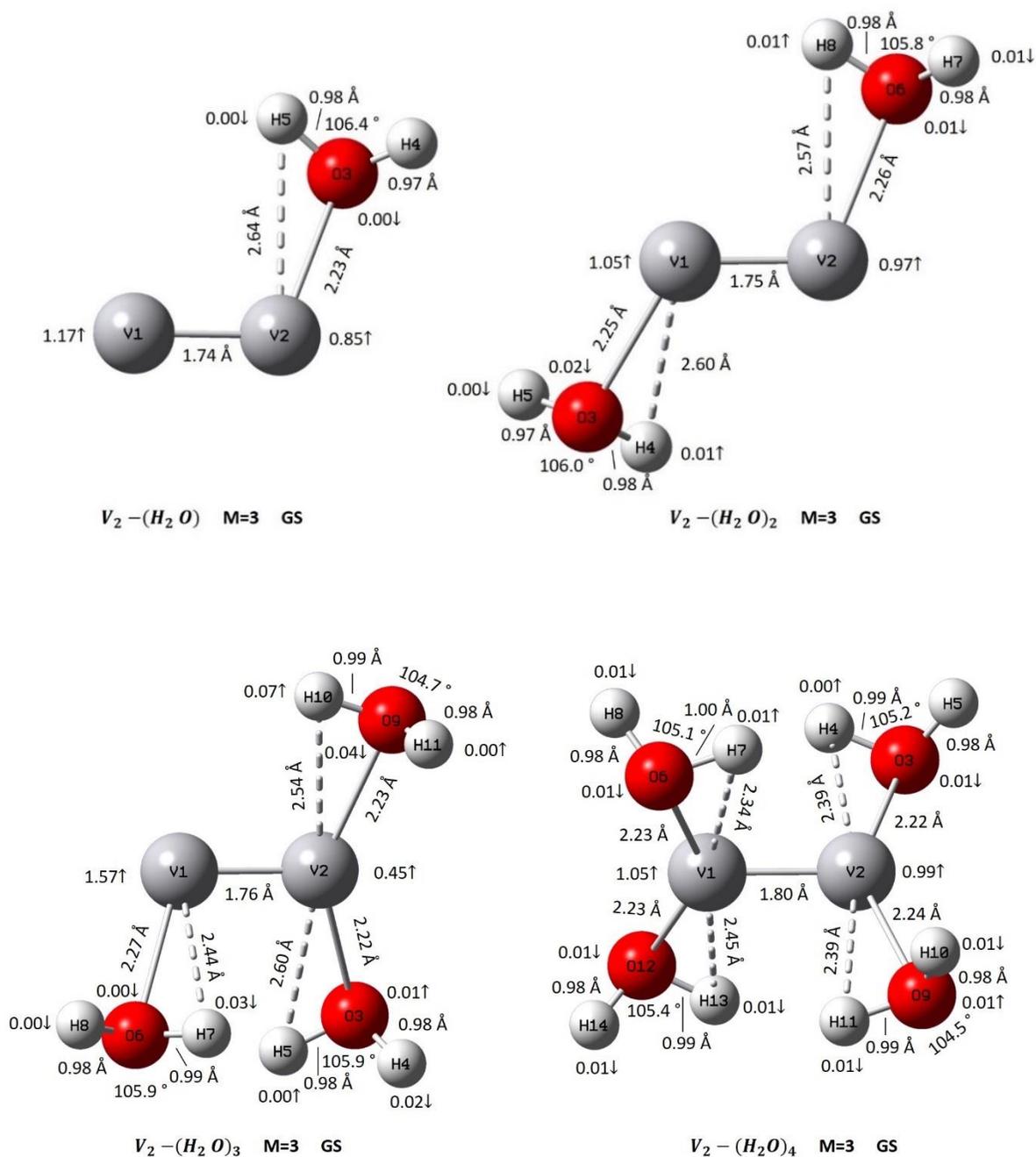


Figura 5.13. Esfera de solvatación del dímero de vanadio,  $V_2 - (H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

El primer espectro electrónico en fase gaseosa de  $V_2$  fue reportado por Langridge-Smith y colaboradores, quienes midieron una longitud de enlace en el *ground state* (GS) de 1.77 Å [69], valor que no se altera significativamente con la presencia de las moléculas de agua. La optimización del dímero para los tres primeros sistemas sugiere que la longitud del enlace está por debajo del valor experimental con variaciones de 0.03 Å, 0.002 Å y 0.001 Å, para el último sistema este valor de enlace se encuentra por encima con una longitud de 0.002 Å; ambos grupos de valores se encuentran dentro del intervalo de valores para el  $V_2$  [9].

La tabla 5.4 presenta los parámetros estructurales de esta primera esfera de solvatación en la estructura dimérica del vanadio con cuatro moléculas de agua,  $V_2-(H_2O)_m$ . En esta tabla se observa que las distancias de enlace entre el O-H y el ángulo interno del agua no exhiben cambios significativos a lo largo de la solvatación del dímero. Esta tabla presenta de una manera más general los datos estructurales de las estructuras presentadas en la figura 5.13.

Tabla 5.4. Parámetros estructurales de  $V_2-(H_2O)_m$

Sistema $V_2-(H_2O)_m$	Distancia V – V (Å)	Distancia* V-O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)	Ángulo* H-O-H (°)	
1	1.742	2.234	2.637	0.974	0.978	106.4
2	1.751	2.252	2.596	0.979	0.975	106.0
		2.255	2.566	0.975	0.981	105.8
3	1.763	2.220	2.600	0.977	0.978	105.9
		2.256	2.442	0.989	0.977	105.9
		2.252	2.444	0.989	0.977	104.7
4	1.805	2.221	2.389	0.986	0.978	105.2
		2.228	2.338	0.998	0.978	105.1
		2.237	2.395	0.978	0.986	104.5
		2.226	2.451	0.998	0.978	105.3

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

Como átomo, el vanadio, V, tiene un momento magnético de  $3.00 \mu_B$  [81] que cae dramáticamente a  $1.00 \mu_B$  para el dímero de vanadio, según lo calculado en la sección anterior. En el caso del dímero, este tiene una estructura lineal en donde solo presenta un enlace del tipo M-M, para el sistema  $V_2$ ; al incluir los enlaces V-O y las interacciones  $V \cdots H$  de las moléculas de agua el momento magnético vuelve a disminuir hasta llegar a  $0.40 \mu_B$  para el primer caso.

El momento magnético promedio va disminuyendo conforme el número de moléculas de agua va aumentando en el dímero, mientras que la orientación de los espines en el dímero va hacia arriba y en las moléculas de agua tienen la orientación hacia abajo. O sea que hay un acoplamiento de tipo anti-ferromagnético en este sistema metal-ligante. Mientras tanto, el momento dipolar se mantiene oscilante entre de 3.0 D y 1.0 D, haciendo que el sistema mantenga un acomodo simétrico entre el dímero y las moléculas pares de agua en los valores cercanos a 1.0 D. En la tabla 5.5 que se muestra a continuación se encuentran los valores del momento magnético promedio de cada sistema, la distribución de este en cada átomo y los momentos dipolares.

Tabla 5.5. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_2-(H_2O)_m$

Sistema $V_2-(H_2O)_m$	Momento magnético Promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_2$	$H_2O^A$	
1	0.40	2.01 ↑	0.01 ↓ (O, H, H)	2.86
2	0.25	2.02 ↑	0.02 ↓ (O) 0.00 ↓ (H)	1.36
3	0.18	2.02 ↑	0.01 ↓ (H) 0.04 ↓ (O, H, H) 0.03 ↑ (H)	2.96
4	0.14	2.05 ↑	0.01 ↓ (O, H) 0.00 ↓ (O) 0.00 ↓ (H) 0.02 ↓ (O, H, H)	1.48

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.2.3. Esfera de solvatación $V_3-(H_2O)_m$

Estudios anteriores revelaron que el isómero de menor energía del trímero neutro es un triángulo isósceles con ángulos de vértice de  $65.91^\circ$  en estado triplete [76] y  $66.5^\circ$  en estado doblete [49], que difieren de los resultados de Grönbeck y Rosén [29] en donde los isósceles tienen longitudes de enlace más grandes. Nuestros resultados indican un triángulo isósceles, con distancias de 1.77 y 2.22 Å para el estado basal del trímero,  $V_3$ , en un estado electrónico doblete,  $M=2$ . Al estudiar el impacto de las moléculas de agua en el trímero de vanadio observamos que la geometría no se ve afectada considerablemente.

El trímero de vanadio no modifica sus distancias de enlace con la primera molécula; la distancia de enlace entre V-O es de 2.21 Å y la interacción  $V\cdots H$  de 2.22 Å. El ángulo H-O-H del agua es de  $104.4^\circ$ .

Con dos moléculas de agua presentes en el cúmulo de vanadio, se aprecia la aparición de un puente de hidrógeno con una distancia  $H_2O\cdots H$  de 1.64 Å que tiene lugar cuando una de estas moléculas no hace un enlace covalente V-O por la orientación que toma. Por otro lado, las interacciones del tipo  $V\cdots H$  se siguen conservando. Los ángulos de las moléculas de agua son de  $106.4^\circ$  y  $104.0^\circ$ , siendo el ángulo más pequeño de aquella molécula que no tiene un enlace covalente directo con el cúmulo.

La estructura más estable del trímero con tres moléculas de agua es aquella en donde hay un enlace V-O y una interacción  $V\cdots H$  por átomo (asi como se muestra en la figura 5.14). Los ángulos más pequeños son los correspondientes a las moléculas de agua en donde la orientación es hacia el cúmulo.

El arreglo con cuatro moléculas de agua en el cúmulo da como resultado que un átomo de vanadio soporte dos moléculas de agua, además de que los enlaces entre V-O se acortan estando en un intervalo de 2.16-2.28 Å; las interacciones de  $V\cdots H$  también disminuyen a comparación de los anteriores casos, encontrándose en un intervalo de 2.14-2.34 Å. Para el caso en donde el átomo de vanadio número 3

soporta a las dos moléculas de agua se puede observar que estas son reflejo una de la otra ya que tienen una posición contraria (cómo un espejo) manteniendo las mismas distancias de enlace e interacciones. Los ángulos del agua disminuyen y se encuentran por debajo de  $104.0^\circ$ . Este último sistema,  $V_3(H_2O)_4$ , es de espín más alto, un cuadruplete,  $M=4$ , que los otros,  $V_3(H_2O)_{1,2,3}$ .

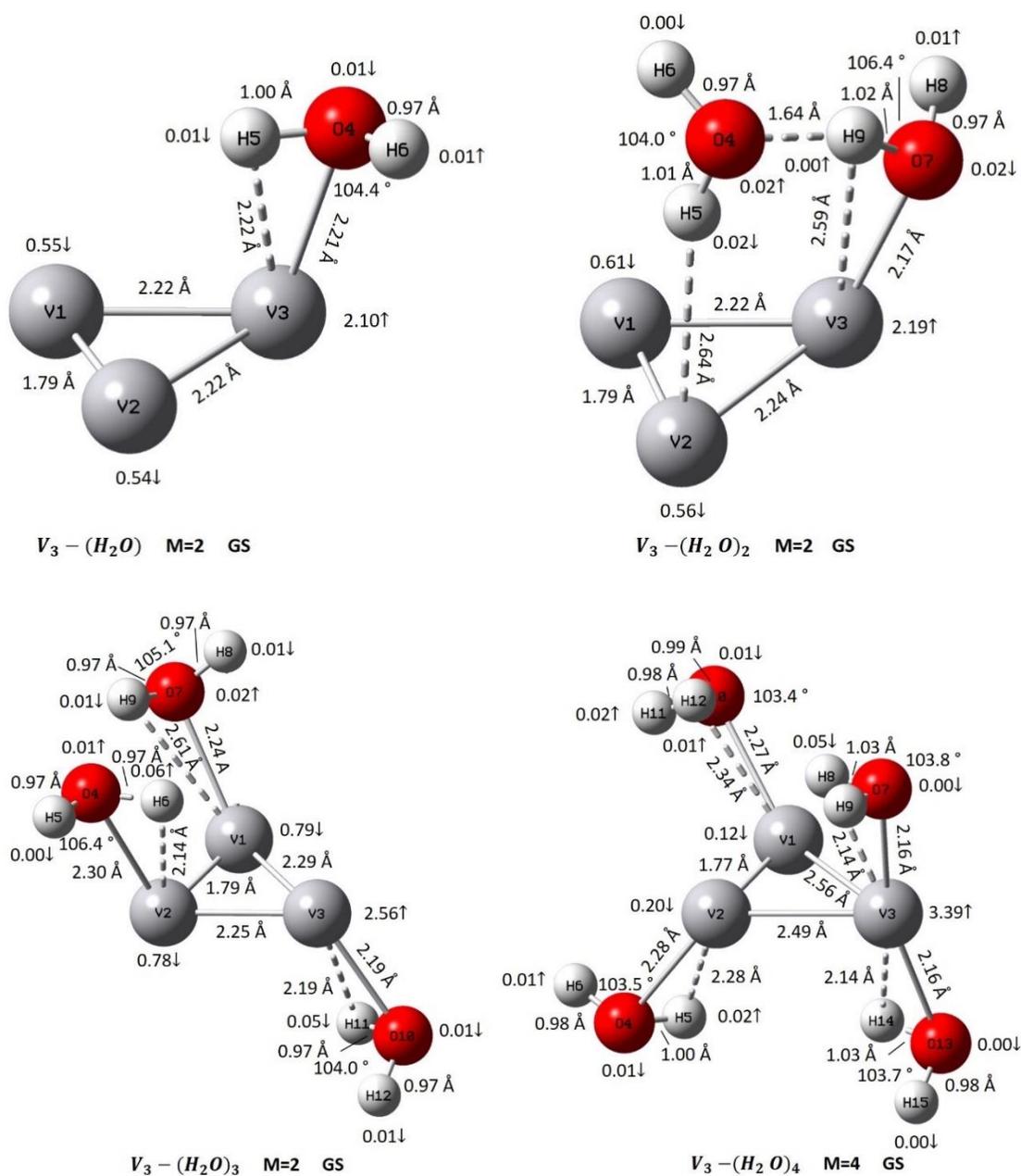


Figura 5.14. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio,  $V_3-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

En la tabla 5.6 se analizan los parámetros estructurales del sistema  $V_3-(H_2O)_m$  en donde además de observar que las distancias de enlace entre el O-H y el ángulo interno del agua no exhiben cambios significativos a lo largo de la solvatación del cúmulo de vanadio con tres átomos. También se analizan las variaciones que tienen las distancias O-H.

Las distancias de enlace V-O en la serie  $V_3-(H_2O)_m$  neutros se mantienen en un rango de 2.10-2.30 Å, mientras que la interacción  $V\cdots H$  oscila entre 2.14-2.64 Å. Las distancias de los hidrógenos con el oxígeno (O-H) se mantienen en un intervalo de 0.970-1.030 Å, conservando en su mayoría los enlaces en la molécula de agua de cada sistema. Por otro lado, los ángulos entre H-O-H se van modificando ligeramente conforme se van agregando a la esfera más moléculas de agua, el cambio implica un aumento y disminución para los tres primeros sistemas, que son dobletes,  $M=2$ . Por lo que podemos explicar que se llega a un máximo de  $106.4^\circ$  y luego disminuye. Para el caso del cuarto sistema,  $V_3-(H_2O)_4$ , la multiplicidad cambia de 2 a 4, lo que hace que los ángulos disminuyan en este sistema por debajo de  $104.0^\circ$  al igual que los enlaces, esto se ve reflejado en los resultados de esta tabla.

Tabla 5.6. Parámetros estructurales de  $V_3-(H_2O)_m$

Sistema $V_3-(H_2O)_m$	Distancia* V-O (Å)	Distancia* V $\cdots$ H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.212	2.222	1.004	0.975	104.4
2	----	2.645	1.014	0.971	104.0
	2.166	2.589	0.970	1.016	106.4
3	2.230	2.140	0.974	1.027	106.4
	2.244	2.614	0.973	0.982	105.1
	2.193	2.192	1.009	0.975	104.0
4	2.281	2.289	0.997	0.975	103.5
	2.157	2.146	1.030	0.976	103.8
	2.269	2.335	0.976	0.993	103.4
	2.158	2.143	1.031	0.976	103.7

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

La tabla 5.7 que se muestra a continuación, contiene los resultados de los momentos magnéticos y el momento dipolar de estos sistemas.

En diversos estudios teóricos con distintas bases utilizadas [70] [76] se encontró que el valor del momento magnético del  $V_3$ , se encuentra entre  $1.00 \mu_B$  y  $2.00 \mu_B$ , caso contrario al encontrado con el método BPW91-D2, en donde el valor es  $0.33 \mu_B$  (mucho menor a  $1.00 \mu_B$ ). Para el momento magnético promedio por átomo el valor sigue disminuyendo conforme aumenta el número de moléculas de agua hasta llegar a 3, con cuatro moléculas de agua la tendencia cambia y eso es debido al cambio de multiplicidad que sufrió el sistema, en este caso el momento magnético es de  $0.20 \mu_B$  siendo más grande que el sistema  $V_3-(H_2O)$  con un valor de  $0.17 \mu_B$ . La distribución del momento magnético nos dice que el cúmulo es el que soporta la mayor parte del espín total con una orientación hacia arriba y que en estos casos las moléculas de agua hacen una menor aportación. El momento dipolar se mantiene entre 1.64 D y 2.56 D, siendo este último el valor más alto y representa al sistema con un puente de hidrogeno

Tabla 5.7. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_3-(H_2O)_m$

Sistema $V_3-(H_2O)_m$	Momento magnético Promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_3$	$H_2O^A$	
1	0.17	1.01 ↑	0.01 ↑ (O)	1.64
2	0.11	1.02 ↑	0.01 ↓ (H) 0.01 ↓ (O)	2.56
3	0.08	0.99 ↑	0.06 ↑ (O, H) 0.02 ↑ (O) 0.06 ↓ (O, H, H)	2.02
4	0.20	3.07 ↑	0.01 ↑ (H) 0.05 ↓ (O, H, H) 0.02 ↑ (H) 0.05 ↓ (O, H, H)	1.99

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

#### 5.2.4. Esfera de solvatación $V_4-(H_2O)_m$

Para el tetrámero, se estudiaron diversos isómeros como el tetraedro [81] [76], rombo [76], rectángulo [76], cuadrado [76] y un isómero plano [29], este último tiene dos longitudes de enlace cortas y dos largas, y que concuerda con el calculado en este trabajo ya que resultó ser el más energéticamente preferido. Este rombo distorsionado de vanadio no se ve afectado al agregar las moléculas de agua, además de que se mantiene en un triplete,  $M=3$ .

La primera molécula de agua que se enlaza al cúmulo por medio del oxígeno tiene una distancia de 2.26 Å y una interacción con el hidrógeno de 2.42 Å; las distancias de enlace del tetrámero no se alteran. El ángulo H-O-H del agua es de 104.5°.

Con una segunda molécula de agua se presentan enlaces V-O e interacciones entre  $V\cdots H$  similares. Los ángulos de las moléculas de agua son de 105.8° y 105.0° (valores prácticamente iguales), de acuerdo con la figura 5.15 se aprecia que el sistema es muy simétrico.

Con tres moléculas de agua enlazándose al cúmulo, nos da como resultado que las distancias de enlace V-O se acercan a 2.30 Å; en el caso de las interacciones  $V\cdots H$  estas tienen más oscilamiento. Para este sistema se logra apreciar la aparición de un puente de hidrógeno,  $H\cdots OH_2$ , con una distancia de 1.87 Å formando una figura geométrica de un cuadrado distorsionado entre el cúmulo y las moléculas de agua en donde ocurre el puente de hidrógeno. Los ángulos en las moléculas de agua son de 104.2°, 105.3° y 105.5°. Las moléculas relacionadas por el puente de hidrógeno tienen un ángulo similar, además de que el átomo de vanadio etiquetado con el número 3 soporta dos moléculas de agua.

El arreglo con cuatro moléculas de agua en el cúmulo da como resultado que cada átomo de vanadio soporte una molécula de agua lo más alejadas la una de la otra, además de que los enlaces entre V-O se acortan estando en un intervalo de

2.25-2.27 Å y las interacciones de V...H se encuentran en un intervalo de 2.40-2.60 Å. Los ángulos del agua se encuentran por debajo de 105.5°.

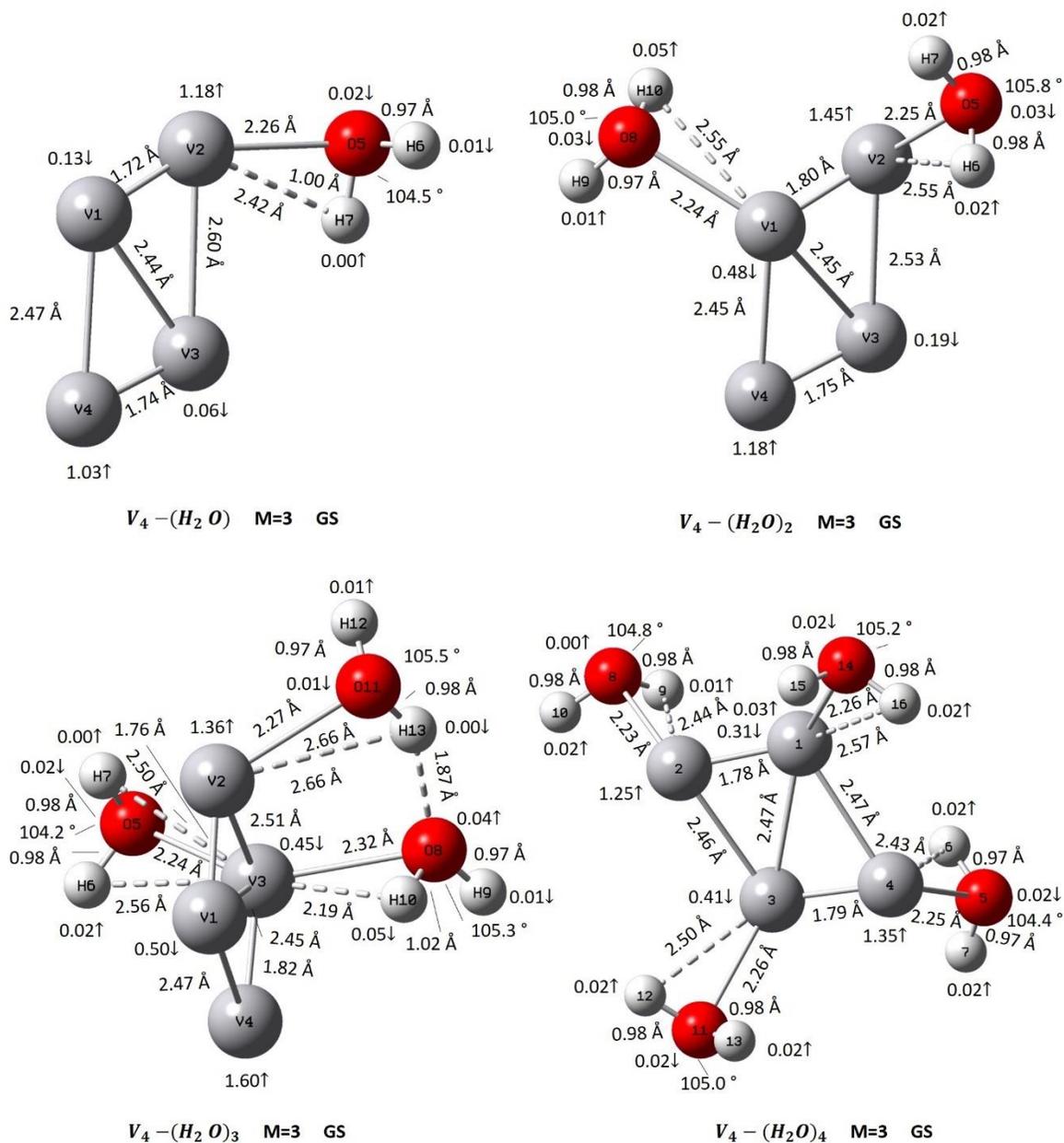


Figura 5.15. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio,  $V_4-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Los enlaces V-V del tetrámero comenzaron a oscilar en los tres primeros sistemas de la serie  $V_4-(H_2O)_m$ , ya que estos complejos comenzaron a ser un poco inestables debido a la presencia de las moléculas de agua, cuyo equilibrio se alcanzó en el complejo  $V_4-(H_2O)_4$ , ya que en este hay una molécula de agua por átomo de vanadio.

Las distancias de enlace V-O en toda la serie se mantienen dentro de un rango de 0.10 Å, mientras que la interacción  $V\cdots H$  oscila entre 0.70 Å. Las distancias de los hidrógenos con el oxígeno (O-H) se mantienen en un intervalo de 0.97-1.03 Å, conservando los enlaces en la molécula de agua de cada sistema, aunque entre más cercano a 1.0 Å hay un debilitamiento de dicho enlace. Por otro lado, los ángulos entre H-O-H se van modificando ligeramente conforme se van agregando a la esfera más moléculas de agua, los ángulos presentados en la tabla 5.8 no siguen una tendencia, pero como se mencionó anteriormente no hay un cambio significativo que afecte al sistema.

Tabla 5.8. Parámetros estructurales de  $V_4-(H_2O)_m$

Sistema $V_4-(H_2O)_m$	Distancia* V-O (Å)	Distancia* V $\cdots$ H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.256	2.420	0.974	1.002	104.5
2	2.246	2.559	0.980	0.976	105.8
	2.242	2.555	0.974	0.979	105.0
3	2.236	2.497	0.977	0.980	104.2
		2.560 <sup>a</sup>			
	2.232	2.657	0.974	1.025	105.3
	2.274	2.190	0.972	0.977	105.5
4	2.250	2.247	0.986	0.974	104.4
	2.233	2.436	0.985	0.977	104.8
	2.264	2.500	0.981	0.976	105.0
	2.263	2.569	0.977	0.977	105.2

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

<sup>a</sup> Hay una segunda interacción  $V\cdots H$ , es decir, los dos hidrógenos del agua interactúan.

Se encontró que el momento magnético promedio del tetrámero,  $V_4$ , para sus diversos isómeros va de  $0.00 \mu_B$  a  $0.50 \mu_B$  [81] [50], entrando en este intervalo el obtenido en la sección anterior. Con base al valor calculado se observa que este momento magnético va disminuyendo conforme aumenta el número de moléculas de agua hasta completar esta primera esfera de solvatación; se comienza con un valor de  $0.29 \mu_B$  y disminuye hasta  $0.12 \mu_B$ . La distribución del momento magnético nos muestra que el cúmulo de vanadio tiene una aportación de espín alrededor de  $2.00 \mu_B$  con una orientación hacia arriba y que en los casos de las moléculas de agua hacen aportaciones mínimas.

El valor del momento dipolar más alto es debido a la presencia del puente de hidrogeno en el sistema con tres moléculas de agua. Los resultados de los momentos magnéticos y el momento dipolar de esta serie se encuentran en la tabla 5.9.

Tabla 5.9. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_4-(H_2O)_m$

Sistema $V_4-(H_2O)_m$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_4$	$H_2O^A$	
1	0.29	2.02 ↑	0.02 ↓ (O, H)	2.17
2	0.20	1.95 ↑	0.02 ↑ (H)	2.46
			0.03 ↑ (H)	
3	0.15	2.02 ↑	0.00 ↓ (O)	2.80
			0.01 ↓ (H)	
			0.00 ↓ (H)	
4	0.12	1.89 ↑	0.02 ↑ (H)	1.31
			0.03 ↑ (O, H, H)	
			0.02 ↑ (H)	
			0.03 ↑ (H)	

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.2.5. Esfera de solvatación $V_5-(H_2O)_m$

En 2012, Wu y colaboradores [75] demostraron que la bipirámide trigonal distorsionada (o triángulo bipiramidal) de simetría  $C_2$ , es una de las geometrías para el cúmulo con cinco átomos de vanadio con una multiplicidad igual a dos. En esta sección, la esfera de solvatación no afectó la geometría del cúmulo ni la multiplicidad.

Las distancias de enlace V-O para los cuatro complejos neutros tienden a estar cerca de 2.20 Å y las interacciones  $V\cdots H$  tienen valores que oscilan entre 2.20 Å y 2.65 Å a lo largo de toda la serie. Las distancias de los hidrógenos en la molécula de agua se mantienen en un intervalo de 0.97-1.03 Å, conservando los enlaces con el oxígeno de cada sistema. Por otro lado, se observa que la variación de los ángulos internos de la molécula de agua se debe al comportamiento entre los átomos de vanadio involucrados con los enlaces e interacciones de las moléculas de agua y a la proximidad que hay entre ellos debido a su posición en el cúmulo.

Al hablar de las posiciones de moléculas de agua en el cúmulo es importante tomar en cuenta la orientación de los hidrógenos de estas, que no buscan (de acuerdo con la figura 5.16) orientarse hacia otras moléculas de agua y el efecto que tiene en la geometría que, en todos los casos no difiere mucho de la encontrada en la sección anterior.

A continuación, se presentan la figura 5.16 y la tabla 5.10 que describen las distancias de enlace V-V, V-O, O-H, las interacciones  $V\cdots H$  y el ángulo interno del agua, en los que no se observan cambios significativos a lo largo de toda la serie de solvatación.

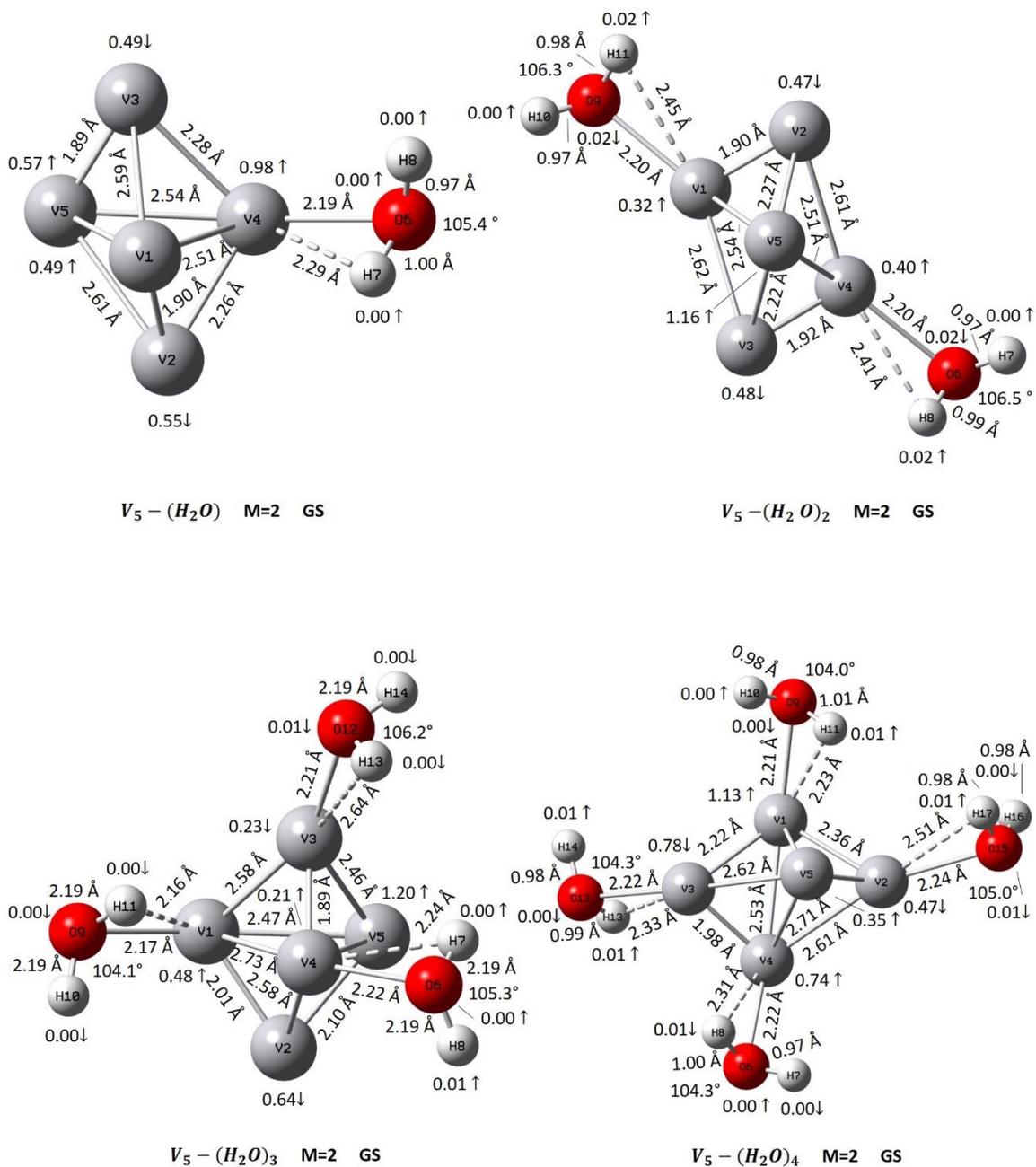


Figura 5.16. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio,  $V_5-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Tabla 5.10. Parámetros estructurales de  $V_5-(H_2O)_m$ 

Sistema $V_5-(H_2O)_m$	Distancia* V-O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.188	2.289	0.999	0.975	105.4
	2.200	2.409	0.974	0.987	106.3
2	2.198	2.448	0.974	0.985	106.5
	2.216	2.236	0.977	0.980	105.3
3	2.170	2.164	0.974	1.025	104.1
	2.206	2.640	0.972	0.977	106.2
4	2.220	2.309	0.976	0.996	104.4
	2.213	2.233	0.977	1.012	104.0
	2.224	2.329	0.992	0.977	104.3
	2.239	2.512	0.977	0.982	105.0

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

Hasta el momento se sabe que el momento magnético promedio para la geometría de bipirámide trigonal del  $V_5$ , consta de dos valores: el primero obtenido por Zhao *et al.* [81], de  $0.11 \mu_B$  y el segundo calculado por Wu y Ray [76] con un valor de  $0.20 \mu_B$ , este último obtenido por Castro y colaboradores [50] en 2017. Por otro lado, este último momento magnético promedio va disminuyendo conforme aumenta el número de moléculas de agua hasta completar esta primera esfera de solvatación; se comienza con un valor de  $0.12 \mu_B$  y disminuye hasta  $0.06 \mu_B$ . La distribución del momento magnético nos dice que el cúmulo es el que soporta un mayor momento magnético con un valor de  $1.00 \mu_B$  y una orientación de espín hacia arriba y que, en los casos de las moléculas de agua, estas hacen una aportación casi nula.

La mayoría de los valores del momento dipolar de la serie  $V_5-(H_2O)_m$  son menores a 2.00 D. A continuación, se presenta la tabla 5.11. en donde se encuentran el momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_5-(H_2O)_m$ .

Tabla 5.11. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_5-(H_2O)_m$

Sistema $V_5-(H_2O)_m$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_5$	$H_2O^A$	
1	0.12	1.00 ↑	0.01 ↑ (O, H, H)	1.52
2	0.09	1.00 ↑	0.00 ↑ (H) 0.00 ↑ (H)	1.72
3	0.07	1.00 ↑	0.00 ↑ (O, H, H) 0.01 ↓ (O, H, H) 0.00 ↓ (O, H, H)	3.62
4	0.06	0.99 ↑	0.00 ↓ (H) 0.02 ↑ (H) 0.00 ↑ (H) 0.00 ↓ (O)	1.84

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

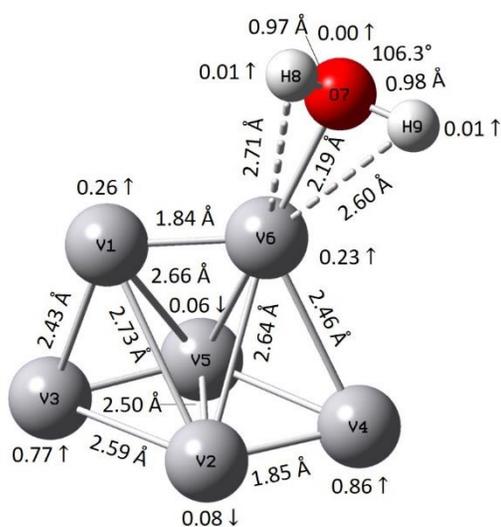
### 5.2.6. Esfera de solvatación $V_6-(H_2O)_m$

Entre los dos posibles isómeros para el cúmulo de vanadio,  $V_6$ , más estudiados: octaedro distorsionado y prisma trigonal [41], el último fue la estructura con menor energía encontrada y que se mantuvo al adicionarse las moléculas de agua. A continuación, se presenta una explicación más detallada del proceso de solvatación.

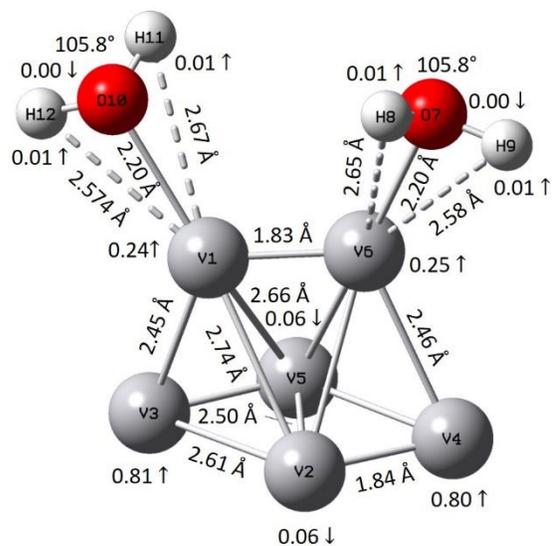
Para los tres sistemas presentados en la figura 5.17 se advierten interacciones  $H \cdots V \cdots H$ , haciendo partícipes a los dos hidrógenos de cada molécula de agua ya que cada una de sus respectivas distancias permanece cercana una de la otra en valor. Por otro lado, los enlaces entre el vanadio y el oxígeno se mantienen cerca de los 2.20 Å, mientras que los ángulos mantienen valores que oscilan entre 105.0°-106.0° y no afectan en gran medida la estructura del cúmulo ni la de las moléculas de agua. Las distancias de los hidrógenos en la molécula de agua se mantienen en 0.98 Å aproximadamente, conservando los enlaces con el oxígeno en toda la serie.

En la tabla 5.12 se encuentran detallados los parámetros estructurales de este sistema en donde se observa que las distancias de enlace entre el O-H y el ángulo interno del agua no exhiben cambios significativos a lo largo de la esfera de solvatación.

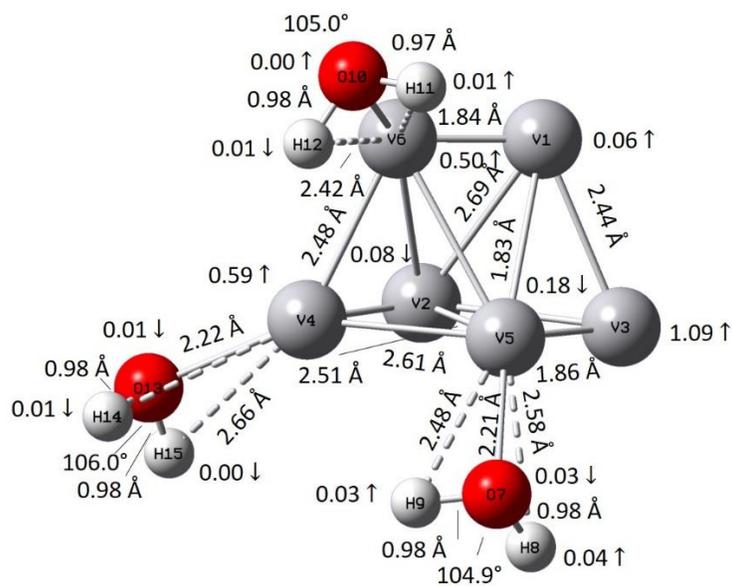
El vanadio es un metal cúbico centrado en el cuerpo (bcc) en la fase condensada, que es paramagnético. Sin embargo, un número de estudios teóricos han sugerido que los cúmulos de vanadio pueden poseer momentos magnéticos. Estos momentos pueden depender en gran medida del tamaño y la estructura del cúmulo. La evolución de estas propiedades del átomo del cúmulo a la fase condensada sigue siendo problemática a pesar de los estudios teóricos y varios estudios experimentales [41].



$V_6 - (H_2O)$  M=3 GS



$V_6 - (H_2O)_2$  M=3 GS



$V_6 - (H_2O)_3$  M=3 GS

Figura 5.17. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio,  $V_6 - (H_2O)_m$ ,  $m=1-3$ .

Tabla 5.12. Parámetros estructurales de  $V_6-(H_2O)_m$ 

Sistema $V_6(H_2O)_m$	Distancia* V-O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.190	2.709	0.973	0.976	106.3
		2.602 <sup>a</sup>			
2	2.204	2.652	0.975	0.978	105.8
		2.579 <sup>a</sup>			
		2.666			
3	2.202	2.574 <sup>a</sup>	0.975	0.978	105.8
		2.214			
		2.585			
3	2.220	2.478 <sup>a</sup>	0.976	0.983	104.9
		2.622			
		2.424 <sup>a</sup>			
		2.652			
3	2.218	2.660 <sup>a</sup>	0.977	0.977	106.0

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

<sup>a</sup> Hay una segunda interacción V...H, es decir, los dos hidrógenos del agua interactúan.

Para la estructura neutra se han encontrado valores del momento magnético por átomo que van desde  $0.00 \mu_B$  [41] a  $0.33 \mu_B$  (valor presentado en la tabla 5.1). Partiendo de este último valor se encontró una disminución conforme aumenta el número de moléculas de agua hasta completar esta primera esfera de solvatación; que comienza con un valor de  $0.22 \mu_B$  y disminuye hasta  $0.13 \mu_B$ . La distribución del momento magnético nos dice que el cúmulo tiene un momento magnético total con un valor de  $2.00 \mu_B$  y una orientación de espín en dirección paralela a las de las moléculas de agua, excepto en el último caso en donde son antiparalelas; el momento magnético total del agua comienza a tener un aumento de valor.

El valor del momento dipolar también aumenta pasando de 0.60 D en el cúmulo neutro a valores entre 3.5 D y 4.6 D, este aumento puede deberse a la distorsión de las moléculas de agua en el cúmulo.

Tabla 5.13. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_6-(H_2O)_m$

Sistema $V_6-(H_2O)_m$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_6$	$H_2O^A$	
<b>1</b>	0.22	1.98 ↑	0.02 ↑ (O, H, H)	3.51
<b>2</b>	0.17	1.98 ↑	0.01 ↑ (H) 0.01 ↑ (H)	4.56
<b>3</b>	0.13	1.97 ↑	0.04 ↑ (H) 0.00 ↑ (O) 0.02 ↓ (O, H, H)	3.97

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.2.7. Esfera de solvatación $V_7-(H_2O)_m$

Para la esfera de solvatación neutra del septamero,  $V_7-(H_2O)_m$ , la bipirámide pentagonal distorsionada resultó ser el isómero de menor energía reportada por diversos autores [81] [29] [76] [41] [75] con un doblete,  $M=2$ .

Cuando se empieza el proceso de solvatación en este cúmulo de siete átomos de vanadio con la primera molécula de agua el ángulo de esta es de  $104.8^\circ$ , mientras que la distancia de enlace O-H es de 0.97 y 0.98 Å. El enlace entre el V-O es de 2.18 Å y la interacción  $V\cdots H$  es de 2.47 y 2.58 Å, en el caso de la interacción entre el cúmulo y la molécula de agua los dos hidrógenos participan.

Al presentarse una segunda molécula de agua los enlaces entre el vanadio y el oxígeno se mantienen en un valor de 2.20 Å, mientras que las interacciones  $V\cdots H$  son para los dos hidrógenos que tienen distancias de 2.48 y 2.58 Å para la primera molécula de agua y para la segunda los valores de las distancias son prácticamente iguales. El ángulo para las dos moléculas de agua es de  $104.2^\circ$ . De acuerdo con la figura 5.18 se puede observar que el arreglo de estas moléculas de agua es colocarse en los extremos de la bipirámide.

Las tres moléculas de agua se enlazan al cúmulo por medio de la base pentagonal del prisma posicionándose cada molécula en los vértices que en este caso son los átomos de vanadio. Las distancias de enlace entre V-O se encuentran alrededor de 2.20 Å; en el caso de las interacciones  $V\cdots H$  estas siguen manteniendo a los dos hidrógenos de las moléculas de agua interactuando con los átomos de vanadio y las distancias se encuentran entre 2.35 a 2.58 Å. Los ángulos en las moléculas de agua son de  $104.9^\circ$  y  $105.5^\circ$  respectivamente.

Los enlaces O-H en la molécula de agua se mantienen en 0.98 Å aproximadamente, conservando los enlaces con el oxígeno en toda la serie.

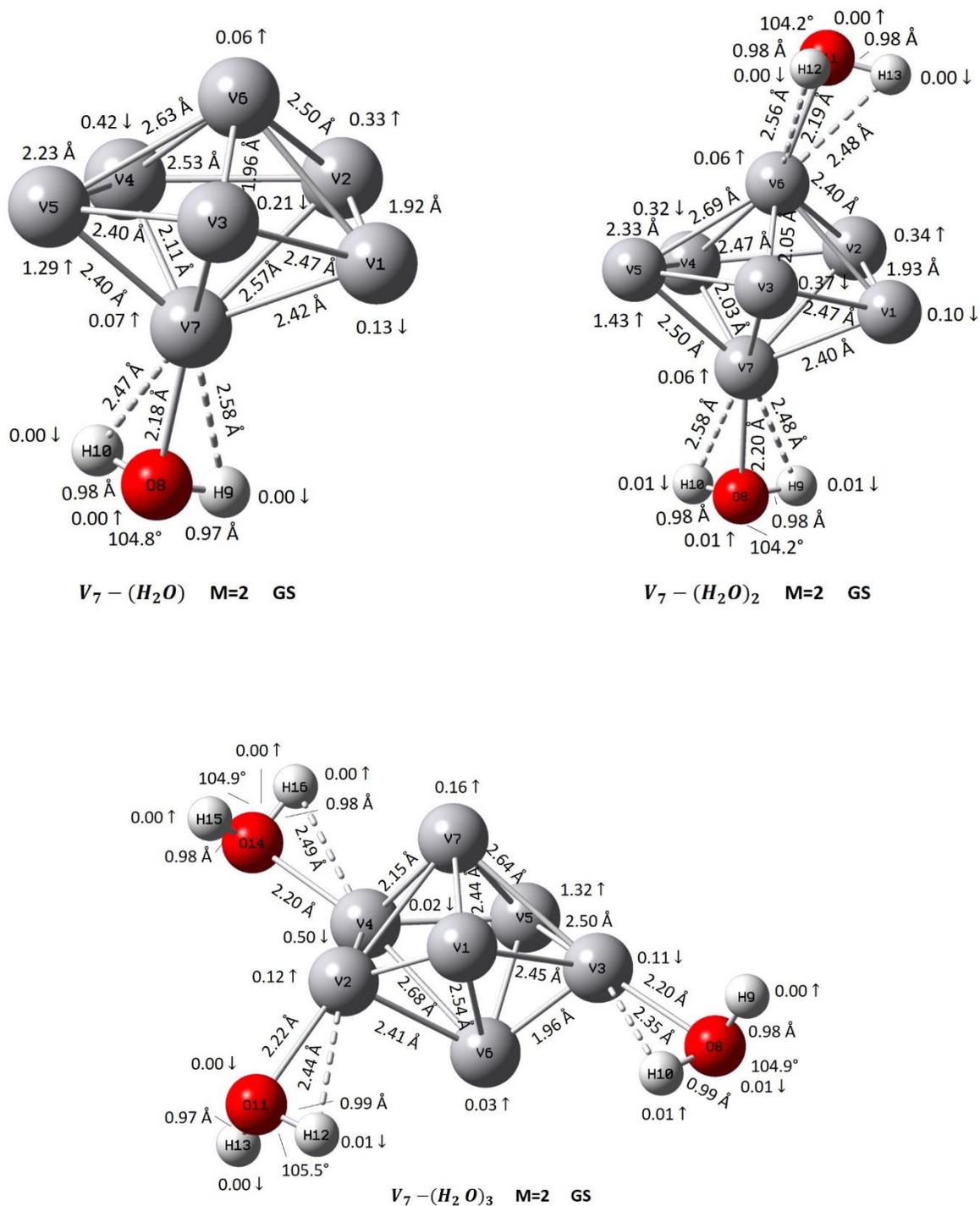


Figura 5.18. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio,  $V_7 - (H_2O)_m$ ,  $m=1-3$ .

Los cambios que se presentan acerca de las distancias de enlace entre el O-H, las interacciones V...H y el ángulo interno del agua se muestran en la tabla 5.14 aquí se encuentran detallados los parámetros estructurales de este sistema y su evolución durante todo el proceso de solvatación.

Tabla 5.14. Parámetros estructurales de  $V_7-(H_2O)_m$

Sistema $V_7(H_2O)_m$	Distancia* V- O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.180	2.582	0.975	0.981	104.8
		2.469 <sup>a</sup>			
2	2.200	2.483	0.980	0.978	104.2
		2.580 <sup>a</sup>			
		2.561			
3	2.199	2.483 <sup>a</sup>	0.977	0.980	104.2
		2.202			
		2.355			
		2.442			
3	2.223	2.442	0.984	0.975	105.5
		2.202			
		2.488			
3	2.202	2.488	0.978	0.981	104.9
		2.223			
		2.202			

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

<sup>a</sup> Hay una segunda interacción V...H, es decir, los dos hidrógenos del agua interactúan.

El momento magnético encontrado en la literatura [81] [76] para la bipirámide pentagonal distorsionada coincide con el calculado y que se exhibe en la tabla 5.1, teniendo un valor de  $0.14 \mu_B$ .

En la tabla 5.15 se muestra el momento magnético promedio va disminuyendo conforme aumenta el número de moléculas de agua hasta completar esta primera esfera de solvatación; se comienza con un valor de  $0.10 \mu_B$  y disminuye hasta  $0.06 \mu_B$ . La distribución del momento magnético de espín nos dice que en el cúmulo tienen antiparalelas y el momento magnético total arroja un valor de  $1.00 \mu_B$  y junto con las moléculas de agua se obtienen momentos con direcciones paralelas y antiparalelas en cada sistema.

El valor más alto del momento dipolar es de 2.23 D con un vector de dirección que sale del cúmulo y va hacia los hidrógenos de la molécula de agua, mientras que

el valor más bajo tiene un vector de dirección que apunta a uno de los átomos de vanadio.

Tabla 5.15. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_7-(H_2O)_m$

Sistema $V_7(H_2O)_m$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_7$	$H_2O^A$	
<b>1</b>	0.10	1.00 ↑	0.00 ↓ (H)	2.23
<b>2</b>	0.07	0.97 ↑	0.00 ↑ (O) 0.00	0.35
<b>3</b>	0.06	1.00 ↑	0.00 ↓ (O) 0.00 ↓ (O, H, H) 0.02 ↑ (O, H, H)	0.87

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.2.8. Esfera de solvatación $V_8-(H_2O)_m$

Teóricamente, la estructura y las propiedades electrónicas de los cúmulos de V hasta ocho o nueve átomos han sido ampliamente exploradas. Experimentalmente, varios estudios sobre la actividad de los cúmulos de V han sido reportados, incluyendo las interacciones de los cúmulos de V neutros y con carga con las moléculas diatómicas CO, NO, O<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, y las moléculas triatómicas y poliatómicas como el agua [35] y el metanol [24].

El octaedro biapical distorsionado resultó ser la configuración energéticamente mejor optimizada para el V<sub>8</sub> con una multiplicidad igual a tres que se presenta para la esfera de solvatación  $V_8-(H_2O)_m$ .

A lo largo de toda la serie, de los complejos neutros se aprecia la permanencia de las interacciones V...H con valores que oscilan de 2.50 a 2.60 Å. Las distancias de enlace del tipo V-O se encuentran expuestas en la columna dos de la tabla 5.14, aquí se observa que las distancias tienden a acercarse a 2.20 Å, teniendo la distancia más pequeña de 2.189 Å y la más grande de 2.242. Los enlaces de las moléculas de agua tienden a una distancia de 0.980 Å y los ángulos internos del agua de la última columna muestra que se encuentran entre 104.0°-106.0°, haciendo que los cambios no sean significativos de acuerdo con los trabajos previos [54].

La adsorción de las cuatro moléculas de agua se hace a través de las posiciones ecuatoriales (base cuadrada) y en la parte apical del cúmulo. La siguiente multiplicidad que se encuentra más próxima en energía es la del singulete, con una energía relativa de 0.48 kcal/mol del estado basal, lo que nos dice que son estados degenerados.

A continuación, se presentan la figura 5.19 y la tabla 5.16 en donde se presentan los parámetros descritos anteriormente.

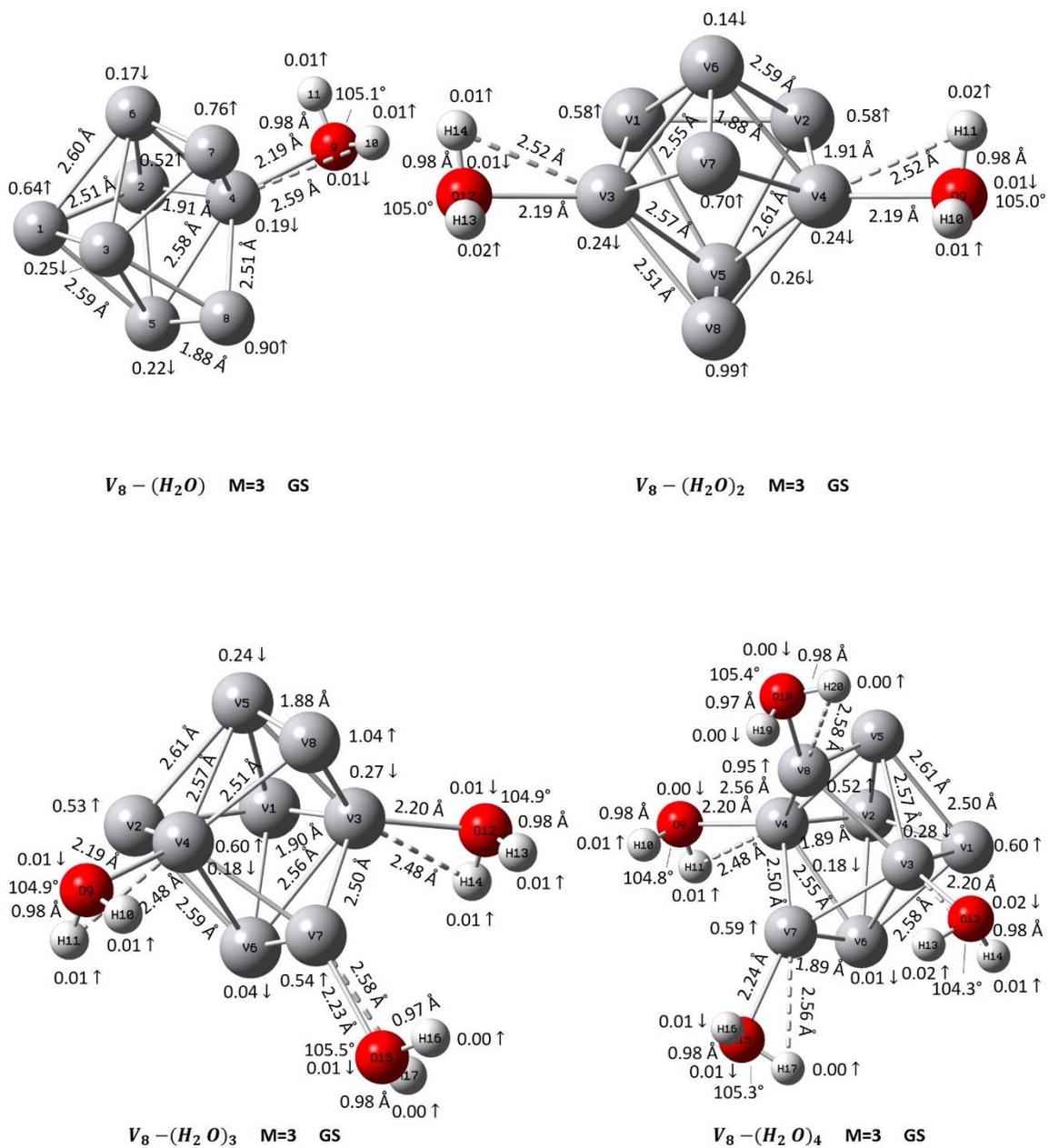


Figura 5.19. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio,  $V_8-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Tabla 5.16. Parámetros estructurales de  $V_8-(H_2O)_m$ 

Sistema $V_8-(H_2O)_m$	Distancia* V-O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.186	2.591	0.978	0.976	105.1
2	2.189	2.521	0.976	0.978	105.0
	2.189	2.517	0.976	0.978	105.0
3	2.194	2.480	0.976	0.980	104.9
	2.196	2.480	0.976	0.980	104.9
	2.235	2.584	0.975	0.977	105.5
4	2.198	2.478	0.977	0.980	104.8
	2.205	2.478	0.979	0.981	104.3
	2.242	2.569	0.976	0.979	105.3
	2.242	2.585	0.975	0.977	105.4

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

El momento magnético encontrado para el cúmulo neutro con ocho átomos de vanadio es de  $0.25 \mu_B$  (como se vio en la sección anterior). Los momentos magnéticos promedio de cada caso nos advierte un descenso de este en múltiplos de 2, es decir, se comienza con un valor para el primer caso de  $0.18 \mu_B$  y luego desciende a  $0.14 \mu_B$ , después a  $0.12 \mu_B$  y por último a  $0.10 \mu_B$  en estos casos los múltiplos son 4 y 2. La distribución del momento magnético total por separado sugiere (como en todos los casos anteriores) que el cúmulo es el que contiene el mayor momento magnético a diferencia de las moléculas de agua que aportan valores que tienden a cero.

Por otro lado, los momentos dipolares van en aumento en esta serie de complejos  $V_8-(H_2O)_m$  debido a que los vectores de dirección tienden a salir del cúmulo y dirigirse al centro de la carga electrónica de las moléculas de agua.

Tabla 5.17. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_8-(H_2O)_m$

Sistema $V_8-(H_2O)_m$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_8$	$H_2O^A$	
<b>1</b>	0.18	1.99 ↑	0.01 ↑ (H)	2.16
<b>2</b>	0.14	1.96 ↑	0.02 ↑ (H) 0.02 ↑ (H)	2.33
<b>3</b>	0.12	1.98 ↑	0.02 ↑ (H) 0.01 ↑ (H) 0.01 ↓ (O)	4.72
<b>4</b>	0.10	1.99 ↑	0.02 ↑ (H) 0.01 ↑ (H) 0.02 ↓ (O, H) 0.01 ↓ (O, H)	5.15

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.2.9. Esfera de solvatación $V_9-(H_2O)_m$

Comparando la estructura geométrica del cúmulo de nueve de vanadio neutro con los resultados obtenidos en el sistema solvatado, se obtiene la misma geometría con modificaciones ligeras en los valores de las distancias de enlace y la misma multiplicidad de dos. En la figura 5.20 se aprecia el proceso de solvatación y el arreglo de las moléculas de agua, así como los enlaces V-V, V-O y O-H, las interacciones  $V\cdots H$ , los ángulos del agua y los momentos magnéticos de cada átomo.

Para el primer sistema  $V_9-H_2O$  la distancia del oxígeno respecto al átomo de vanadio ocho es de 2.17 Å. Las interacciones  $V\cdots H$  son de 2.57 Å y el ángulo interno de la molécula de agua es de 105.7°.

La serie siguiente tiene los valores de los enlaces V-O alrededor de 2.20 Å, mientras que las interacciones  $V\cdots H$  son de 2.56 Å y 2.61 Å, estas se posicionan en la base de la bipirámide pentagonal en átomos de vanadio consecutivos. Los ángulos para las dos moléculas de agua son de 104.6° y 105.6°.

El arreglo de tres moléculas de agua con el cúmulo sugiere que estas empiezan a posicionarse lo más lejos posible una de la otra, dos de ellas se colocan en las puntas de las pirámides mientras que una tercera en la base pentagonal del cúmulo. En este caso una de las tres distancias V-O es de 2.14 Å, una distancia muy pequeña en comparación con las anteriores, para esta misma molécula solo hay una interacción  $V\cdots H$  con un valor de 2.36 Å. Los ángulos permanecen en 105.6°, 104.3° y 105.5°.

Con cuatro moléculas de agua se completa esta primera esfera de solvatación, las posiciones de estas coinciden con las de la serie  $V_9-(H_2O)_3$ , la cuarta molécula de agua se encuentra situada en la base pentagonal y de lado contrario a la tercera. Los enlaces e interacciones permanecen iguales para las moléculas de agua. Por otro lado, los ángulos van de 104.2° y 105.5°.

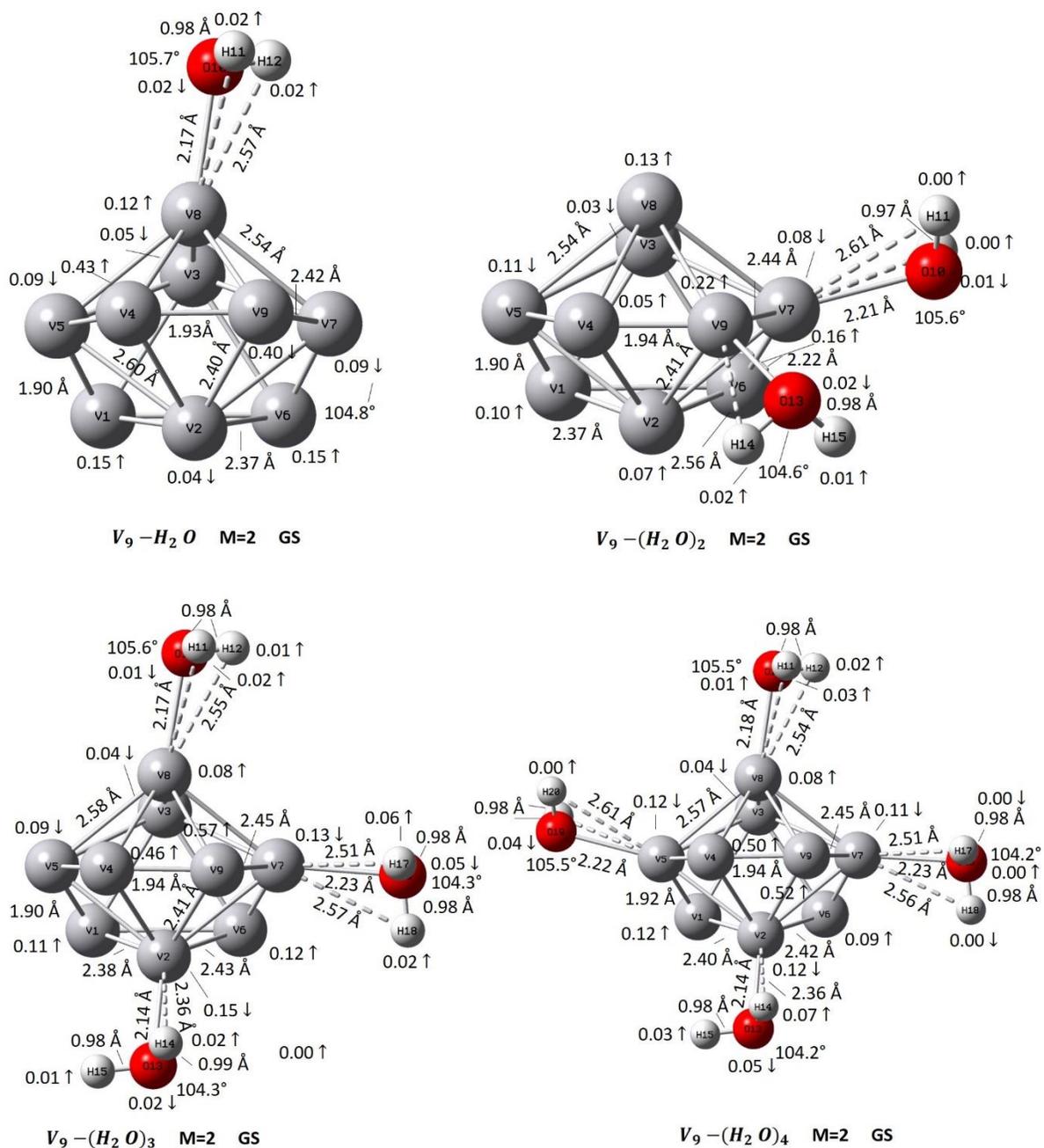


Figura 5.20. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio,  $V_9 - (H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Los enlaces de las moléculas de agua tienden a una distancia de 0.980 Å y los ángulos internos del agua de la última columna muestra que se encuentran entre 104.0°-106.0°, haciendo que los cambios no sean significativos de acuerdo con los trabajos previos [54] [50].

Tabla 5.18. Parámetros estructurales de  $V_9-(H_2O)_m$

Sistema $V_9(H_2O)_m$	Distancia* V- O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.166	2.575	0.977	0.976	105.7
		2.574 <sup>a</sup>			
2	2.213	2.612	0.975	0.976	105.6
		2.607 <sup>a</sup>			
		2.564			
3	2.221	2.558 <sup>a</sup>	0.978	0.978	104.6
		2.174			
		2.579			
		2.553 <sup>a</sup>			
4	2.136	2.364	0.992	0.980	104.3
		2.514			
		2.572 <sup>a</sup>			
		2.229			
4	2.180	2.562	0.978	0.978	105.5
		2.537 <sup>a</sup>			
		2.139			
		2.357			
		2.510			
4	2.233	2.563 <sup>a</sup>	0.980	0.977	105.2
		2.613			
		2.579 <sup>a</sup>			
4	2.224	2.613	0.975	0.976	105.5

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

<sup>a</sup> Hay una segunda interacción V...H, es decir, los dos hidrógenos del agua interactúan.

Douglass (y colaboradores) [20] y Liu (y su equipo) [42] encontraron que el momento magnético promedio para el cúmulo  $V_9$ , es de 0.59  $\mu_B$  [4], mientras que Lee y Callaway [39] utilizando un conjunto de bases orbitales gaussianas y la aproximación de la densidad de espín local obtuvieron un valor de 0.33  $\mu_B$ . El calculado en la sección anterior arrojó un valor mucho menor, de 0.11  $\mu_B$ .

En la tabla 5.19 se observan que los momentos magnéticos promedio de cada caso tienen un descenso de  $0.08 \mu_B$  a  $0.05 \mu_B$  y luego se mantiene constante este último valor para las series  $V_9-(H_2O)_3$  y  $V_9-(H_2O)_4$ . La distribución del momento magnético total por separado sugiere que el cúmulo es el que contiene el mayor momento magnético a diferencia de las moléculas de agua que aportan valores que tienden a cero.

Los momentos dipolares se mantienen cercanos a 3.00 D

Tabla 5.19. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_9-(H_2O)_m$

Sistema $V_9-(H_2O)_m$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_9$	$H_2O^A$	
1	0.08	0.98 ↑	0.02 ↑ (H)	3.08
2	0.07	0.99 ↑	0.00 ↑ (H) 0.00 ↑ (H)	3.25
3	0.05	0.93 ↑	0.03 ↑ (H) 0.04 ↑ (H) 0.00 ↓ (H)	2.99
4	0.05	0.91 ↑	0.03 ↑ (H) 0.04 ↑ (H) 0.00 ↑ (H) 0.00 ↑ (H)	2.74

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.3. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y ELECTRÓNICO DE LA PRIMERA ESFERA DE SOLVATACIÓN EN CÚMULOS DE VANADIO CATIONICOS, $V_n^+-(H_2O)_m$

Los iones metálicos hidratados en la fase gaseosa sirven como modelos de sistemas para investigar el impacto de la hidratación en la química de los centros de metales de transición. Estos iones solvatados por un número definido de moléculas como ligantes se presentan en sistema de fase gaseosa útil e interesante para los estudios de solvatación [27].

Los iones metálicos solvatados son solo el principio de una amplia gama de investigaciones sobre el comportamiento de los metales de transición frente al disolvente más abundante del planeta, el agua. Los cúmulos metálicos cationicos solvatados,  $M_n^+-(H_2O)_m$ , son el siguiente paso para entender este proceso.

En la sección anterior se estudió la primera esfera de solvatación en los cúmulos neutros de vanadio,  $V_n-(H_2O)_m$ , y para continuar con lo anterior en este apartado se estudiarán los cúmulos cationicos de vanadio solvatados,  $V_n^+-(H_2O)_m$ , en donde se podrá observar que las propiedades geométricas en estos sistemas se conservan, las moléculas de agua presentaran pequeños cambios geométricos dominando el enlace V-O.

#### 5.3.1. Esfera de solvatación $V^+-(H_2O)_m$

Los cationes metálicos hidratados  $M^+-(H_2O)_n$  en la fase gaseosa resultan ser demasiado interesantes para las reacciones de especies transitorias en medios acuosos [25]. Por esta razón se estudió (al igual que en la sección anterior) la esfera de solvatación cationica del átomo de vanadio que presenta estados de mínima energía de quintuplete y triplete, este primer estado ( $M=5$ ) fue obtenido de manera teórica por Calaminici y de manera experimental también se reporta [56] esta misma multiplicidad de quintuplete. En los cuatro casos se observa la pérdida de las interacciones entre el átomo de vanadio y el hidrógeno.

Con el átomo de vanadio catiónico, la primera molécula de agua interactuó únicamente a través del átomo de oxígeno con un valor de 2.04 Å, generando que el sistema presentara un plano de simetría  $C_{2v}$ , mismo que encontraron Duncan y colaboradores [37] para este sistema. Con dos moléculas de agua el sistema consigue tener una estructura mucho más simétrica con distancias V – O de 2.06 Å y el mismo valor de ángulo (que en el primer complejo) de 107.9°.

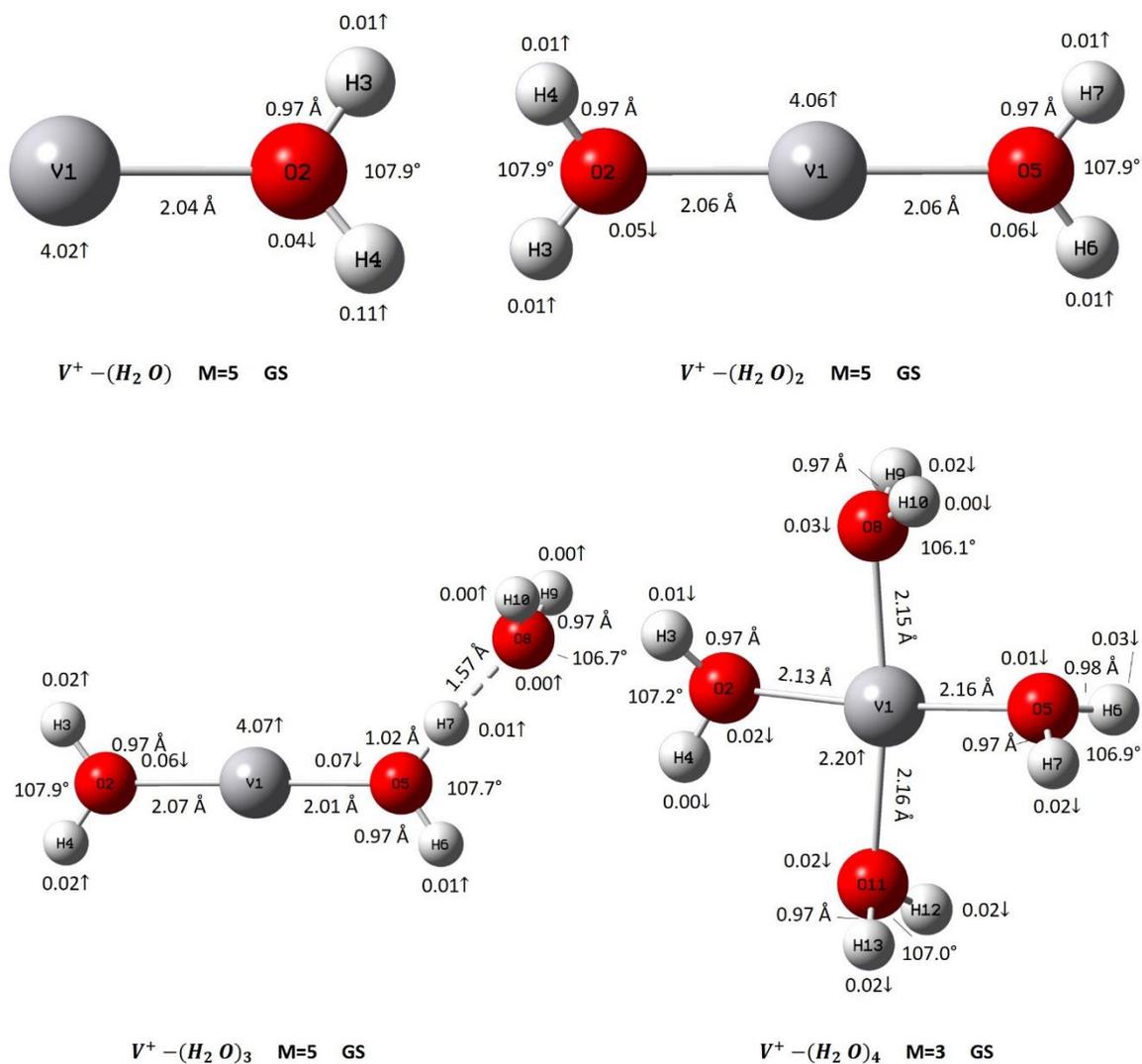


Figura 5.21. Esfera de solvatación del átomo catiónico de vanadio,  $V^+-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Para el sistema  $V^{+}-(H_2O)_3$  se hace presente un puente de hidrógeno con una distancia de 1.57 Å, valor que disminuye 0.20 Å con respecto al complejo neutro, además de que en este caso el átomo de vanadio y las dos moléculas de agua que participan en este puente de hidrógeno forman un ángulo de 128.6°. Los ángulos internos del agua van disminuyendo pasando de 107.9° y 107.7° para las moléculas unidas directamente al átomo de vanadio por el oxígeno a 106.7 para el puente de hidrógeno.

Los ángulos internos de las moléculas de agua disminuyen en este último complejo,  $V^{+}-(H_2O)_4$ , de 107.2° a 106.2° y las distancias de enlace entre V – O tienen valores de 2.16 Å, 2.15 Å y 2.13 Å, valores de distancias que aumentaron debido a que el átomo de vanadio es el único que soporta a las cuatro moléculas. Además, de que en este caso la multiplicidad disminuye a un triplete.

Tabla 5.20. Parámetros estructurales de  $V^{+}-(H_2O)_m$

Sistema $V^{+}-(H_2O)_m$	Distancia* V-O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.043	-	0.974	0.974	107.9
2	2.060	-	0.973	0.973	107.9
	2.060	-	0.973	0.973	107.9
3	2.068	-	0.972	0.972	107.9
	2.014	-	0.971	1.019	107.7
	-	-	0.969	0.969	106.7
4	2.129	-	0.972	0.972	107.2
	2.158	-	0.976	0.974	106.9
	2.153	-	0.974	0.973	106.2
	2.164	-	0.974	0.974	107.0

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

En la tabla 5.20 se observan las distancias O – H de las moléculas de agua que en comparación con los sistemas neutros  $V-(H_2O)_m$ , se observa una ligera disminución de 0.01 Å para la mayoría de los sistemas, en el caso en el que la distancia es de 1.019 Å esto es debido al puente de hidrógeno. Con el cambio de multiplicidad las distancias V – O aumentan aproximadamente 0.10 Å.

Tabla 5.21. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V^{+}-(H_2O)_m$ 

Sistema $V^{+}-(H_2O)_m$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_2$	$H_2O^A$	
1	1.00	4.02 ↑	0.02 ↓(O)	10.01
2	0.52	4.06 ↑	0.03 ↓(O)	6.66
			0.03 ↓(O)	
3	0.40	4.07 ↑	0.03 ↓(O)	9.75
			0.05 ↓(O)	
4	0.15	2.20 ↑	0.00	5.22
			0.04 ↓(O, H, H)	
			0.05 ↓(O, H, H)	
			0.05 ↓(O, H, H)	
			0.06 ↓(O, H, H)	

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

El momento magnético promedio por átomo de cada complejo se presenta en la tabla 5.21 donde se observa el descenso de valores conforme las moléculas de agua se incrementan, empezando en  $1.00 \mu_B$  y llegando a  $0.15 \mu_B$ , al comparar estos valores con los de la esfera neutra observamos una ligera disminución en el momento magnético, también se observa que la magnetización se concentró en el átomo de vanadio con contribuciones menores en los átomos restantes.

Uno de los momentos dipolares presentados en la tabla anterior tiene un aumento debido a la presencia de un puente de hidrógeno.

### 5.3.2. Esfera de solvatación $V_2^+-(H_2O)_m$

Al estudiar los resultados obtenidos de esta esfera de solvatación del dímero catiónico de vanadio se pueden apreciar varias diferencias con su contraparte neutra. Tres cambios significativos se hacen presentes, el primero es el cambio de triplete a un doblete,  $M=2$ , por la aparición de una carga positiva sobre la estructura dimérica; el segundo es la disminución de las distancias de enlace V-O, y el tercero es la desaparición de la interacción  $V\cdots H$  en casi toda la serie  $V_2^+-(H_2O)_m$  aumentando el ángulo interno del agua.

La geometría lineal se hace presente para tres átomos de este sistema, que tiene lugar con el oxígeno de la primera molécula de agua (V-V-O), en donde la distancia V-V es prácticamente la misma que la del dímero neutro,  $V_2$ , y el enlace V-O es de 2.15 Å. La orientación de los hidrógenos del agua en este caso son hacia afuera del dímero con un ángulo de 106.9°.

Una estructura perfectamente lineal con cuatro átomos es posible al introducir una segunda molécula de agua al dímero, O-V-V-O, para este caso se puede decir que este sistema es muy simétrico, ya que las distancias de enlace V-O son de 2.14 Å y un ángulo de 107.1° para cada molécula de agua, con los hidrógenos de cada una mirando hacia afuera del sistema.

Para la primera esfera de solvatación del dímero catiónico de vanadio con tres moléculas de agua,  $V_2^+-(H_2O)_3$ , tiene lugar una geometría de triángulo isósceles entre el dímero  $V_2$  y una de las moléculas de agua que se enlaza a los dos vanadios, con distancias de 1.75 Å y 2.23 Å. Las distancias de enlace entre V-O para las otras dos moléculas de agua son de 2.12 Å con interacciones  $V\cdots H$  de 2.66-2.67 Å y ángulos internos H-O-H de 106.9° respectivamente.

Cuando se encuentran presentes las cuatro moléculas de agua, completando esta primera esfera de solvatación las moléculas de agua se posicionan formando dos grupos de átomos O-V-O con un ángulo de 82.9° para cada uno. A simple vista se puede ver que la estructura es muy simétrica, pero analizando con cuidado cada lado se puede observar que las distancias de enlace V-O de las moléculas de agua

opuestas entre sí (O<sub>9</sub> y O<sub>12</sub>) son de 2.26 Å con ángulos internos de 105.9°. El otro par de moléculas de agua contrarias entre sí tienen distancias V-O de 2.24 Å y ángulos internos iguales de 106.4°. La distancia de enlace entre V-V del dímero es de 1.65 Å, una distancia un poco menor en comparación con la de la esfera neutra de vanadio con cuatro moléculas de agua, V<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.

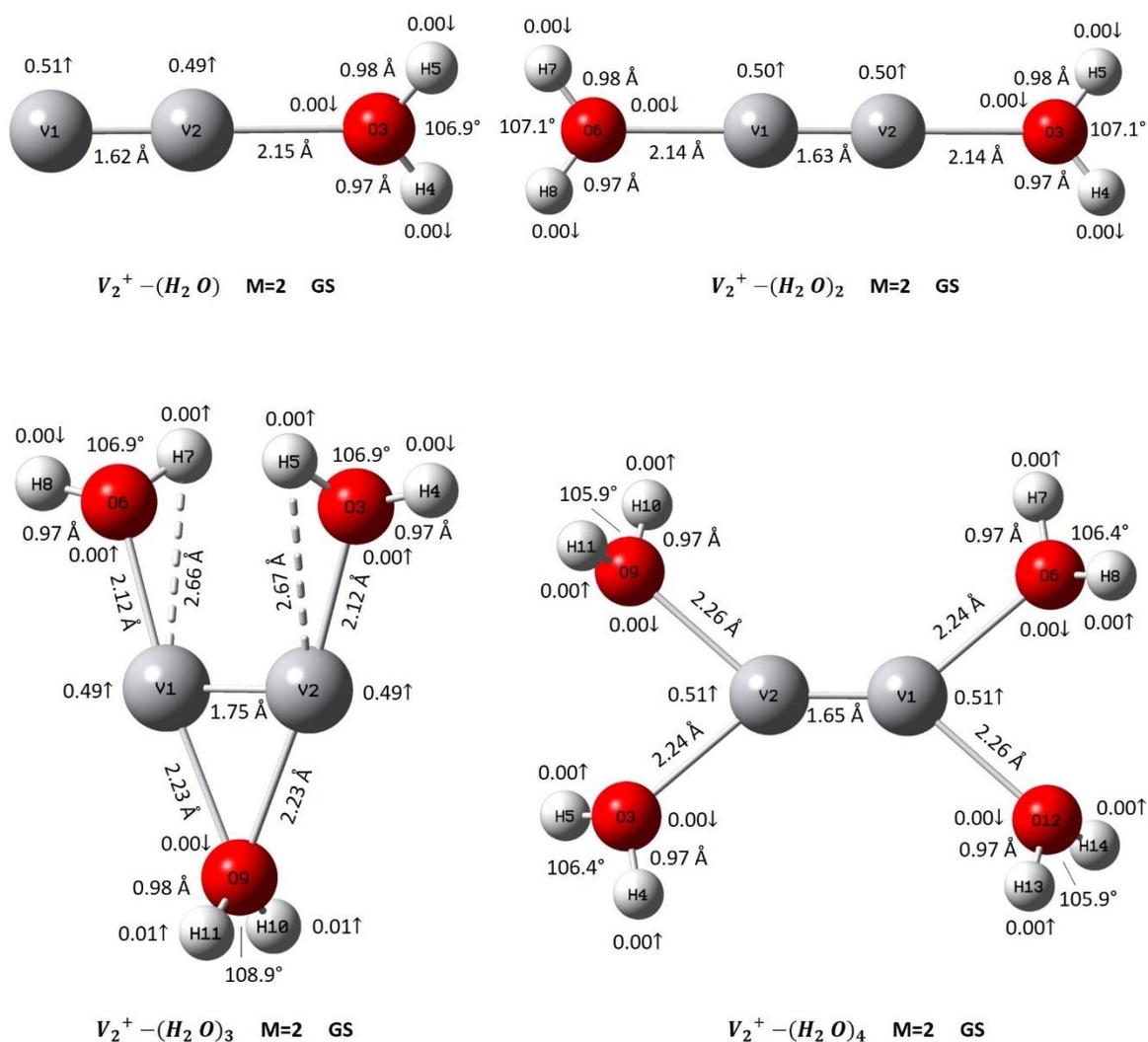


Figura 5.22. Esfera de solvatación del dímero catiónico de vanadio,  $V_2^{+}-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

La tabla 5.22 está compuesta por los parámetros estructurales de esta primera esfera de solvatación catiónica del dímero de vanadio,  $V_2^{+}-(H_2O)_m$ . En esta tabla se observa que las distancias de enlace entre el V-O y el ángulo interno del agua empiezan a tener cambios significativos a lo largo de la solvatación del dímero.

Los enlaces correspondientes al V-O de toda la serie se encuentran expuestos en la columna dos de esta tabla, aquí se observa que las distancias tienden a estar entre 2.20 y 2.30 Å, teniendo la distancia más pequeña de 2.120 Å y la más grande de 2.262 Å.

En el caso de las interacciones  $V \cdots H$ , estas solo se limitan a la serie  $V_2^{+}-(H_2O)_3$  están por encima de 2.460 Å y se muestran en la columna tres de esta misma tabla, en este caso solo ocurre una sola interacción entre el vanadio y el hidrógeno debido a que el arreglo de la molécula de agua solo permite que un hidrógeno tenga contacto con el cúmulo mientras el otro hidrógeno pareciera alejarse del mismo.

Los enlaces de las moléculas de agua tienden a una distancia de 0.980 Å y los ángulos internos del agua de la última columna muestra que se encuentran entre 105.9°-108.9°.

Tabla 5.22. Parámetros estructurales de  $V_2^{+}-(H_2O)_m$

Sistema $V_2^{+}-(H_2O)_m$	Distancia V-V (Å)	Distancia* V-O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)	Ángulo* H-O-H (°)
1	1.625	2.149	-----	0.970	106.9
2	1.634	2.143	-----	0.970	107.1
		2.144	-----	0.970	107.1
3	1.753	2.120	2.669	0.973	106.9
		2.122	2.662	0.974	106.9
		(2.231) <sup>2</sup>	-----	0.976	108.9
		2.237	-----	0.968	106.4
4	1.652	2.237	-----	0.968	106.4
		2.262	-----	0.969	105.9
		2.262	-----	0.969	105.9
		2.262	-----	0.970	105.9

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

<sup>2</sup> El oxígeno forma enlaces con los dos átomos de vanadio del dímero con la misma distancia.

Al estudiar los resultados de cada momento magnético promedio podemos ver cómo va disminuyendo conforme aumenta el número de moléculas de agua hasta completar esta primera esfera de solvatación; se comienza con un valor de  $0.20 \mu_B$  y disminuye hasta  $0.07 \mu_B$ . La distribución del momento magnético nos dice que cada átomo de vanadio del dímero son los que soportan el momento magnético total con un valor de  $1.00 \mu_B$  y orientaciones de espín hacia arriba, mientras que las moléculas de agua no tienen una aportación significativa al momento magnético total.

Los momentos dipolares presentados a continuación se mantienen oscilando entre 4.0–6.0 D.

Tabla 5.23. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_2^{+}-(H_2O)_m$

Sistema $V_2^{+}-(H_2O)_m$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_2^{+}$	$H_2O^A$	
1	0.20	1.01 ↑	0.01 ↓(0)	5.70
2	0.12	1.02 ↑	0.01 ↓(0) 0.01 ↓(0)	5.74
3	0.09	1.04 ↑	0.01 ↓(0) 0.02 ↓(0)	4.31
4	0.07	1.01 ↑	0.00 ↓(0) 0.00 ↓(0) 0.00 ↓(0)	5.27

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.3.3. Esfera de solvatación $V_3^+-(H_2O)_m$

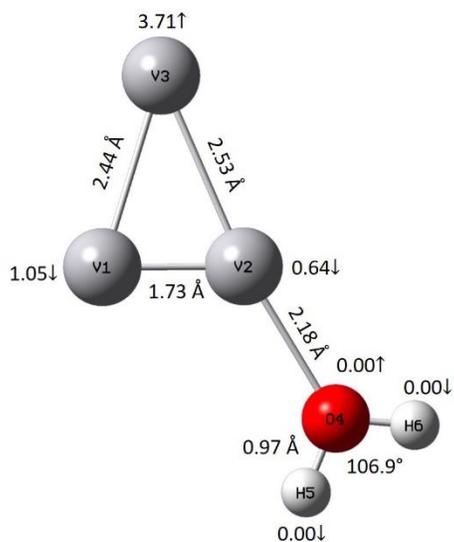
La optimización estructural de  $V_3^+$  realizada por Minemoto y sus colaboradores en el 2000 [52], dio como resultado un triángulo isósceles de simetría  $C_{2v}$  con longitudes de enlace de 2.5 Å y un ángulo de vértice de 42°. Dicha estructura sigue presente en toda la serie de complejos de la figura 5.23 aumentando su multiplicidad a un triplete,  $M=3$ , en donde la orientación de los hidrógenos de las moléculas de agua va hacia afuera del cúmulo, anulando las interacciones del tipo  $V\cdots H$ .

Las distancias de enlace V-O que se forma entre el cúmulo y las moléculas de agua que proceden a posicionarse en la base de dicho triángulo se encuentran cerca de 2.20 Å, mientras que aquellas moléculas que se encuentran en la punta del triángulo tienden a disminuir de valor acercándose a 2.10 Å.

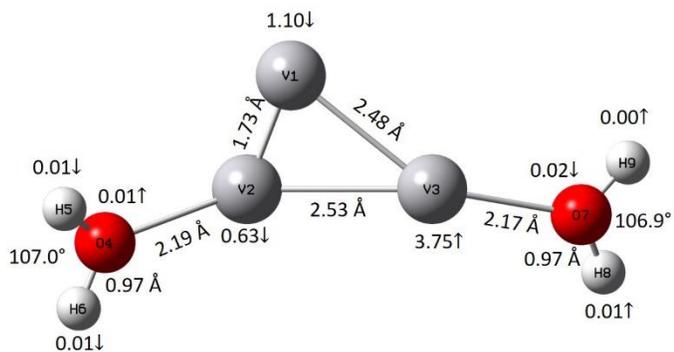
Por otro lado, los ángulos internos de las moléculas de agua se mantienen constantes y alrededor de 107.0° para los primeros tres sistemas de esta serie. Al tener el trímero cuatro moléculas de agua, empieza a observarse tres valores de ángulos, el primer valor de 106.9° es para las dos moléculas de agua de la base mientras que las dos moléculas de agua que se encuentran en uno de los vértices del triángulo tienen ángulos de 105.3° y 107.6° (ver figura 5.19). Aunque se observa un aumento significativo en el valor de los ángulos en comparación con el de la molécula de agua aislada (104.8°), este cambio no es lo suficientemente grande para cambiar las propiedades del agua.

Las distancias de enlace O-H también se ven ligeramente afectadas, ya que estas tienden a disminuir y a estabilizar sus valores cerca de 9.970 Å (contrario a los sistemas neutros del trímero), excepto en una de las moléculas de agua del sistema  $V_3^+-(H_2O)_4$ , que justamente corresponde a la molécula de agua con el ángulo más pequeño de 105.3.

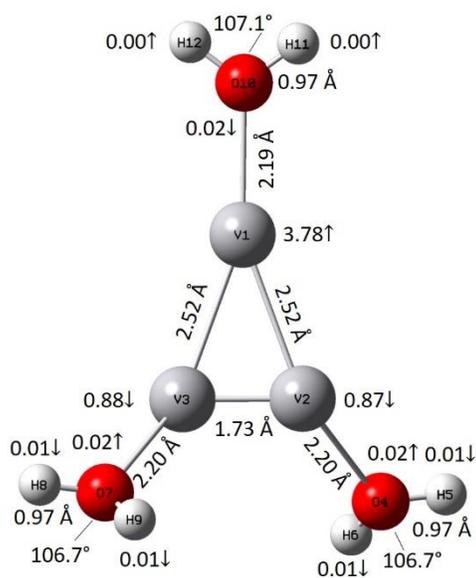
Para observar más a detalle los parámetros estructurales de estos sistemas catiónicos ver la tabla 5.24.



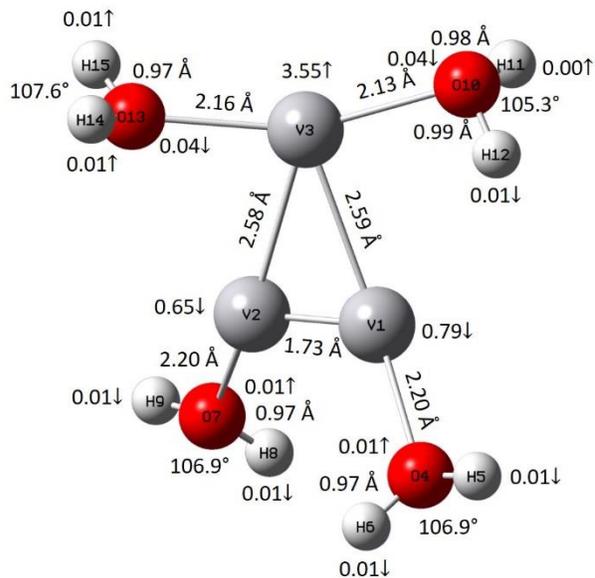
$V_2^+ - (H_2O)$  M=3 GS



$V_3^+ - (H_2O)_2$  M=3 GS



$V_3^+ - (H_2O)_3$  M=3 GS



$V_3^+ - (H_2O)_4$  M=3 GS

Figura 5.23. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por tres átomos de vanadio,  $V_3^+ - (H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Tabla 5.24. Parámetros estructurales de  $V_3^{+}-(H_2O)_m$ 

Sistema $V_3^{+}-(H_2O)_m$	Distancia* V- O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
<b>1</b>	2.177	-----	0.970	0.971	106.9
	2.190	-----	0.970	0.971	107.0
<b>2</b>	2.168	-----	0.972	0.972	106.9
	2.203	-----	0.971	0.971	106.7
	2.205	-----	0.971	0.971	106.7
<b>3</b>	2.187	-----	0.971	0.971	107.2
	2.197	-----	0.971	0.971	106.9
	2.197	-----	0.970	0.971	106.9
<b>4</b>	2.134	-----	0.976	0.992	105.3
	2.163	-----	0.973	0.974	107.6

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

De acuerdo con Minemoto [52], el momento magnético para átomo encontrado para el trímero catiónico es de  $3.8 \mu_B$  (orientación de espín hacia arriba) para el átomo que representa la punta del triángulo isósceles y  $0.9 \mu_B$  (orientación de espín hacia abajo) para los átomos que corresponden a la base. Estos valores se pueden observar en el sistema con tres moléculas de agua, ya que el complejo se encuentra en equilibrio gracias a que cada átomo de vanadio se enlaza con una molécula de agua, caso contrario en el sistema con cuatro moléculas de agua en donde los valores disminuyen en el cúmulo.

Por otro lado, si se analiza el momento magnético promedio de todo el sistema este tiene una disminución a casi cero, conforme aumenta el número de moléculas, va de  $0.33 \mu_B$  y disminuye hasta  $0.03 \mu_B$ . La distribución del momento magnético nos dice que el cúmulo es el que soporta un mayor momento magnético con un valor de  $2.00 \mu_B$  y una orientación de espín hacia arriba y que, en los casos de las moléculas de agua, estas hacen una menor aportación. Los datos analizados se encuentran en la tabla 5.25.

Tabla 5.25. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_3^{+}(H_2O)_m$

Sistema $V_3^{+}(H_2O)_m$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_3^{+}$	$H_2O^A$	
<b>1</b>	0.33	2.00 ↑	0.00 ↓ (H, H)	1.27
<b>2</b>	0.22	2.02 ↑	0.00 ↓ (H) 0.01 ↓ (O)	5.40
<b>3</b>	0.17	2.02 ↑	0.01 ↓ (H) 0.01 ↓ (O)	7.21
<b>4</b>	0.03	2.11 ↑	0.02 ↓ (H, H) 0.01 ↓ (H) 0.05 ↓ (O, H) 0.03 ↓ (O)	1.27

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

#### 5.3.4. Esfera de solvatación $V_4^{+}-(H_2O)_m$

Como se vio en la sección anterior con el complejo neutro del tetrámero, la geometría en toda esta serie  $V_4^{+}-(H_2O)_m$  se conserva, con una multiplicidad que disminuye de un triplete a un doblete,  $M=2$ . Además del cambio de multiplicidad, se observa que las interacciones  $V\cdots H$  se pierden casi por completo en todos los sistemas.

La primera molécula de agua frente al cúmulo catiónico de vanadio tiene un enlace con el oxígeno de 2.18 Å, en esta estructura se pueden observar los dímeros formados con distancias de enlace V-V de 1.74 Å y las distancias de separación entre estos dímeros son de 2.54 y 2.51 Å. El ángulo que forman el H-O-H del agua es de 106.7°.

Con dos y tres moléculas de agua los enlaces entre el vanadio y el oxígeno se mantienen con el mismo valor, al igual que las distancias de enlace V-V y los ángulos internos permanecen constantes en comparación al sistema anterior

Para el sistema  $V_4^{+}-(H_2O)_4$  se aprecia la aparición de la interacción  $V\cdots H$  con un valor en distancia de 2.46 Å. Respecto a la posición de las moléculas de agua hacen un enlace por átomo de vanadio lo que da como resultado la estructura de la figura 5.24. Los ángulos de las moléculas de agua de 105.8° son para los enlaces V-O mayores a 2.20 Å y los ángulos que se encuentran por encima de 107.0° son para las distancias menores a 2.20 Å.

En los cuatro casos descritos anteriormente se debe observar mediante la figura 5.24 que los valores de los enlaces entre los átomos de vanadio permanecen constantes, además a diferencia de la esfera solvatada neutra del cúmulo de cuatro átomos de vanadio,  $V_4-(H_2O)_m$ , en esta esfera catiónica desaparecen casi por completo las interacciones  $V\cdots H$ , manteniéndose solamente una de estas en el último sistema de la serie, ya que la molécula de agua se orienta hacia al cúmulo dando como resultado esta única interacción.

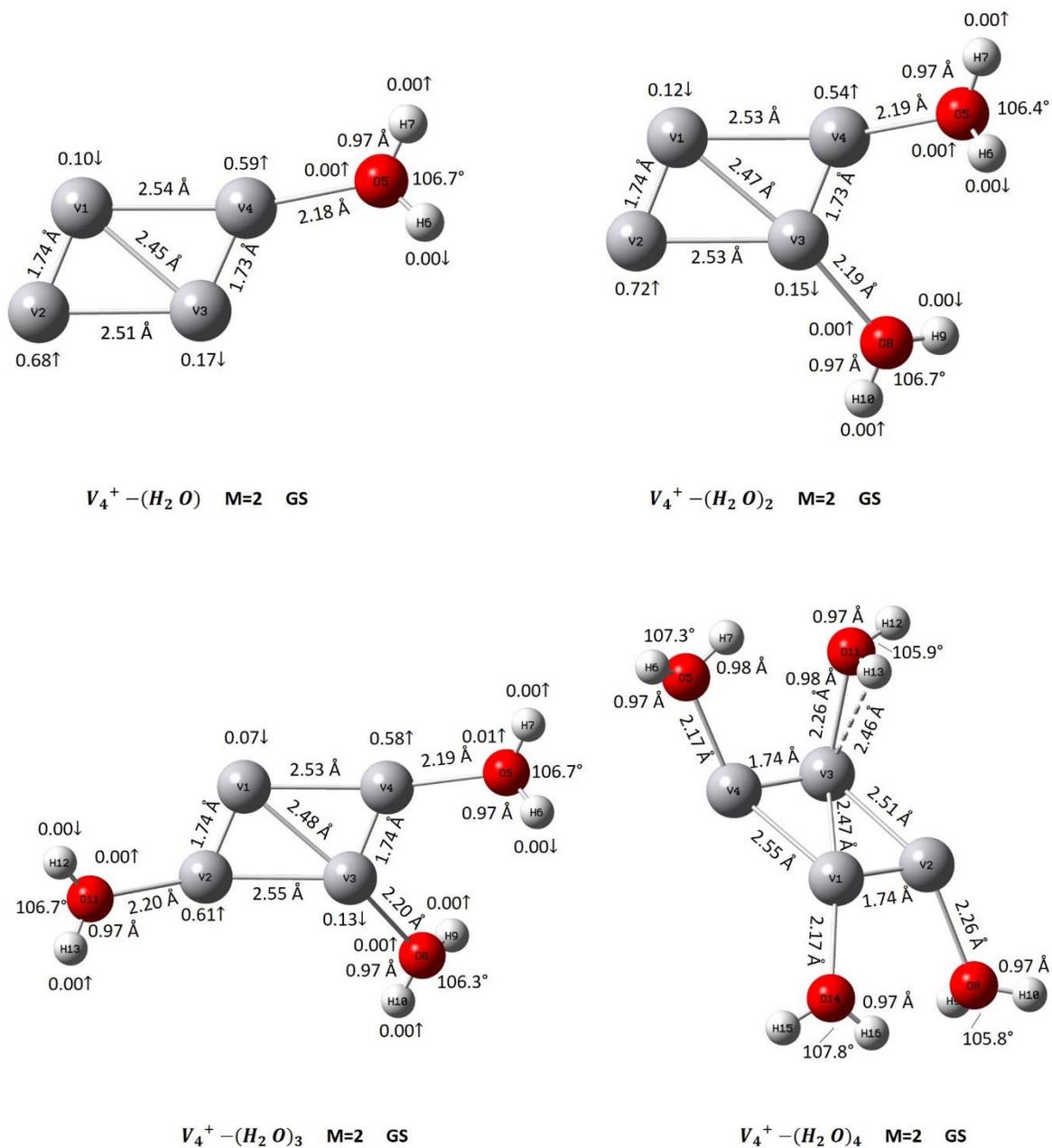


Figura 5.24.. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por cuatro átomos de vanadio,  $V_4^+ - (H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Las distancias de los hidrógenos con el oxígeno en la molécula de agua se mantienen en 0.970-0.980 Å aproximadamente, el aumento de estas distancias se da en el último complejo  $V_4^{+}-(H_2O)_4$ , en donde aparece la interacción entre el vanadio y el hidrogeno. Por otro lado, los ángulos entre H-O-H comienzan a tener pequeñas modificaciones que no afectan en gran medida a las estructuras del cúmulo ni de las moléculas de agua, aunque los cambios en los ángulos no presentan una tendencia.

En la tabla 5.26 se encuentran detallados los parámetros estructurales de estos sistemas, en donde se observa que las distancias de enlace entre el O-H y el ángulo interno del agua exhiben algunos cambios a lo largo de la esfera de solvatación.

Tabla 5.26. Parámetros estructurales de  $V_4^{+}-(H_2O)_m$

Sistema $V_4^{+}-(H_2O)_m$	Distancia* V- O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.128	-----	0.970	0.971	106.9
	2.194	-----	0.970	0.971	106.4
2	2.190	-----	0.970	0.971	106.7
	2.195	-----	0.970	0.971	106.7
	2.201	-----	0.971	0.972	106.3
3	2.196	-----	0.970	0.971	106.7
	2.170	-----	0.971	0.976	107.3
4	2.264	-----	0.974	0.973	105.8
	2.258	2.464	0.974	0.984	105.9
	2.170	-----	0.970	0.972	107.8

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

Los cúmulos de los metales de transición suelen poseer momentos magnéticos mejorados en comparación con la fase de sólida, y su magnetización puede verse notablemente afectada por la adsorción [75].

Se advierten en trabajos anteriores [76] [50] que el momento magnético del tetrámero catiónico,  $V_4^+$ , se encuentra dentro de  $0.25 \mu_B$  y  $0.30 \mu_B$ , y comienza una disminución de este al irse integrando en la esfera de solvatación moléculas de agua, a diferencia de la esfera neutra esta empieza en  $0.14 \mu_B$  y luego desciende a  $0.06 \mu_B$ . La distribución del momento magnético total por separado nos dice qué el cúmulo es el que contiene el mayor momento magnético teniendo un valor de  $1.00 \mu_B$ , a diferencia de las moléculas de agua que aportan valores que tienden a cero.

Las magnitudes de los momentos dipolares en esta serie de complejos van aumentando, los cuales siguen la tendencia de generar un mayor momento en los sistemas cargados.

Tabla 5.27. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_4^+-(H_2O)_m$

Sistema $V_4^+-(H_2O)_m$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_4^+$	$H_2O^A$	
1	0.14	1.00 ↑	0.00 ↑ (O)	2.37
2	0.10	0.99 ↑	0.00 ↑ (O)	3.27
			0.00 ↑ (O)	
3	0.08	0.98 ↑	0.00 ↑ (O)	5.40
			0.01 ↑ (O, H)	
			0.00 ↑ (O)	
4	0.06	0.99 ↑	0.00 ↑ (O)	7.36
			0.00 ↓ (O)	
			0.01 ↑ (O)	
			0.00 ↑ (O)	

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.3.5. Esfera de solvatación $V_5^+-(H_2O)_m$

Minemoto y su equipo obtuvieron espectros de absorción óptica de los iones de cúmulo de vanadio,  $V_n^+$ , ( $n= 3-5$ ), donde demostraron que,  $V_5^+$  tiene una geometría de bipirámide trigonal con un triángulo isósceles como base con multiplicidad de triplete,  $M=3$ , este espectro de absorción óptica calculado para esta estructura geométrica reproduce el resultado experimental. La estructura obtenida para este cúmulo catiónico tiene una ligera distorsión, pero concuerdan con lo encontrado experimentalmente

En la figura 5.25 se aprecia el proceso de solvatación y el arreglo de las moléculas de agua, así como los enlaces V-V, V-O y O-H, los ángulos del agua y los momentos magnéticos de cada átomo.

Para el primer sistema  $V_5^+-H_2O$  la distancia del oxígeno respecto al átomo de vanadio es de 2.13 Å. Las distancias V-V van de 1.85 - 2.67 Å y el ángulo interno de la molécula de agua es de 107.8°.

La serie siguiente tiene los valores de los enlaces V-O alrededor de 2.14 Å. Los ángulos para las dos moléculas de agua son de 107.9°. Lo que nos dice que las moléculas de agua son iguales una de la otra en cuanto a valores y posiciones.

El arreglo de tres moléculas de agua en el cúmulo sugiere que estas empiezan a posicionarse en una de las caras triangulares de la bipirámide. En este caso las distancias V-O van de 2.15 - 2.18 Å. Los ángulos permanecen en 106.7°, 107.4° y 107.9°.

Con cuatro moléculas de agua se completa esta primera esfera de solvatación, el arreglo que tienen tres de las cuatro moléculas de agua es posicionarse en un átomo de vanadio con enlaces de 2.24 y 2.28 Å, aquí aparece una interacción  $V\cdots H$  tiene un valor de 2.43 Å. Por otro lado, los ángulos internos de las moléculas de agua son de 105.8, 105.9°, 107.3° y 107.8°.

Las posiciones y las distancias de las moléculas de agua a lo largo de toda la serie sugieren que estas pierden fuerza de interacción con el cúmulo de vanadio del modo  $V \cdots H$ .

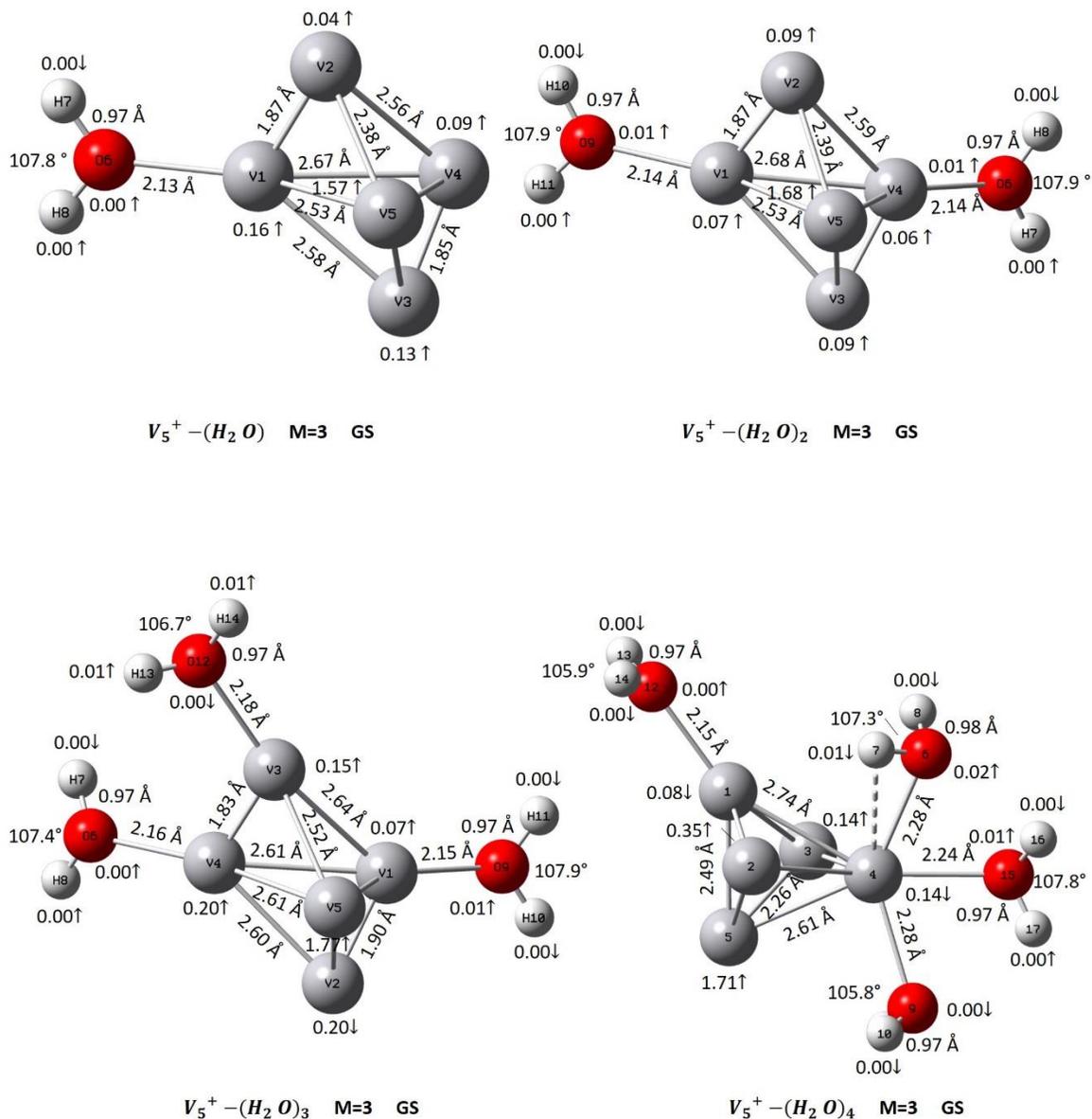


Figura 5.25. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por cinco átomos de vanadio,  $V_5^+ - (H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Para la tabla 5.28 observamos las distancias de enlace V-O, O-H, las interacciones V...H y los ángulos internos H-O-H de cada sistema a lo largo de la esfera de solvatación catiónica.

Las distancias O-H que se encontró para la molécula de agua utilizando la base BPW91-D2 fue de 0.968 Å [50], mismas que comienzan a variar entre 0.970-0.985 Å al ir agregan moléculas de agua al complejo, conservando los enlaces con el oxígeno en toda la serie.

Tabla 5.28 . Parámetros estructurales de  $V_5^{+}-(H_2O)_m$

Sistema $V_5^{+}-(H_2O)_m$	Distancia* V-O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.181	-----	0.970	0.971	107.8
	2.138	-----	0.970	0.971	107.9
2	2.140	-----	0.970	0.971	107.9
	2.160	-----	0.970	0.972	107.4
3	2.150	-----	0.970	0.971	107.9
	2.178	-----	0.972	0.972	106.7
4	2.279	2.435	0.971	0.976	107.3
	2.276	-----	0.974	0.973	105.8
	2.241	-----	0.974	0.984	105.9
	2.149	-----	0.970	0.972	107.8

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

El análisis del estado electrónico de Minemoto [52] para  $V_5^{+}$ , mostró que tiene un carácter de espín alto, teniendo un momento magnético total de espín para este de  $2.00 \mu_B$  y un momento magnético promedio de  $0.40 \mu_B$  por átomo. Teniendo en cuenta el valor anterior y los casos expuestos en la tabla 5.29 observamos que el momento magnético promedio va disminuyendo conforme aumenta el número de moléculas de agua hasta llegar a cuatro; se comienza con un valor de  $0.25 \mu_B$  y disminuye hasta  $0.12 \mu_B$ . La figura 5.25 muestra los componentes del momento magnético de espín proyectados en cada sitio atómico. Si analizamos por separado

al cúmulo y las moléculas de agua obtenemos que los átomos de vanadio en los dos primeros casos tienen momentos magnéticos de espín con dirección paralela, lo que indica que cada átomo constituyente tiene un momento magnético de espín localizado, que está acoplado de manera paralela con otro y esta constitución cambia para  $V_5^{+}-(H_2O)_3$  y  $V_5^{+}-(H_2O)_4$  en donde hay acoplamiento antiparalelo que indica una alternancia par-impar en el momento magnético de espín, este último comportamiento es similar en las moléculas de agua.

La disminución que en el último valor del momento dipolar en esta serie puede deberse a que un átomo de vanadio soporta a tres moléculas de agua.

Tabla 5.29. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_5^{+}-(H_2O)_m$

Sistema $V_5^{+}-(H_2O)_m$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_5^{+}$	$H_2O^A$	
1	0.25	2.00 ↑	0.01 ↑ (O)	2.44
2	0.18	1.99 ↑	0.00 ↑ (O)	5.72
			0.00 ↑ (O)	
3	0.14	1.98 ↑	0.00 ↓ (H)	7.75
			0.00 ↑ (O)	
			0.02 ↑ (H, H)	
4	0.12	1.98 ↑	0.00 ↑ (O)	4.79
			0.01 ↑ (H)	
			0.00 ↓ (H)	
			0.01 ↑ (O)	

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.3.6. Esfera de solvatación $V_6^{+}-(H_2O)_m$

Se encontró que la simetría de la estructura de un prisma trigonal es un  $C_{2v}$  y este sigue manteniéndose en los complejos catiónicos.

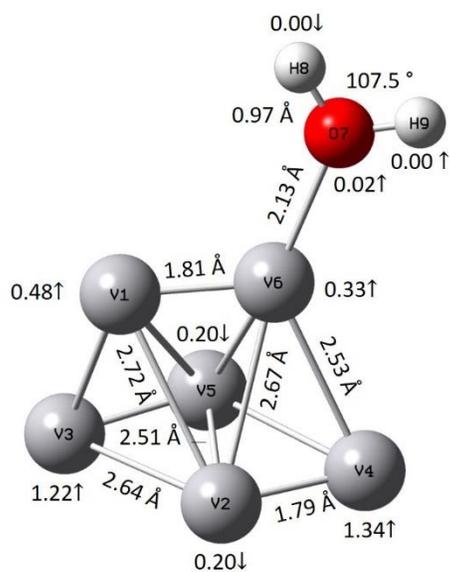
Para el complejo catiónico de seis átomos de vanadio con una molécula de agua, la distancia del enlace entre el vanadio y el oxígeno es de 2.13 Å, las distancias de enlace V – V no se alteran significativamente. El ángulo H-O-H del agua aumenta a 107.5°.

Con dos moléculas de agua el complejo catiónico presenta enlaces V-O de 2.14 y 2.15 Å. Los ángulos de las moléculas de agua son de 107.5° y 107.6°, los ángulos son prácticamente iguales entre sí, además que de acuerdo con la figura 5.26 se puede ver que las moléculas se posicionan en los vértices de una de las caras triangulares del prisma.

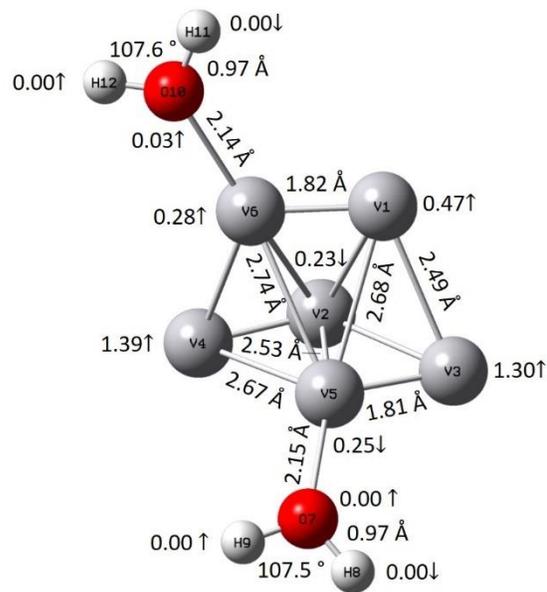
Dos de las tres moléculas de agua se enlazan al cúmulo con carga positiva, por medio de uno de los dímeros que se forman con distancia de enlace V-V de 1.82 Å y distancias entre V-O de 2.16 Å; la tercera molécula de agua lo hace en uno de los átomos del siguiente dímero de vanadio y su enlace con ella mediante el oxígeno es de 2.17 Å. Los ángulos de las tres moléculas de agua se encuentran en 107.0° aproximadamente.

La estructura anterior se mantiene al agregar una última molécula de agua, teniendo el complejo  $V_6^{+}-(H_2O)_4$ , esta última molécula se enlaza por medio del átomo del siguiente dímero con un enlace de 2.18 Å. Los ángulos del agua se encuentran alrededor de 107.0°.

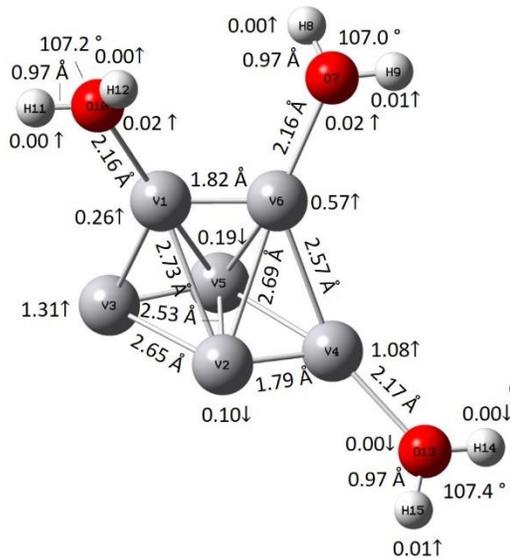
En todos los casos hay una tendencia a la formación de dímeros, ya que las distancias son menores a 2.00 Å. Por otro lado, la geometría de mínima energía para los cuatro complejos catiónicos con seis átomos de vanadio es el de un prisma trigonal con un cuadruplete,  $M=4$ .



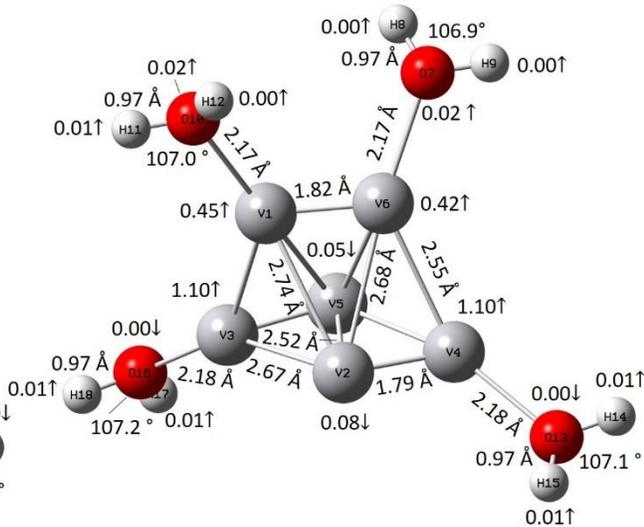
$V_6^+-(H_2O)$  M=4 GS



$V_6^+-(H_2O)_2$  M=4 GS



$V_6^+-(H_2O)_3$  M=4 GS



$V_6^+-(H_2O)_4$  M=4 GS

Figura 5.26.. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por seis átomos de vanadio,  $V_6^+-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Al inspeccionar los detalles nacientes del proceso de solvatación de todo este conjunto de complejos, se puede afirmar que se pierden por completo las interacciones entre el vanadio y el hidrogeno, ya que la orientación de los hidrógenos de las moléculas de agua mira hacia afuera del cúmulo.

Una de las observaciones más importantes sobre esta serie es que en este si se completan cuatro moléculas de agua, esto podría explicarse a que la carga positiva estabiliza al cúmulo y es más probable que se pueda estabilizar un sistema con cuatro moléculas de agua a diferencia del sistema neutro. A continuación, se presenta la tabla que presenta los valores que se obtuvieron.

Tabla 5.30. Parámetros estructurales de  $V_6^{+}-(H_2O)_m$

Sistema $V_6^{+}-(H_2O)_m$	Distancia* V- O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.134	-----	0.970	0.971	107.5
	2.150	-----	0.969	0.970	107.5
2	2.138	-----	0.970	0.971	107.6
	2.163	-----	0.971	0.972	107.0
3	2.158	-----	0.972	0.971	107.2
	2.173	-----	0.970	0.969	107.4
4	2.169	-----	0.971	0.972	106.9
	2.167	-----	0.972	0.971	107.0
	2.183	-----	0.971	0.970	107.1
	2.184	-----	0.970	0.970	107.2

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

Otros parámetros estudiados y tomados en cuenta en este estudio fueron el momento dipolar y el momento magnético, cada uno representado para cada complejo catiónico en la tabla 5.31.

Se encontraron momentos magnéticos por átomo para el cúmulo catiónico,  $V_6^{+}$ , de:  $0.17 \mu_B$  [76],  $0.5 \mu_B$  [50] y  $1.00 \mu_B$ ; de los cuales el segundo es el más próximo al estudiar la columna cuatro que hace referencia a la magnetización de las

moléculas de agua en donde podemos ver que estas contribuyen al valor total del momento magnético, por lo que el valor promedio por átomo va disminuyendo al incrementar el número de moléculas de agua, iniciando con un valor de  $0.33 \mu_B$  y pasando a  $0.17 \mu_B$ , teniendo un decremento de casi el 50% al tener cuatro moléculas de agua.

Para el caso de las magnitudes de los momentos dipolares de esta serie, se observa un aumento enorme, en comparación con las de los sistemas anteriores debido a la multiplicidad y a la carga presente en el cúmulo.

Tabla 5.31. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_6^{+-(H_2O)_m}$

Sistema $V_6^{+-(H_2O)_m}$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_6^{+}$	$H_2O^A$	
1	0.33	2.97 ↑	0.03 ↑ (O, H)	22.77
2	0.25	2.96 ↑	0.01 ↑ (O, H)	21.90
			0.03 ↑ (O, H)	
3	0.20	2.93 ↑	0.03 ↑ (O, H, H)	23.24
			0.02 ↑ (O, H, H)	
			0.02 ↑ (O, H, H)	
4	0.17	2.91 ↑	0.03 ↑ (O, H, H)	20.25
			0.02 ↑ (H, H)	
			0.02 ↑ (H, H)	

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.3.7. Esfera de solvatación $V_7^+-(H_2O)_m$

Al estudiar la geometría de esta esfera con carga positiva formada por siete átomos de vanadio, vemos que hay una conservación de la bipirámide pentagonal distorsionada con un triplete,  $M=3$ .

Al comparar los sistemas neutros y catiónicos observamos la pérdida de las interacciones  $V\cdots H$  en esta sección, además en este caso si se obtiene el complejo  $V_7^+-(H_2O)_4$ , en donde se enlazan cuatro moléculas de agua al cúmulo.

La absorción de la primera molécula de agua se da a través de un sitio axial al cúmulo, es decir, en una de las puntas de la bipirámide con una distancia V-O de 2.10 Å y un ángulo interno de la misma de 108.2°.

La segunda molécula entra de la misma forma que la primera, las distancias entre el vanadio y el oxígeno permanecen alrededor de 2.10 Å con ángulos de 107.8° y las distancias V-V se conservan de una estructura a otra sin aparentes modificaciones.

Dos de las tres moléculas de agua entran en posición axial, mientras que la tercera molécula de agua entra en posición ecuatorial a la bipirámide. Comienza un aumento ligero en las distancias de unión entre el cúmulo catiónico y las moléculas de agua, estas distancias tienen valores de 2.13 Å y 2.15 Å. Por otro lado, los ángulos ya no son iguales para ninguna de las tres moléculas con valores de 107.4°, 107.6° y 108.1°.

La absorción de las cuatro moléculas de agua se da por medio de la base pentagonal de la bipirámide, es decir, a través de las posiciones ecuatoriales; en donde uno de los átomos de vanadio soporta dos de las cuatro moléculas de agua, para este caso las distancias de enlace V-O son de 2.20 Å y 2.27 Å, con ángulos de 107.5° y 104.7° respectivamente. Mientras que las otras dos moléculas tienen distancias V-O de 2.16 Å y ángulos de 107.1° y 107.3°.

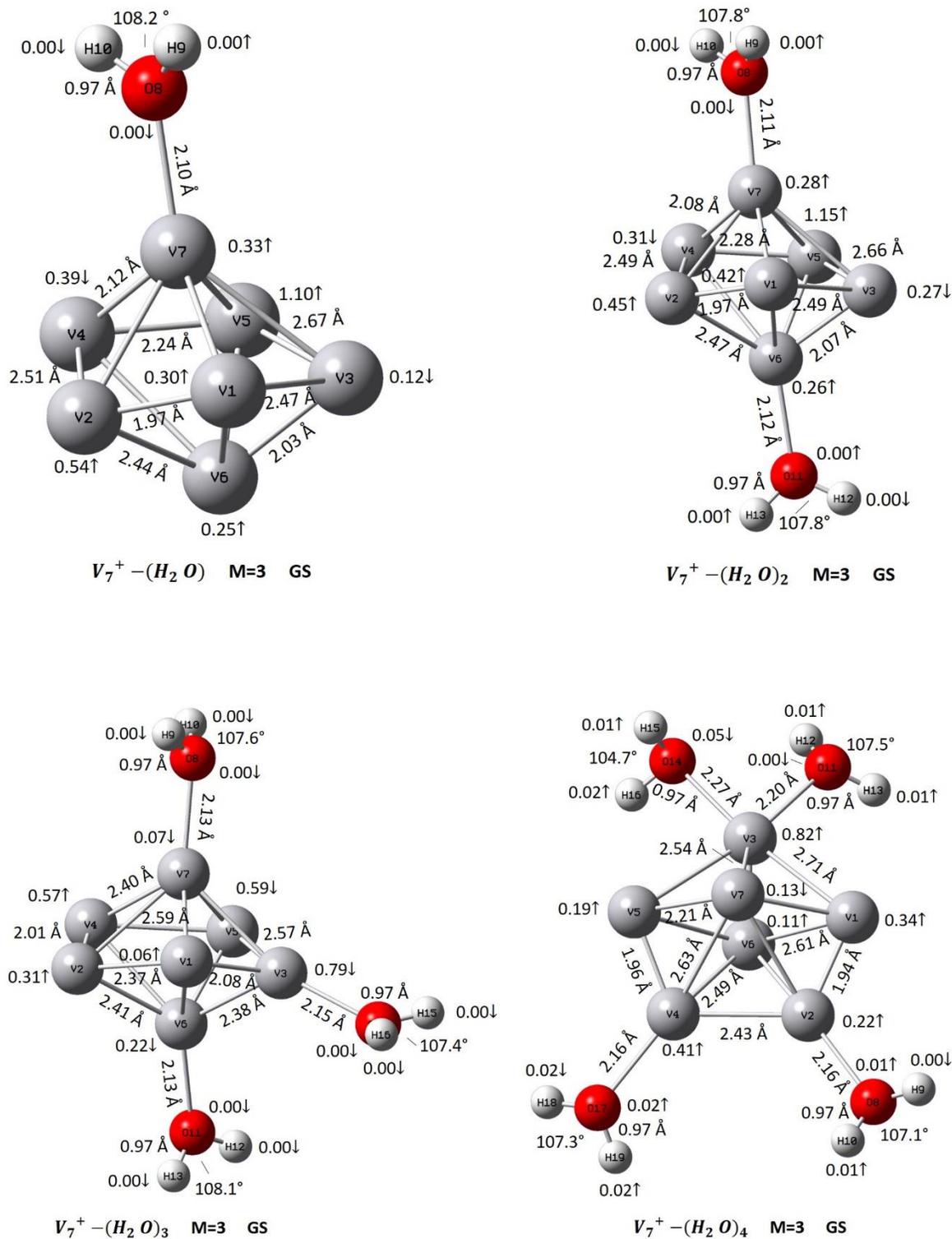


Figura 5.27. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por siete átomos de vanadio,  $V_7^+ - (H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Al analizar los datos de los cuatro complejos de esta serie  $V_7^+-(H_2O)_m$  en la tabla 5.32 se puede apreciar que las interacciones  $V\cdots H$  también desaparecen por completo como en la sección anterior.

El complejo  $V_7^+-(H_2O)_4$  es estabilizado por la carga positiva del cúmulo, ya que a diferencia del cúmulo neutro este si soporta una cuarta molécula de agua, debido a esto uno de los ángulos de las moléculas de agua fue de  $104.7^\circ$  mientras que los demás están por arriba de  $107.0^\circ$ .

Tabla 5.32. Parámetros estructurales de  $V_7^+-(H_2O)_m$

Sistema $V_7^+-(H_2O)_m$	Distancia* V-O (Å)	Distancia* V $\cdots$ H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
<b>1</b>	2.102	-----	0.971	0.970	108.2
	2.113	-----	0.971	0.971	107.8
<b>2</b>	2.118	-----	0.971	0.971	107.8
	2.129	-----	0.971	0.971	107.6
<b>3</b>	2.126	-----	0.970	0.971	108.1
	2.148	-----	0.972	0.972	107.4
<b>4</b>	2.157	-----	0.971	0.972	107.1
	2.201	-----	0.973	0.970	107.5
	2.269	-----	0.975	0.975	104.7
	2.158	-----	0.972	0.972	107.3

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

El momento magnético encontrado en la literatura para el cúmulo catiónico de vanadio,  $V_7^+$ , consta de dos valores, el primero es de  $0.29 \mu_B$  [76] y el segundo de  $2.00 \mu_B$  [41]. De las dos estructuras posibles que se reportaron en cada caso, estas conservan un momento magnético igual, la única diferencia entre ellas es la diferencia de energía, por lo que la bipirámide pentagonal además de ser la de menor energía es la geometría que concuerda con el experimento.

En la tabla 5.33 se encuentran desglosados los parámetros del momento magnético y el momento dipolar de cada uno los sistemas de esta serie  $V_7^{+}-(H_2O)_m$ .

Las columnas dos, tres y cuatro contienen la información del momento magnético promedio por átomo y su distribución total por sistema, en donde podemos apreciar la magnetización y orientación de espín de las moléculas de agua que participan en los cuatro complejos, el valor promedio por átomo va disminuyendo al incrementar el número de moléculas de agua, iniciando con un valor de  $0.20 \mu_B$  y terminando en  $0.10 \mu_B$ , teniendo un decremento del 50%.

Los vectores de dirección de cada momento dipolar van hacia las moléculas de agua, dando como resultado esos valores.

Tabla 5.33. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_7^{+}-(H_2O)_m$

Sistema $V_7^{+}-(H_2O)_m$	Momento magnético Promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_7^{+}$	$H_2O^A$	
1	0.20	2.01 ↑	0.01 ↓ (O, H)	5.18
2	0.15	2.00 ↑	0.00 ↓ (H) 0.00 ↓ (H)	4.11
3	0.12	2.02 ↑	0.00 ↓ (O, H) 0.00 ↓ (O, H) 0.02 ↓ (O, H, H)	2.91
4	0.10	1.97 ↑	0.01 ↑ (O, H) 0.01 ↑ (O) 0.01 ↓ (H) 0.02 ↑ (O, H)	5.55

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.3.8. Esfera de solvatación $V_8^+-(H_2O)_m$

El desprendimiento de un electrón produce una estructura mucho más simétrica para el doblete del octaedro biapical distorsionado.

El agua se adhiere por medio de la base cuadrada con una distancia V-O de 2.12 Å y con un ángulo interno del agua de 107.5°.

La absorción de dos moléculas de agua se sigue dando a través de la parte cuadrada del cúmulo catiónico, es decir, en dos de los vértices con distancias iguales V-O con valor 2.13 Å y ángulos internos de 107.3°. Estas moléculas de agua son espejo una de la otra, esto nos dice que esta estructura es demasiado simétrica.

Dos de las tres moléculas de agua se absorben en la base cuadrada del octaedro, mientras que la tercera molécula de agua se enlaza en el átomo de vanadio número siete. Comienza un aumento ligero en las distancias de unión entre el cúmulo catiónico y las moléculas de agua, estas distancias tienden a 2.15 Å. El valor de los ángulos de las tres moléculas de agua se acerca a 107.5°.

La estructura anterior con tres moléculas de agua se conserva, la última y cuarta molécula se enlaza al cúmulo por medio del átomo de vanadio número ocho, con esto la estructura del complejo  $V_8^+-(H_2O)_4$  se hace mucho más simétrica y mucho más estable, ya que la variación de distancias entre el V-V es casi nula en todo el proceso al igual que las distancias V-O que tienen valores de 2.14 Å y 2.17 Å. Los ángulos por otra parte van de 106.9° a 107.2°. Para este caso hay un aumento de multiplicidad que pasa de un doblete a un cuadruplete, haciendo posible la aparición de este sistema.

Los sitios involucrados en la absorción de las moléculas se dan en aquellos en los que los átomos de vanadio tienen distancias de separación de más de 3.000 Å, es decir, se encuentran más desprotegidos.

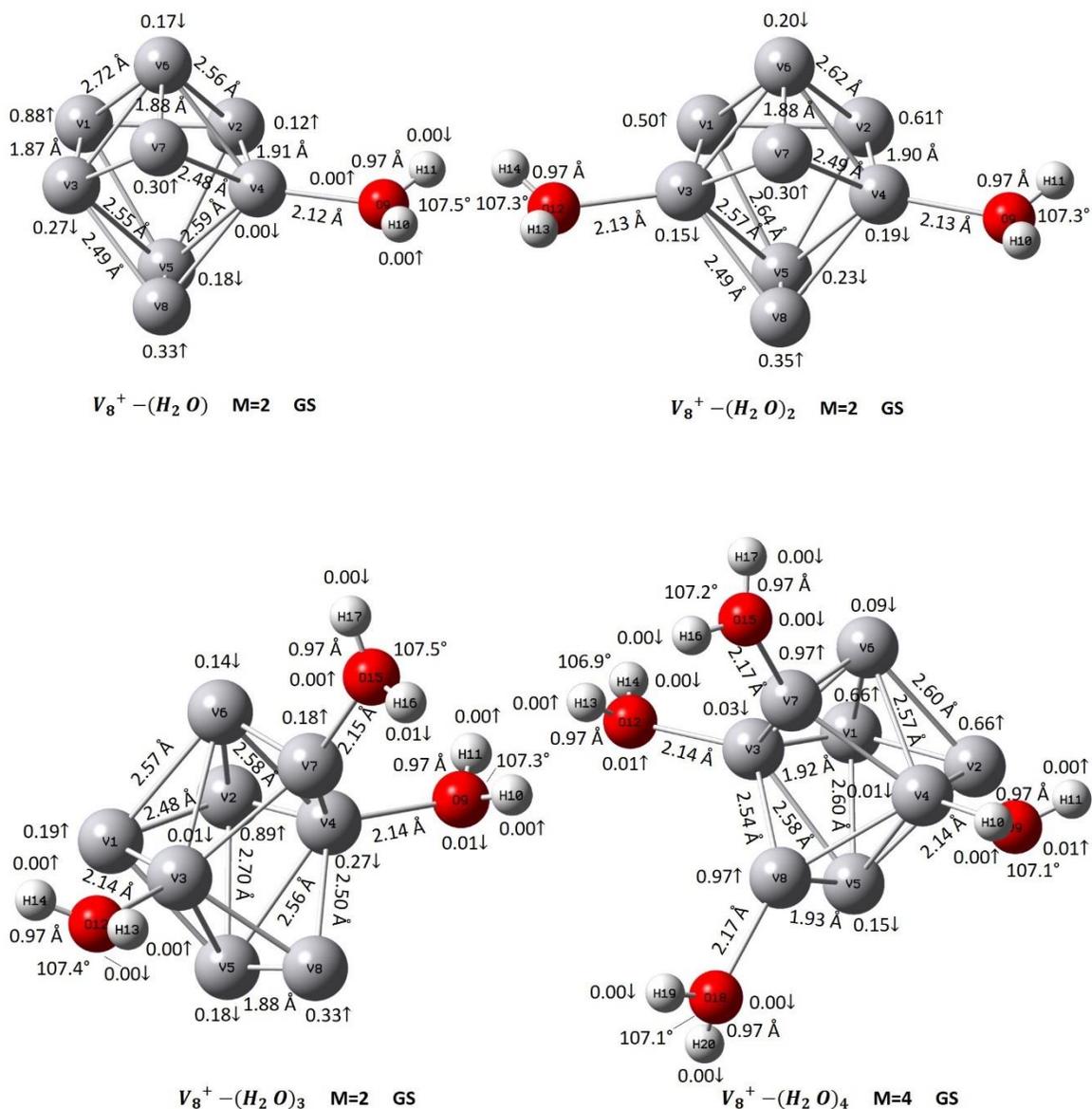


Figura 5.28. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por ocho átomos de vanadio,  $V_8^+ - (H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Los enlaces de las moléculas de agua tienden a una distancia de 0.970 Å y los ángulos internos del agua de la última columna muestra que se encuentran entre 107.0°-108.0°, haciendo que en el caso del cúmulo con una carga positiva las distancias sean más pequeñas y los ángulos más grandes, así mismo las interacciones V...H tienden a desaparecer en estos complejos.

Observando los datos del sistema  $V_8^+-(H_2O)_m$  se puede deducir de acuerdo con los valores de distancias, interacciones y ángulos que esta serie es uno de los más simétricos y uno de los que no exhibe mayor cambio en cuanto a distancias de enlace.

Tabla 5.34. Parámetros estructurales de  $V_8^+-(H_2O)_m$

Sistema $V_8^+-(H_2O)_m$	Distancia* V-O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.125	-----	0.971	0.970	107.5
2	2.134	-----	0.971	0.970	107.3
	2.135	-----	0.971	0.970	107.8
3	2.141	-----	0.971	0.970	107.3
	2.139	-----	0.971	0.970	107.4
	2.152	-----	0.972	0.970	107.5
4	2.137	-----	0.972	0.971	107.1
	2.141	-----	0.972	0.971	106.9
	2.171	-----	0.972	0.971	107.2
	2.170	-----	0.972	0.971	107.1

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

Cuando analizamos los valores del momento magnético y su distribución total en cada complejo, vemos en primera instancia que hay un decremento para los tres primeros sistemas y después un aumento en el último, debido a la aparición de un cuadruplete. El descenso se da 0.09  $\mu_B$  a 0.06  $\mu_B$  y después se da un aumento a 0.15  $\mu_B$  debido al cambio de multiplicidad que ocurre con este último sistema, para

decir que hay un descenso de valor se toma en cuenta el momento magnético del cúmulo  $V_8^+$ , reportado con un valor de  $0.13 \mu_B$ . La distribución del momento magnético sugiere que el cúmulo es el que tiene una mayor magnetización a diferencia de las moléculas de agua que no se encuentran magnetizadas, más que en el último sistema.

A continuación se presentan los valores de los momentos dipolares, que presentan oscilaciones entre 5.0 – 10.0 D.

Tabla 5.35. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_8^+-(H_2O)_m$

Sistema $V_8^+-(H_2O)_m$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_8^+$	$H_2O^A$	
1	0.09	1.00 ↑	0.00 ↑ (O, H)	8.13
2	0.07	0.99 ↑	0.00 ↑ (H) 0.01 ↑ (H)	5.85
3	0.06	0.99 ↑	0.01 ↓ (O) 0.00 ↑ (H) 0.01 ↑ (O)	9.67
4	0.15	2.99 ↑	0.01 ↑ (O, H) 0.01 ↑ (O, H) 0.01 ↓ (O, H, H) 0.00 ↓ (O, H, H)	9.26

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.3.9. Esfera de solvatación $V_9^{+}-(H_2O)_m$

La conservación de la bipirámide pentagonal biapical distorsionada del nonúmero al quitarle un electrón y al interactuar con las moléculas de agua, establecen un cambio de multiplicidad pasan de ser un doblete a un singulete, en donde se pierden las interacciones  $V\cdots H$ .

La absorción de la primera molécula de agua se da a través de un sitio en posición axial de la bipirámide con una distancia V-O de 2.12 Å, mientras que el agua tiene un ángulo interno de 107.9°

Para el caso del complejo  $V_9^{+}-(H_2O)_2$ , las moléculas de agua se enlazan al cúmulo por medio de átomos de vanadio que se encuentran en sitios ecuatoriales, es decir, en la base pentagonal con enlaces V-O de 2.14 Å y 2.15 Å. Los ángulos del agua son de 107.1° y 107.4°.

La estructura para el tercer sistema sugiere que una molécula de agua se absorbe en la parte axial de la bipirámide, la segunda en un vértice de una de las caras triangulares y la tercera en un sitio ecuatorial. Las distancias de los enlaces entre el vanadio y el oxígeno van de 2.12 Å a 2.15 Å, mientras que los ángulos tienden a 108.0°.

La absorción de las cuatro moléculas de agua se da por medio de la base pentagonal de la bipirámide, es decir, a través de las posiciones ecuatoriales de enlace V-O son de 2.16 Å y 2.17 Å, con ángulos menores a 107.0° respectivamente. El arreglo se da en los cuatro átomos de vanadio omitiendo la parte apical y distorsionada del prisma. A continuación, se presentan las geometrías de mínima energía para cada sistema, su multiplicidad y sus distancias de enlace.

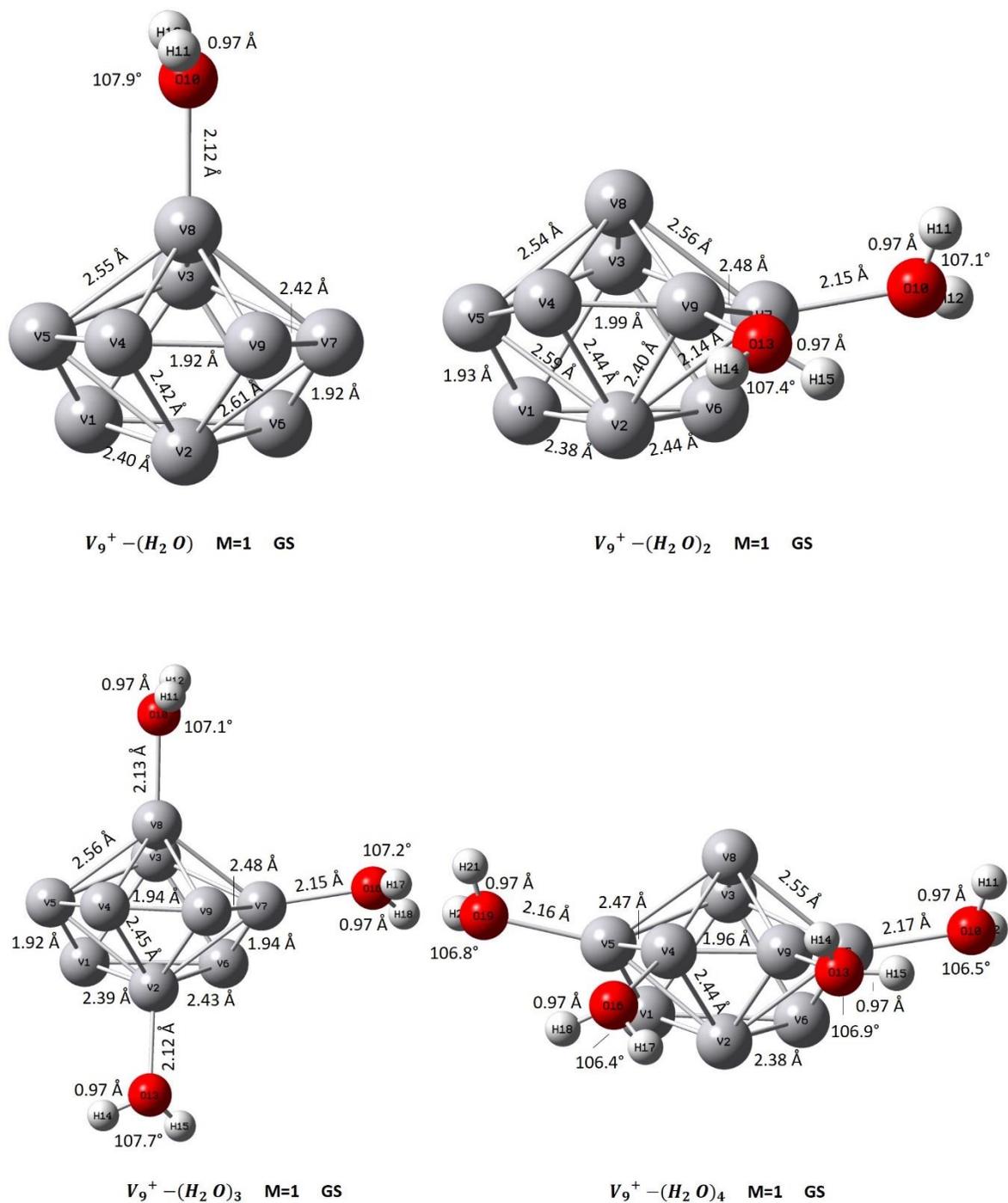


Figura 5.29. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por nueve átomos de vanadio,  $V_9^+ - (H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Un prisma trigonal triapical es el isómero más próximo al estado basal, además de ser el que más se asemeja al encontrado experimentalmente (debido a la similitud de las bandas en las frecuencias del IR) por Ratsch y su equipo [59] y de concordar con estudios previos [76] [71].

La tabla 5.36 está compuesta por los parámetros estructurales de esta última esfera de solvatación catiónica de vanadio,  $V_9^{+}-(H_2O)_m$ , que estudiaremos en este trabajo. En la tabla se observa que las distancias de enlace entre el V-O y el ángulo interno del agua empiezan a tener cambios significativos a lo largo de la solvatación del nonámero.

Tabla 5.36. Parámetros estructurales de  $V_9^{+}-(H_2O)_m$

Sistema $V_9^{+}-(H_2O)_m$	Distancia* V-O (Å)	Distancia* V...H (Å)	Distancia ** O-H (Å)		Ángulo* H-O-H (°)
1	2.118	-----	0.971	0.970	107.9
2	2.150	-----	0.972	0.971	107.1
	2.143	-----	0.971	0.972	107.4
3	2.129	-----	0.971	0.969	107.7
	2.124	-----	0.972	0.972	107.1
	2.151	-----	0.972	0.971	107.2
4	2.172	-----	0.972	0.972	106.5
	2.170	-----	0.972	0.973	106.9
	2.165	-----	0.973	0.974	106.4
	2.165	-----	0.972	0.972	106.8

\* Las distancias y el ángulo están ordenadas en base a la numeración de los átomos.

\*\* Están consideradas las distancias de los dos hidrógenos de cada molécula de agua.

Como se menciona al principio de este apartado, al tener sistemas con multiplicidades iguales a un singulete, no es posible obtener los valores de los momentos magnéticos. Lo que sí se pudo obtener fueron los momentos dipolares con máximos de 14.99 D y 14.66 D, para los sistemas con dos y cuatro moléculas de agua. El sistema con un valor muy bajo fue el cúmulo catiónico con una molécula de agua. A continuación, se presentan los valores en la siguiente tabla.

Tabla 5.37. Momento magnético y dipolar de los estados basales de  $V_9^{+}-(H_2O)_m$

Sistema $V_8^{+}-(H_2O)_m$	Momento magnético promedio <sup>1</sup> ( $\mu_B$ )	Distribución del momento magnético ( $\mu_B$ )		Momento dipolar (D)
		$V_8^{+}$	$H_2O^A$	
1	-	-	-	8.83
2	-	-	-	14.93
3	-	-	-	11.44
4	-	-	-	14.66

<sup>1</sup> El promedio se calculó con la suma de la contribución de cada átomo y se dividió entre el número de átomos presentes en el sistema.

<sup>A</sup> Átomo o átomos al que pertenece el valor de la distribución del momento magnético del agua.

### 5.3.10. Propiedades generales de las esferas de solvatación neutras y catiónicas

Es bien sabido que todos los átomos de metales de transición llevan un momento magnético finito debido al acoplamiento de la regla de Hund en sus capas  $d$  sin rellenar [42]. Lo que aún no se comprende es el cambio de este, al incrementar el número de átomos hasta convertirse en un sólido. Los estudios sobre el magnetismo del vanadio han sido de gran importancia. Por ejemplo, Conklin y su equipo [13] demostraron que el vanadio sufre una transición de una configuración paramagnética a una configuración ferromagnética en la que el parámetro de la red se incrementa. Akoh y Tasaki [3] informaron de observaciones de magnetismo en pequeñas partículas de vanadio que oscilaban entre 100 y 1000 Å de tamaño.

Tomando en cuenta lo anterior, se presenta la figura 5.30 en donde se observa de manera gráfica el momento magnético promedio por átomo de V, en función del tamaño del cúmulo. Todos los resultados calculados de los sistemas y complejos estudiados anteriormente se encuentran descritos aquí. El estudio se dividió en dos graficas: la primera exhibe el comportamiento de los complejos neutros incluyendo los cúmulos neutros aislados y la segunda contiene a los complejos catiónicos. Al realizar la comparación de todos los datos se puede ver el decremento del momento magnético en comparación a los primeros sistemas neutros,  $V_n$ , donde el mayor momento magnético se encuentra en el átomo de vanadio, seguido del dímero.

En los sistemas neutros:  $V_n$ ,  $V_n\text{-H}_2\text{O}$ ,  $V_n\text{-(H}_2\text{O)}_2$  y  $V_n\text{-(H}_2\text{O)}_3$ , se tienen aumentos en los momentos magnéticos en cúmulos pares y decrementos en cúmulos impares, para los sistemas restantes (exceptuando a los complejos catiónicos con seis, siete y ocho átomos de vanadio) se tiene un aumento en cúmulos impares y decrementos en los pares. El caso de la serie catiónica,  $V_n^+\text{-H}_2\text{O}$ , resulta ser muy interesante ya que en el intervalo  $n=2-8$ , el sistema tiende a llegar a un máximo que es alcanzado en el complejo  $V_6^+\text{-H}_2\text{O}$  y tiende a descender hasta el complejo  $V_8^+\text{-H}_2\text{O}$ , donde llega a su mínimo, este comportamiento continuo en los complejos con dos y tres moléculas de agua.

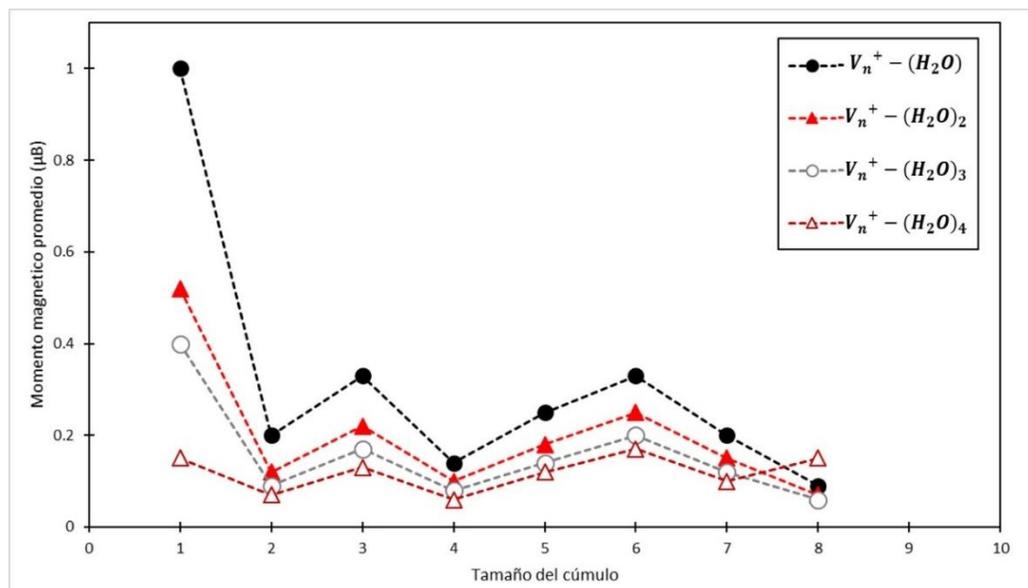
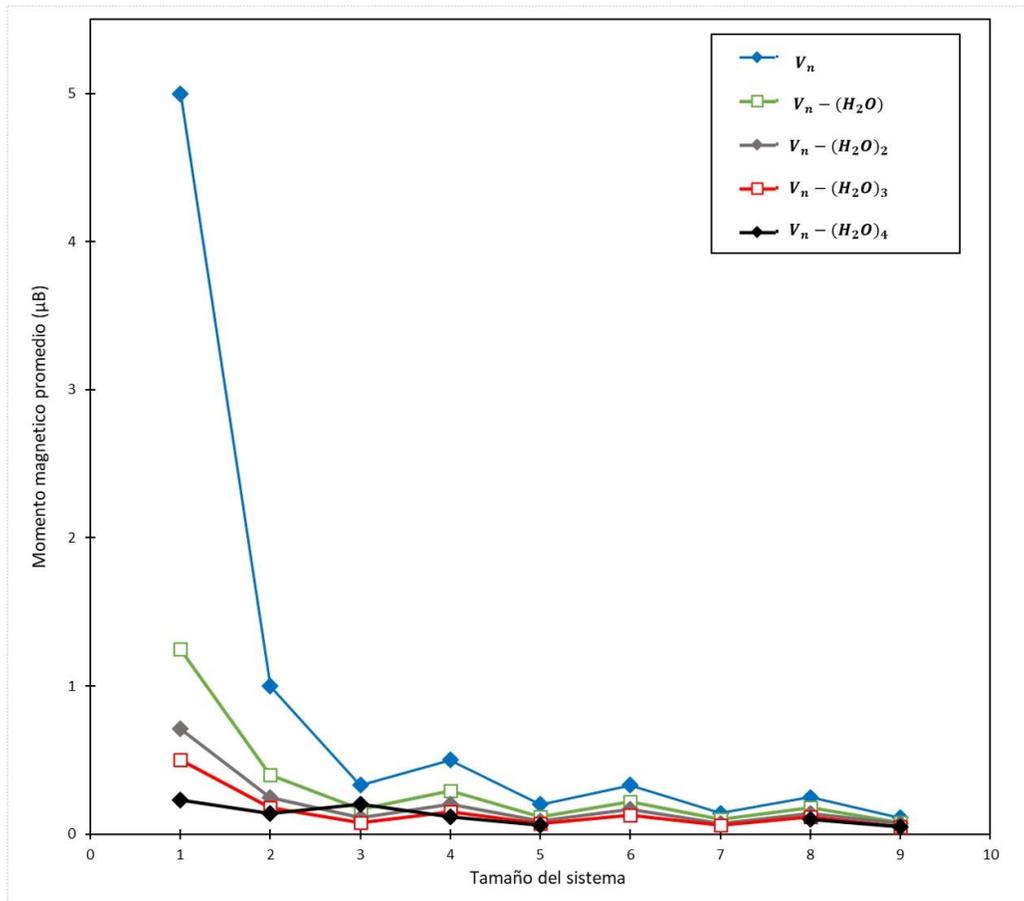


Figura 5.30. Momento magnético promedio por átomo de V, en función del tamaño de los sistemas:  $V_n$ ,  $V_n - (H_2O)_m$  y  $V_n^+ - (H_2O)_m$ .

En la tabla que se presenta a continuación se observa de manera generalizada las energías relativas de las multiplicidades de las estructuras de mínima energía de todos los sistemas estudiados en las secciones anteriores.

El único caso en donde se observa una diferencia de energía relativa con valores entre 0.45 – 1.43 kcal/mol es en la esfera de solvatación neutra del cúmulo con ocho átomos de vanadio, lo que advierte que tanto el triplete como el singulete son estados degenerados.

Para los complejos catiónicos el caso que tiene un comportamiento similar es para el sistema  $V_7^+-(H_2O)_3$  con una diferencia de 0.51 kcal/mol entre el triplete (GS) y el singulete.

De manera general, en los sistemas neutros con átomos pares de vanadio se obtienen multiplicidades de triplete como mínima energía, seguidas del singulete como multiplicidades próximas en energía. Mientras que los complejos neutros con átomos impares de vanadio optan por multiplicidades de doblete como su GS, seguido en energía relativa de un cuadruplete, excepto en el caso de  $V_3-(H_2O)_4$  en donde el cuadruplete es el estado de mínima energía estando a 0.61 kcal/mol del doblete.

En los complejos catiónicos con átomos pares e impares de vanadio se puede ver que muy difícilmente haya un cambio de multiplicidad para los estados de mínima energía respecto a la multiplicidad más cercana en energía, aunque estas diferencias pudieran llegar a ser menores a 3.00 kcal/mol, en los casos en los que si hubo un cambio de multiplicidad fue debido a que no se obtuvo una optimización del sistema y se optó por trabajar y estudiar a los sistemas con las multiplicidades siguientes.

Tabla 5.38. Energías relativas de los complejos neutros y catiónicos,  $V_n-(H_2O)_m$  y  $V_n^{+}-(H_2O)_m$

Complejo neutro	Multiplicidad (M)	Energía relativa (kcal/mol)	Complejo catiónico	Multiplicidad (M)	Energía relativa (kcal/mol)
<b>V-(H<sub>2</sub>O)</b>	6	GS	<b>V<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)</b>	5	GS
	4	12.45		3	26.72
	2	32.24		1	64.93
<b>V-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	6	GS	<b>V<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	5	GS
	4	4.40		3	25.30
	2	21.54		1	62.12
<b>V-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	6	GS	<b>V<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	5	GS
	4	2.02		3	21.54
	2	22.43		1	60.06
<b>V-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub></b>	4	GS	<b>V<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub></b>	3	GS
	6	8.02		1	31.92
	2	21.23		5	-
<b>V<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)</b>	3	GS	<b>V<sub>2</sub><sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)</b>	2	GS
	1	8.12		4	1.99
	5	18.92		6	27.56
<b>V<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	3	GS	<b>V<sub>2</sub><sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	2	GS
	1	4.23		4	8.43
	5	18.13		6	34.51
<b>V<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	3	GS	<b>V<sub>2</sub><sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	2	GS
	1	1.71		4	1.13
	5	19.02		6	27.38
<b>V<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub></b>	3	GS	<b>V<sub>2</sub><sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub></b>	2	GS
	1	0.36		4	0.40
	5	20.04		6	26.35
<b>V<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O)</b>	2	GS	<b>V<sub>3</sub><sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)</b>	3	GS
	4	0.51		5	5.59
	6	4.51		1	11.54
<b>V<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	2	GS	<b>V<sub>3</sub><sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	3	GS
	4	2.71		5	6.04
	6	5.77		1	15.98
<b>V<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	2	GS	<b>V<sub>3</sub><sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub></b>	3	GS
	4	1.61		5	-
	6	2.99		1	15.92
<b>V<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub></b>	4	GS	<b>V<sub>3</sub><sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub></b>	3	GS
	2	0.61		5	5.82
	6	10.53		1	-

Tabla 5.39. Energías relativas de los complejos neutros y catiónicos,  $V_n-(H_2O)_m$  y  $V_n^{+}-(H_2O)_m$  (Continuación)

Complejo neutro	Multiplicidad (M)	Energía relativa (kcal/mol)	Complejo catiónico	Multiplicidad (M)	Energía relativa (kcal/mol)
$V_4-(H_2O)$	3	GS	$V_4^{+}-(H_2O)$	2	GS
	1	5.70		4	8.83
	5	8.55		6	21.75
$V_4-(H_2O)_2$	3	GS	$V_4^{+}-(H_2O)_2$	2	GS
	1	3.42		4	9.02
	5	5.43		6	21.96
$V_4-(H_2O)_3$	3	GS	$V_4^{+}-(H_2O)_3$	2	GS
	1	5.70		4	7.97
	5	8.53		6	23.22
$V_4-(H_2O)_4$	3	GS	$V_4^{+}-(H_2O)_4$	2	GS
	1	1.97		4	7.30
	5	10.36		6	21.94
$V_5-(H_2O)$	2	GS	$V_5^{+}-(H_2O)$	3	GS
	4	3.92		5	2.15
	6	9.65		1	8.66
$V_5-(H_2O)_2$	2	GS	$V_5^{+}-(H_2O)_2$	3	GS
	4	5.38		1	2.84
	6	11.82		5	3.00
$V_5-(H_2O)_3$	2	GS	$V_5^{+}-(H_2O)_3$	3	GS
	4	5.25		5	1.96
	6	9.80		1	3.94
$V_5-(H_2O)_4$	2	GS	$V_5^{+}-(H_2O)_4$	3	GS
	4	3.95		1	1.93
	6	7.71		5	-
$V_6-(H_2O)$	3	GS	$V_6^{+}-(H_2O)$	4	GS
	1	1.63		2	2.08
	5	5.45		6	14.50
$V_6-(H_2O)_2$	3	GS	$V_6^{+}-(H_2O)_2$	4	GS
	1	0.53		2	1.12
	5	5.74		6	14.45
$V_6-(H_2O)_3$	3	GS	$V_6^{+}-(H_2O)_3$	4	GS
	1	1.45		2	2.09
	5	7.54		6	15.61
$V_6-(H_2O)_4$	-	-	$V_6^{+}-(H_2O)_4$	4	GS
	-	-		2	2.19
	-	-		6	-

Tabla 5.40. Energías relativas de los complejos neutros y catiónicos,  $V_n-(H_2O)_m$  y  $V_n^{+}-(H_2O)_m$  (Continuación)

Complejo neutro	Multiplicidad (M)	Energía relativa (kcal/mol)	Complejo catiónico	Multiplicidad (M)	Energía relativa (kcal/mol)
$V_7-(H_2O)$	2	GS	$V_7^{+}-(H_2O)$	3	GS
	4	5.40		1	2.75
	6	14.04		5	6.87
$V_7-(H_2O)_2$	2	GS	$V_7^{+}-(H_2O)_2$	3	GS
	4	5.27		1	3.22
	6	12.77		5	-
$V_7-(H_2O)_3$	2	GS	$V_7^{+}-(H_2O)_3$	3	GS
	4	4.81		1	0.51
	6	14.79		5	-
$V_7-(H_2O)_4$	-	-	$V_7^{+}-(H_2O)_4$	3	GS
	-	-		1	-
	-	-		5	6.57
$V_8-(H_2O)$	3	GS	$V_8^{+}-(H_2O)$	2	GS
	1	0.46		4	4.51
	5	-		6	20.27
$V_8-(H_2O)_2$	3	GS	$V_8^{+}-(H_2O)_2$	2	GS
	1	1.42		4	3.86
	5	10.53		6	14.65
$V_8-(H_2O)_3$	3	GS	$V_8^{+}-(H_2O)_3$	2	GS
	1	1.35		4	4.02
	5	12.17		6	18.52
$V_8-(H_2O)_4$	3	GS	$V_8^{+}-(H_2O)_4$	4	GS
	1	0.48		6	14.48
	5	12.87		2	-
$V_9-(H_2O)$	2	GS	$V_9^{+}-(H_2O)$	1	GS
	4	5.90		3	1.53
	6	19.91		5	7.53
$V_9-(H_2O)_2$	2	GS	$V_9^{+}-(H_2O)_2$	1	GS
	4	6.52		3	2.43
	6	19.34		5	15.95
$V_9-(H_2O)_3$	2	GS	$V_9^{+}-(H_2O)_3$	1	GS
	4	6.78		3	1.34
	6	19.90		5	9.53
$V_9-(H_2O)_4$	3	GS	$V_9^{+}-(H_2O)_4$	1	GS
	1	6.39		3	2.69
	5	12.95		5	6.03

#### 5.4. ENERGÍAS DE IONIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS $V_n - (H_2O)_m$

La adsorción de las moléculas de agua a la estructura metálica cambia de forma significativa los parámetros electrónicos y en algunos casos estructurales del cúmulo aislado. La energía de ionización para los complejos con agua se obtuvo con la ecuación 4.1. La energía de ionización adiabática se calculó con los estados basales de cada uno de los complejos, los cuales se analizaron y presentaron en las secciones anteriores.

En la tabla 5.40 se presentan los resultados obtenidos de las energías de ionización adiabáticas calculadas, y los valores experimentales reportados por Cox *et al.* [15] para los sistemas de vanadio aislados,  $V_n$ .

Tabla 5.41. Energía de ionización adiabática para complejos de vanadio con hasta cuatro moléculas de agua,  $V_n-(H_2O)_m$

Número de átomos	Exp de $V_n$ <sup>b</sup>	EIA (eV)			
		$V_n-(H_2O)$	$V_n-(H_2O)_2$	$V_n-(H_2O)_3$	$V_n-(H_2O)_4$
1	6.74	5.76	4.76	4.47	4.84
2	6.10	5.45	4.62	4.51	4.45
3	5.49	5.16	4.74	4.51	4.49
4	5.62	5.04	4.64	4.41	4.16
5	5.47	5.09	4.79	4.56	4.75
6	5.37	4.94	4.68	4.38	-
7	5.24	4.98	4.71	4.26	-
8	5.36	4.93	4.72	4.45	4.42
9	5.20	4.81	4.54	4.47	4.59

<sup>b</sup> Referencia [15]

Los valores obtenidos para la energía de ionización adiabática de los sistemas  $V_n-(H_2O)$  presentaron en promedio una menor diferencia al ser comparados con los experimentos de los sistemas aislados,  $V_n$ , estas diferencias fueron menores a 1.00 eV. Los complejos con dos y tres moléculas de agua fueron disminuyendo ligeramente su energía de ionización, caso contrario a los sistemas  $V_n-(H_2O)_4$  en

donde tres de los siete casos expuestos en la última columna tienen un aumento de energía casi igualando los valores de  $V_n-(H_2O)_2$ , esto se puede explicar debido a que la relajación o contracción estructural en estos cúmulos no es determinante en el proceso de ionización. Dichos valores presentados en las últimas tres columnas mantienen oscilaciones entre 5.00 y 4.00 eV. El único caso en el que se presentó un descenso brusco en la EI fue en el complejo  $V-(H_2O)_3$  con un valor de 4.47 eV, además de que fue el único complejo con agua que tuvo una diferencia de 2.27 eV respecto al experimento del cúmulo aislado.

De manera general los valores obtenidos para la EIA presentaron oscilaciones que van disminuyendo conforme el número de moléculas de agua aumentan en la esfera de solvatación. Se compara en la figura 5.31 las energías adiabáticas para las series de cúmulos aislados y cúmulos con hasta cuatro moléculas de agua.

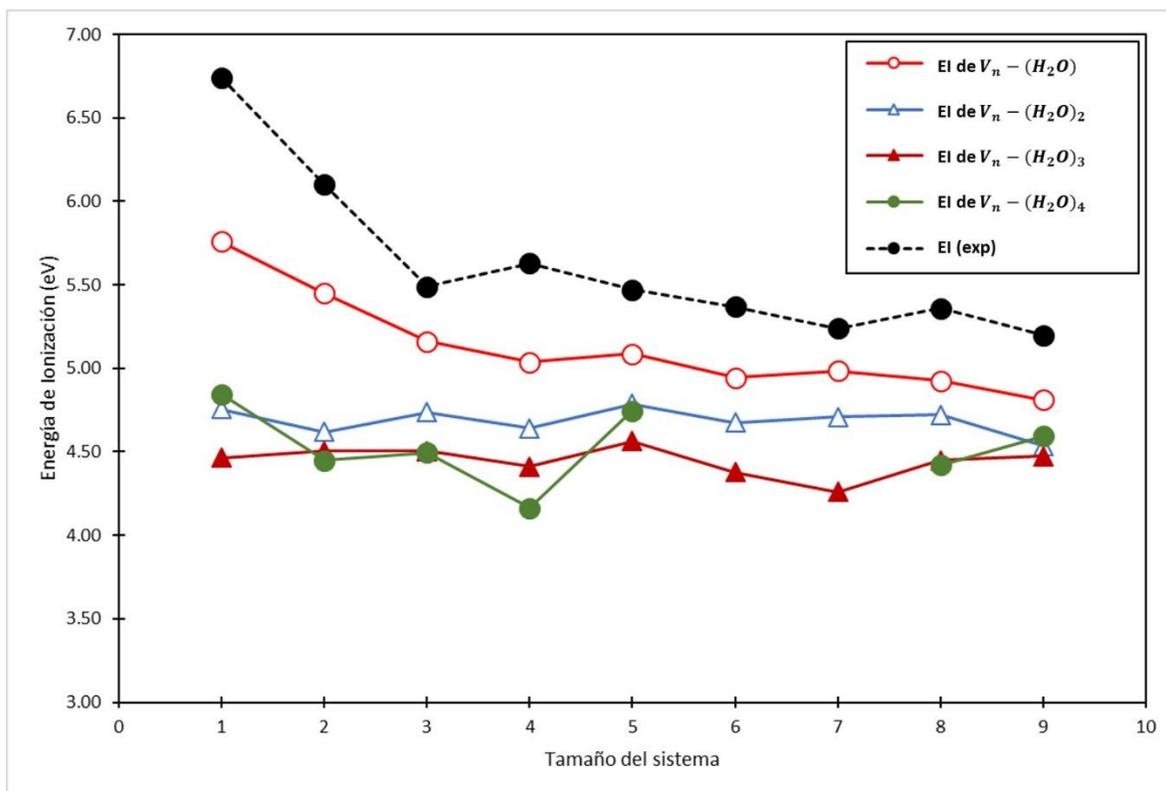


Figura 5.31. Energías de ionización adiabáticas de los sistemas  $V_n-(H_2O)_m$

Las energías de ionización expuestas en la gráfica, corresponden a los datos de la tabla 5.40 y en todos los casos, se cumplió la regla  $\Delta M = \pm 1$ , comunmente utilizada para este tipo de analisis. Los resultados teóricos para los sistemas  $V_n$ -(H<sub>2</sub>O),  $V_n$ -(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> y  $V_n$ -(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> siguen las principales tendencias del experimento, en donde la EIA disminuye a medida que el cúmulo crece, lo que se explica por la deslocalización de los electrones externos a través del cúmulo. En el caso de  $V_n$ -(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> los valores llegan a sobreponerse entre los complejos con dos y tres moléculas de agua.

Un relajamiento notorio ocurre en la esfera de solvatación del cúmulo metálico con cuatro átomos de vanadio,  $V_4$ -(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> ya que dentro de los experimentos es uno de los cúmulos en los que se exhibe un máximo local

Además, como se observa en la figura 5.31, la adsorción de moléculas de agua produce una reducción considerable de las energías de ionización de los sistemas  $V_n$ -(H<sub>2</sub>O) estudiados,  $n \leq 13$  y  $m \leq 4$ .

La energía de ionización es un parámetro útil para caracterizar de forma teórica el estado energético y electrónico de un cúmulo (reactividad del cúmulo), debido a la correlación que existe entre ambas propiedades y la energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO. Por esta razón, se puede llegar a decir que las estructuras encontradas pueden ser verdaderamente los estados basales de los cúmulos de vanadio solvatados.

## 5.5. ENERGÍAS DE UNIÓN PARA LOS COMPLEJOS $V_n - (H_2O)_m$

Se han realizado estudios previos que detallan la interacción entre cúmulos de vanadio y otras moléculas (CO, N<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) [14] [32] [75] así como aquellos que analizan la interacción del catión de vanadio con una o hasta varias moléculas de agua [16] [37] [64].

Experimentalmente, se han medido la reactividad química [32], los potenciales de ionización [79], las energías de disociación [69] de pequeños cúmulos de vanadio. También *Su* y su equipo de trabajo [69] han obtenido de manera experimental las energías de unión ( $D_0$ ) y mecanismos de disociación para  $V_n^+$  ( $n=2-20$ ), mientras que las energías de unión de los sistemas  $V_n$  ( $n=2-18$ ) se derivan de esta información y de las energías de ionización reportadas en la literatura [69].

Las energías de unión para las moléculas de agua enlazadas en el cúmulo se determinaron con la ecuación 4.2. Los resultados para  $D_0$  se muestran en la figura 5.32 y en la tabla 5.41.

Para los complejos neutros  $V_n-(H_2O)$ , las  $D_0$  oscilan en un rango de entre 10 – 20 kcal/mol. Sorprendentemente, en la mayoría de los casos presentan un comportamiento par-impar en el rango de tamaño estudiado de  $n = 1$  a 9, es decir, en  $V_n-(H_2O)$ , los máximos (mínimos) se producen para los cúmulos impares (pares). En los únicos casos en donde no ocurre esta tendencia es en los cúmulos con dos y tres átomos de vanadio, debido a que el sistema  $V_2-(H_2O)$  obtuvo una energía de unión mucho mayor que  $V_3-(H_2O)$ .

Los sistemas  $V_n-(H_2O)_2$ , tienen oscilaciones que se encuentran entre 10 y 15 kcal/mol y tienen un comportamiento similar a los sistemas con una molécula de agua. En el caso de  $V_3-(H_2O)_2$  la energía de unión aumenta y es mucho mayor que  $V_2-(H_2O)_2$ ; también ocurre un cambio de energía para  $V_9-(H_2O)_2$  el cual desciende.

Con tres y cuatro moléculas de agua las tendencias en las energías de unión se parecen más entre sí, ya que los máximos y mínimos se encuentran en los mismos

cúmulos de vanadio, hay un salto en la gráfica para  $V_6-(H_2O)_4$  y  $V_7-(H_2O)_4$  debido a que no se pudo obtener una optimización de estos sistemas.

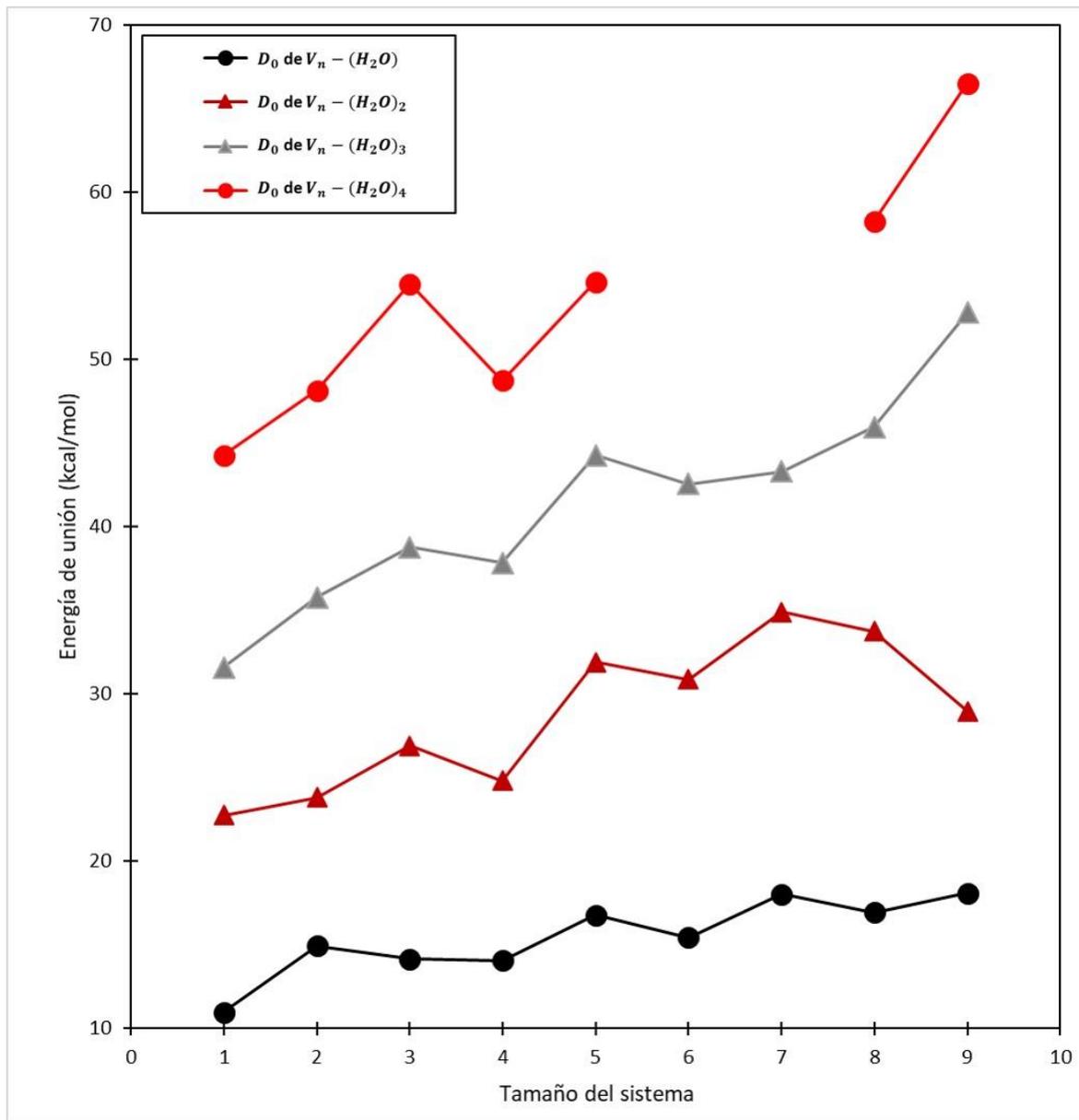


Figura 5.32. Energía de unión de los sistemas neutros  $V_n-(H_2O)_m$

Tabla 5.42. Energías de unión ( $D_0$ ) en kcal/mol, para los estados basales de los sistemas  $V_n-(H_2O)_m$

$V_n-(H_2O)$	$D_0$	$V_n-(H_2O)_2$	$D_0$	$V_n-(H_2O)_3$	$D_0$	$V_n-(H_2O)_4$	$D_0$
$V-(H_2O)$ $M=6, GS$	10.98	$V-(H_2O)_2$ $M=6, GS$	22.76	$V-(H_2O)_3$ $M=6, GS$	31.58	$V-(H_2O)_4$ $M=4, GS$	44.27
$V_2-(H_2O)$ $M=3, GS$	14.95	$V_2-(H_2O)_2$ $M=3, GS$	23.82	$V_2-(H_2O)_3$ $M=3, GS$	35.78	$V_2-(H_2O)_4$ $M=3, GS$	48.14
$V_3-(H_2O)$ $M=2, GS$	14.15	$V_3-(H_2O)_2$ $M=2, GS$	26.90	$V_3-(H_2O)_3$ $M=2, GS$	38.76	$V_3-(H_2O)_4$ $M=4, GS$	54.51
$V_4-(H_2O)$ $M=3, GS$	14.07	$V_4-(H_2O)_2$ $M=3, GS$	24.81	$V_4-(H_2O)_3$ $M=3, GS$	37.84	$V_4-(H_2O)_4$ $M=3, GS$	48.75
$V_5-(H_2O)$ $M=2, GS$	16.80	$V_5-(H_2O)_2$ $M=2, GS$	31.89	$V_5-(H_2O)_3$ $M=2, GS$	44.26	$V_5-(H_2O)_4$ $M=2, GS$	54.63
$V_6-(H_2O)$ $M=3, GS$	15.44	$V_6-(H_2O)_2$ $M=3, GS$	30.87	$V_6-(H_2O)_3$ $M=3, GS$	42.54	$V_6-(H_2O)_4$	-
$V_7-(H_2O)$ $M=2, GS$	18.04	$V_7-(H_2O)_2$ $M=2, GS$	34.88	$V_7-(H_2O)_3$ $M=2, GS$	43.29	$V_7-(H_2O)_4$	-
$V_8-(H_2O)$ $M=3, GS$	16.95	$V_8-(H_2O)_2$ $M=3, GS$	33.75	$V_8-(H_2O)_3$ $M=3, GS$	45.94	$V_8-(H_2O)_4$ $M=3, GS$	58.26
$V_9-(H_2O)$ $M=2, GS$	18.09	$V_9-(H_2O)_2$ $M=2, GS$	28.96	$V_9-(H_2O)_3$ $M=2, GS$	52.80	$V_9-(H_2O)_4$ $M=2, GS$	66.52

En la literatura se encuentra descrito que la energía de disociación y la energía de unión conservan el mismo valor lo que significa que para un sistema sin barrera de activación para la disociación, el límite de la disociación inducida por colisión es igual a la fuerza de adhesión. Las barreras suelen estar ausentes en los procesos de las moléculas de iones cuando no hay restricciones de spin o de momento angular orbital [1]. Es por eso por lo que se pueden encontrar reportadas mayormente las energías de disociación que las energías de unión.

Tomando en cuenta los valores de la tabla anterior, las energías de unión obtenidas y de las respectivas multiplicidades de cada sistema, se puede creer que los complejos con número par de átomos de vanadio tienden a presentar una mayor estabilidad por sí mismos, con configuraciones simétricas de carga en cada una de las partes diméricas que aparecen dentro del mismo cúmulo y que al ir interactuando con las moléculas de agua estas originan una alteración electrónica que desfavorece al sistema. En el caso contrario de los complejos con átomos impares, en donde una distribución de espín y de carga tenderá a brindar estabilidad al complejo formado.

A medida que el tamaño del cúmulo crece, la  $D_0$  va aumentando conforme las moléculas de agua aumentan en el cúmulo, además de que el evento de adsorción produce cambios sensibles en las tendencias de dichos sistemas.

## 5.6. ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO

Los pequeños cúmulos o nanopartículas exhiben propiedades que a menudo son bastante diferentes de las de la fase condensada [8]. Por ejemplo, se ha demostrado que los pequeños grupos metálicos exhiben propiedades magnéticas inusuales [6]. Otro de los estudios que ayuda al análisis de estos sistemas es la espectroscopia infrarroja ya que en el caso de los cúmulos de vanadio neutros estos conservan su estructura al quitar un electrón y quedar con carga positiva, por lo que es posible encontrar estudios [59] que contengan datos teóricos y experimentales comparables con los resultados.

Para esta sección se presentan los espectros de infrarrojo de los sistemas de cúmulos aislados de vanadio en su estado basal, también se presentan los complejos neutros y catiónicos de la primera esfera de solvatación. Se analizaron diversas zonas de vibración, correspondientes a los principales modos normales, para posteriormente, caracterizar las interacciones entre el vanadio y la molécula de agua.

### 5.5.1. Espectros de Infrarrojo de cúmulos $V_n$

Entre los trabajos para cúmulos de vanadio destaca uno en particular realizado por Ratsch y colaboradores en el 2005 donde lograron obtener espectros infrarrojos de los cúmulos catiónicos de vanadio,  $V_n^+$ ,  $n= 3 - 15$ , a través de DFT, comparando las señales obtenidas de forma experimental y teórica. A continuación, se presentan los espectros de infrarrojo de los estados basales de los cúmulos de vanadio neutros en donde se puede apreciar que la región en donde presentan actividad los modos vibracionales se encuentra en un rango de frecuencia de 0 - 500  $\text{cm}^{-1}$ .

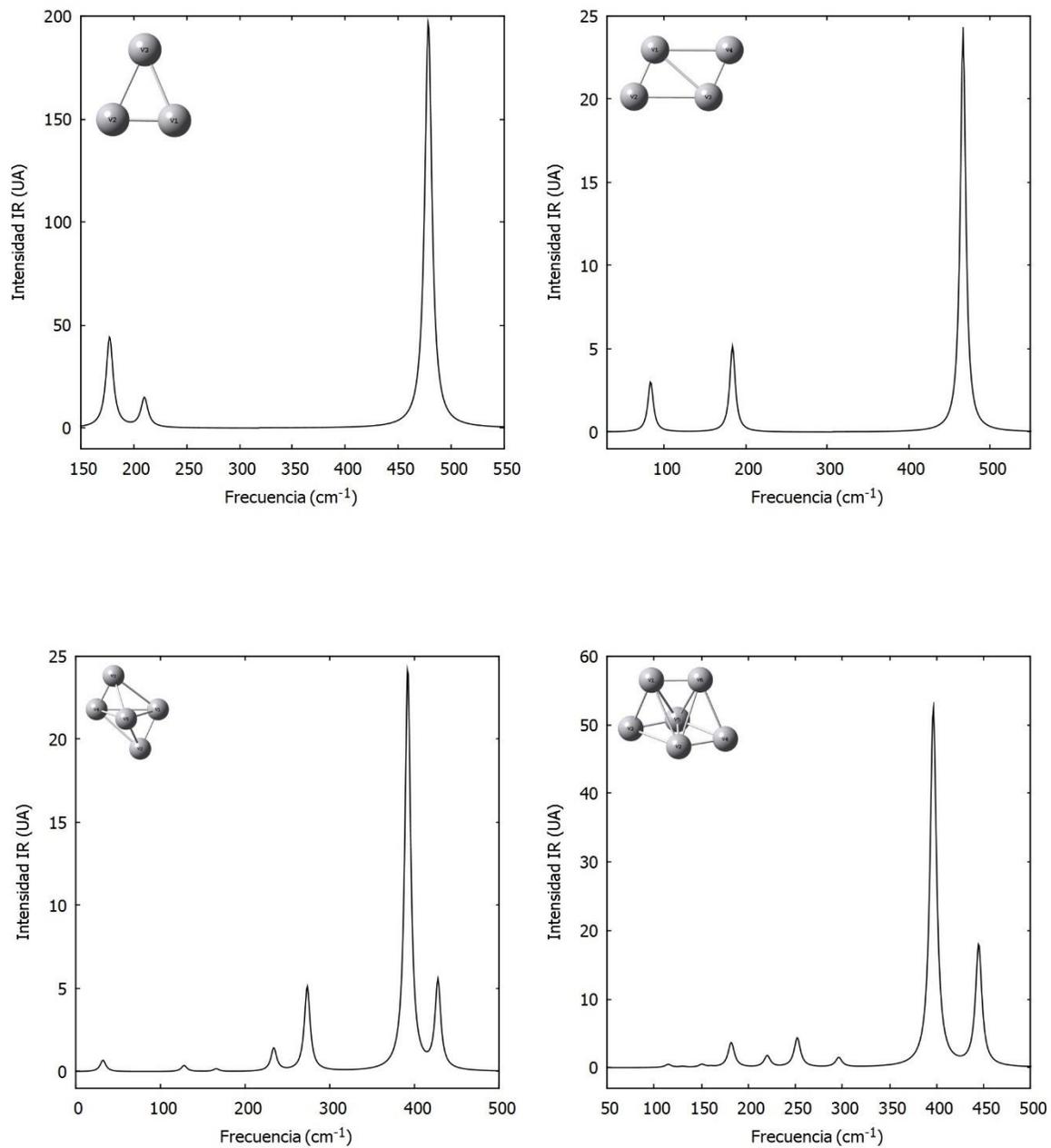


Figura 5.33. Espectros de Infrarrojo de vanadio neutros,  $V_n$ , con  $3 \leq n \leq 9$ .

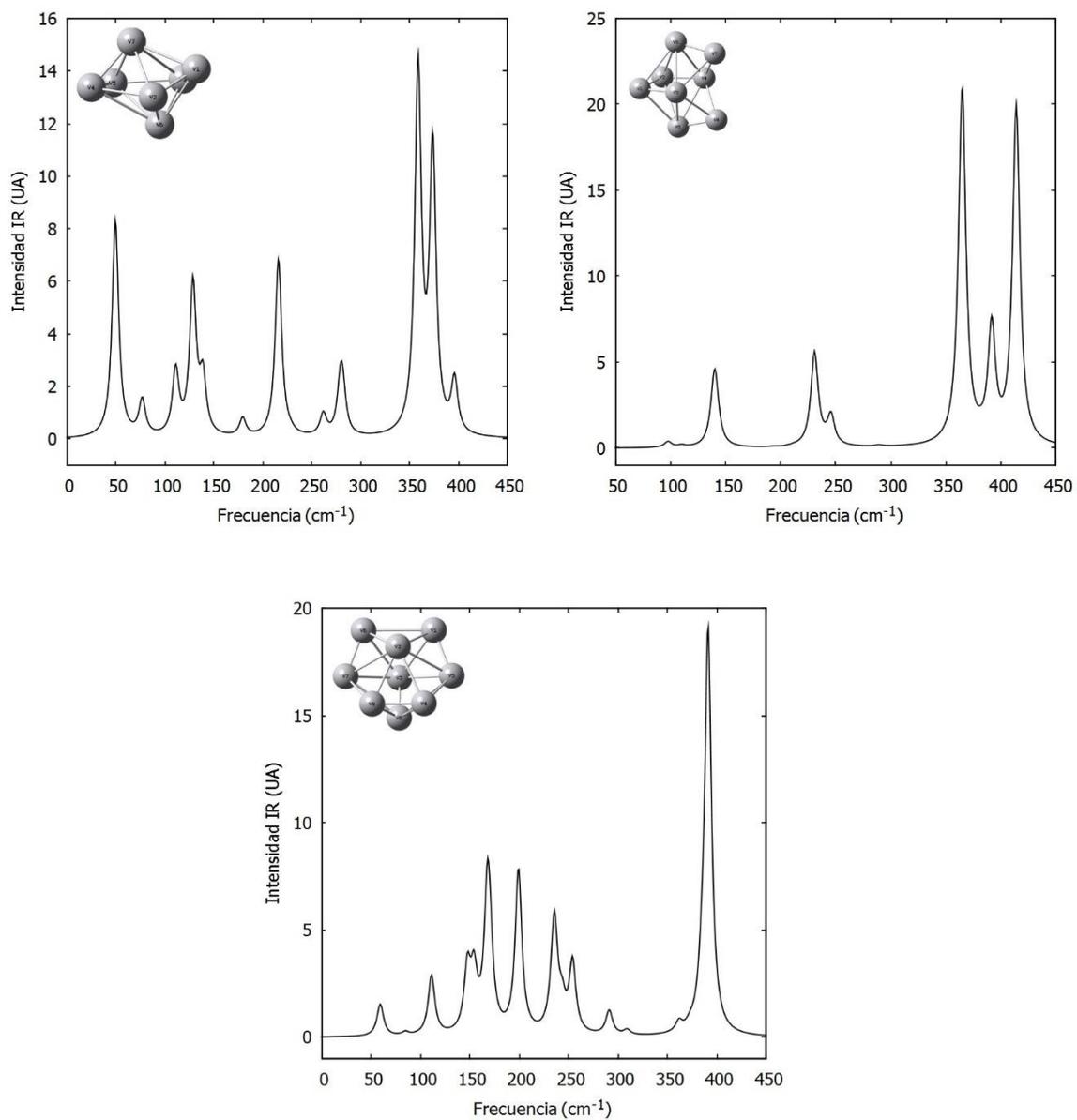


Figura 5.27. Espectros de Infrarrojo de vanadio neutros,  $V_n$ ,  $n=3-9$ . (Continuación)

El trímero de vanadio cuenta con tres bandas que corresponden a los modos normales de vibración. La primera banda se debe al *stretching* asimétrico ( $\nu_{asim}$ ) y se encuentra en  $177\text{ cm}^{-1}$ , la segunda banda se debe al *stretching* simétrico ( $\nu_{sim}$ ) del cúmulo y está en  $210\text{ cm}^{-1}$ , la tercera banda de bending ( $\delta$ ) y la tenemos en  $478\text{ cm}^{-1}$ , esta última es la más intensa y se da con el cambio de ángulo entre los dos átomos de vanadio que se encuentran en la base del triángulo.

Para el tetrámero de estructura romboidal se esperarían seis modos vibracionales (de acuerdo con la fórmula para moléculas poliatómicas no lineales  $N^\circ \text{ de modos} = 3n - 6$ ), pero en el espectro IR solo aparecen tres señales. Las bandas que se presentan van de la señal menos intensa  $83\text{ cm}^{-1}$  a la más intensa que se encuentra en  $467\text{ cm}^{-1}$ .

El cúmulo formado por cinco átomos de vanadio presenta una mayor actividad en el espectro de Infrarrojo a partir de  $233\text{ cm}^{-1}$  y terminando en  $430\text{ cm}^{-1}$ , en donde se encuentran cuatro señales y la más intensa es la que corresponde al modo vibracional de estiramiento que se da en los dos pares diméricos presentes en la base cuadrangular del pentámero con una frecuencia de  $391\text{ cm}^{-1}$ .

En todo el espectro IR del hexámero se logran apreciar con gran claridad dos de las doce señales esperadas, la de mayor intensidad se debe al estiramiento de los pares diméricos de la base en  $397\text{ cm}^{-1}$  y la última señal se debe al estiramiento de los dos átomos superiores en  $444\text{ cm}^{-1}$ .

El cúmulo  $V_7$  tiene un espectro de Infrarrojo similar al calculado por Ratsch para la forma catiónica del cúmulo,  $V_7^+$ , con ligeros desplazamientos hacia frecuencias más altas por parte de las tres bandas presentes en  $300\text{ cm}^{-1}$  y desplazamientos a bajas frecuencias para las presentes para las dos bandas en  $150\text{ cm}^{-1}$ . La comparación de datos experimentales del cúmulo catiónico demuestra una muy buena correlación para la geometría de la bipirámide pentagonal distorsionada ya que las bandas encontradas para la parte neutra solo difiere en ligeros desplazamientos con su parte catiónica, esta es una muy buena geometría para el heptámero.

El espectro que se calculó para la estructura octaédrica biapical distorsionada del cúmulo  $V_8$ , concuerda mejor con el que se observó experimentalmente para  $V_8^+$  en donde posee bandas de absorción en  $227\text{cm}^{-1}$ ,  $260\text{cm}^{-1}$ ,  $289\text{cm}^{-1}$ ,  $315\text{cm}^{-1}$  y  $327\text{cm}^{-1}$  [59]. Las últimas tres bandas del espectro experimental fueron desplazadas por arriba de  $350\text{cm}^{-1}$  en el calculado teóricamente y las primeras dos fueron desplazadas a frecuencias menores de  $250\text{cm}^{-1}$ . Por lo tanto, concluimos que esta es la estructura del cúmulo  $V_8$ . Las dos bandas más intensas que aparecen en el espectro son en  $365\text{cm}^{-1}$  y  $414\text{cm}^{-1}$  y corresponden a los estiramientos entre los átomos que forman los dímeros en la estructura.

El estado electrónico de mínima energía del cúmulo  $V_9$  sugiere actividad en el IR en un intervalo de  $50\text{cm}^{-1}$ - $400\text{cm}^{-1}$ . La señal con mayor intensidad se encuentra en  $391\text{cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento de los átomos de vanadio de una de las pirámides de la estructura que se encuentra en la parte de arriba de acuerdo con la figura 5.27. En el espectro infrarrojo experimental de  $V_9^+$  se presentan tres picos consecutivos dentro de un intervalo de  $300$  a  $350\text{cm}^{-1}$ , con un cuarto en  $215\text{cm}^{-1}$ . El cúmulo calculado con geometría bipirámide pentagonal biapical muestra estos tres picos consecutivos en  $168$ ,  $199$  y  $236\text{cm}^{-1}$ , aunque es notorio un corrimiento hacia longitudes de onda más bajas con respecto al experimental.

### 5.5.2. Espectros de Infrarrojo de los complejos $V-(\text{H}_2\text{O})_m$ y $V^+(\text{H}_2\text{O})_m$

Las frecuencias vibracionales producidas por los programas *ab initio* a menudo se multiplican por un factor de escalamiento (en el rango de 0.8 a 1.0) para que coincida mejor con las frecuencias vibracionales experimentales [12]. Este factor de escalamiento ( $c$ ) compensa dos problemas, el primero es que el cálculo de la estructura electrónica es una aproximación al estado real, pero si se lleva a cabo un cálculo *full configuration interaction* (función de onda de determinantes múltiples), que toma en cuenta todos los estados electrónicos que puede adoptar un sistema [78]. El segundo problema es que la superficie de energía potencial (SEP) no es

armónica. El cálculo para determinar el factor de escalamiento para la corrección de los datos teóricos de la molécula de agua se da de la siguiente manera:

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

Donde  $v_i$  son las frecuencias experimentales y  $\omega_i$  las frecuencias teóricas calculadas. De acuerdo con los datos experimentales [72] y teóricos obtenidos sobre las frecuencias de la molécula de agua se obtiene la tabla 5.42.

Tabla 5.43. Frecuencias de vibración en el infrarrojo para la molécula de agua

Modo de vibración	Frecuencias IR (cm <sup>-1</sup> )		
	Experimental <sup>c</sup>	Teórico	Teórico corregido
<b>Tensión simétrica: <math>\nu_1</math></b>	3657.1	3722.2	3655.2
<b>Flexión: <math>\nu_2</math></b>	1594.7	1609.4	1580.4
<b>Tensión asimétrica: <math>\nu_3</math></b>	3755.9	3828.6	3759.7

<sup>c</sup> Referencia [72].

El valor calculado para  $c$  con la ecuación 5.1. fue igual a 0.982. En la tabla 5.42 se muestra que el factor de escalamiento corrige de forma óptima los valores en las frecuencias de vibración del agua. De acuerdo con los datos consultados el factor de escalamiento solo es útil en la corrección de los valores de la molécula de agua en fase gaseosa, pero al utilizar complejos del tipo H<sub>2</sub>O – Metal este factor tiende a no ser tan viable.

A continuación, se presenta la tabla 5.43 en donde se presentan las frecuencias vibracionales de flexión de las moléculas de agua para los complejos neutros y catiónicos del átomo de vanadio. Para el caso de las esferas de solvatación neutras y catiónicas no se encontraron valores experimentales que se puedan reportar.

Tabla 5.44. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas  $V-(H_2O)_m$  y  $V^+-(H_2O)_m$

Sistemas	Frecuencias IR ( $cm^{-1}$ )				Exp
	Teórico	Teórico corregido	$\Delta v^e_{teo}$	$\Delta v^e_{teocorr}$	
$V-(H_2O)$	1570	1542	-25	-53	-
$V^+-(H_2O)$	1618	1589	23	-6	-
$V-(H_2O)_2$	1565	1537	-30	-58	-
$V^+-(H_2O)_2$	1620	1591	25	-4	-
$V-(H_2O)_3$	1567	1539	-28	-56	-
	1611 <sup>d</sup>	1582	11	-13	-
$V^+-(H_2O)_3$	1613	1584	18	-11	-
	1654 <sup>d</sup>	1624	59	-29	-
$V-(H_2O)_4$	1463	1437	-132	-158	-
$V^+-(H_2O)_4$	1576	1548	-19	-47	-
	1606 <sup>d</sup>	1577	11	-18	-

<sup>d</sup> Aparición de un segundo modo de flexión en el sistema.

<sup>e</sup> Diferencia entre la vibración calculada y la experimental del agua ( $1595\text{ cm}^{-1}$ )

Con base en la tabla anterior se puede observar de forma clara que los resultados corregidos para los complejos neutros se alejan del valor experimental para la molécula de agua aislada y que los complejos catiónicos lograron acercarse de una mejor manera a ese valor, es por esto por lo que el factor de escalamiento no sirve para los sistemas Metal- $H_2O$ . El factor de escala usado en los resultados teóricos no logró ajustar estos valores al experimento debido a la interacción de la molécula de agua con el cúmulo metálico, es decir, el fenómeno de adsorción generó un cambio electrónico y estructural de dicha molécula, repercutiendo de forma directa en sus frecuencias de vibración en el espectro de infrarrojo. De esta forma se dice que el agua pierde su carácter de molécula aislada al interactuar con el cúmulo, por esta razón, es imposible describir las vibraciones de los complejos en función de los parámetros vibracionales para el agua en estado gaseoso.

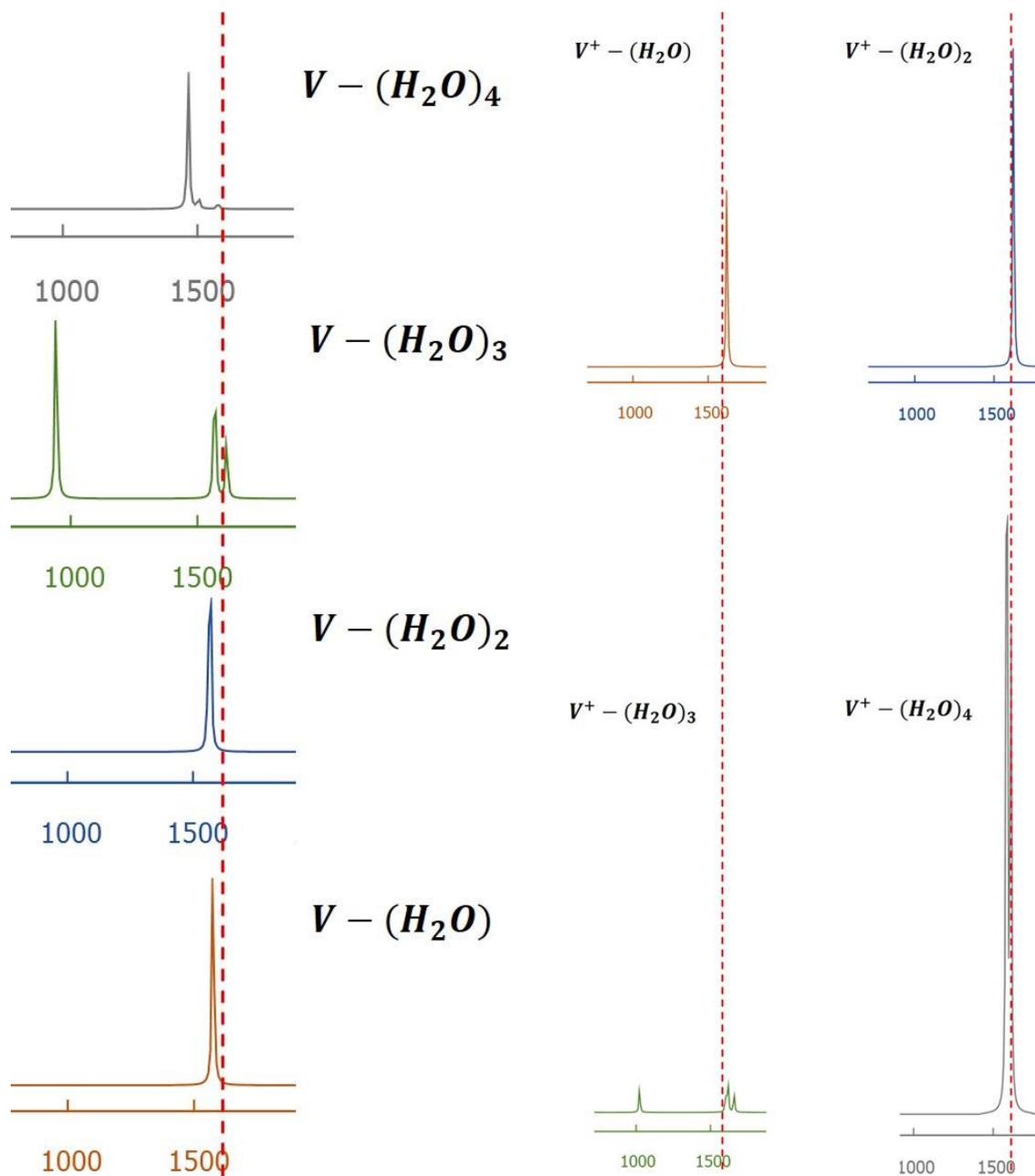


Figura 5.34. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros y catiónicos,  $V-(H_2O)_m$  y  $V^+-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

En la figura 5.34, se observan los corrimientos de las bandas de los sistemas neutros y catiónicos respecto a la línea roja punteada que representa el valor experimental de la molécula de agua aislada.

La mayoría de las bandas de los complejos neutros tienden a desplazarse a frecuencias menores y para  $V-(H_2O)_3$  una de las bandas que aparecen en la figura 5.34 aparece en un valor cercano a  $900\text{ cm}^{-1}$  esta banda corresponde a los puentes de hidrógeno de las moléculas de agua adsorbidas sobre el metal. Para el complejo  $V^+-(H_2O)_3$  ocurre lo mismo, ya que se sigue conservando la interacción de tipo puente de hidrógeno y el comportamiento en las bandas es similar a su complejo neutro.

El sistema  $V-(H_2O)_4$  tuvo un cambio de multiplicidad a cuadruplete y se observó que el modo *bending* tuvo el mayor desplazamiento de toda la serie con un valor de  $1463\text{ cm}^{-1}$ , además de tener una diferencia en desplazamiento de  $132\text{ cm}^{-1}$  por debajo de  $1595\text{ cm}^{-1}$ .

Para simplificar los posteriores análisis las tablas serán modificadas omitiendo los valores teóricos corregidos de cada par de sistemas.

### 5.5.3. Espectros de Infrarrojo de los complejos $V_2-(H_2O)_m$ y $V_2^+-(H_2O)_m$

Con base a las estructuras y datos de las secciones anteriores se obtiene que la interacción predominante se da a través del oxígeno del agua. El enlace O–H se debilita en los sistemas  $V_2^+-(H_2O)_m$  haciendo que estos se desplacen hacia números de onda más grandes.

Comienza a existir una tendencia en las frecuencias vibracionales del tipo *bending* ya que empieza a existir disminución en cada serie, neutra y catiónica, conforme se van agregando moléculas de agua.

Los sistemas  $V_2-(H_2O)_3$  y  $V_2^+-(H_2O)_3$  tienen un comportamiento diferente ya que en estos casos se advierten dos señales del tipo *bending* que predominan en el espectro de IR con diferencias vibracionales en los dos casos de  $30\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente.

A continuación, se presenta la tabla 5.44 en donde se presentan las frecuencias vibracionales de flexión de las moléculas de agua para los complejos neutros y catiónicos del dímero de vanadio.

Tabla 5.45. Frecuencias del modo vibracional *bending* del agua para los sistemas  $V_2-(H_2O)_m$  y  $V_2^+-(H_2O)_m$

Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Teórico	$\Delta\nu_{teo}^e$		Teórico	$\Delta\nu_{teo}^e$	Exp <sup>f</sup>
$V_2-(H_2O)$	1554	-41	$V_2^+-(H_2O)$	1628	33	-
$V_2-(H_2O)_2$	1548	-47	$V_2^+-(H_2O)_2$	1625	30	1629
$V_2-(H_2O)_3$	1520	-75	$V_2^+-(H_2O)_3$	1552	-43	-
	1550 <sup>d</sup>	-45		1597 <sup>d</sup>	2	
$V_2-(H_2O)_4$	1525	-70	$V_2^+-(H_2O)_4$	1614	19	-

<sup>d</sup> Aparición de un segundo modo de flexión en el sistema.

<sup>e</sup> Diferencia entre la vibración calculada y la experimental del agua ( $1595\text{ cm}^{-1}$ )

<sup>f</sup> Referencia [35].

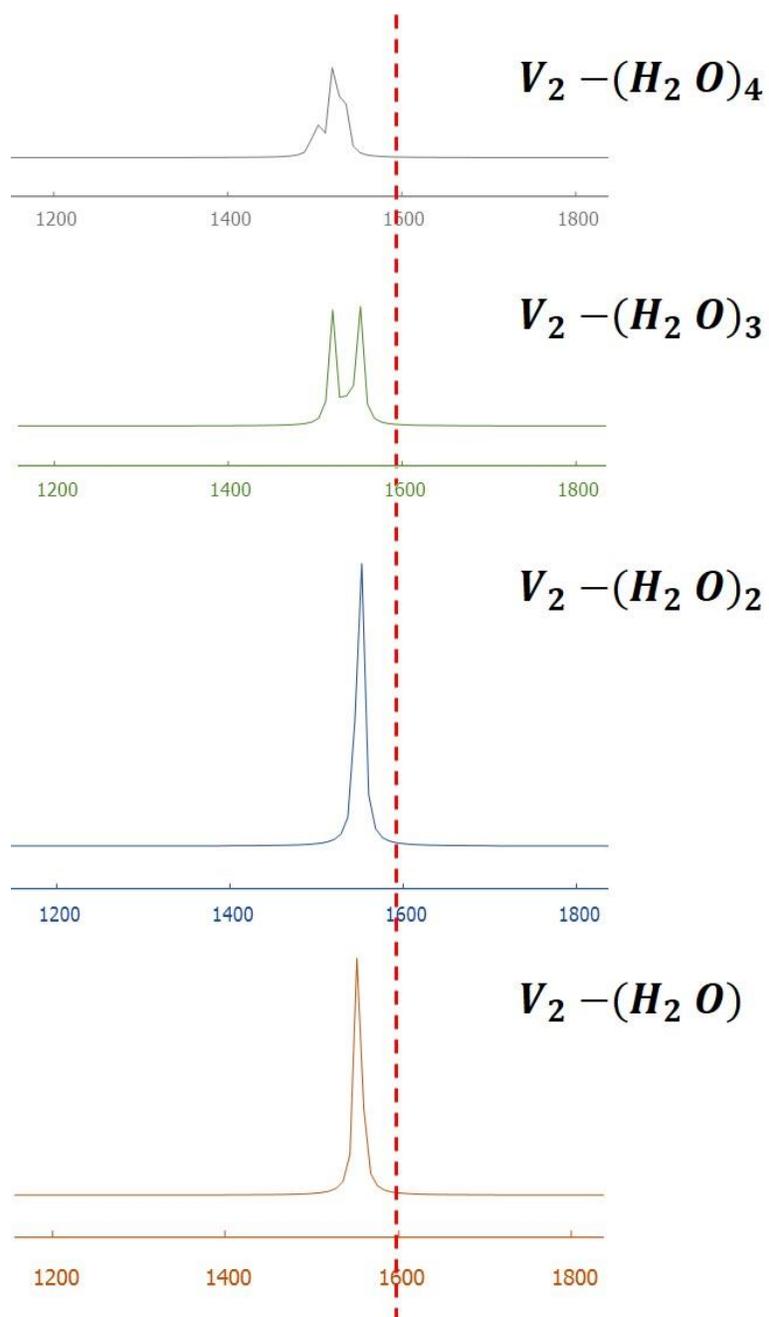


Figura 5.35. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros,  $V_2-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

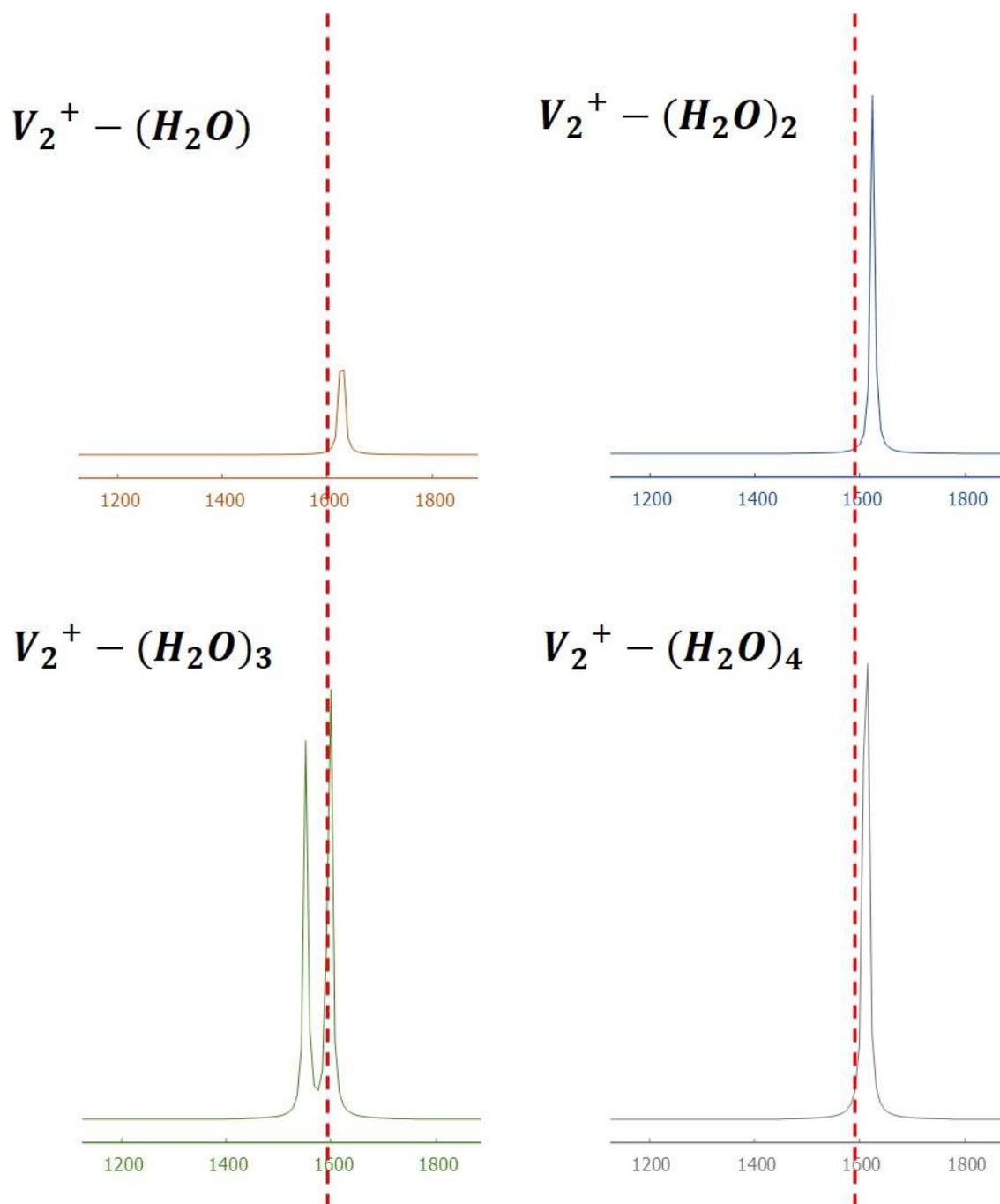


Figura 5.36. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos,  $V_2^+-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

La figura 5.36, muestra los corrimientos de los sistemas neutros para el modo *bending* del agua aislada que, en su mayoría de los complejos, no coincide con la obtenida experimentalmente ( $1595\text{ cm}^{-1}$ ) y es representada por la línea roja punteada para cada uno de los sistemas. Los complejos neutros exhibieron corrimientos a números de ondas menores, es decir, hacia menores energías, debido a una deformación de la molécula del agua por la activación del enlace O – H originada por la interacción con el cúmulo metálico.

Las bandas vibracionales del modo *bending* para los sistemas  $V_2^{+}-(H_2O)_m$ , que se presentan en la figura 5.29 muestran que las bandas empiezan a desplazarse a frecuencias de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Para los complejos catiónicos de los cúmulos de vanadio con moléculas de agua Duncan y colaboradores [35] obtuvieron de manera experimental las frecuencias en el IR para el modo de flexión del agua para sistemas  $V_x^{+}-(H_2O)_y$ ,  $x=1-5$  y  $y=1-3$ .

En el caso del sistema  $V_2^{+}-(H_2O)_2$  se obtuvo un valor experimental de  $1629\text{ cm}^{-1}$  al comparar este valor con el calculado en la tabla 5.44 observamos que la diferencia es de  $4\text{ cm}^{-1}$ , lo que sugiere que en este caso tenemos una buena aproximación con BPW91-D2.

5.5.4. Espectros de Infrarrojo de los complejos  $V_3-(H_2O)_m$  y  $V_3^+-(H_2O)_m$ 

Se sabe de manera experimental que la frecuencia de la *flexión* para una molécula de agua en el cúmulo catiónico formado por tres átomos de vanadio es de  $1622\text{ cm}^{-1}$  [35], al comparar este valor con el teórico calculado para toda la serie de complejos,  $V_3^+-(H_2O)_m$ , observamos que los valores tienden a disminuir hasta llegar a  $1599\text{ cm}^{-1}$ , aunque esta disminución no exhibe cambios muy significativos.

Los sistemas neutros por el contrario tienden a presentar de una hasta tres frecuencias, cada frecuencia representa el *bending* de su respectiva molécula de agua a excepción del  $V_3-(H_2O)_4$ , esto se debe a que los valores de dichas frecuencias coinciden exponiendo solo dos valores. Dicho análisis se puede observar en la tabla 5.45.

Tabla 5.46. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas  $V_3-(H_2O)_m$  y  $V_3^+-(H_2O)_m$

Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Teórico	$\Delta v^e_{teo}$		Teórico	$\Delta v^e_{teo}$	Exp <sup>f</sup>
$V_3-(H_2O)$	1518	-77	$V_3^+-(H_2O)$	1619	24	1622
$V_3-(H_2O)_2$	1554	-41	$V_3^+-(H_2O)_2$	1615	20	-
	1643 <sup>d</sup>	-48				
$V_3-(H_2O)_3$	1446	-149	$V_3^+-(H_2O)_3$	1607	12	-
	1512 <sup>d</sup>	-83				
	1602 <sup>d</sup>	7				
$V_3-(H_2O)_4$	1485	-110	$V_3^+-(H_2O)_4$	1579	-16	-
	1535 <sup>d</sup>	-60		1599 <sup>d</sup>	4	

<sup>d</sup> Aparición de un segundo modo de flexión en el sistema.

<sup>e</sup> Diferencia entre la vibración calculada y la experimental del agua ( $1595\text{ cm}^{-1}$ )

<sup>f</sup> Referencia [35]

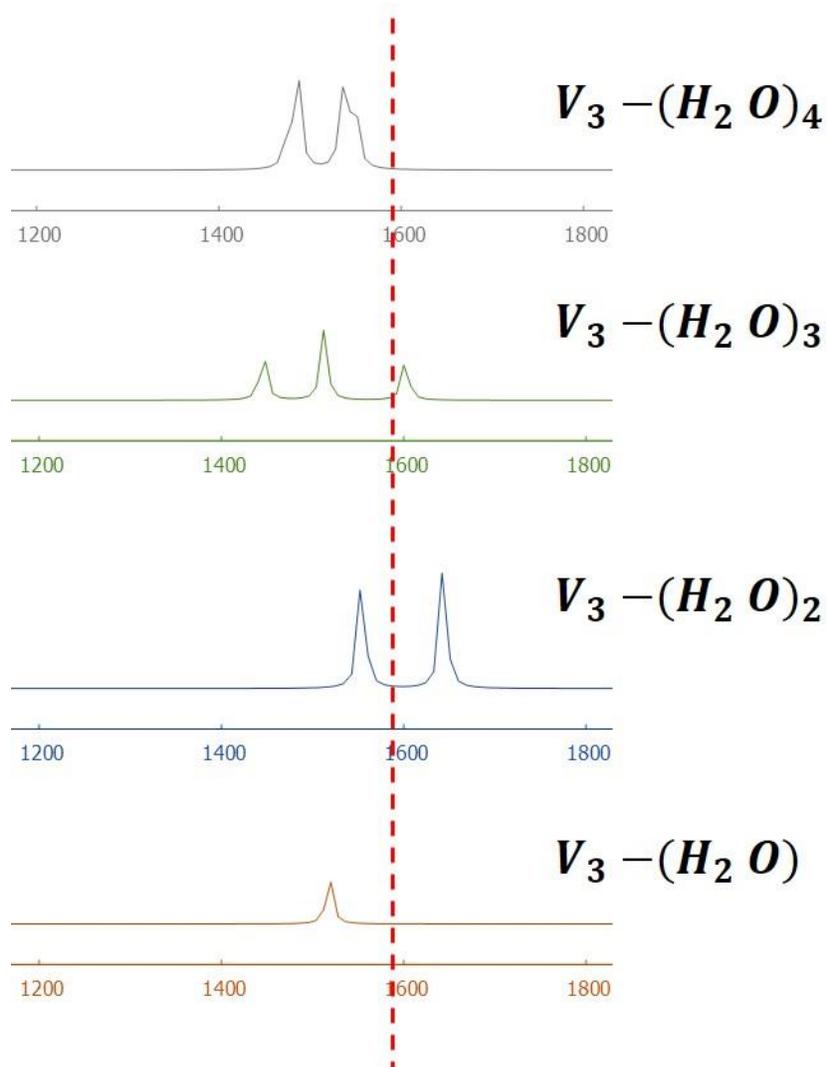


Figura 5.37. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros,  $V_3-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

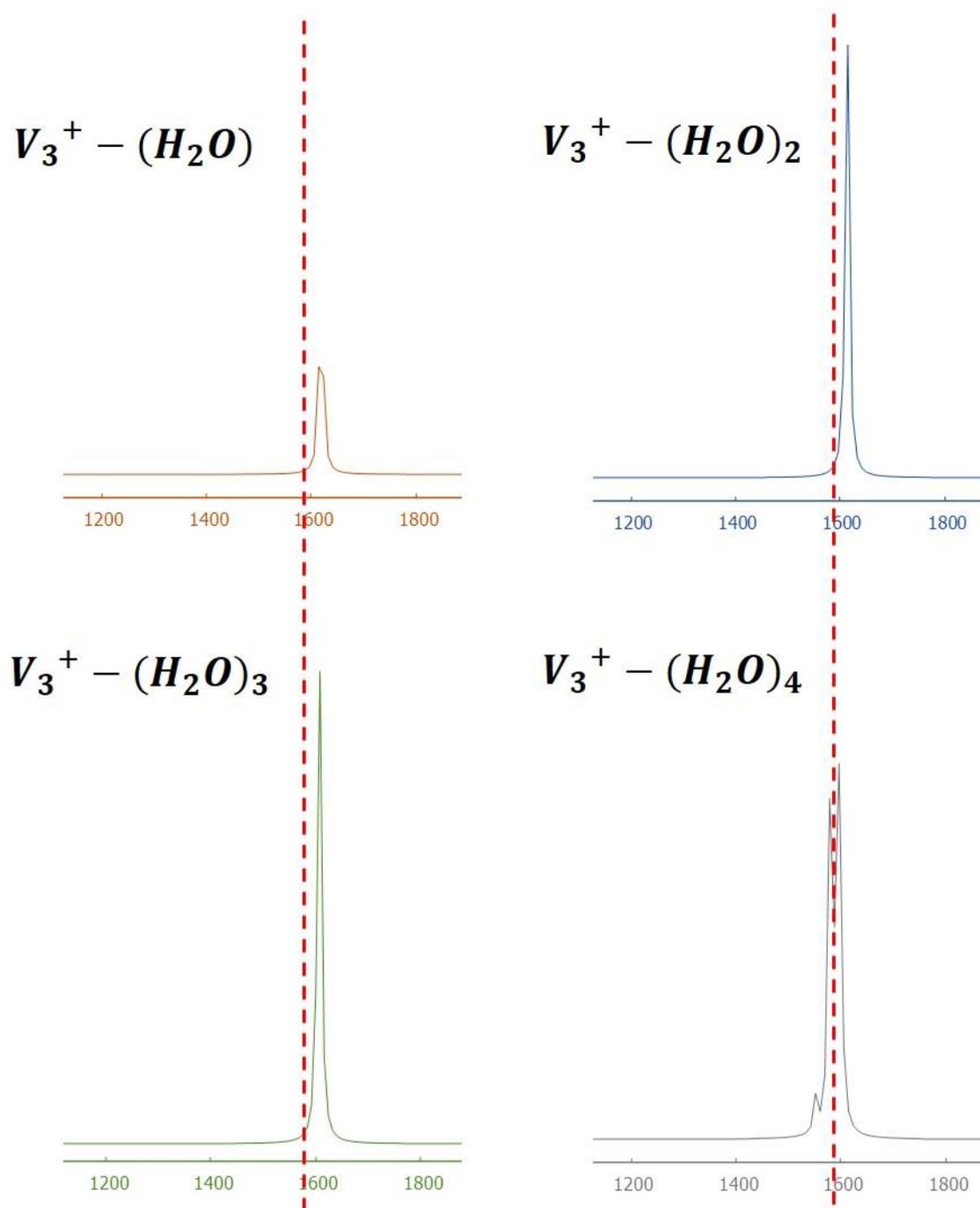


Figura 5.38. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos,  $V_3^+-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Las figuras 5.37 y 5.38, contienen los corrimientos de las bandas de los sistemas neutros y catiónicos respecto a la línea punteada roja que representa el valor experimental de la molécula de agua aislada.

La mayoría de las bandas de los complejos neutros tienden a desplazarse a frecuencias menores y para los casos de  $V_3-(H_2O)_2$  y  $V_3-(H_2O)_3$  una de sus respectivas bandas tiende a desplazarse a valores que sobre pasan la frecuencia experimental de  $1595\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas corresponden a aquellas moléculas que interactúan con el cúmulo y con otra molécula de agua vecina en las que hay interacciones del tipo puente de hidrógeno.

Otro factor que debe considerarse para el sistema  $V_3-(H_2O)_4$  es el cambio de multiplicidad a cuádruplete que tuvo el sistema, ya que en casi toda la serie se mantuvo el doblete, esto pudo generar el traslape de señales y evitar la tendencia que se empezaba a dar con la aparición de las señales para cada molécula de agua.

En los sistemas catiónicos solo se presenta una banda para cada caso, con excepción del complejo  $V_3^+-(H_2O)_4$  que presenta dos bandas, todas ellas tienden a desplazarse a valores de frecuencias más altos, también se debe observar que la intensidad de las señales aumenta debido a que las frecuencias de las moléculas de agua tienden a coincidir.

### 5.5.5. Espectros de Infrarrojo de los complejos $V_4-(H_2O)_m$ y $V_4^+-(H_2O)_m$

En los complejos neutros  $V_4-H_2O$ ,  $V_4-(H_2O)_2$  y  $V_4-(H_2O)_4$  se aprecia una señal para el *bending* por cada sistema en un intervalo de  $1535-1565\text{ cm}^{-1}$ ; a diferencia del  $V_4-(H_2O)_3$  este presenta tres señales. En la mayoría de los casos neutros hay una mayor diferencia entre cada uno de sus desplazamientos.

Los estados catiónicos por otra parte muestran un comportamiento similar con los complejos de la sección anterior, ya que solo se exhibe una señal para cada uno. De manera experimental se obtuvo una frecuencia de  $1613\text{ cm}^{-1}$  para el complejo  $V_4^+-H_2O$  y al compararlo con el valor calculado se observa una diferencia muy pequeña, con un porcentaje de error del 0.5 %. Estos sistemas tienden a mostrar una menor diferencia con el valor experimental de la molécula de agua aislada. A continuación, se presenta la tabla 5.46 que demuestra lo dicho anteriormente.

Tabla 5.47. Frecuencias del modo vibracional *bending* del agua para los sistemas  $V_4-(H_2O)_m$  y  $V_4^+-(H_2O)_m$

Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Teórico	$\Delta v^e_{teo}$		Teórico	$\Delta v^e_{teo}$	Exp <sup>f</sup>
$V_4-(H_2O)$	1535	-60	$V_4^+-(H_2O)_1$	1621	26	1613
$V_4-(H_2O)_2$	1563	-32	$V_4^+-(H_2O)_2$	1613	18	-
	1457	-138				
$V_4-(H_2O)_3$	1571 <sup>d</sup>	-24	$V_4^+-(H_2O)_3$	1607	12	-
	1608 <sup>d</sup>	13				
$V_4-(H_2O)_4$	1552	-43	$V_4^+-(H_2O)_4$	1560	-35	-
				1590 <sup>d</sup>	-5	-

<sup>d</sup> Aparición de un segundo modo de flexión en el sistema.

<sup>e</sup> Diferencia entre la vibración calculada y la experimental del agua ( $1595\text{ cm}^{-1}$ )

<sup>f</sup> Referencia [35]

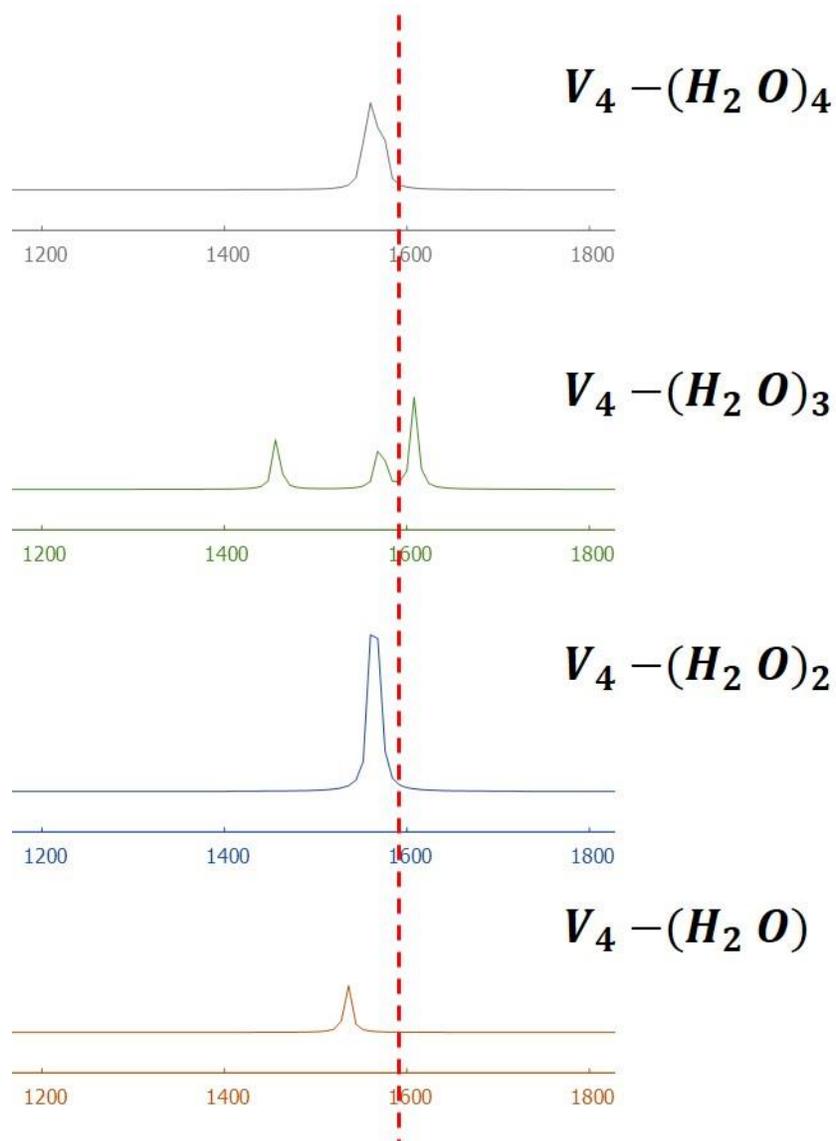


Figura 5.39. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros,  $V_4-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

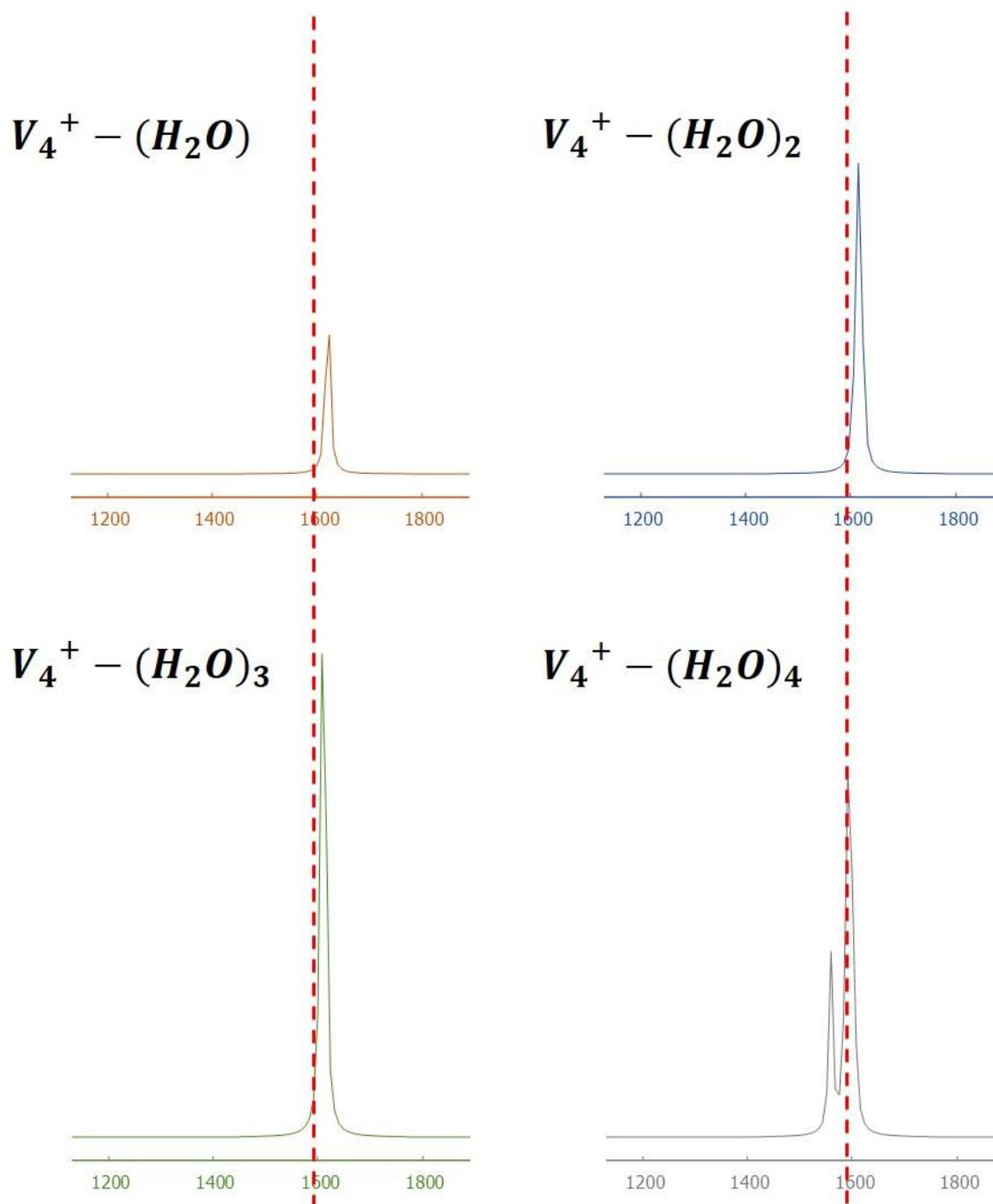


Figura 5.40. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos,  $V_4^+ - (H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Las señales de los sistemas neutros se representan en la figura 5.39, en la mayoría de los casos las señales de cada molécula de agua se traslapan formando una con intensidad baja. En el caso en donde se aprecian tres señales estas corresponden al modo *bending* de cada una de las tres moléculas de agua, se debe recordar que esta estructura neutra presenta un puente de hidrógeno y las señales que involucran a estas moléculas de agua se encuentran lo más alejadas una de la otra.

La espectroscopia de fotodisociación infrarroja se emplea para estudiar la quimisorción del agua en pequeños cúmulos catiónicos de vanadio [35], de forma experimental se obtuvo un valor de *bending* de  $1613\text{ cm}^{-1}$  teniendo una diferencia de  $18\text{ cm}^{-1}$  con el valor experimental de la molécula de agua aislada.

En la figura 5.40 se puede apreciar que la intensidad de las señales de los complejos pasa a ser más alta y con valores de frecuencia en toda la serie de  $1600\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, las diferencias siguen disminuyendo al irse agregando las moléculas de agua hasta llegar prácticamente a  $1595\text{ cm}^{-1}$ .

5.5.6. Espectros de Infrarrojo de los complejos  $V_5-(H_2O)_m$  y  $V_5^{+}-(H_2O)_m$ 

De manera experimental Duncan *et al.* [35] no pudieron medir las señales del complejo catiónico  $V_5^{+}-(H_2O)_y$ ,  $y=1-3$ , ya que las señales entre el metal y el adsorbato fueron demasiado débiles. Las bandas de los complejos catiónicos calculados en esta sección comienzan a desplazarse hacia  $1595\text{ cm}^{-1}$  y estos intervalos comienzan a disminuir al incrementar las moléculas de agua.

Las bandas que se presentan en los sistemas neutros comienzan a presentar diferencias más grandes que los sistemas catiónicos. El complejo  $V_5^{+}-(H_2O)_3$  presenta dos señales en el IR, en donde la primera señal presenta un traslape de bandas de dos moléculas de agua, la diferencia entre estas dos señales es de  $52\text{ cm}^{-1}$ . En la siguiente tabla se pueden evaluar los parámetros utilizados para calcular las diferencias de desplazamiento y los datos calculados.

Tabla 5.48. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas  $V_5-(H_2O)_m$  y  $V_5^{+}-(H_2O)_m$

Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Teórico	$\Delta v_{teo}^e$		Teórico	$\Delta v_{teo}^e$	Exp
$V_5-(H_2O)_1$	1562	-33	$V_5^{+}-(H_2O)_1$	1607	12	-
$V_5-(H_2O)_2$	1538	-57	$V_5^{+}-(H_2O)_2$	1599	4	-
$V_5-(H_2O)_3$	1506	-89	$V_5^{+}-(H_2O)_3$	1598	3	-
	1558 <sup>d</sup>	-37				
$V_5-(H_2O)_4$	1534	-61	$V_5^{+}-(H_2O)_4$	1596	1	-

<sup>d</sup> Aparición de un segundo modo de flexión en el sistema.

<sup>e</sup> Diferencia entre la vibración calculada y la experimental del agua ( $1595\text{ cm}^{-1}$ )

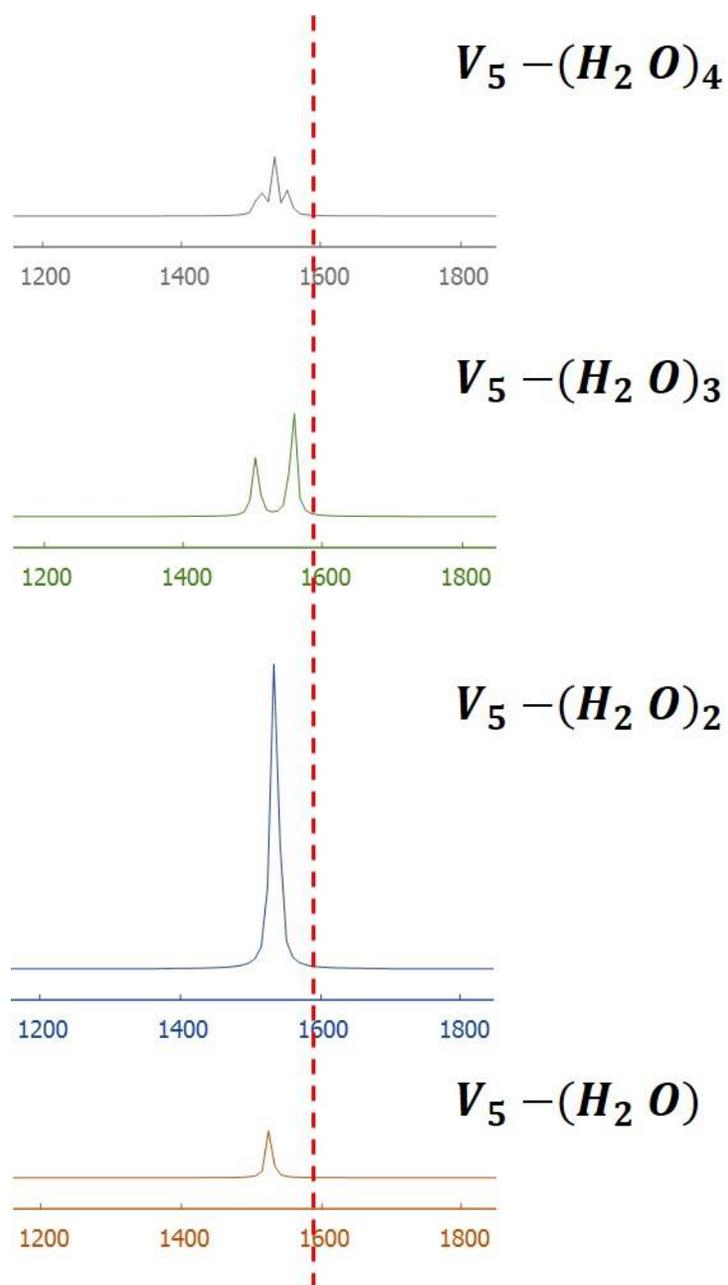


Figura 5.41. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros,  $V_5-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

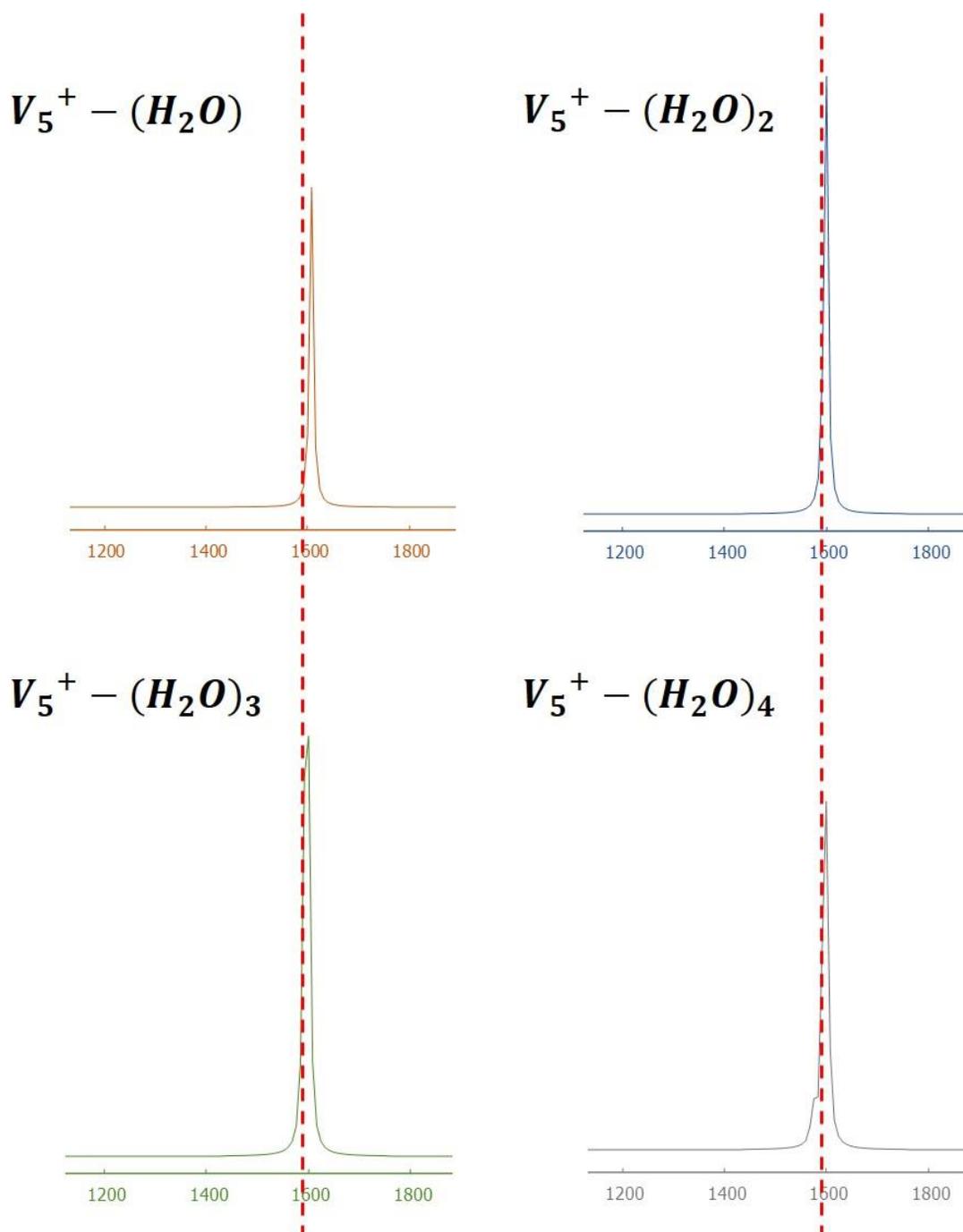


Figura 5.42. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos,  $V_5^+-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Se han realizan estudios de cúmulos neutros y catiónicos en fase gaseosa y en los primeros experimentos, se encontró que las reacciones de quimisorción dependían dramáticamente del tamaño del cúmulo. Sin embargo, estos estudios son difíciles de interpretar porque las estructuras de cúmulos metálicos no son generalmente conocidas[22].

El modo de *flexión* del agua se produce a  $1595\text{ cm}^{-1}$  en la molécula aislada. En las superficies metálicas, este modo es un indicador simple de la condición para la adsorción de agua intacta, en oposición a la quimisorción disociativa en el complejo [35].

Se presenta de manera esquemática el corrimiento del modo *bending* en la figura 5.42, en donde este se desplaza hacia frecuencias más bajas. La intensidad de la señal de  $\text{V}_5^+(\text{H}_2\text{O})_2$  es la más alta en toda la serie debido a que las moléculas de agua se encuentran a la misma distancia del cúmulo y con ángulos internos iguales, lo que advierte el traslape de estas señales para convertirse en una muy intensa.

### 5.5.7. Espectros de Infrarrojo de los complejos $V_6^-(H_2O)_m$ y $V_6^+(H_2O)_m$

Conforme el cúmulo empieza a crecer las diferencias en las frecuencias del corrimiento de las bandas en el espectro de Infrarrojo empiezan a hacerse cada vez más pequeñas. En el caso de los complejos neutros con seis átomos de vanadio,  $V_6^-(H_2O)_m$ , las señales comienzan en  $1570\text{ cm}^{-1}$  y después se desplazan a frecuencias de vibración bajas; por otro lado, los complejos catiónicos descendieron hasta llegar al valor experimental de la molécula de agua.

Al comparar los resultados experimentales expuestos en la tabla 5.48 reportados por Duncan y colaboradores para complejos catiónicos con los valores calculados se observa que las diferencias no exponen cambios significativos, por el contrario, los valores tienden a ser semejantes.

*Tabla 5.49. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas  $V_6^-(H_2O)_m$  y  $V_6^+(H_2O)_m$*

Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Teórico	$\Delta\nu^e_{teo}$		Teórico	$\Delta\nu^e_{teo}$	Exp <sup>f</sup>
$V_6^-(H_2O)_1$	1573	-22	$V_6^+(H_2O)_1$	1613	18	1606
$V_6^-(H_2O)_2$	1571	-24	$V_6^+(H_2O)_2$	1608	13	1605
$V_6^-(H_2O)_3$	1556	-39	$V_6^+(H_2O)_3$	1599	4	1595
$V_6^-(H_2O)_4$	---	---	$V_6^+(H_2O)_4$	1595	0	-

<sup>e</sup> Diferencia entre la vibración calculada y la experimental del agua ( $1595\text{ cm}^{-1}$ )

<sup>f</sup> Referencia [35].

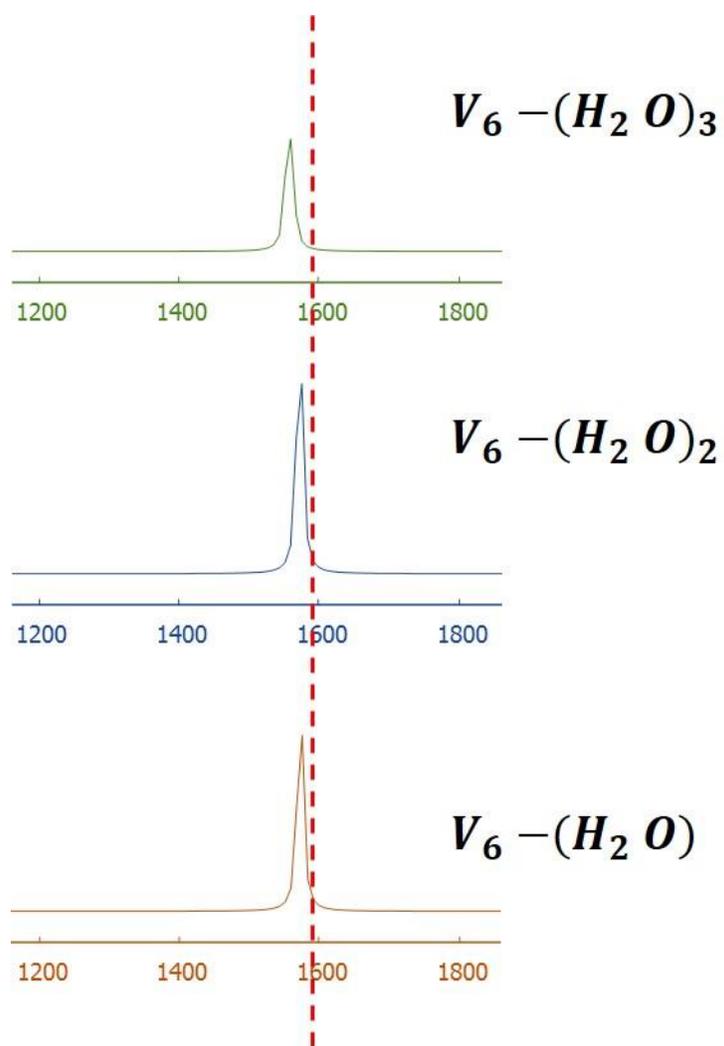


Figura 5.43. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros,  $V_6-(H_2O)_m$ ,  $m=1-3$ .

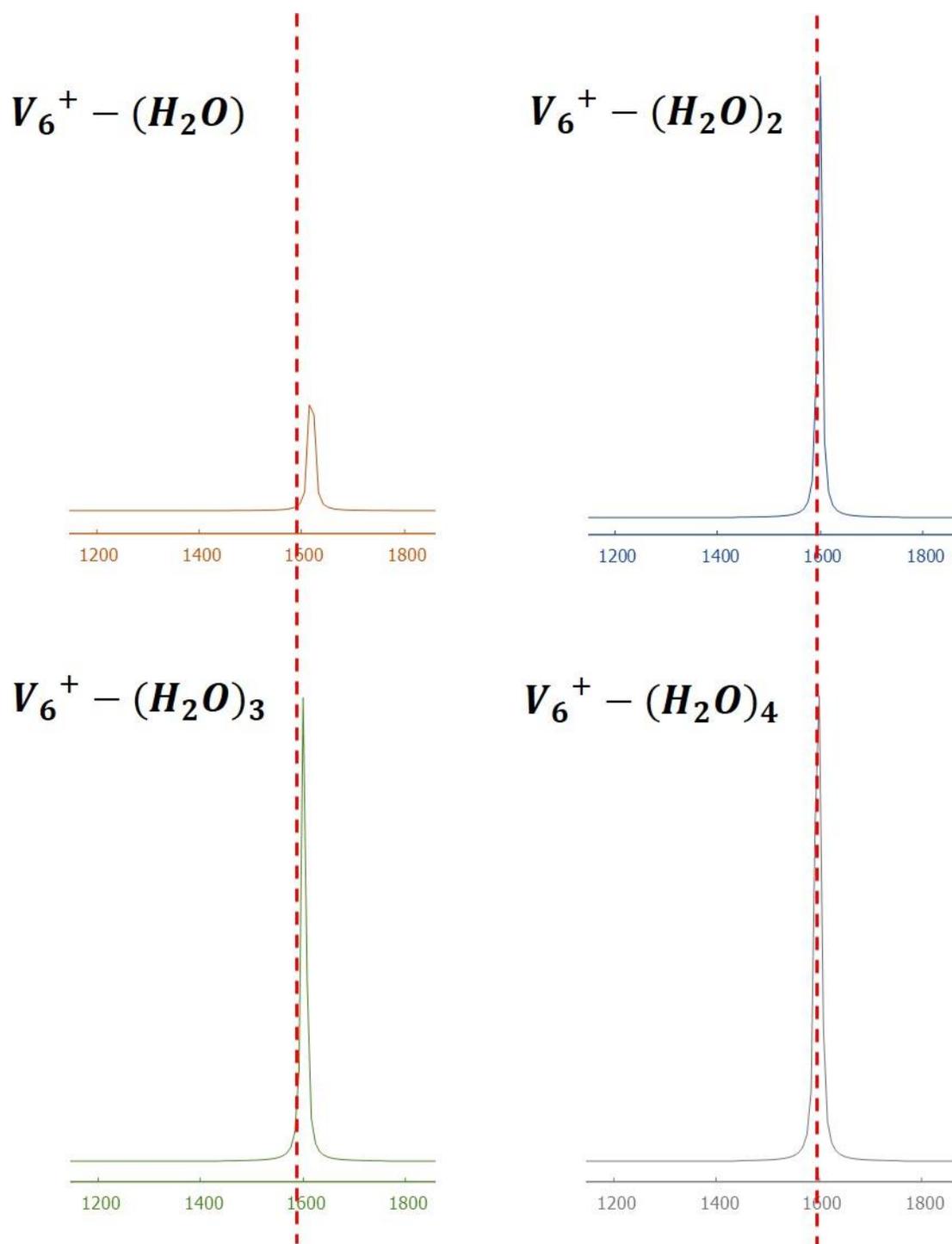


Figura 5.44. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos,  $V_6^+-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

La intensidad de las señales comienza a incrementar en los sistemas catiónicos a partir de la aparición de la segunda molécula de agua, dicho aumento de intensidad se debe al traslape de estas señales del modo *bending* al ir aumentando las moléculas de agua.

La molécula de agua presenta pequeños cambios geométricos en los sistemas estudiados de  $V_6^{+}-(H_2O)_m$ , en los que predomina el enlace V-O. En este hallazgo se confirma que las frecuencias calculadas para el modo de *flexión* del  $H_2O$  en estos sistemas catiónicos, son cercanas a la de la molécula de  $H_2O$  aislada.

También se puede observar en la figura 5.44 cómo se desplazan estas señales hacia la línea roja. Se ha indicado, que todas estas bandas se producen dentro de los  $20\text{ cm}^{-1}$  de la frecuencia del modo de flexión de la molécula de agua aislada ( $1595\text{ cm}^{-1}$ ).

Tomando en cuenta que en el caso de los complejos neutros las moléculas de agua no exhiben cambios significativos en su ángulo interno y que las interacciones  $V\cdots H$  se da con ambos hidrógenos, se esperaría que las señales de cada una de las moléculas de agua involucradas en el IR tengan valores similares debido a sus posiciones, dando como resultado que el número de señales en estos sistemas neutros se reduzcan llegando a tener una sola banda (figura 5.43).

5.5.8. Espectros de Infrarrojo de los complejos  $V_7-(H_2O)_m$  y  $V_7^+-(H_2O)_m$ 

La tabla 5.49 muestra las posiciones de las bandas en el IR en las que se encuentra cada serie de complejos, tanto neutros como catiónicos, al igual que los datos experimentales que se obtuvieron mediante una fuente de vaporización láser a 532 nm en un inyector de pulsos por Duncan y colaboradores.

En el caso de  $V_7-(H_2O)_3$  se encontraron dos señales con diferencias entre ellas de  $20\text{ cm}^{-1}$ , lo que da como resultado que en la figura 5.45 aparezcan de manera gráfica estas señales, que se encuentran con un mayor desplazamiento hacia frecuencias vibracionales por debajo de  $1595\text{ cm}^{-1}$ . Al tener solo una unión de H, de naturaleza agóstica,  $V\cdots H$ , por molécula de agua el número de señales comienza a aumentar, provocando que una de las señales contenga las frecuencias de las dos moléculas de agua unidas al mismo dímero (figura 5.18). La banda que se encuentra en  $1533\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la molécula de agua más alejada de las otras dos.

Tabla 5.50. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas  $V_7-(H_2O)_m$  y  $V_7^+-(H_2O)_m$

Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Teórico	$\Delta v^e_{teo}$		Teórico	$\Delta v^e_{teo}$	Exp <sup>f</sup>
$V_7-(H_2O)_1$	1573	-22	$V_7^+-(H_2O)_1$	1598	3	1602
$V_7-(H_2O)_2$	1581	-14	$V_7^+-(H_2O)_2$	1595	0	1599
$V_7-(H_2O)_3$	1533	-62	$V_7^+-(H_2O)_3$	1592	-3	1595
	1553 <sup>d</sup>	-42				
$V_7-(H_2O)_4$	---	---	$V_7^+-(H_2O)_4$	1590	-5	-

<sup>d</sup> Aparición de un segundo modo de flexión en el sistema.

<sup>e</sup> Diferencia entre la vibración calculada y la experimental del agua ( $1595\text{ cm}^{-1}$ )

<sup>f</sup> Referencia [35].

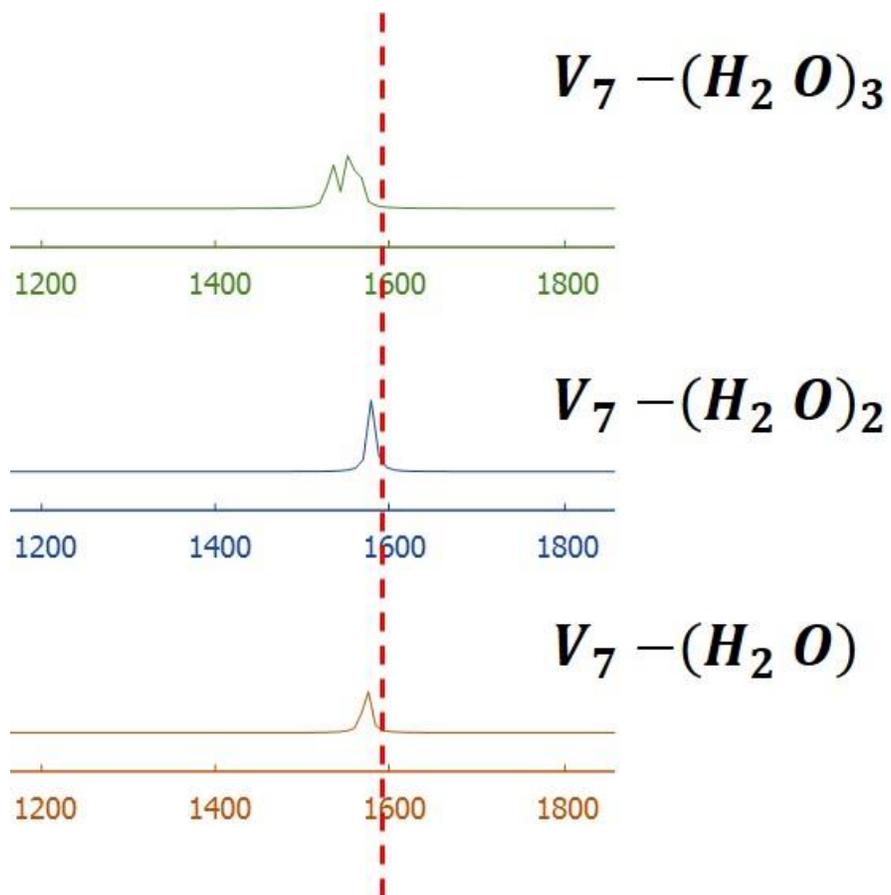


Figura 5.45. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros,  $V_7-(H_2O)_m$ ,  $m=1-3$ .

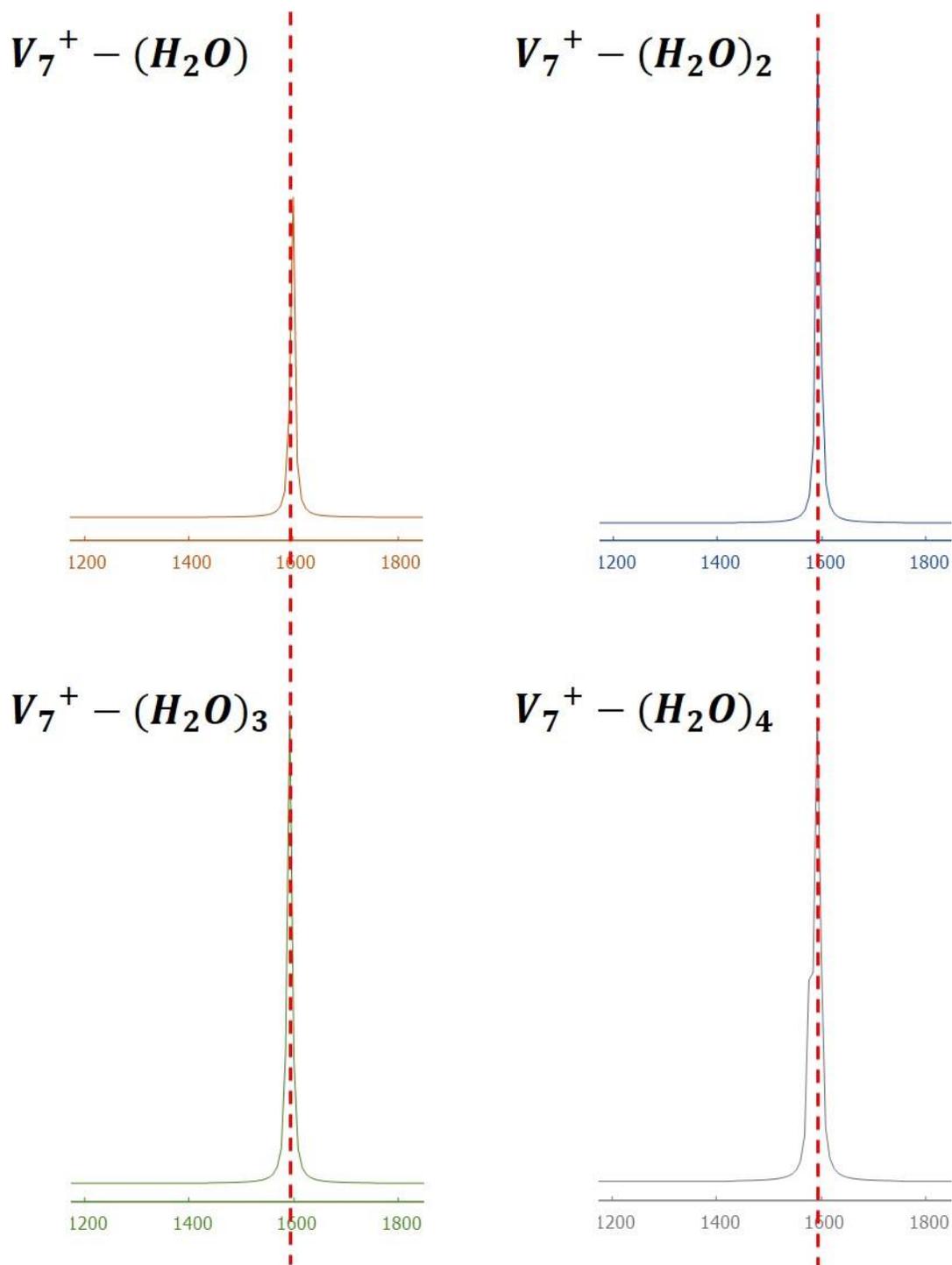


Figura 5.46. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos,  $V_7^+-(\text{H}_2\text{O})_m$ ,  $m=1-4$ .

En los complejos catiónicos,  $V_7^{+}-(H_2O)_m$ , se pierde la unión agóstica entre el vanadio y el hidrógeno, además de que las moléculas de agua tienden a orientar sus hidrógenos hacia afuera del cúmulo lo que genera un aumento en sus ángulos, obteniendo valores de frecuencias para el modo *bending* similares entre sí y más cercanos a la de la molécula de agua aislada, además de que se genera una sola señal más intensa en comparación con los complejos neutros.

Los valores experimentales y calculados de estos sistemas cargados comienzan a desplazarse a energías más bajas, es decir, la redistribución de carga en cúmulos grandes (como este caso) origina que el agua vibre a energías más bajas, dando como resultado el corrimiento de las señales como se muestra en la figura 5.46. Las diferencias de desplazamiento con el valor de referencia (línea roja) disminuyen hasta pasar por cero y seguir avanzando (valores en la tabla 5.49).

5.5.9. Espectros de Infrarrojo de los complejos  $V_8-(H_2O)_m$  y  $V_8^+-(H_2O)_m$ 

En esta sección se define una señal en el espectro de Infrarrojo para todos los sistemas con ocho átomos de vanadio neutros y catiónicos. Las diferencias de frecuencia van disminuyendo respecto al valor de referencia establecido. 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 los sistemas anteriores en los que se presentan interacciones de ambos hidrógenos con el cúmulo, aparecen hasta tres señales para complejos neutros con más de una molécula de agua, en el caso de esta serie de complejos  $V_8-(H_2O)_m$  las señales disminuyen completamente hasta obtener una sola banda que se encuentran dentro de valores menores a  $30\text{ cm}^{-1}$  de la frecuencia del modo *bending* (valores en la tabla 5.50 y desplazamiento en la figura 5.47).

Tabla 5.51. Frecuencias del modo vibracional *bending* del agua para los sistemas  $V_8-(H_2O)_m$  y  $V_8^+-(H_2O)_m$

Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Teórico	$\Delta\nu^e_{teo}$		Teórico	$\Delta\nu^e_{teo}$	Exp <sup>f</sup>
$V_8-(H_2O)_1$	1573	-22	$V_8^+-(H_2O)_1$	1605	10	1600
$V_8-(H_2O)_2$	1573	-22	$V_8^+-(H_2O)_2$	1602	7	1597
$V_8-(H_2O)_3$	1568	-27	$V_8^+-(H_2O)_3$	1598	3	1594
$V_8-(H_2O)_4$	1573	-22	$V_8^+-(H_2O)_4$	1595	0	-

<sup>e</sup> Diferencia entre la vibración calculada y la experimental del agua ( $1595\text{ cm}^{-1}$ )

<sup>f</sup> Referencia [35].

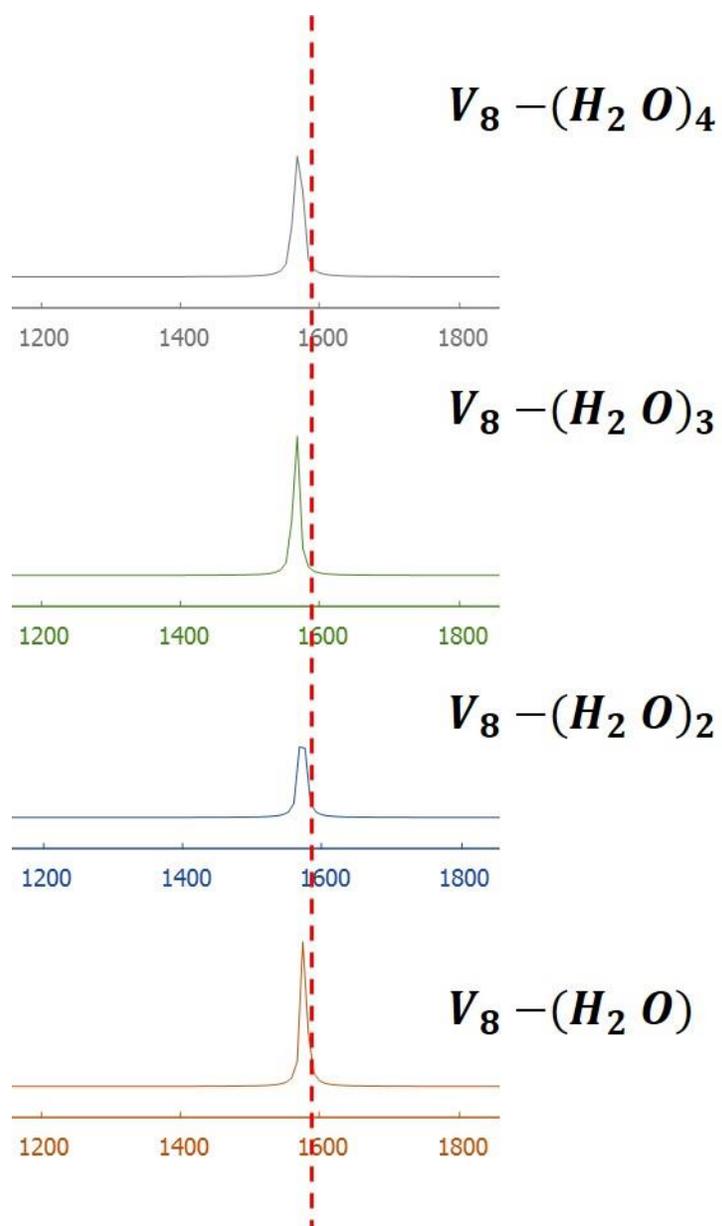


Figura 5.47. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros,  $V_8-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

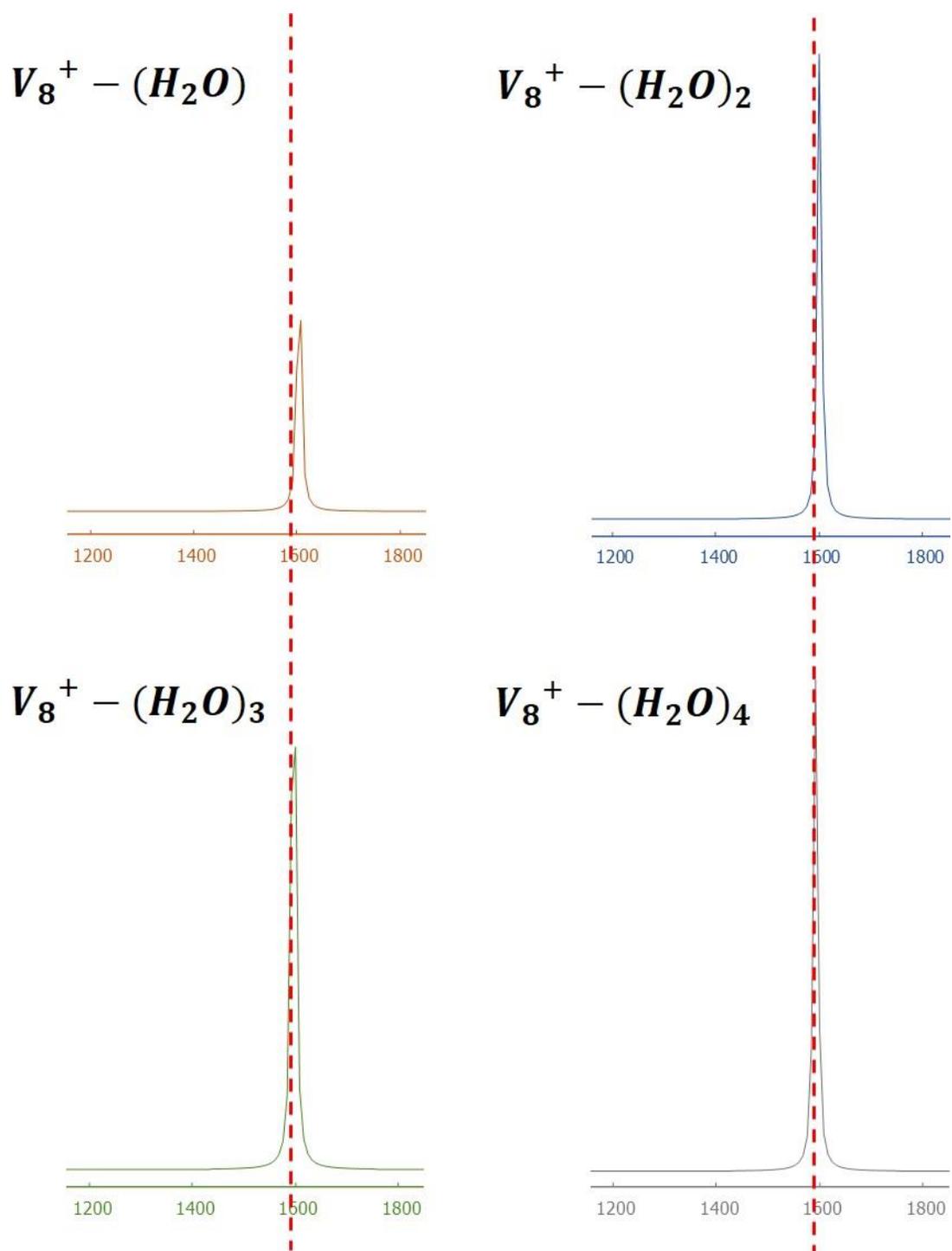


Figura 5.48. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos,  $V_8^+-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

Para los complejos catiónicos las señales se reducen a una sola con intensidades mayores a las de los complejos neutros y además se mantienen dentro de los 10  $\text{cm}^{-1}$  de la frecuencia del modo de *flexión*, tanto para los valores calculados como para los valores experimentales reportados.

La presencia de este modo de vibración en el espectro da a conocer la condición del agua cuando se encuentra adsorbida, la cual conserva sus propiedades (como se revisó en las secciones anteriores). Esto sugiere que el agua es adsorbida intacta en estos cúmulos, es decir, sin una disociación significativa en estos complejos.

Los cúmulos con tres y cuatro moléculas de agua tienen vibraciones similares cerca del modo de *flexión* del agua libre, lo que indica una adsorción independiente sin unión de hidrógeno, lo que concuerda con las estructuras obtenidas para esta serie  $V_8^+(\text{H}_2\text{O})_m$ .

5.5.10. Espectros de Infrarrojo de los complejos  $V_9-(H_2O)_m$  y  $V_9^+-(H_2O)_m$ 

Los valores calculados para los sistemas neutros arrojaron valores similares a los sistemas neutros anteriores, ya que los desplazamientos llegan aproximadamente a  $30\text{ cm}^{-1}$ , dichos valores se encuentran en la tabla 5.51 y el corrimiento de las señales en la figura 5.49.

Por otro lado, no se obtuvieron espectros IR para los complejos catiónicos por que el estado electrónico de menor energía es un singulete, pero de acuerdo con los valores experimentales (presentados en la tabla 5.51), estos sugieren que son casi idénticos a los de la molécula de agua aislada,

Para observar el comportamiento y los cambios ocurridos dentro de las moléculas de agua tras la adsorción de estas en los cúmulos se realizó este análisis de los modos vibracionales que sugiere que conforme aumentan: el número de átomos en los cúmulos de vanadio y las moléculas de agua, el desplazamiento del modo vibracional *bending* para cada serie de complejos se va acercando a  $1595\text{ cm}^{-1}$ .

Tabla 5.52. Frecuencias del modo vibracional *bending* del agua para los sistemas  $V_9-(H_2O)_m$  y  $V_9^+-(H_2O)_m$

Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		Sistemas	Frecuencias IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Teórico	$\Delta v^e_{teo}$		Teórico	$\Delta v^e_{teo}$	Exp <sup>g</sup>
$V_9-(H_2O)_1$	1571	-24	$V_9^+-(H_2O)_1$	---	---	1596
$V_9-(H_2O)_2$	1579	-16	$V_9^+-(H_2O)_2$	---	---	1596
$V_9-(H_2O)_3$	1567	-28	$V_9^+-(H_2O)_3$	---	---	1594
$V_9-(H_2O)_4$	1575	-20	$V_9^+-(H_2O)_4$	---	---	-

<sup>e</sup> Diferencia entre la vibración calculada y la experimental del agua ( $1595\text{ cm}^{-1}$ )

<sup>g</sup> Referencia [35].

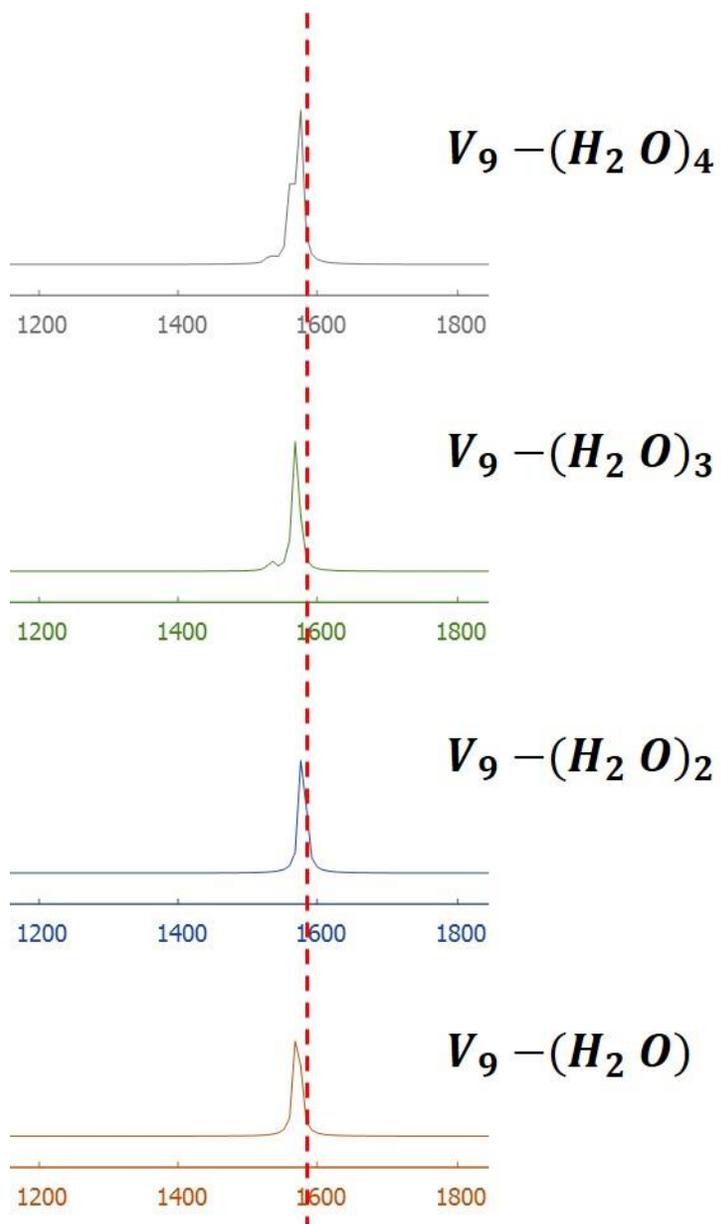


Figura 5.49. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros,  $V_9-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ .

. Los valores experimentales con los que se comparan fueron obtenidos por Duncan y colaboradores, que demostraron que al existir este modo de vibración la molécula de agua es adsorbida en el cúmulo sin perder sus propiedades. En caso contrario, al existir una ausencia del modo de *flexión* del agua en el espectro, esto indicaría la adsorción química disociativa, que activaría los enlaces de la molécula de agua [54] [35].

De acuerdo con las tablas 5.43-5.51, los valores de frecuencia IR para el modo de *flexión* del agua son notablemente menores para la serie de complejos neutros que para la serie de complejos catiónicos. Se observó de manera repetida que aquellos sistemas en los que había interacciones de los átomos de hidrogeno con el átomo de vanadio ( $V\cdots H$ ) que enlaza de manera directa a la molécula de agua por medio del oxígeno ( $V-O$ ), se obtienen desplazamientos de dichas señales a frecuencias más bajas que aquellas en las que se pierde la interacción  $V\cdots H$ .

De forma general, los sistemas catiónicos, con excepción de  $V_7^+-(H_2O)_m$  y  $V_9^+-(H_2O)_m$  (no se obtuvieron valores de frecuencia en el IR), mostraron señales por encima de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , lo que indica que tienden a energías más altas.

Los sistemas  $V_2-(H_2O)_m$ ,  $V_3-(H_2O)_m$ ,  $V_4-(H_2O)_m$  y  $V_5-(H_2O)_m$  mostraron los desplazamientos más grandes hacia energías más bajas, mientras que para los sistemas restantes este desplazamiento comienza a disminuir. Este fenómeno se debe a fenómenos cooperativos de transferencia y distribución carga en el complejo metálico.

## 6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se logró la caracterización de los cúmulos de vanadio de hasta nueve átomos en estados de carga neutro y positivo, así como de su primera esfera de solvatación con hasta cuatro moléculas de agua. Se analizaron las estructuras, el carácter magnético, las energías de ionización, las energías de unión y las frecuencias en el infrarrojo para obtener información sobre la reactividad y estabilidad hacia el H<sub>2</sub>O.

En diversas estructuras de los cúmulos de vanadio aislados y de sus respectivos complejos se encontró la presencia de más de un dímero, el cual apareció en cada una de las estructuras estudiadas, también se observó que en las estructuras con más de cinco átomos metálicos se generó una disminución en la simetría de estos sistemas.

En general, todos los sistemas tienen multiplicidades bajas, con la excepción del átomo de vanadio cuyo estado electrónico corresponde a  $M=6$  (en su estado neutro) y  $M=5$  (en su estado positivo) y de los complejos  $V_6-(H_2O)_m$  con multiplicidades de cuadruplete,  $M=4$ . Los atributos estructurales y electrónicos ( $M$ ) de los cúmulos  $V_n$  se conservan en los sistemas  $V_n-(H_2O)_m$ .

Las estructuras de los cúmulos son muy sensibles al número de moléculas de agua adsorbidas. Se encontró que al adsorberse cuatro moléculas de agua se produce la oxidación incipiente del cúmulo ya que se forman enlaces V-O y se debilitan los enlaces V-V. Para la mayoría de los sistemas neutros de  $V_n-(H_2O)_m$ , la unión de H, de naturaleza agóstica se suma también al proceso de adsorción.

Por otra parte, la molécula de agua comienza a presentar cambios geométricos, como aumento en los ángulos H – O – H en los sistemas estudiados de  $V_n^+-(H_2O)_m$ , donde el enlace V-O domina. Esto se confirma al estudiar las frecuencias calculadas para el modo de *bending* del H<sub>2</sub>O en estos sistemas, que son cercanas a la de la

molécula de H<sub>2</sub>O aislada. La comparación entre la teoría y algunos datos experimentales para ciertos sistemas catiónicos confirman que la molécula de agua está unida a estos a través del átomo de oxígeno, preservando sus atributos estructurales. Para V<sub>n</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub> se encontró que la unión V-O y la interacción V...H, generaron también pequeñas distorsiones en las moléculas de agua.

La aparición de puentes de hidrógeno se hace presente en las siguientes estructuras: V-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, V<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, V<sub>3</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> y V<sub>4</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, en donde el enlace de carácter fuerte H<sub>2</sub>O...H es debido a que las distancias se encuentran en valores menores a 2.00 Å.

El análisis detallado de los momentos magnéticos arrojó que en los sistemas V<sub>n</sub>, V<sub>n</sub>-H<sub>2</sub>O, V<sub>n</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> y V<sub>n</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> con átomos pares de vanadio hay aumentos y decrementos en cúmulos con átomos impares, mientras que para los sistemas restantes (exceptuando a los complejos catiónicos con seis, siete y ocho átomos de vanadio) se tiene un aumento en cúmulos impares y decrementos en los pares. El descenso en los valores del momento magnético en todos los casos se da gracias al incremento en el número de átomos en los sistemas, ya que los átomos de vanadio van formando enlaces con las moléculas de agua y al ir llenado sus capas *d* con estos enlaces el momento magnético finito presente en los átomos va desapareciendo.

Los valores obtenidos para la EIA de los sistemas V<sub>n</sub>-(H<sub>2</sub>O) presentaron en promedio una menor diferencia al ser comparados con los experimentos de los sistemas aislados, V<sub>n</sub>, estas diferencias fueron menores a 1.00 eV. Además, se observó con esta comparación una dependencia en la relajación estructural como aspecto determinante en la medición de la EI. De manera general, las energías de ionización adiabáticas presentaron oscilaciones que van disminuyendo conforme el número de moléculas de agua aumentan en la esfera de solvatación, esta disminución se debe a la adsorción de las moléculas de agua a causa de la deslocalización de los electrones alrededor del cúmulo y del enlace formado para V<sub>n</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>.

A medida que el tamaño del cúmulo crece, las energías de unión ( $D_0$ ) van aumentando conforme las moléculas de agua también lo hacen en el cúmulo, además de que el evento de adsorción produce cambios sensibles en las tendencias de dichos sistemas debido a la ausencia de restricciones de spin o de momento angular orbital.

Con el análisis de las frecuencias de vibración del agua enlazada a los cúmulos se mostró que la vibración de *flexión* en los sistemas neutros se vio disminuida por la interacción no covalente  $V\cdots H$ . Se observó que el modo de *flexión* en las moléculas de agua adsorbida en los 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, pues las bandas de estas se desplazan hacia el rojo, por motivo de reducción gradual de la interacción por transferencia de carga.

Con este estudio teórico acerca de la primera esfera de solvatación de cúmulos de vanadio se logra aportar información estructural y electrónica que no solo complementa los resultados experimentales ya reportados sino también a muchos estudios teóricos, además de dar pie a nuevos estudios para posteriormente ser aplicada a problemas en reactividad de cúmulos de metales de transición, catálisis química y corrosión de metales.

De manera personal, este proyecto resulto ser un verdadero reto; mi interés siempre fue en el área de la química experimental e incursionar en la química computacional y teórica represento algo nuevo. Hoy que culmine esta investigación me voy muy satisfecha, siempre he sido una persona versátil y lo demostré al no rendirme y terminar lo que comencé. La ciencia es uno de los caminos más interesantes y ser parte de ella me honra en todos los sentidos, solo los químicos podemos ver y transformar al mundo desde lo más pequeño, desde la composición misma y eso es algo que muy pocos entenderán. Mi vida es como una reacción, una vez que comienzo algo no hay nada que me detenga.

## 7. LISTA DE TABLAS

Tabla 5.1. Parámetros estructurales y electrónicos de los sistemas neutros .....	34
Tabla 5.2. Parámetros estructurales de $V-(H_2O)_m$ .....	38
Tabla 5.3. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V-(H_2O)_m$ .....	39
Tabla 5.4. Parámetros estructurales de $V_2-(H_2O)_m$ .....	43
Tabla 5.5. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_2-(H_2O)_m$ ...	44
Tabla 5.6. Parámetros estructurales de $V_3-(H_2O)_m$ .....	47
Tabla 5.7. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_3-(H_2O)_m$ ..	48
Tabla 5.8. Parámetros estructurales de $V_4-(H_2O)_m$ .....	51
Tabla 5.9. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_4-(H_2O)_m$ ...	52
Tabla 5.10. Parámetros estructurales de $V_5-(H_2O)_m$ .....	55
Tabla 5.11. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_5-(H_2O)_m$ .	56
Tabla 5.12. Parámetros estructurales de $V_6-(H_2O)_m$ .....	59
Tabla 5.13. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_6-(H_2O)_m$ .	60
Tabla 5.14. Parámetros estructurales de $V_7-(H_2O)_m$ .....	63
Tabla 5.15. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_7-(H_2O)_m$ .	64
Tabla 5.16. Parámetros estructurales de $V_8-(H_2O)_m$ .....	67
Tabla 5.17. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_8-(H_2O)_m$ .	68
Tabla 5.18. Parámetros estructurales de $V_9-(H_2O)_m$ .....	71
Tabla 5.19. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_9-(H_2O)_m$ .	72
Tabla 5.20. Parámetros estructurales de $V^+-(H_2O)_m$ .....	75
Tabla 5.21. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V^+-(H_2O)_m$ .	76
Tabla 5.22. Parámetros estructurales de $V_2^+-(H_2O)_m$ .....	79
Tabla 5.23. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_2^+-(H_2O)_m$ 80	
Tabla 5.24. Parámetros estructurales de $V_3^+-(H_2O)_m$ .....	83
Tabla 5.25. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_3^+-(H_2O)_m$ 84	
Tabla 5.26. Parámetros estructurales de $V_4^+-(H_2O)_m$ .....	87
Tabla 5.27. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_4^+-(H_2O)_m$ 88	
Tabla 5.28 . Parámetros estructurales de $V_5^+-(H_2O)_m$ .....	91

Tabla 5.29. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_5^{+}-(H_2O)_m$	92
Tabla 5.30. Parámetros estructurales de $V_6^{+}-(H_2O)_m$ .....	95
Tabla 5.31. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_6^{+}-(H_2O)_m$	96
Tabla 5.32. Parámetros estructurales de $V_7^{+}-(H_2O)_m$ .....	99
Tabla 5.33. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_7^{+}-(H_2O)_m$ .....	100
Tabla 5.34. Parámetros estructurales de $V_8^{+}-(H_2O)_m$ .....	103
Tabla 5.35. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_8^{+}-(H_2O)_m$ .....	104
Tabla 5.36. Parámetros estructurales de $V_9^{+}-(H_2O)_m$ .....	107
Tabla 5.37. Momento magnético y dipolar de los estados basales de $V_9^{+}-(H_2O)_m$ .....	108
Tabla 5.38. Energías relativas de los complejos neutros y catiónicos, $V_n-(H_2O)_m$ y $V_n^{+}-(H_2O)_m$ .....	112
Tabla 5.39. Energías relativas de los complejos neutros y catiónicos, $V_n-(H_2O)_m$ y $V_n^{+}-(H_2O)_m$ (Continuación) .....	113
Tabla 5.40. Energías relativas de los complejos neutros y catiónicos, $V_n-(H_2O)_m$ y $V_n^{+}-(H_2O)_m$ (Continuación) .....	114
Tabla 5.41. Energía de ionización adiabática para complejos de vanadio con hasta cuatro moléculas de agua, $V_n-(H_2O)_m$ .....	115
Tabla 5.42. Energías de unión ( $D_0$ ) en kcal/mol, para los estados basales de los sistemas $V_n-(H_2O)_m$ .....	120
Tabla 5.43. Frecuencias de vibración en el infrarrojo para la molécula de agua.	127
Tabla 5.44. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas $V-(H_2O)_m$ y $V^{+}-(H_2O)_m$ .....	128
Tabla 5.45. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas $V_2-(H_2O)_m$ y $V_2^{+}-(H_2O)_m$ .....	131
Tabla 5.46. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas $V_3-(H_2O)_m$ y $V_3^{+}-(H_2O)_m$ .....	135
Tabla 5.47. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas $V_4-(H_2O)_m$ y $V_4^{+}-(H_2O)_m$ .....	139

Tabla 5.48. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas  $V_5-(H_2O)_m$  y  $V_5^+-(H_2O)_m$  ..... 143

Tabla 5.49. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas  $V_6-(H_2O)_m$  y  $V_6^+-(H_2O)_m$  ..... 147

Tabla 5.50. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas  $V_7-(H_2O)_m$  y  $V_7^+-(H_2O)_m$  ..... 151

Tabla 5.51. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas  $V_8-(H_2O)_m$  y  $V_8^+-(H_2O)_m$  ..... 155

Tabla 5.52. Frecuencias del modo vibracional bending del agua para los sistemas  $V_9-(H_2O)_m$  y  $V_9^+-(H_2O)_m$  ..... 159

## 8. LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Preparación de cúmulos de metales nobles en fase gaseosa por desorción con láser y estudiados en vacío utilizando espectrometría de masas [36]. .....	4
Figura 2.2. Ejemplos de los diferentes tipos de cúmulos. ....	6
Figura 2.3. Configuraciones electrónicas de algunos metales de transición con capas d sin llenar. ....	7
Figura 2.4. Espectro electrónico con resolución vibratoria para $V^+(H_2O)$ [40]. ....	9
Figura 2.5. Diagrama del funcionamiento del espectrómetro de disociación infrarroja y de la máquina molecular usada para la espectroscopia de foto disociación de los complejos del ion del metal [22]. ....	10
Figura 2.6. Cúmulos de vanadio neutros y catiónicos. [50]. ....	14
Figura 2.7. Energías de ionización experimentales de cúmulos de vanadio [15] y los espectros de absorción óptica de V obtenidos como espectros de acción de fotodisociación de V-Ar. ....	15
Figura 2.8. Cúmulos de vanadio neutros y catiónicos con una molécula de agua [50]. .....	16
Figura 5.1. Estructuras basales de los cúmulos de vanadio neutros $V_n$ ( $n= 2$ a $9$ ). .....	24
Figura 5.2. a) Átomo de vanadio; b) aproximación de cargas NBO. ....	25
Figura 5.3 . Estructura del estado basal del dímero de vanadio neutro. ....	26
Figura 5.4. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro con tres átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO. ....	27
Figura 5.5. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro con cuatro átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO. ....	28
Figura 5.6. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro formado por cinco átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO. ....	29
Figura 5.7. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro formado por seis átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO. ....	30

Figura 5.8. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro formado por siete átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO. ....	31
Figura 5.9. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro formado por ocho átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO. ....	32
Figura 5.10. a) Estructura del estado basal del cúmulo neutro formado por nueve átomos de vanadio; b) aproximación de cargas NBO. ....	33
Figura 5.11. Estructura basal de la molécula de agua. ....	36
Figura 5.12. Esfera de solvatación del átomo de vanadio, $V-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ....	37
Figura 5.13. Esfera de solvatación del dímero de vanadio, $V_2-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ....	42
Figura 5.14. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio, $V_3-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ...	46
Figura 5.15. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio, $V_4-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ...	50
Figura 5.16. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio, $V_5-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ...	54
Figura 5.17. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio, $V_6-(H_2O)_m$ , $m=1-3$ . ...	58
Figura 5.18. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio, $V_7-(H_2O)_m$ , $m=1-3$ . ...	62
Figura 5.19. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio, $V_8-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ...	66
Figura 5.20. Esfera de solvatación del cúmulo de vanadio, $V_9-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ...	70
Figura 5.21. Esfera de solvatación del átomo catiónico de vanadio, $V^+-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ....	74
Figura 5.22. Esfera de solvatación del dímero catiónico de vanadio, $V_2^+-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ....	78
Figura 5.23. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por tres átomos de vanadio, $V_3^+-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ....	82
Figura 5.24.. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por cuatro átomos de vanadio, $V_4^+-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ....	86
Figura 5.25. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por cinco átomos de vanadio, $V_5^+-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ....	90
Figura 5.26.. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por seis átomos de vanadio, $V_6^+-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ....	94
Figura 5.27. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por siete átomos de vanadio, $V_7^+-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . ....	98

Figura 5.28. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por ocho átomos de vanadio, $V_8^{+}-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . .....	102
Figura 5.29. Esfera de solvatación del cúmulo catiónico formado por nueve átomos de vanadio, $V_9^{+}-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . .....	106
Figura 5.30. Momento magnético promedio por átomo de V, en función del tamaño de los sistemas: $V_n$ , $V_n-(H_2O)_m$ y $V_n^{+}-(H_2O)_m$ . .....	110
Figura 5.31. Energías de ionización adiabáticas de los sistemas $V_n-(H_2O)_m$ .....	116
Figura 5.32. Energía de unión de los sistemas neutros $V_n-(H_2O)_m$ . .....	119
Figura 5.33. Espectros de Infrarrojo de vanadio neutros, $V_n$ , con $3 \leq n \leq 9$ . .....	123
Figura 5.34. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros y catiónicos, $V-(H_2O)_m$ y $V^{+}-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . .....	129
Figura 5.35. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros, $V_2-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . .....	132
Figura 5.36. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos, $V_2^{+}-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . .....	133
Figura 5.37. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros, $V_3-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . .....	136
Figura 5.38. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos, $V_3^{+}-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . .....	137
Figura 5.39. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros, $V_4-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . .....	140
Figura 5.40. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos, $V_4^{+}-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . .....	141
<i>Figura 5.41. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros, <math>V_5-(H_2O)_m</math>, <math>m=1-4</math>. .....</i>	<i>144</i>
Figura 5.42. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos, $V_5^{+}-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . .....	145
Figura 5.43. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros, $V_6-(H_2O)_m$ , $m=1-3$ . .....	148
Figura 5.44. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos, $V_6^{+}-(H_2O)_m$ , $m=1-4$ . .....	149

Figura 5.45. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros,  $V_7-(H_2O)_m$ ,  $m=1-3$ . ..... 152

Figura 5.46. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos,  $V_7^+-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ . ..... 153

Figura 5.47. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros,  $V_8-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ . ..... 156

Figura 5.48. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos catiónicos,  $V_8^+-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ . ..... 157

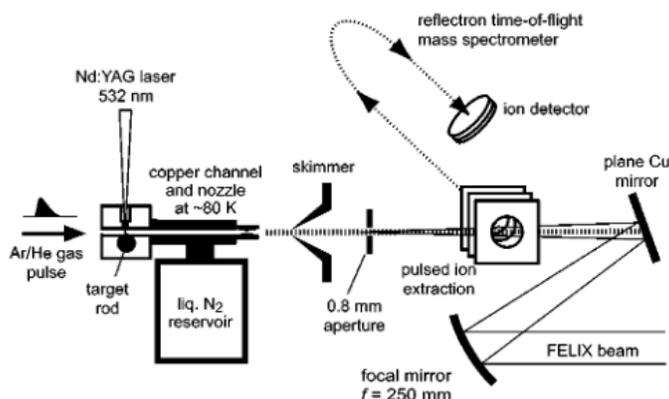
Figura 5.49. Corrimiento de la banda para el modo bending del agua en complejos neutros,  $V_9-(H_2O)_m$ ,  $m=1-4$ . ..... 160

## 9. APÉNDICES

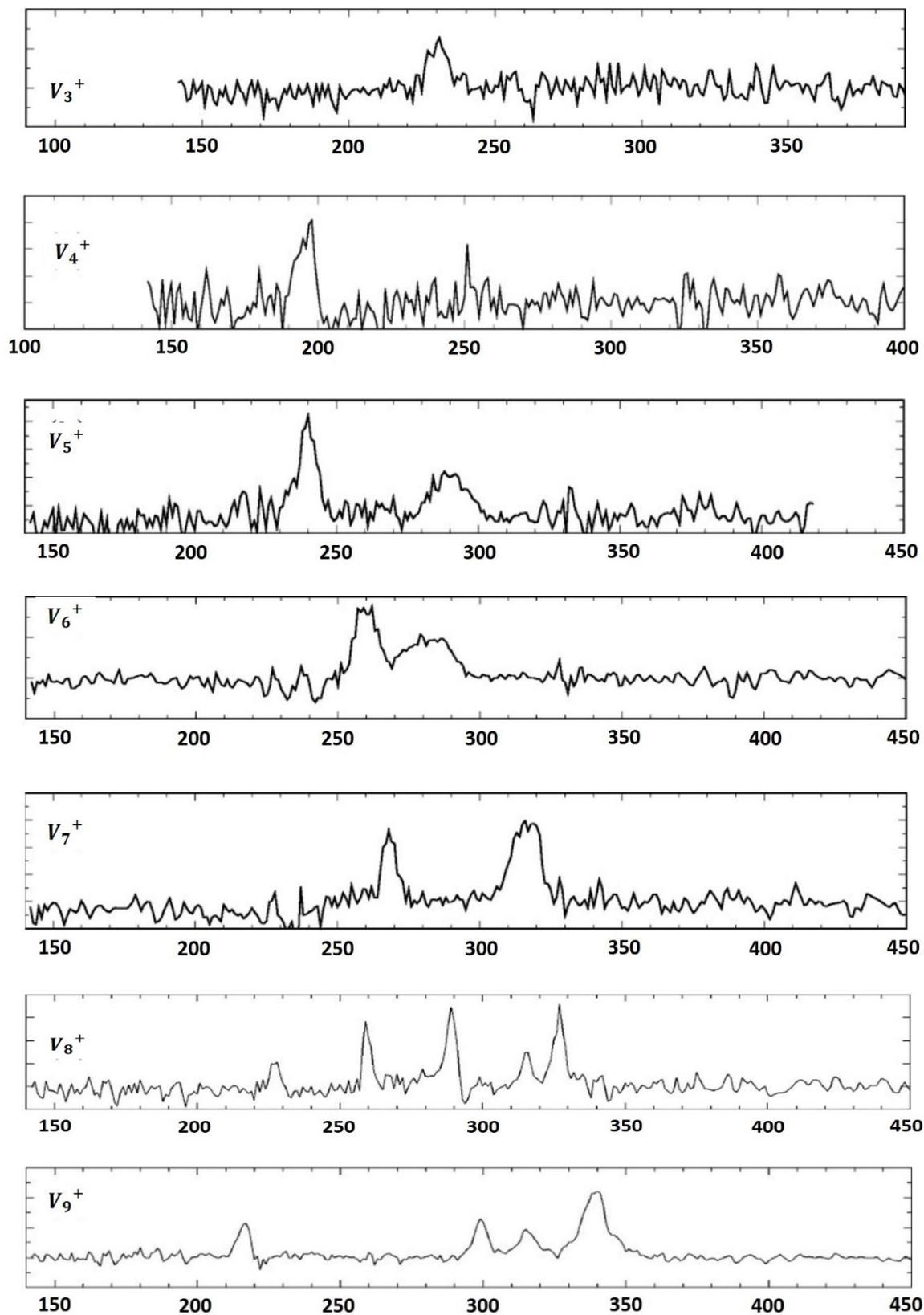
### 9.1. ESPECTROS DE INFRARROJO EXPERIMENTALES DE LOS CÚMULOS CATIONICOS, $V_n^+$

Ratsch y sus colaboradores obtuvieron los espectros IR de los cúmulos cationicos de vanadio,  $V_n^+$ ,  $3 \leq n \leq 15$  usando la disociación de fotones múltiples en el infrarrojo de  $V_n + Ar \rightarrow V_n^+ + Ar$ .

A partir de una configuración de rayos moleculares acoplada a una línea de rayos del Láser de Electrones Libres para experimentos de infrarrojos (*Free Electron Laser for Infrared experiments*, FELIX). Este láser puede llegar a producir intensos pulsos de varios microsegundos de longitud de radiación IR sintonizable en el rango de 40-2000  $\text{cm}^{-1}$ . Cada pulso consiste en una serie de microimpulsos de  $\sim 0,3$ -3 ps de longitud típicamente de  $\sim 10 \mu\text{J}$ , separados por 1 ns. Tras la normalización de las variaciones de la potencia del láser y las fluctuaciones de intensidad derivadas de la fuente del cúmulo, se obtiene el espectro de absorción de los correspondientes complejos de cúmulos de vanadio. Aunque los espectros así obtenidos corresponden a los espectros de los complejos de Ar, los cúmulos de vanadio son el cromóforo activo y se supone y se espera que la influencia de los átomos de Ar sea insignificante. Los espectros se registran en la gama de frecuencias en la que se espera las vibraciones del grupo de metales, entre 140 y 450  $\text{cm}^{-1}$ .



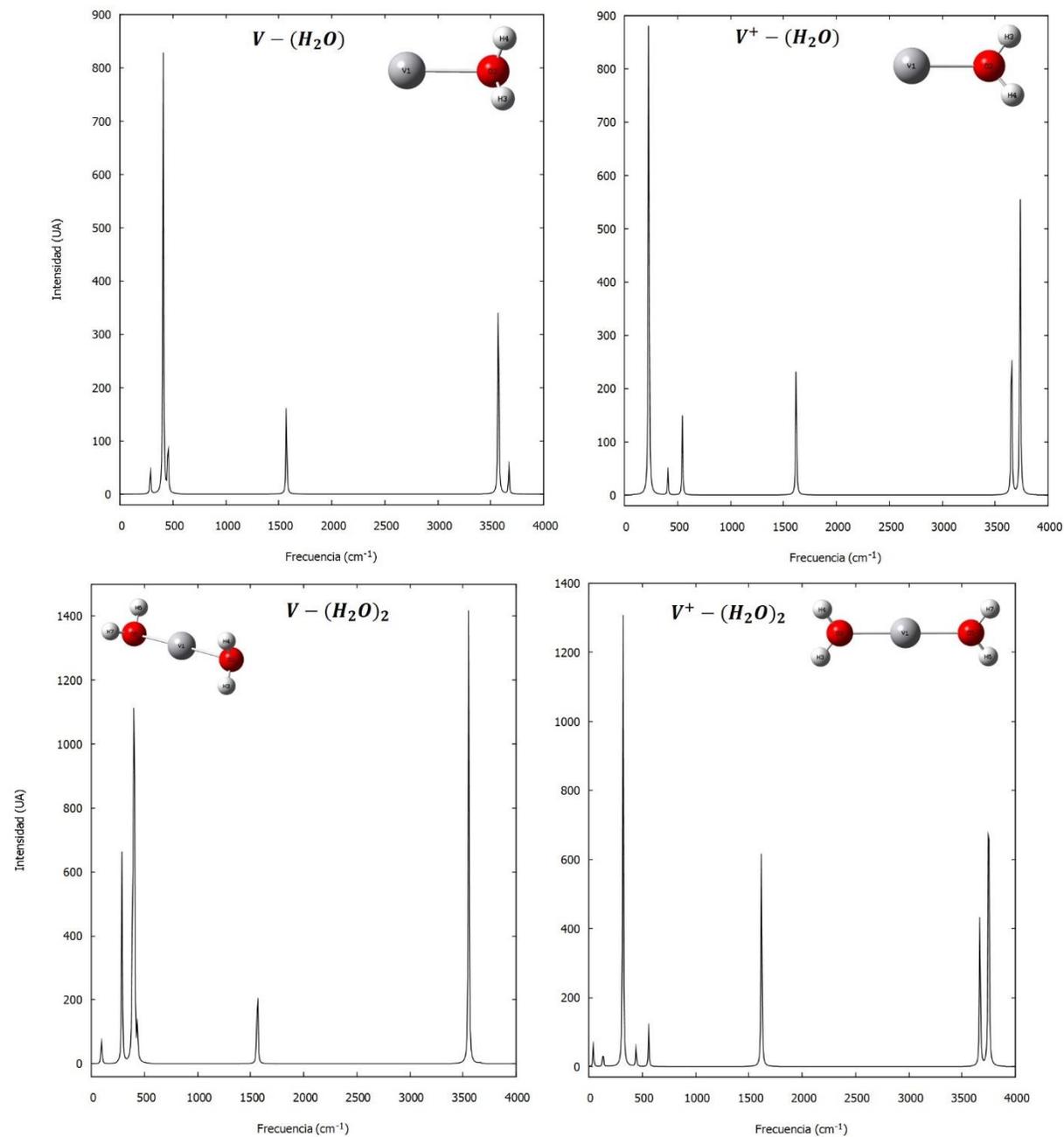
A 1. Scheme of the experimental setup for the IR multiple photon dissociation spectroscopy of the argon complexes of metal cluster cations.



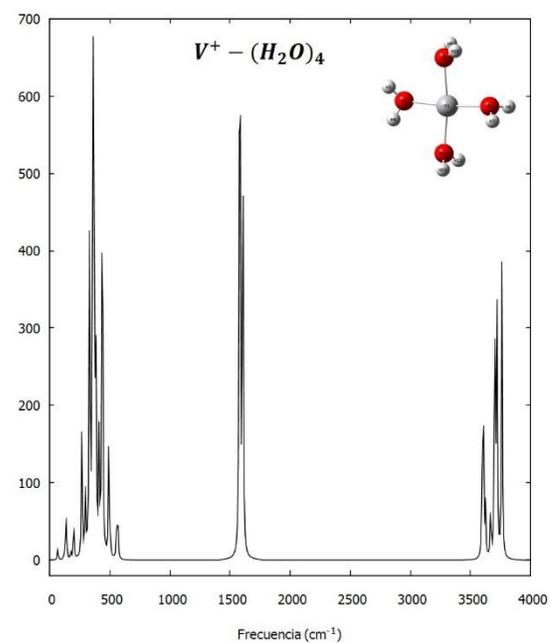
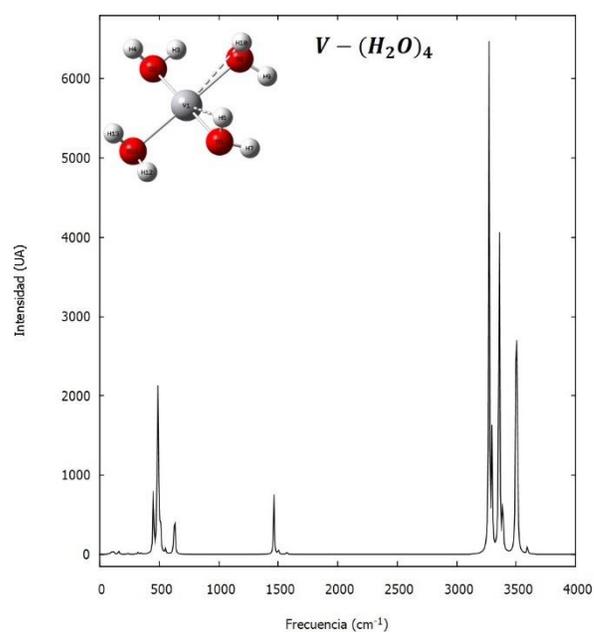
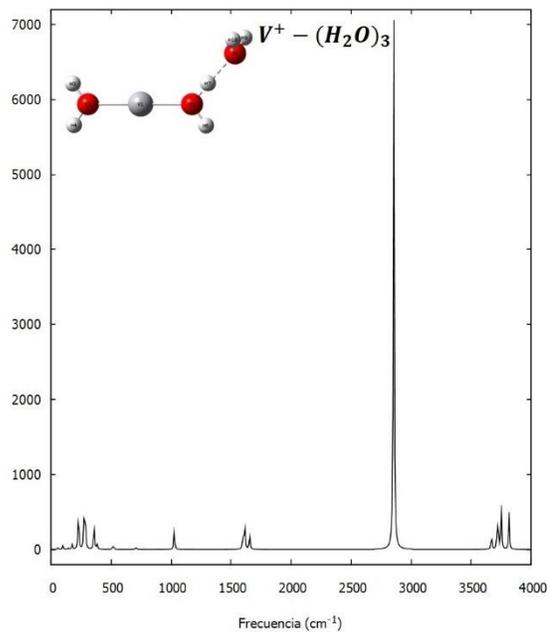
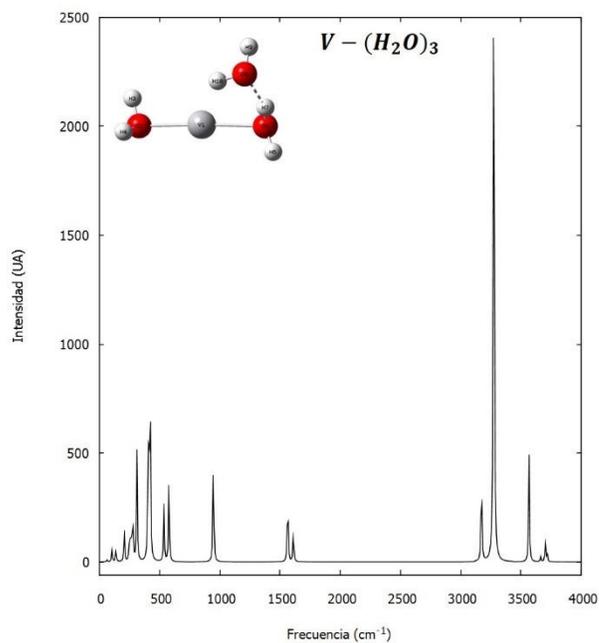
A 2. Espectros de IR experimentales de los cúmulos catiónicos de vanadio,  $V_n^+$ ,  $3 \leq n \leq 9$ .

## 9.2. ESPECTROS DE INFRARROJO DE COMPLEJOS DE VANADIO NEUTROS Y

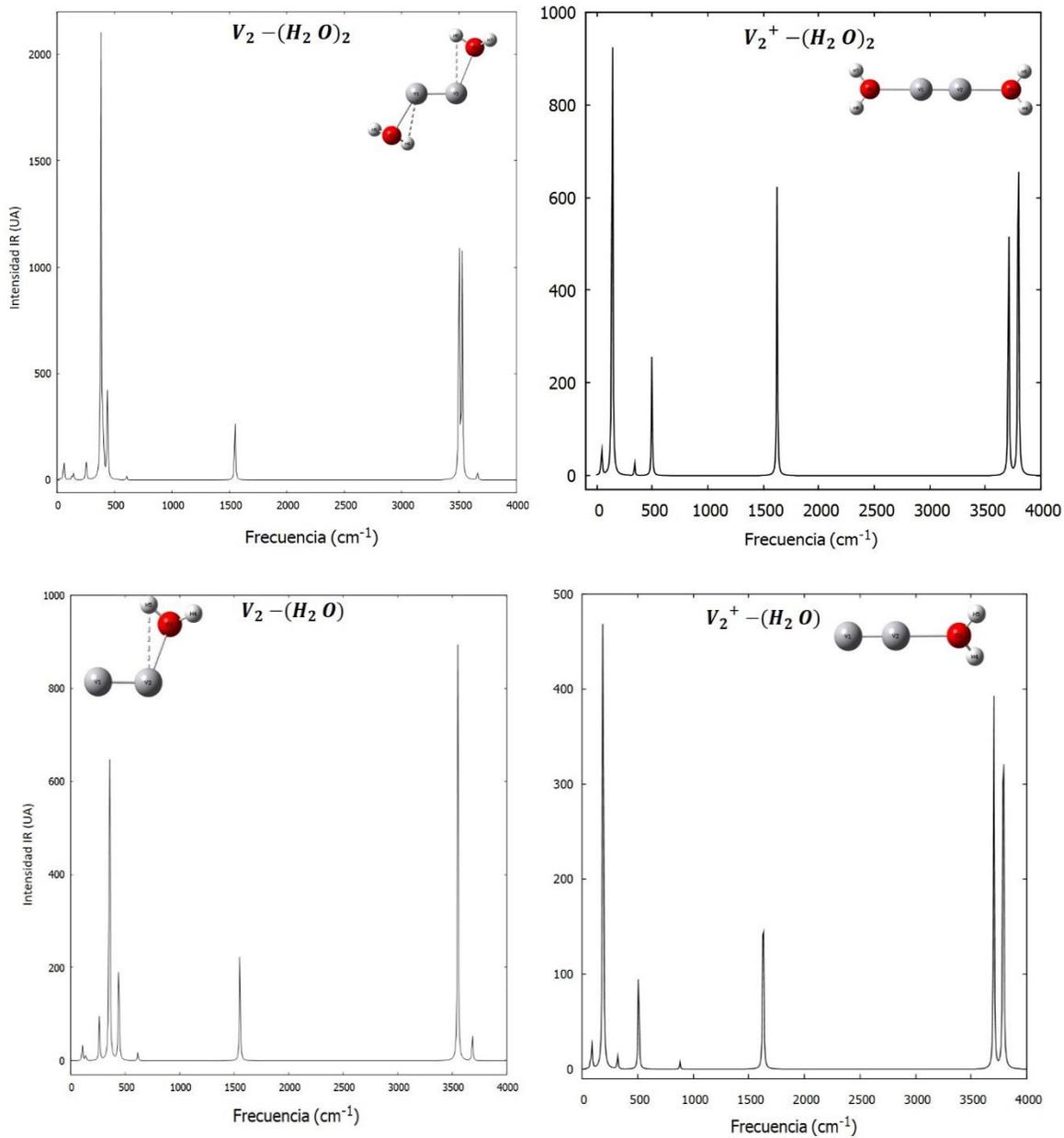
CATIÓNICOS,  $V_n - (H_2O)_m$  Y  $V_n^+ - (H_2O)_m$



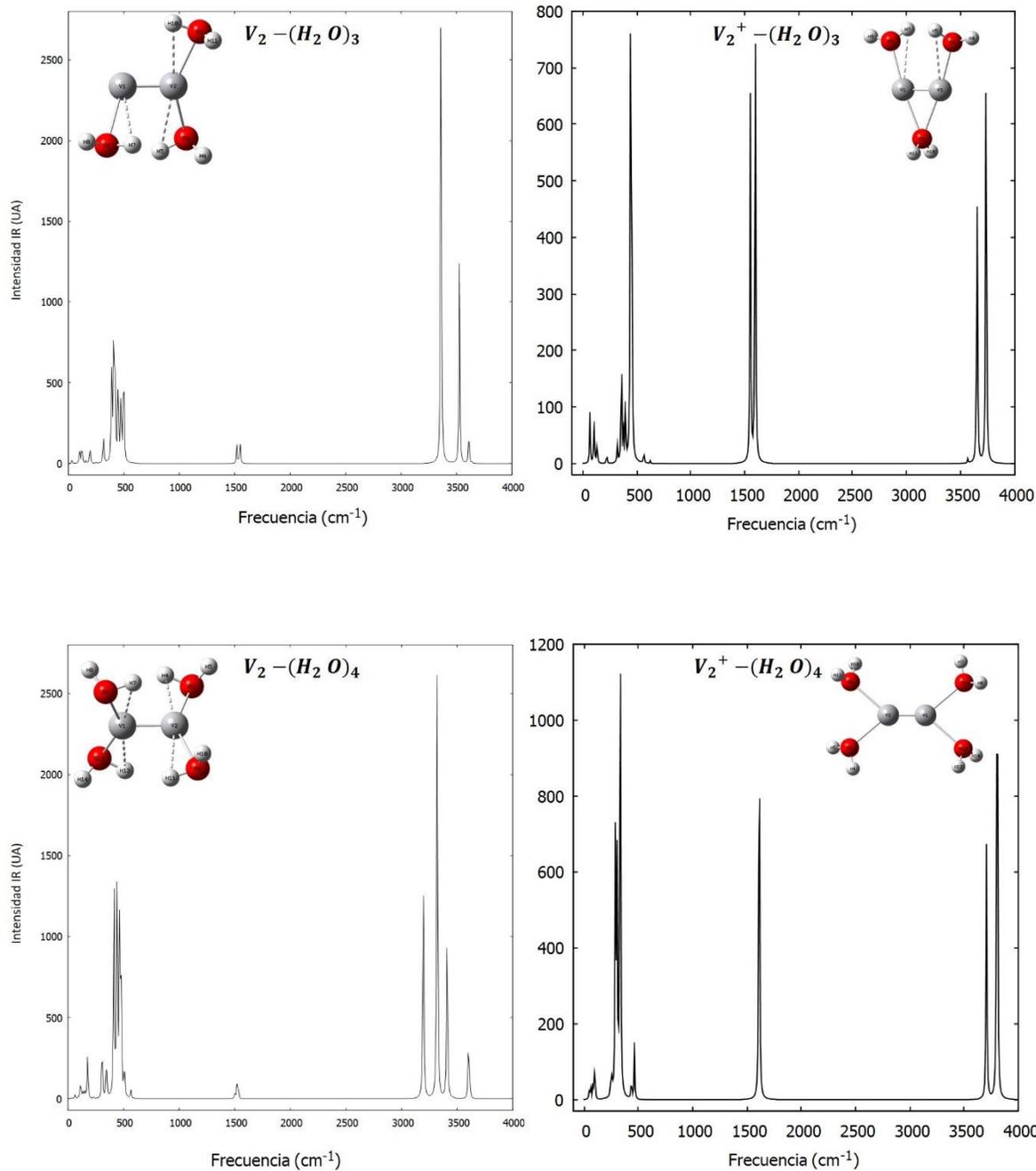
A 3. Espectros de Infrarrojo  $V-(H_2O)_m$  y  $V^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ .



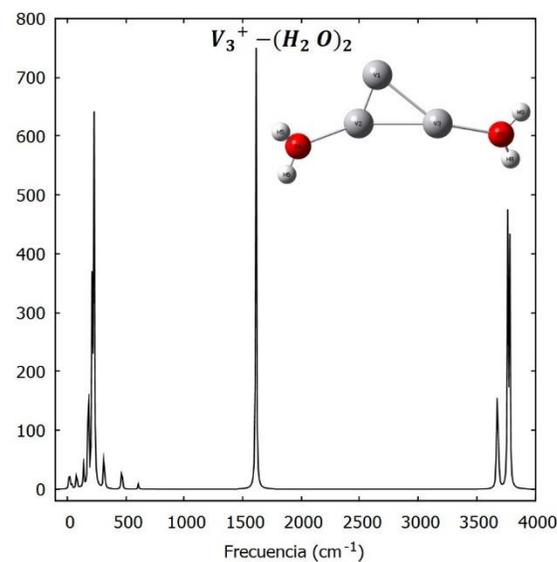
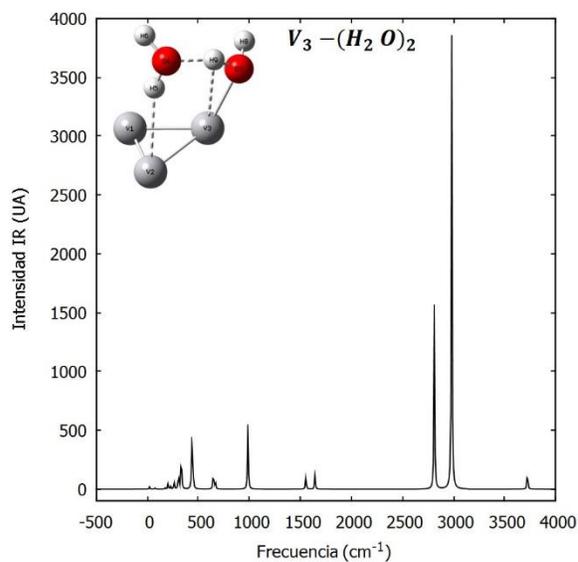
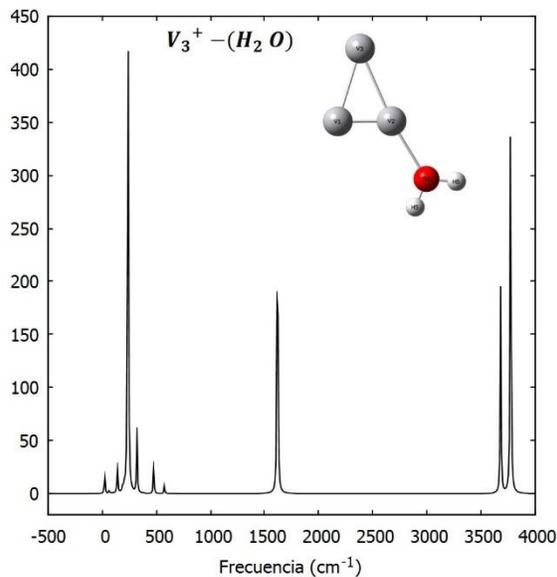
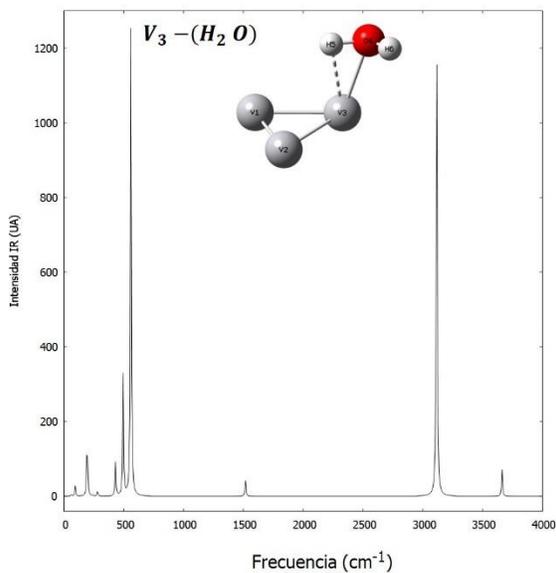
A 3. Espectros de Infrarrojo  $V-(H_2O)_m$  y  $V^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ . (Continuación)



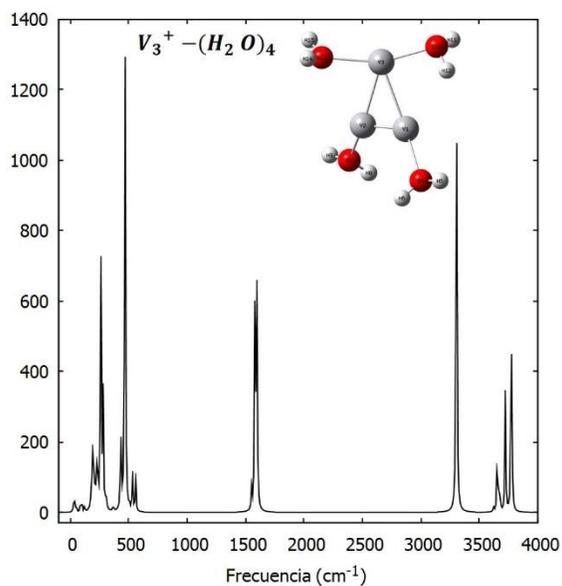
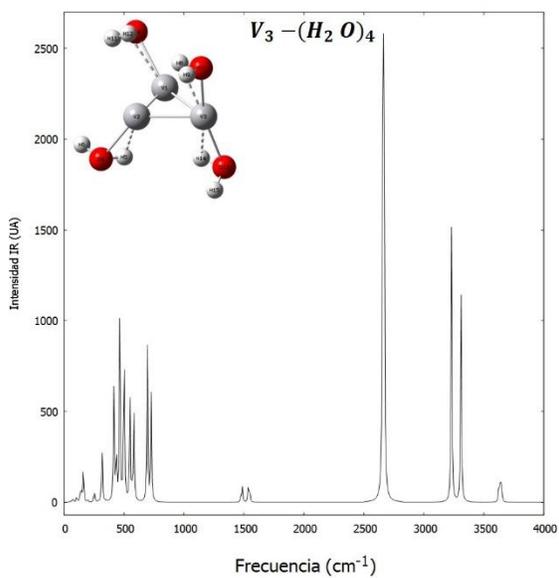
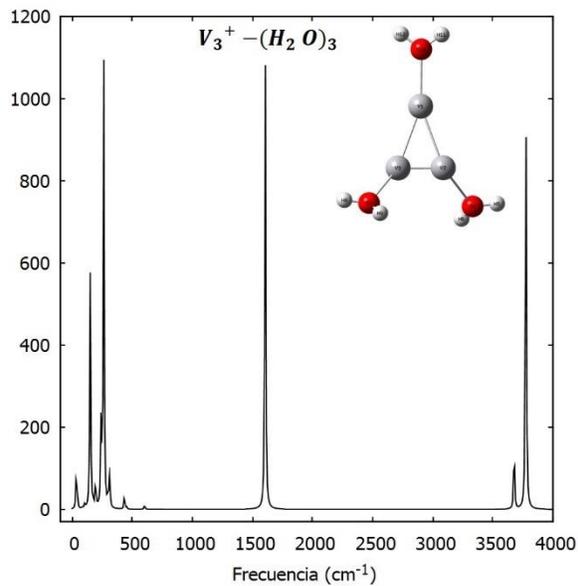
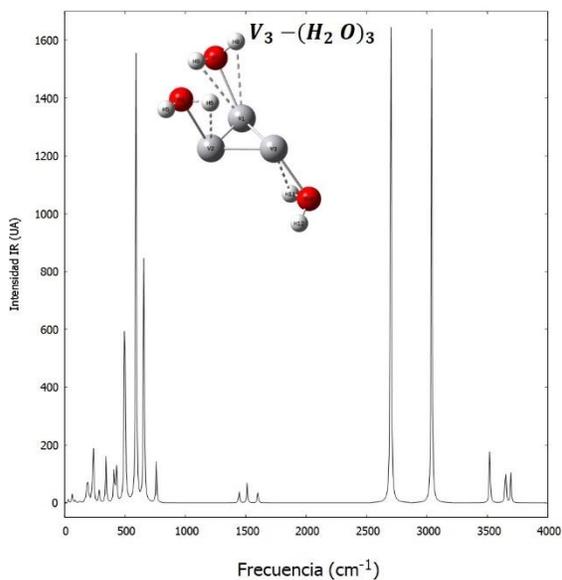
A 4. Espectros de Infrarrojo  $V_2-(H_2O)_m$  y  $V_2^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ .



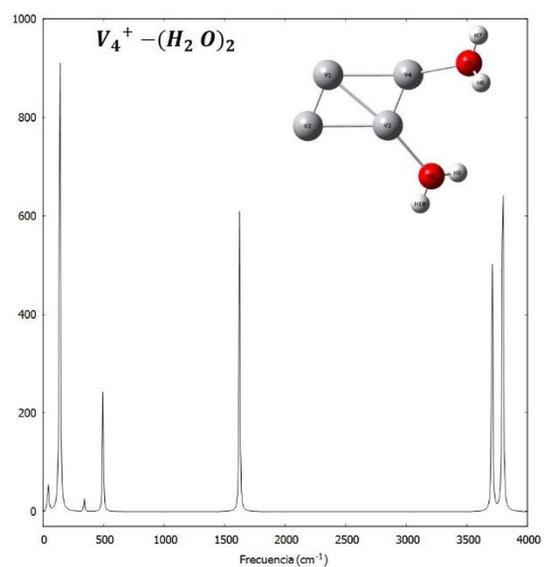
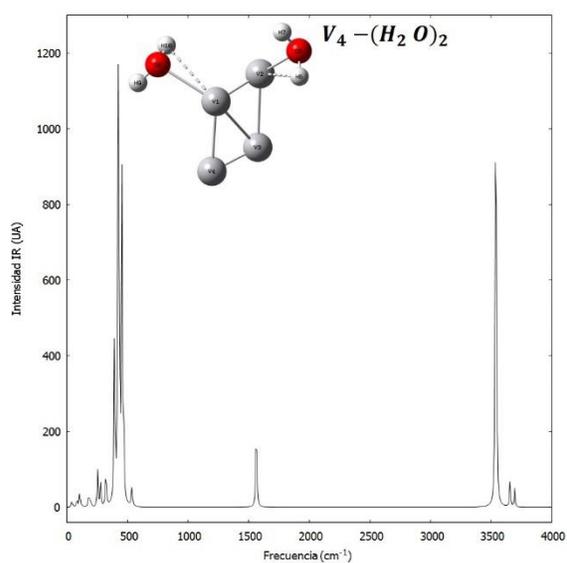
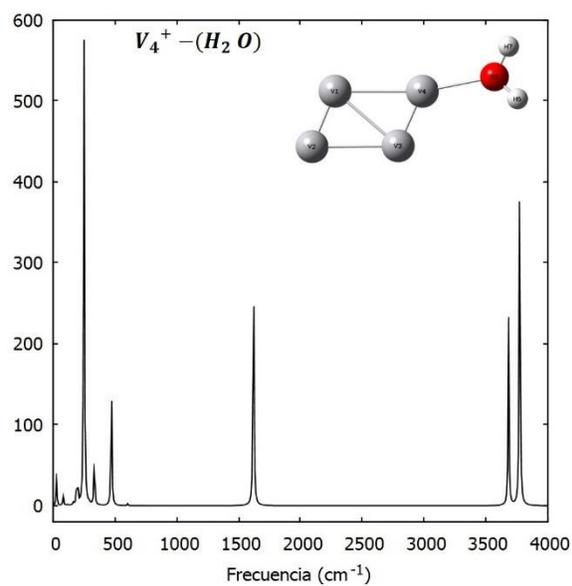
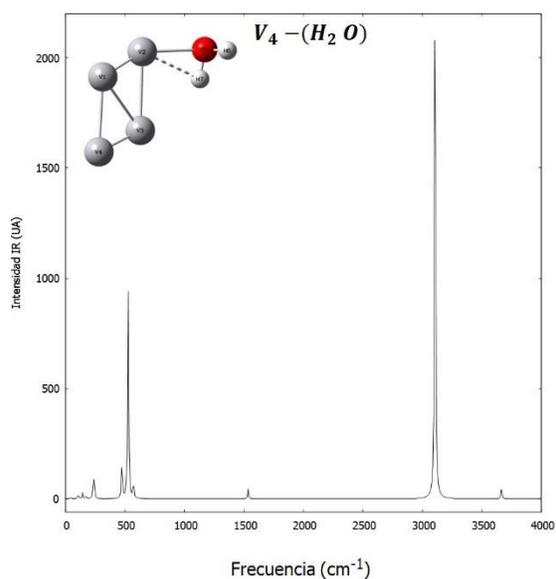
A 4. Espectros de Infrarrojo  $\text{V}_2-(\text{H}_2\text{O})_m$  y  $\text{V}_2^+-(\text{H}_2\text{O})_m$ ,  $m \leq 4$ . (Continuación)



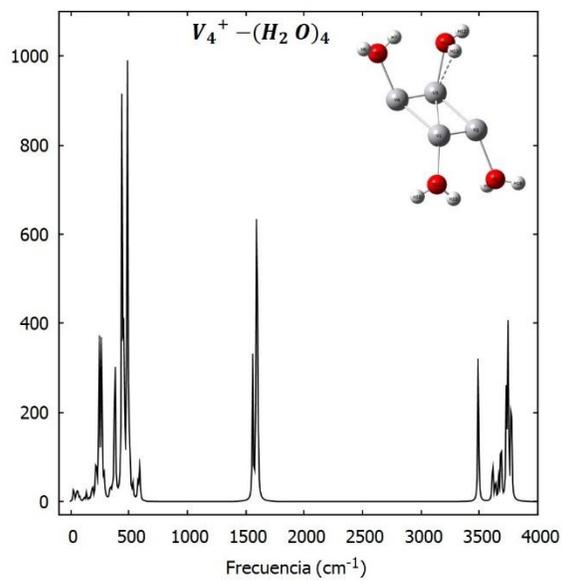
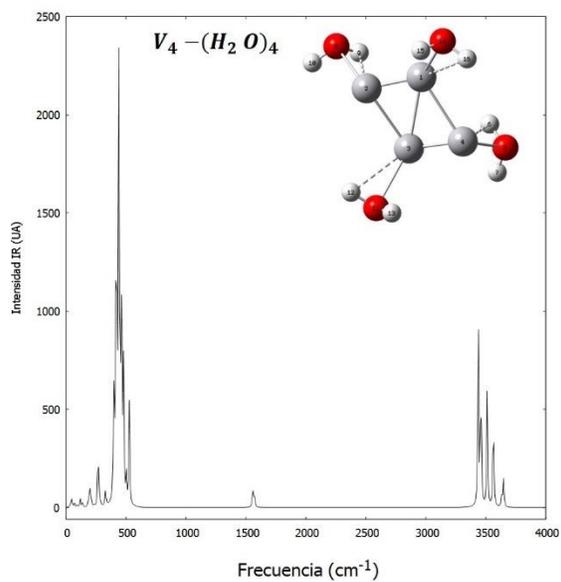
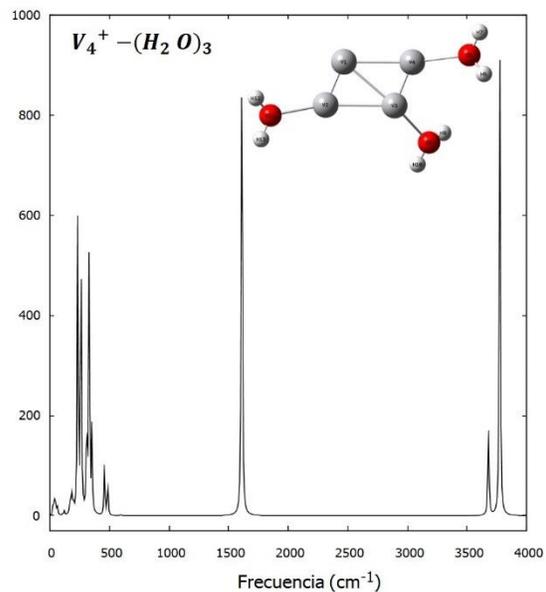
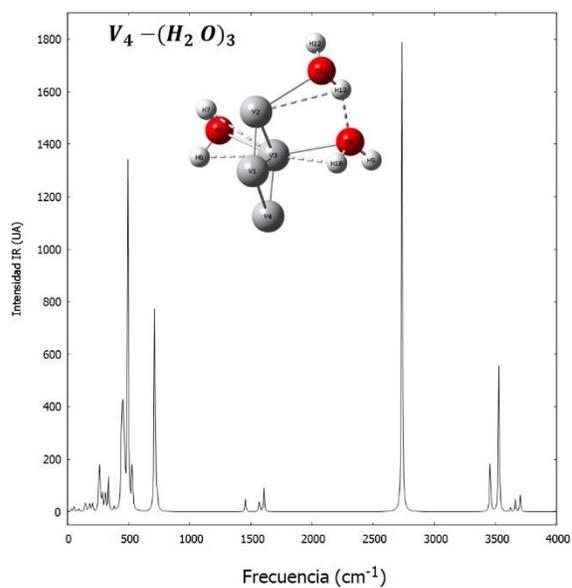
A 5. Espectros de Infrarrojo  $V_3-(H_2O)_m$  y  $V_3^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ .



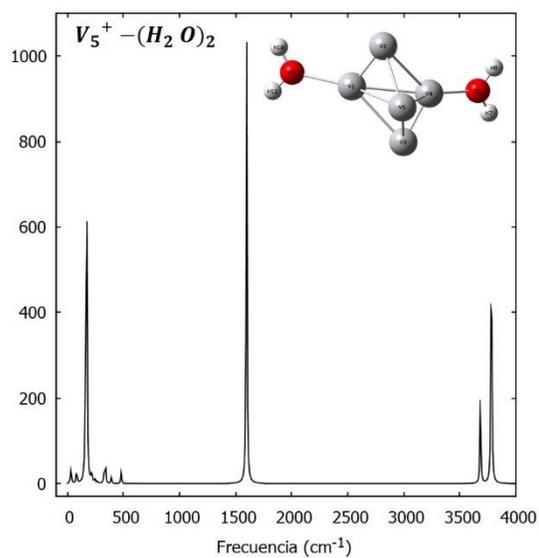
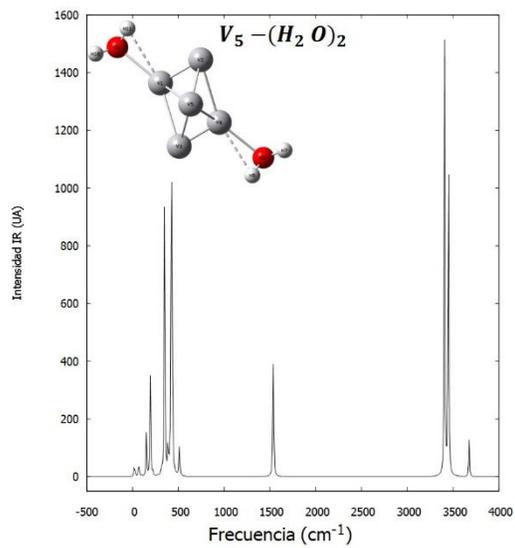
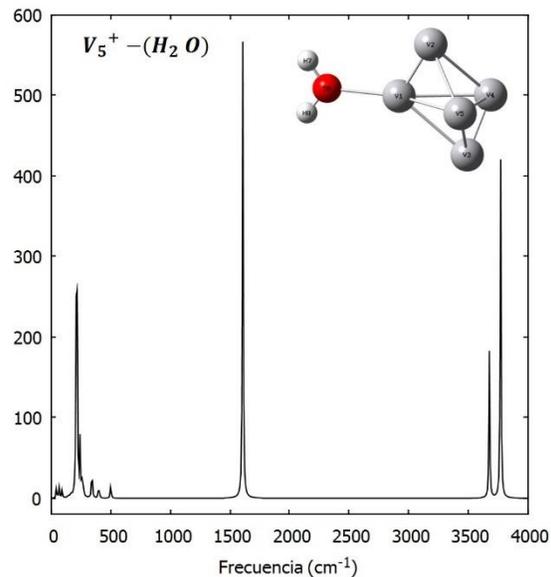
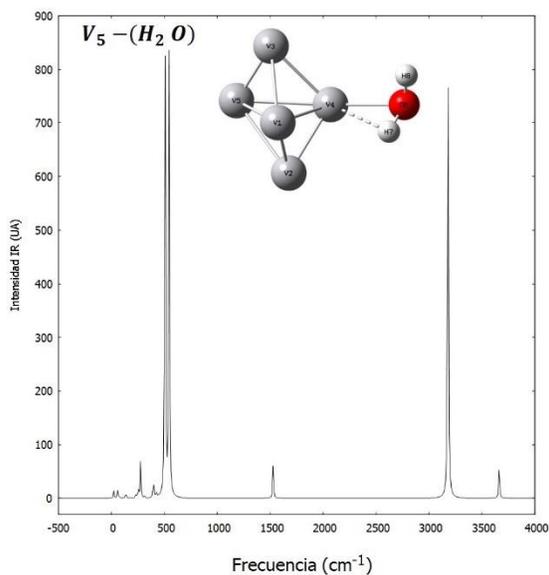
A 2. Espectros de Infrarrojo  $V_3-(H_2O)_m$  y  $V_3^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ . (Continuación)



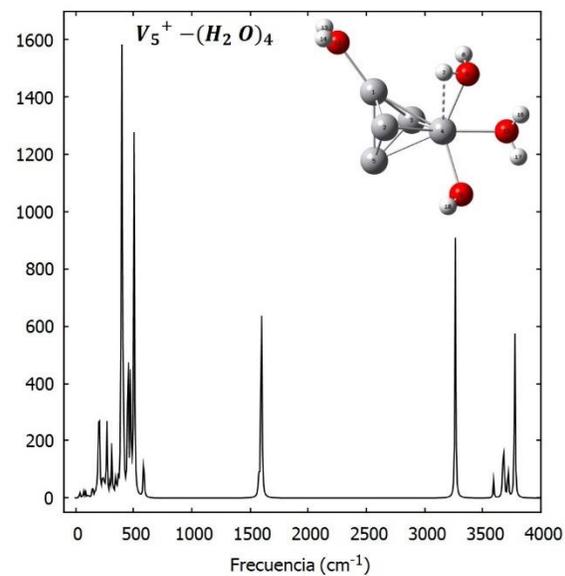
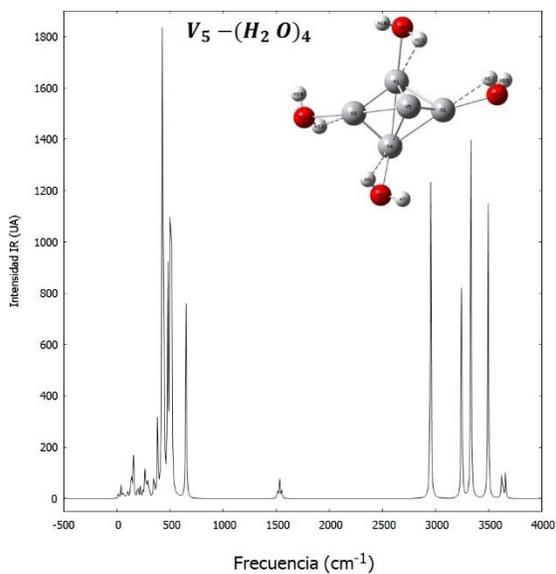
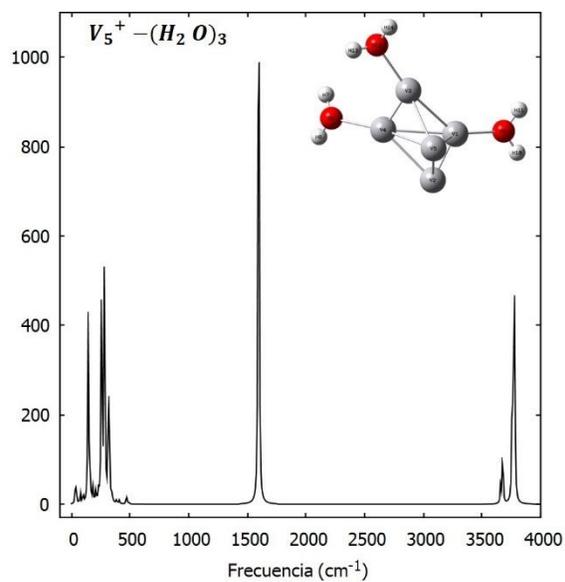
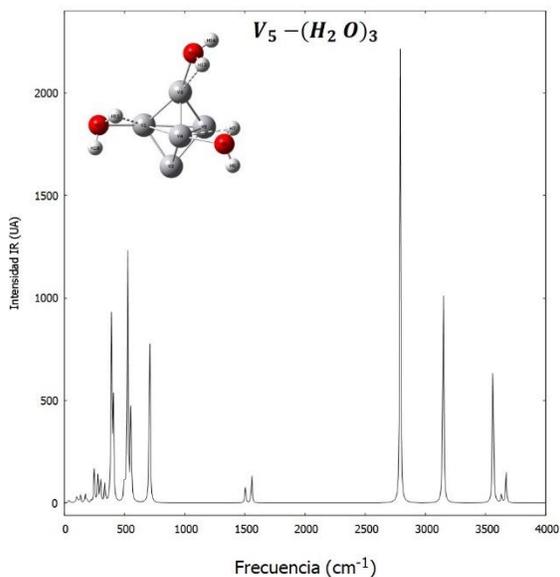
A 6. Espectros de Infrarrojo  $V_4-(H_2O)_m$  y  $V_4^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ .



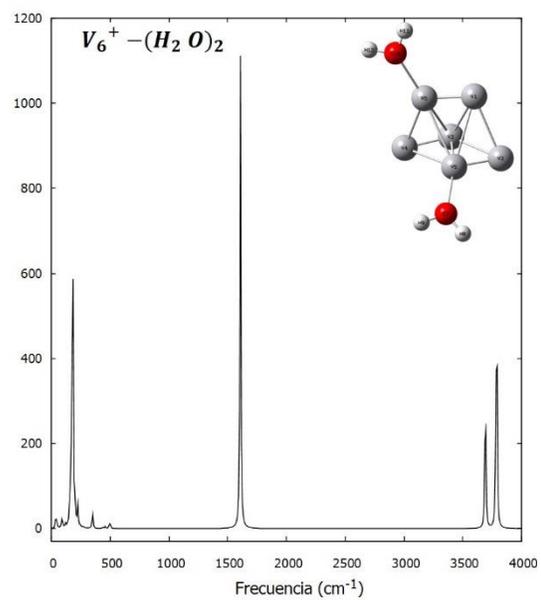
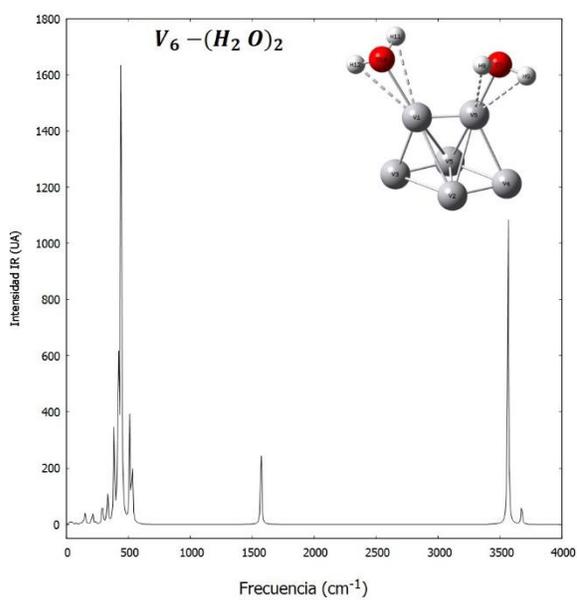
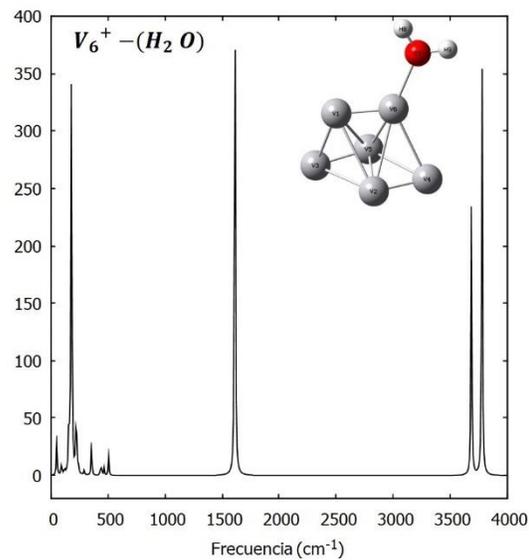
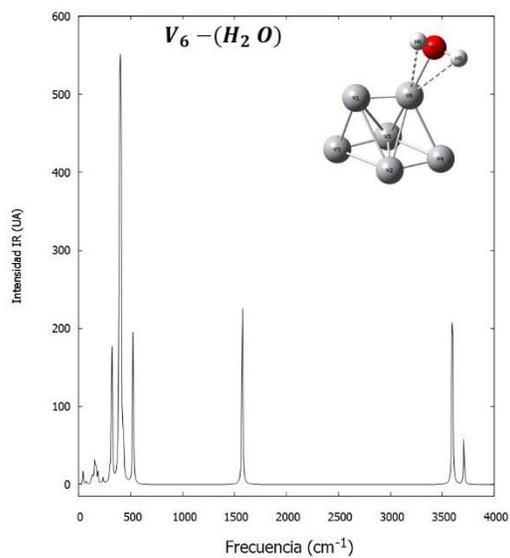
A 3. Espectros de Infrarrojo  $V_4-(H_2O)_m$  y  $V_4^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ . (Continuación)



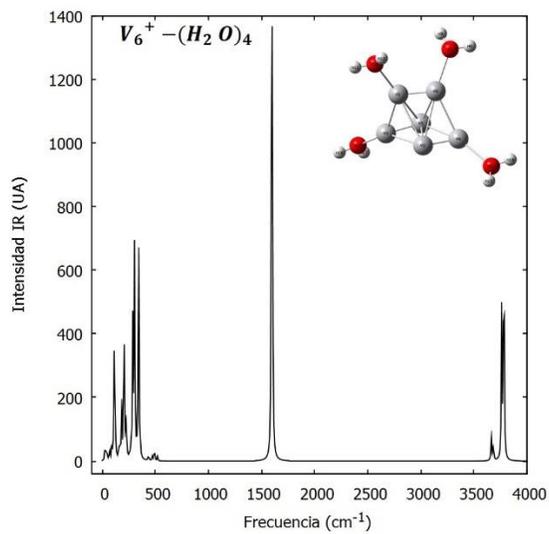
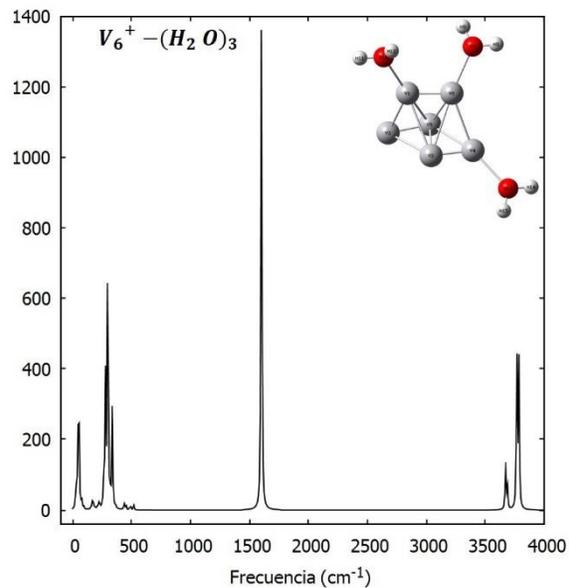
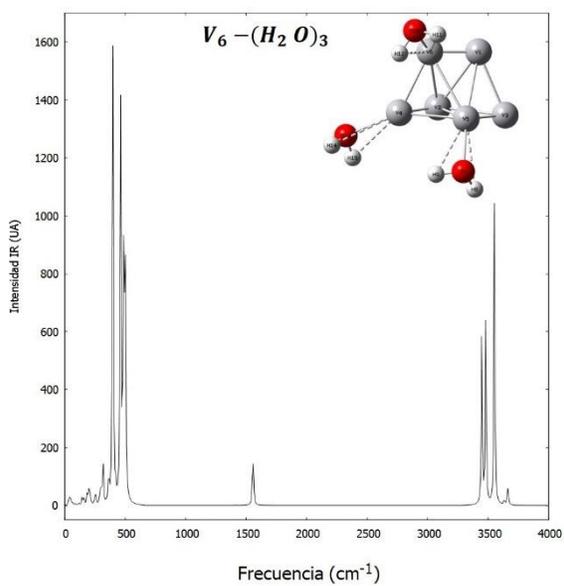
A 7. Espectros de Infrarrojo  $V_5-(H_2O)_m$  y  $V_5^+-(H_2O)_m$ ,  $1m \leq 4$ .



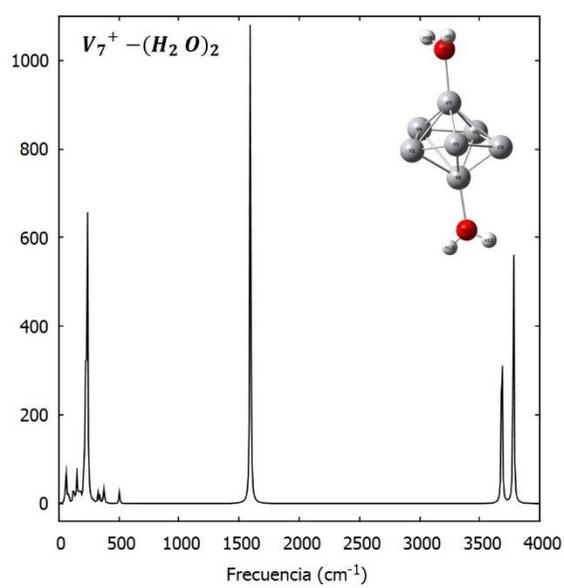
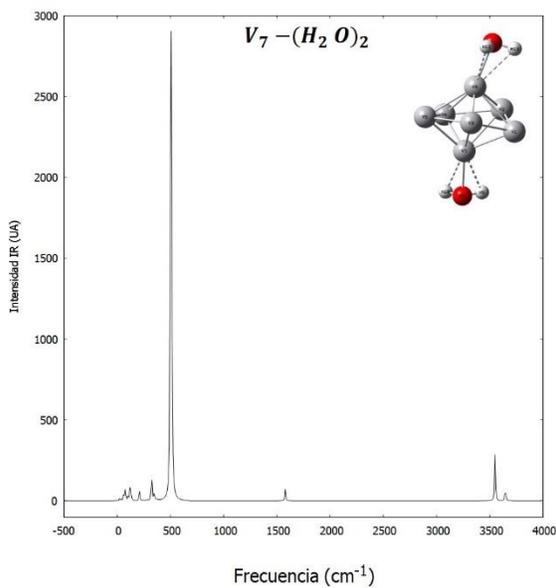
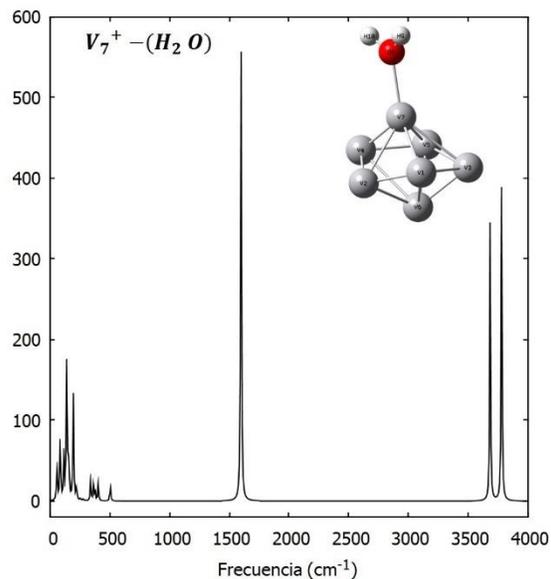
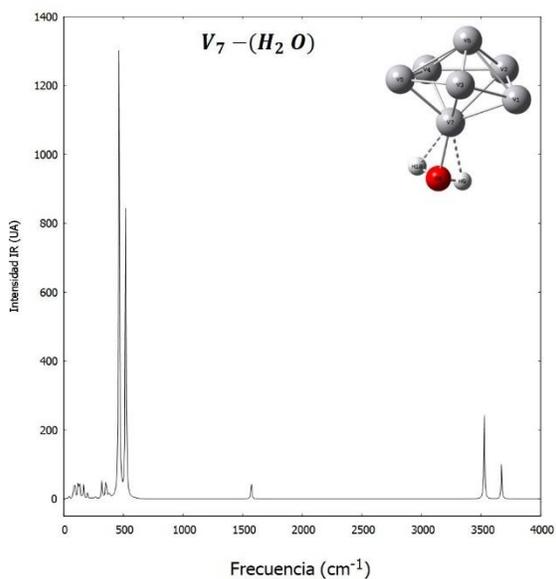
A 4. Espectros de Infrarrojo  $V_5-(H_2O)_m$  y  $V_5^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ . (Continuación)



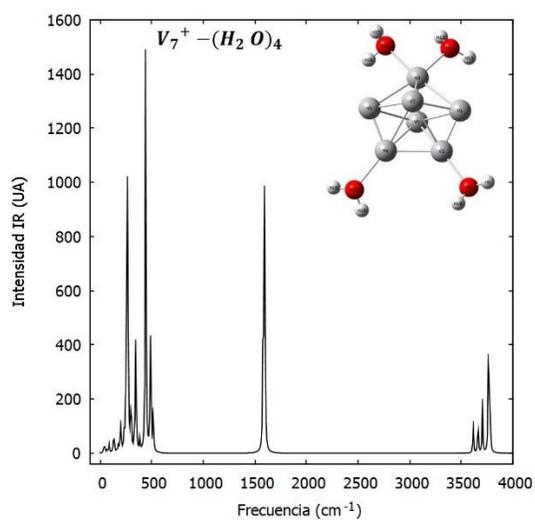
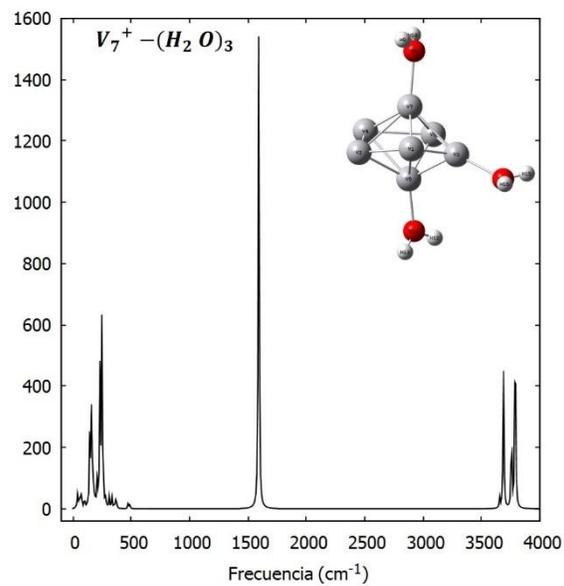
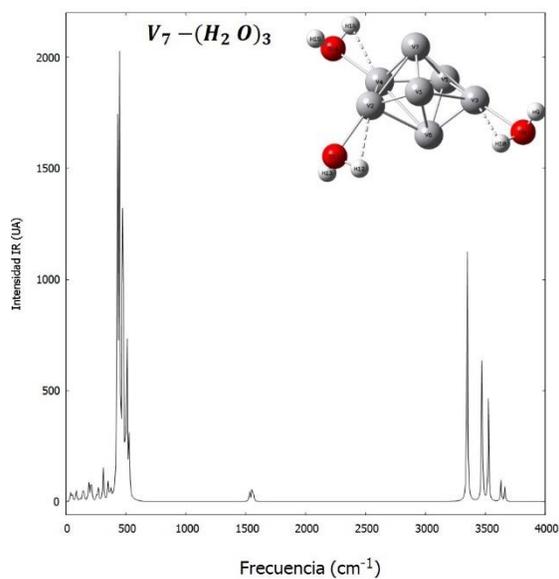
A 8. Espectros de Infrarrojo  $V_6-(H_2O)_m$  y  $V_6^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ .



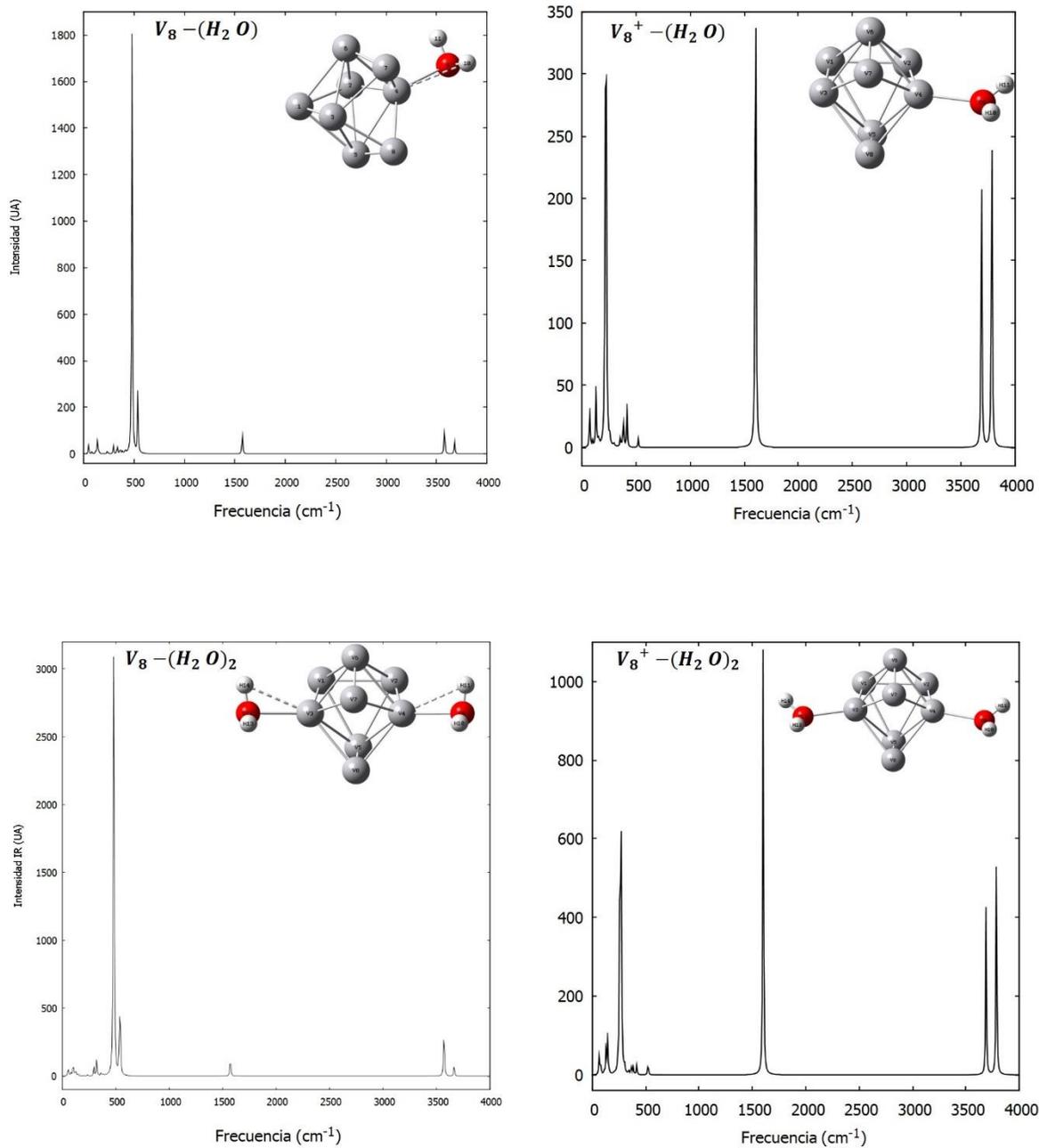
A 5. Espectros de Infrarrojo  $V_6-(H_2O)_m$  y  $V_6^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ . (Continuación)



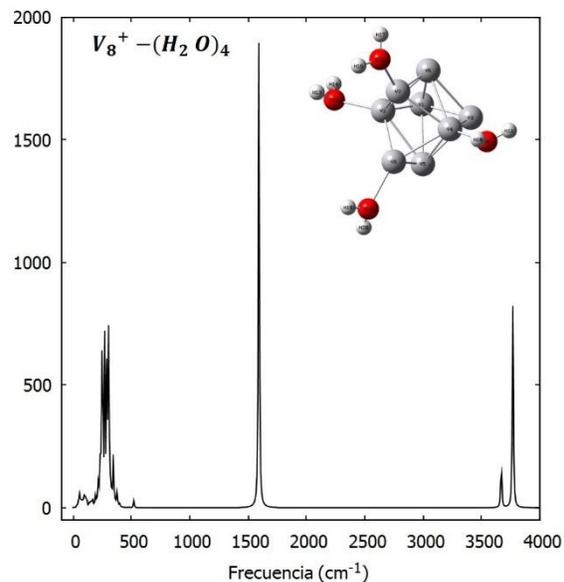
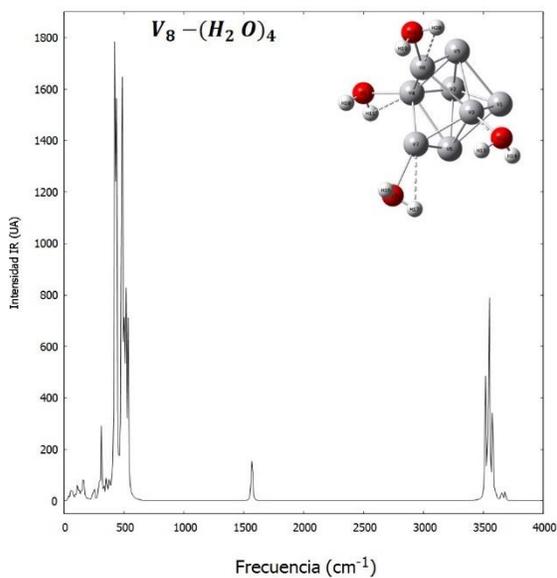
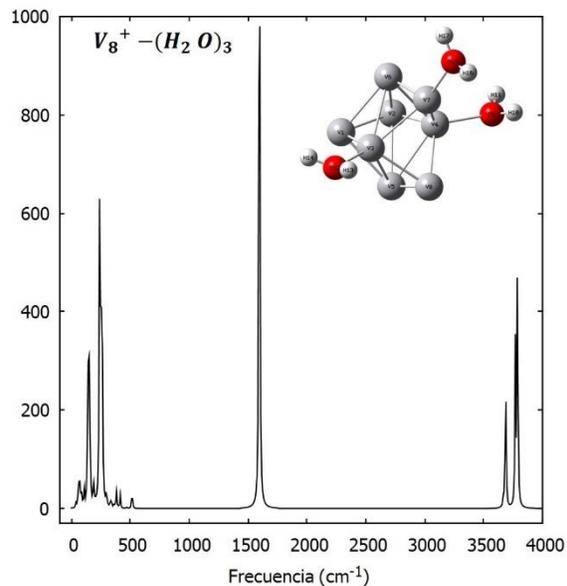
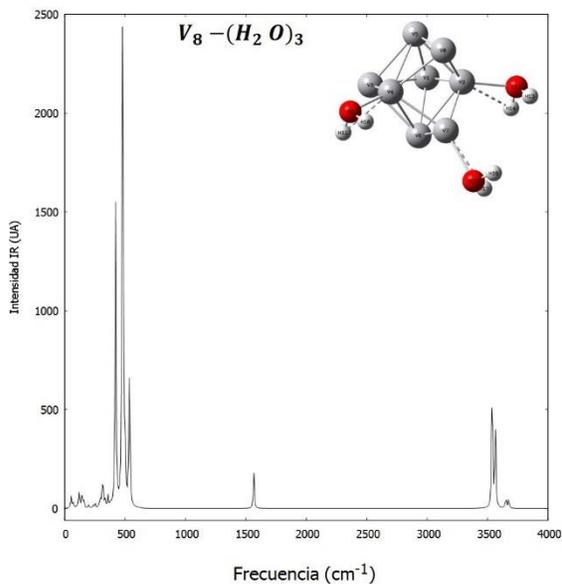
A 9. Espectros de Infrarrojo  $V_7-(H_2O)_m$  y  $V_7^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ .



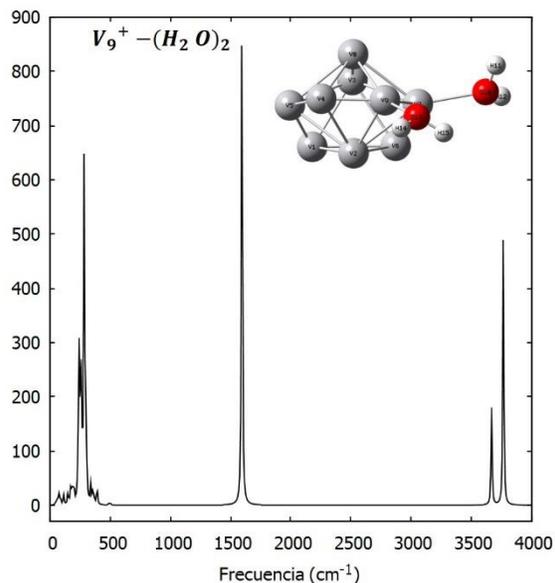
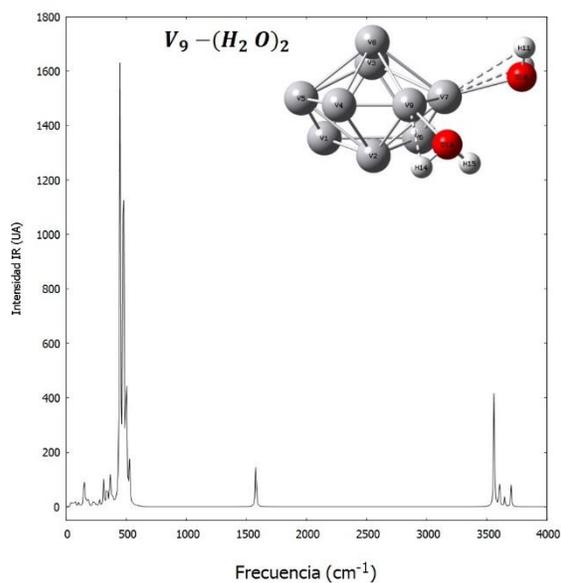
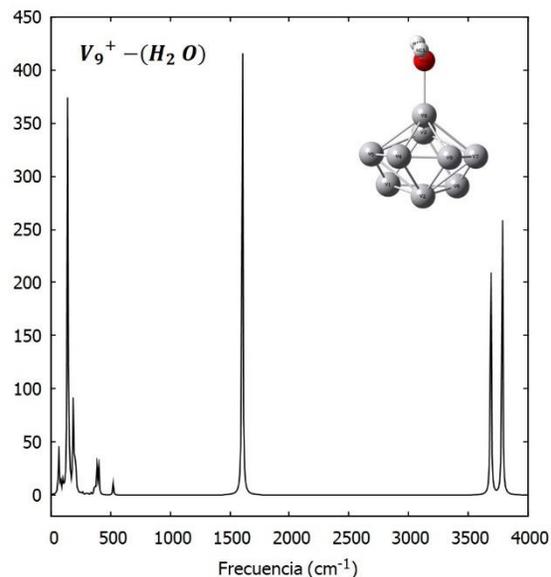
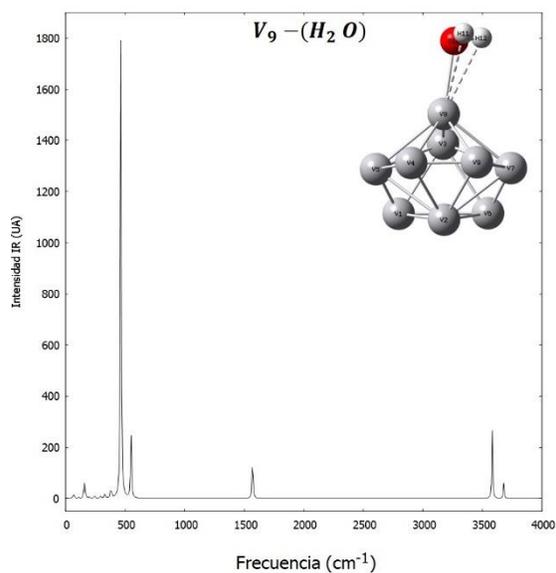
A 6. Espectros de Infrarrojo  $V_7-(H_2O)_m$  y  $V_7^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ . (Continuación)



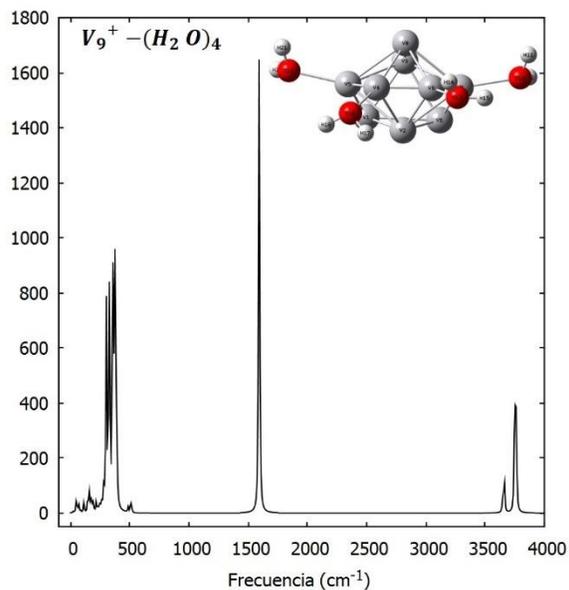
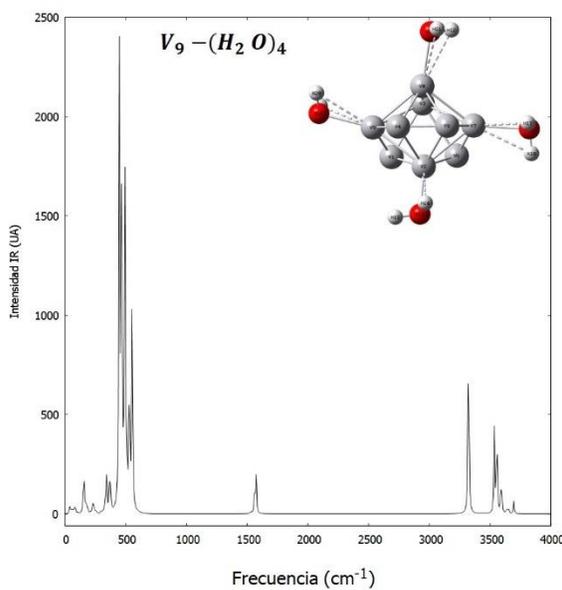
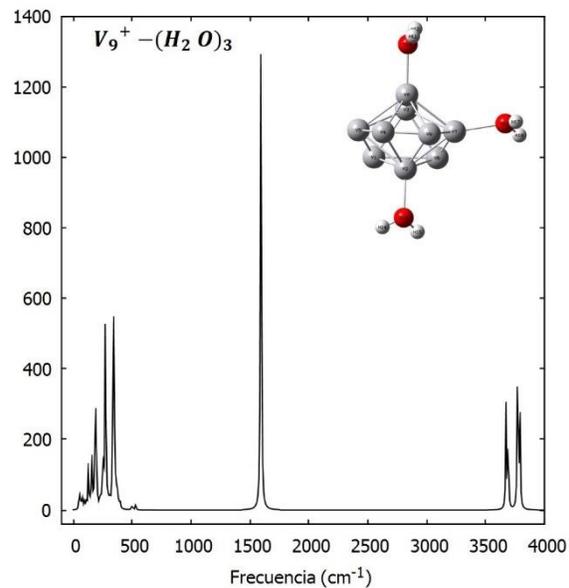
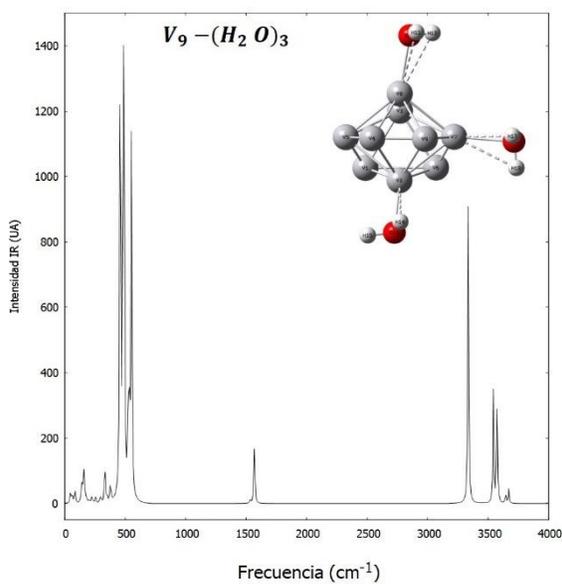
A 10. Espectros de Infrarrojo  $V_8-(H_2O)_m$  y  $V_8^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ .



A 7. Espectros de Infrarrojo  $V_8-(H_2O)_m$  y  $V_8^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ . (Continuación)



A 11. Espectros de Infrarrojo  $V_9-(H_2O)_m$  y  $V_9^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ .



A 8. Espectros de Infrarrojo  $V_9-(H_2O)_m$  y  $V_9^+-(H_2O)_m$ ,  $m \leq 4$ . (Continuación)

---

## 10. REFERENCIAS

---

- [1] Adams, N., & Babcock, L. (1992). *Advances in gas phase ion chemistry* (p. 83). Greenwich, Connecticut: JAI Press.
- [2] Agreiter, J., Knight, A., & Duncan, M. (1999). ZEKE-PFI spectroscopy of the Al-(H 2 O) and Al-(D 2 O) complexes. *Chemical Physics Letters*, 313(1-2), 162-170. doi: 10.1016/s0009-2614(99)01081-7
- [3] Akoh, H., & Tasaki, A. (1977). Appearance of Magnetic Moments in Hyperfine Particles of Vanadium Metal. *Journal Of The Physical Society Of Japan*, 42(3), 791-795. doi: 10.1143/jpsj.42.791
- [4] Alvarado, P., Dorantes-Dávila, J., & Dreyssé, H. (1994). Structural effects on the magnetism of small vanadium clusters. *Physical Review B*, 50(2), 1039-1045. doi: 10.1103/physrevb.50.1039
- [5] Becke, A. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098-3100. doi: 10.1103/physreva.38.3098
- [6] Billas, I., Becker, J., Châtelain, A., & de Heer, W. (1993). Magnetic moments of iron clusters with 25 to 700 atoms and their dependence on temperature. *Physical Review Letters*, 71(24), 4067-4070. doi: 10.1103/physrevlett.71.4067
- [7] Bobadilla Montoya, J. (2008). *Cúmulos Magnéticos de Átomos de Vanadio: Vn (n =2,3,4): Un Estudio Teórico: TFD* (Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México.
- [8] Buceta, D., Piñeiro, Y., Vázquez-Vázquez, C., Rivas, J., & López-Quintela, M. (2014). Metallic Clusters: Theoretical Background, Properties and Synthesis in Microemulsions. *Catalysts*, 4(4), 356-374. doi: 10.3390/catal4040356
- [9] Calaminici, P., Köster, A., Carrington, T., Roy, P., Russo, N., & Salahub, D. (2001). V3: Structure and vibrations from density functional theory, Franck-Condon factors, and the pulsed-field ionization zero-electron-kinetic energy spectrum. *The Journal Of Chemical Physics*, 114(9), 4036-4044. doi: 10.1063/1.1337859
- [10] Capelle, K. (2006). A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal Of Physics*, 36(4a), 1318-1343. doi: 10.1590/s0103-97332006000700035

- [11] Castro, M., Liu, S.-R., Zhai, H.-J., & Wang, L.-S. (2003). Structural and electronic properties of small titanium clusters: A density functional theory and anion photoelectron spectroscopy study. *The Journal of Chemical Physics*, *118*(5), 2116–2123. doi:10.1063/1.1532000
- [12] Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase. (2020). Retrieved 4 August 2020, from <https://cccbdb.nist.gov/vibnotes.asp>
- [13] Conklin, J., Averill, J., & Hattox, T. (1972). Three aspects of the computation of electronic structures of metals at the University of Florida: isomorphic phase transition and cohesive energy in cs ; vanadium non-magnetic to magnetic transition with lattice size ; and soft x-ray emission spectra of TiC and NbC. *Le Journal De Physique Colloques*, *33*(C3), C3-213-C3-221. doi: 10.1051/jphyscol:1972332
- [14] Cox, D., Reichmann, K., Trevor, D., & Kaldor, A. (1988). CO chemisorption on free gas phase metal clusters. *The Journal Of Chemical Physics*, *88*(1), 111-119. doi: 10.1063/1.454643
- [15] Cox, D., Whetten, R., Zakin, M., Trevor, D., Reichmann, K., & Kaldor, A. (1986). Ionization threshold energies for metal clusters. *AIP Conference Proceedings*. doi: 10.1063/1.35932
- [16] Dalleska, N., Honma, K., Sunderlin, L., & Armentrout, P. (1994). 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. *Journal Of The American Chemical Society*, *116*(8), 3519-3528. doi: 10.1021/ja00087a044
- [17] Dennington R., Keith T., Millam J. Semichem;, GaussView, Version 5.0.8, Semichem Inc. Shawnee Mission, KS, 2009.
- [18] Ding, C., Yang, J., & Li, Q. (2001). Geometrical and electronic structures of vanadium clusters, and their evolution from molecular to bulk phase. *ACTA PHYSICA SINICA*, *50*, 1907–1913.
- [19] Dobbek, H. (2001). Crystal Structure of a Carbon Monoxide Dehydrogenase Reveals a [Ni-4Fe-5S] Cluster. *Science*, *293*(5533), 1281-1285. DOI: 10.1126/science.1061500
- [20] Douglass, D. C., Bucher, J. P., & Bloomfield, L. A. (1992). Magnetic studies of free nonferromagnetic clusters. *Physical Review B*, *45*(11), 6341–6344. doi:10.1103/physrevb.45.6341
- [21] Duncan, M. (1997). Spectroscopy of metal ion complexes: Gas-Phase Models for Solvation. *Annual Review Of Physical Chemistry*, *48*(1), 69-93. doi: 10.1146/annurev.physchem.48.1.69
- [22] Duncan, M. (2003). Infrared spectroscopy to probe structure and dynamics in metal ion-molecule complexes. *International Reviews In Physical Chemistry*, *22*(2), 407-435. doi: 10.1080/0144235031000095201
- [23] Fernando, A., Weerawardene, K., Karimova, N., & Aikens, C. (2015). Quantum Mechanical Studies of Large Metal, Metal Oxide, and Metal

- Chalcogenide Nanoparticles and Clusters. *Chemical Reviews*, 115(12), 6112-6216. doi: 10.1021/cr500506r
- [24] Feyel, S., Schröder, D., & Schwarz, H. (2009). Pronounced Cluster-Size Effects: Gas-Phase Reactivity of Bare Vanadium Cluster Cations  $V_n^+(n=1-7)$  Toward Methanol. *The Journal Of Physical Chemistry A*, 113(19), 5625-5632. doi: 10.1021/jp901565r
- [25] Fox, B., Balaj, O., Balteanu, I., Beyer, M., & Bondybey, V. (2002). Aqueous Chemistry of Transition Metals in Oxidation State (I) in Nanodroplets. *Chemistry - A European Journal*, 8(24), 5534-5540. doi: 10.1002/1521-3765(20021216)8:24<5534::aid-chem5534>3.0.co;2-h
- [26] Fox, B., Beyer, M., Achatz, U., Joos, S., Niedner-Schatteburg, G., & Bondybey, V. (2000). Precipitation Reactions in Water Clusters. *The Journal Of Physical Chemistry A*, 104(6), 1147-1151. doi: 10.1021/jp993303s
- [27] Gernert, I., & Beyer, M. (2017). Evidence for Electron Transfer in the Reactions of Hydrated Monovalent First-Row Transition-Metal Ions  $M(H_2O)_n^+$ ,  $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu,$  and  $Zn$ ,  $n < 40$ , toward 1-Iodopropane. *The Journal Of Physical Chemistry A*, 121(50), 9557-9566. doi: 10.1021/acs.jpca.7b08385
- [28] Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal Of Computational Chemistry*, 27(15), 1787-1799. doi: 10.1002/jcc.20495
- [29] Grönbeck, H., & Rosén, A. (1997). Geometric and electronic properties of small vanadium clusters: A density functional study. *The Journal Of Chemical Physics*, 107(24), 10620-10625. doi: 10.1063/1.474177
- [30] Gutsev, G., & Bauschlicher, C. (2003). Electron Affinities, Ionization Energies, and Fragmentation Energies of  $Fen$  Clusters ( $n=2-6$ ): A Density Functional Theory Study. *The Journal Of Physical Chemistry A*, 107(36), 7013-7023. DOI: 10.1021/jp030288p
- [31] Gutsev, G., Weatherford, C., Belay, K., Ramachandran, B., & Jena, P. (2013). An all-electron density functional theory study of the structure and properties of the neutral and singly charged  $M_{12}$  and  $M_{13}$  clusters:  $M = Sc-Zn$ . *The Journal Of Chemical Physics*, 138(16), 164303. DOI: 10.1063/1.4799917
- [32] Hamrick, Y., & Morse, M. (1989). Comparative cluster reaction studies of the vanadium, niobium, and tantalum series. *The Journal Of Physical Chemistry*, 93(17), 6494-6501. doi: 10.1021/j100354a042
- [33] Hasted, J. (1972). Liquid Water: Dielectric Properties. *The Physics And Physical Chemistry Of Water*, 255-309. doi: 10.1007/978-1-4684-8334-5\_7
- [34] Jackson, P., Johnson, B., Lewis, J., Raithby, P., McPartlin, M., & Nelson, W. et al. (1980). Direct location of the interstitial hydride ligand in  $[HRu_6(CO)_{18}]^+$  by both X-ray and neutron analyses of

- [Ph4As][HRu6(CO)18]. *Journal Of The Chemical Society, Chemical Communications*, (7), 295. DOI: 10.1039/c39800000295
- [35] Jaeger, T., Fielicke, A., von Helden, G., Meijer, G., & Duncan, M. (2004). Infrared spectroscopy of water adsorption on vanadium cluster cations ( $Vx^+$ ;  $x=3-18$ ). *Chemical Physics Letters*, 392(4-6), 409-414. DOI: 10.1016/j.cplett.2004.05.057
- [36] Jash, M., Reber, A., Ghosh, A., Sarkar, D., Bodiuzzaman, M., & Basuri, P. et al. (2018). Preparation of gas phase naked silver cluster cations outside a mass spectrometer from ligand protected clusters in solution. *Nanoscale*, 10(33), 15714-15722. DOI: 10.1039/c8nr04146f
- [37] Kasalová, V., D. Allen, W., & F. Schaefer, H. (2007). Model Systems for Probing Metal Cation Hydration: The  $V^+(H_2O)$  and  $ArV^+(H_2O)$  Complexes. *The Journal Of Physical Chemistry A*, 111(31), 7599-7610. doi: 10.1021/jp071206q
- [38] Krishnan, R., Binkley, J., Seeger, R., & Pople, J. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal Of Chemical Physics*, 72(1), 650-654. DOI: 10.1063/1.438955
- [39] Lee, K., & Callaway, J. (1993). Electronic structure and magnetism of small V and Cr clusters. *Physical Review B*, 48(20), 15358-15364. doi: 10.1103/physrevb.48.15358
- [40] Lessen, D., Asher, R., & Brucat, P. (1990). Vibrational structure of an electrostatically bound ion-water complex. *The Journal Of Chemical Physics*, 93(8), 6102-6103. DOI: 10.1063/1.459001
- [41] Li, S., Alemany, M., & Chelikowsky, J. (2004). Ab initio calculations for the photoelectron spectra of vanadium clusters. *The Journal Of Chemical Physics*, 121(12), 5893-5898. doi: 10.1063/1.1785142
- [42] Liu, F., Khanna, S., & Jena, P. (1991). Magnetism in small vanadium clusters. *Physical Review B*, 43(10), 8179-8182. doi: 10.1103/physrevb.43.8179
- [43] Liu, S., Zhai, H., & Wang, L. (2002). Evolution of the electronic properties of small  $Nin$  ( $n=1-100$ ) clusters by photoelectron spectroscopy. *The Journal Of Chemical Physics*, 117(21), 9758-9765. DOI: 10.1063/1.1519008
- [44] Lo, W., Scott, T., Zhang, P., Ling, C., & Holm, R. (2011). Stabilities of cubane type  $[Fe_4S_4(SR)_4]^{2-}$  clusters in partially aqueous media. *Journal Of Inorganic Biochemistry*, 105(4), 497-508. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2010.12.009
- [45] Lombardi, J., & Davis, B. (2002). Periodic Properties of Force Constants of Small Transition-Metal and Lanthanide Clusters. *Chemical Reviews*, 102(6), 2431-2460. doi: 10.1021/cr010425j

- [46] Lu, W., Wong, T., Sheng, Y., & Kleiber, P. (2002). Photodissociation spectroscopy and dynamics of Mg<sup>+</sup>-formaldehyde. *The Journal Of Chemical Physics*, 117(15), 6970-6981. DOI: 10.1063/1.1507584
- [47] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino ... J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.02, (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
- [48] Mélinon, P., Masenelli, B., Perez, A., Pellarin, M., & Broyer, M. (2002). Covalent clusters-based materials. *Comptes Rendus Physique*, 3(3), 273-288. doi: 10.1016/s1631-0705(02)01316-6
- [49] Meza González, B. (2017). *Estudio de la interacción de la molécula de agua con cúmulos de Vanadio V<sub>x</sub> y V<sub>x</sub><sup>+</sup>, donde  $x \leq 7$ , mediante la teoría de funcionales de la densidad* (Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México.
- [50] Meza, B., Miranda, P., & Castro, M. (2017). Structural and Electronic Properties of Hydrated V<sub>n</sub>H<sub>2</sub>O and V<sub>n</sub><sup>+</sup>H<sub>2</sub>O,  $n \leq 13$ , Systems. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 121(8), 4635-4649. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b11652
- [51] Miedema, A. (1980). Model predictions of the dissociation energies of homonuclear and heteronuclear diatomic molecules of two transition metals. *Faraday Symposia Of The Chemical Society*, 14, 136. doi: 10.1039/fs9801400136
- [52] Minemoto, S., Terasaki, A., & Kondow, T. (2000). Electronic and geometric structures of vanadium cluster ions, V<sub>n</sub><sup>+</sup> ( $n=3-5$ ), studied by optical absorption spectroscopy. *Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena*, 106(2-3), 171-178. doi: 10.1016/s0368-2048(99)00074-2
- [53] Mingos, D. M. P.; Wales, D. J. (1990). Introduction to cluster chemistry. Englewood Cliffs, N.J: Prentice Hall. ISBN 0134743059.
- [54] Miranda Cantón, C. (2020). *Estudio teórico de cúmulos de vanadio V<sub>n</sub> y V<sub>n</sub><sup>+</sup> y de su interacción con una molécula de agua mediante la teoría de funcionales de la densidad, donde  $8 \leq n \leq 13$*  (Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México.
- [55] Moeller, T. (1994). Química inorgánica (pp. 555-556). Barcelona: Editorial Reverté.
- [56] Moore, C. (1971). *Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra. Volume I* (pp. 291-309). U.S. National Bureau of Standards.
- [57] Perdew, J., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244-13249. doi: 10.1103/physrevb.45.13244

- [58] Raghavachari, K., & Trucks, G. (1989). Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc–Cu. *The Journal Of Chemical Physics*, 91(2), 1062-1065. doi: 10.1063/1.457230
- [59] Ratsch, C., Fielicke, A., Kirilyuk, A., Behler, J., von Helden, G., Meijer, G., & Scheffler, M. (2005). Structure determination of small vanadium clusters by density-functional theory in comparison with experimental far-infrared spectra. *The Journal Of Chemical Physics*, 122(12), 124302. doi: 10.1063/1.1862621
- [60] Real Academia Española. (2017). Diccionario de la lengua española (23.a ed.). Recuperado el 14 de octubre de 2018, de <http://dle.rae.es/srv/fetch?id=BgDXGf0>
- [61] Rojo Gómez, E., Tapia Benavides, A., Sánchez Cabrera, G., & Zuno Cruz, F. (2018). El lado químico de los cúmulos moleculares. *Pädi Boletín Científico De Ciencias Básicas E Ingenierías Del ICBI*, (10), 21-25. doi: 10.29057/icbi.v5i10
- [62] Russo, T., Martin, R., & Hay, P. (1994). Density functional calculations on first-row transition metals. *The Journal Of Chemical Physics*, 101(9), 7729-7737. doi: 10.1063/1.468265
- [63] Sansonetti, J., & Martin, W. (2005). Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data. *Journal Of Physical And Chemical Reference Data*, 34(4), 1559-2259. doi: 10.1063/1.1800011
- [64] Scharfschwerdt, B., van der Linde, C., Petru Balaj, O., Herber, I., Schütze, D., & Beyer, M. (2012). Photodissociation and photochemistry of  $V+(H_2O)_n$ ,  $n = 1-4$ , in the 360–680 nm region. *Low Temperature Physics*, 38(8), 717-722. doi: 10.1063/1.4743415
- [65] Schindler, T., Berg, C., Niedner-Schatteburg, G., & Bondybey, V. (1994). Solvation of hydrochloric acid in protonated water clusters. *Chemical Physics Letters*, 229(1-2), 57-64. doi: 10.1016/0009-2614(94)01050-1
- [66] Shriver, D., Atkins, P., & Langford, C. (1998). *Química inorgánica* (T. II) (p. 741). Barcelona: Editorial Reverté.
- [67] Spain, E., Behm, J., & Morse, M. (1992). The 846 nm  $A' 3\Sigma-u \leftarrow X 3\Sigma-g$  band system of jet-cooled  $V_2$ . *The Journal Of Chemical Physics*, 96(4), 2511-2516. doi: 10.1063/1.462002
- [68] Stiebritz, M., Hiller, C., Sickerman, N., Lee, C., Tanifuji, K., Ohki, Y., & Hu, Y. (2018). Ambient conversion of  $CO_2$  to hydrocarbons by biogenic and synthetic  $[Fe_4S_4]$  clusters. *Nature Catalysis*, 1(6), 444-451. doi: 10.1038/s41929-018-0079-4
- [69] Su, C., Hales, D., & Armentrout, P. (1993). Collision-induced dissociation of  $V_n+(n=2-20)$  with Xe: Bond energies, dissociation pathways, and structures. *The Journal Of Chemical Physics*, 99(9), 6613-6623. doi: 10.1063/1.465853
- [70] Sun, H., Luo, Y., Zhao, J., & Wang, G. (1999). Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Small Vanadium Clusters. *Physica Status Solidi*

- (B), 215(2), 1127-1135. doi: 10.1002/(sici)1521-3951(199910)215:2<1127::aid-pssb1127>3.0.co;2-m
- [71] Taneda, A., Shimizu, T., & Kawazoe, Y. (2001). Stable disordered structures of vanadium clusters. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, 13(16), L305-L312. doi: 10.1088/0953-8984/13/16/101
- [72] Tennyson, J., Bernath, P., Brown, L., Campargue, A., Carleer, M., & Császár, A. et al. (2009). IUPAC critical evaluation of the rotational–vibrational spectra of water vapor. Part I—Energy levels and transition wavenumbers for H<sub>2</sub><sup>17</sup>O and H<sub>2</sub><sup>18</sup>O. *Journal Of Quantitative Spectroscopy And Radiative Transfer*, 110(9-10), 573-596. doi: 10.1016/j.jqsrt.2009.02.014
- [73] Van Orden, A., & Saykally, R. (1998). Small Carbon Clusters: Spectroscopy, Structure, and Energetics. *Chemical Reviews*, 98(6), 2313-2358. doi: 10.1021/cr970086n
- [74] Willey, K., Yeh, C., Robbins, D., Pilgrim, J., & Duncan, M. (1992). Photodissociation spectroscopy of Mg<sup>+</sup>–H<sub>2</sub>O and Mg<sup>+</sup>–D<sub>2</sub>O. *The Journal Of Chemical Physics*, 97(12), 8886-8895. doi: 10.1063/1.463363
- [75] Wu, G., Yang, M., Guo, X., & Wang, J. (2012). Comparative DFT study of N<sub>2</sub> and NO adsorption on vanadium clusters V<sub>n</sub> (n = 2-13). *Journal Of Computational Chemistry*, 33(23), 1854-1861. doi: 10.1002/jcc.23017
- [76] Wu, X., & Ray, A. (1999). A density functional study of small neutral and cationic vanadium clusters V<sub>n</sub> and V<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=2–9). *The Journal Of Chemical Physics*, 110(5), 2437-2445. doi: 10.1063/1.477949
- [77] Wuelfing, W., Green, S., Pietron, J., Cliffl, D., & Murray, R. (2000). Electronic Conductivity of Solid-State, Mixed-Valent, Monolayer-Protected Au Clusters. *Journal Of The American Chemical Society*, 122(46), 11465-11472. doi: 10.1021/ja002367+
- [78] Young, D. (2001). *Computational chemistry*. New York: Wiley-Interscience.
- [79] Zakin, M., Cox, D., Whetten, R., Trevor, D., & Kaldor, A. (1987). Effect of hydrogen chemisorption on the photoionization threshold of isolated transition metal clusters. *Chemical Physics Letters*, 135(3), 223-228. doi: 10.1016/0009-2614(87)85146-1
- [80] Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 5(1), 69-81.
- [81] Zhao, J., Chen, X., Sun, Q., Liu, F., Wang, G., & Lain, K. (1995). Tight-binding study of the structural and magnetic properties of vanadium clusters. *Physica B: Condensed Matter*, 215(4), 377-382. doi: 10.1016/0921-4526(95)00411-x
- [82] Zheng, L., Liu, X., Meng, Y., Zhou, Y., Guo, W., & Peng, Q. et al. (2016). How far away are iron carbide clusters from the bulk?. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(48), 32944-32951. doi: 10.1039/c6cp06224e