



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Cúmulos de Titanio  $Ti_n^{0,\pm 1}$  y su interacción con una  
molécula de agua. Un estudio teórico DFT.

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUÍMICA

PRESENTA  
MARÍA DE LOS ANGELES ORTEGA AGUILAR



CDMX, 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Dr. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNEZ

**VOCAL:** Dr. FERNANDO COLMENARES LANDÍN

**SECRETARIO:** Dr. J. JESÚS HERNÁNDEZ TRUJILLO

**1er. SUPLENTE:** Dr. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO

**2ndo SUPLENTE:** Dr. JUAN RAÚL ÁLVREZ IDABOY

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ LA TESIS:**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA TEÓRICA.

EDIFICIO B, UNIDAD DE POSGRADO. FACULTAD DE QUÍMICA.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO (UNAM).

**ASESOR:**

---

Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez

**SUSTENTANTE:**

---

María de los Angeles Ortega Aguilar

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), sobre todo a la Facultad de Química y al Dpto. de Física y Química Teórica, a sus grandes profesores por la gran formación, apoyo y oportunidades que recibí por parte de cada uno de ellos.

A la DGAPA UNAM por el apoyo financiero mediante el Proyecto PAPIIT IN114619 "Cúmulos de metales de transición y su interacción con moléculas de importancia biológica".

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información (DGTIC-UNAM) por el acceso a la supercomputadora Miztli mediante el Proyecto LANCAD-UNAM-DGTIC-063.

Al programa 127 por el apoyo y financiamiento para la realización del proyecto.

Al Dr. Miguel Castro el director de la presente tesis, por haberme brindado su tiempo para poder desarrollar de gran manera este proyecto, así mismo por todos los conocimientos que adquirí, las oportunidades, los consejos y la confianza que me brindó durante todo este tiempo.

A mis sinodales, por tomarse el tiempo de leer la presente tesis, por sus comentarios y sus valiosos consejos.

A mis compañeros de trabajo Héctor Cortés, Patricio Limón, Jonathan Arteaga, Mirzam Carreón, Leticia Feria, Alan Miralrio, Jessica Nieto, Ashley Acosta y Roberto Carrión, por las enseñanzas y el tiempo compartido.

# Dedicatoria

*El presente trabajo está dedicado a:*

*Mi familia, en especial a mí mamá Maribel, mamá Rosita y mi papá Juan por todo el amor, la confianza, paciencia, sobre todo, su apoyo incondicional a lo largo de mi vida, ya que sin ustedes no lo hubiera logrado. Este logro también es de ustedes, los amo.*

*Mis bisabuelos, que son los ángeles que me cuidan y siempre están conmigo.*

*Mis amigos que son como mi segunda familia, Denise, Fer, Sol, Katy, Joce, Uriel, Luis, Lenny, Marco, Diego B, Cristian, Diego C, por todas las risas, consejos y apoyo en todos los años de amistad que tenemos, sin ustedes no sería lo mismo.*

*Miguel Ángel, por su amor, apoyo y paciencia, gracias por siempre estar presente en cada uno de mis momentos y motivarme a seguir adelante.*

*“La ciencia no sólo es una disciplina de la razón, sino también del romance y de la pasión”*

*-Stephen Hawking-*

# ÍNDICE DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN .....	1
2.	MARCO TEÓRICO .....	3
2.1	Los CÚMULOS EN LA CIENCIA .....	3
2.2	PREPARACIÓN DE CÚMULOS.....	4
2.3	PROPIEDADES DE LOS CÚMULOS .....	6
2.4	APLICACIONES DE LOS CÚMULOS METÁLICOS .....	8
2.4.1	CÚMULOS DE METALES DE TRANSICIÓN 3D.....	9
2.4.2	Cúmulos de Titanio .....	11
3.	OBJETIVOS .....	14
A)	OBJETIVO GENERAL .....	14
B)	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
4.	METODOLOGÍA .....	15
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	19
5.1	ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y ELECTRÓNICO DE LOS CÚMULOS $Ti_N^{0,\pm 1}$ .....	19
5.1.1	Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=1$ .....	19
5.1.2	Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=2$ .....	21
5.1.3	Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=3$ .....	24

5.1.4	Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=4$ .....	26
5.1.5	Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=5$ .....	28
5.1.6	Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=6$ .....	29
5.1.7	Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=7$ .....	31
5.1.8	Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=8$ .....	32
5.1.9	Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=9$ .....	33
5.2	ENERGÍAS DE UNIÓN ( $E_B$ ) Y DE DISOCIACIÓN ( $D_E$ ) DE LOS CÚMULOS DE $Ti_N$ Y $Ti_N^+$ .....	41
5.3	ENERGÍAS DE IONIZACIÓN Y AFINIDADES ELECTRÓNICAS PARA LOS CÚMULOS $Ti_N$ .....	46
5.4	ANÁLISIS VIBRACIONAL DE LOS SISTEMAS $Ti_N^{0,\pm 1}$ .....	50
5.5	ORBITALES MOLECULARES DE LOS SISTEMAS $Ti_N^{0,\pm 1}$ .....	53
5.6	ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y ELECTRÓNICO DE LOS CÚMULOS $Ti_N^{0,\pm 1} - H_2O$ .....	58
5.6.1	Sistema $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ con $n = 1$ .....	58
5.6.2	Sistema $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ con $n = 2$ .....	60
5.6.3	Sistema $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ con $n = 3$ .....	62
5.6.3	Sistema $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ con $n = 4$ .....	64
5.1.2	Sistema $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ con $n = 5$ .....	67
5.6.6	Sistema $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ con $n = 6$ .....	68
5.6.7	Sistema $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ con $n = 7$ .....	71



5.6.8 Sistema $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ con $n = 8$ .....	72
5.6.9 Sistema $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ con $n = 9$ .....	74
5.7 ENERGÍAS DE IONIZACIÓN Y AFINIDADES ELECTRÓNICAS DE LOS SISTEMAS $Ti_N - H_2O$ .....	78
5.8 ANÁLISIS VIBRACIONAL PARA LOS SISTEMAS $Ti_N^{0,\pm 1} - H_2O$ .....	80
5.9 ORBITALES MOLECULARES DE LOS SISTEMAS $Ti_N^{0,\pm 1} - H_2O$ .....	86
6. CONCLUSIONES .....	95
7. LISTA DE TABLAS .....	98
8. LISTA DE FIGURAS .....	100
9. APÉNDICE.....	104
9.1 TEORÍA DE FUNCIONALES DE DENSIDAD .....	104
9.1.1 ANTECEDENTES .....	104
9.1.1.1 Teoremas de Hohenberg y Khon .....	106
9.1.1.2 Método de Khon y Sham .....	107
9.1.2 FUNCIONAL BPW91 .....	109
9.1.3 CORRECCIÓN POR DISPERSIÓN DE GRIMME D2 .....	111
10. ANEXOS.....	113
10.1 ORBITALES MOLECULARES $Ti_N^{\pm 1}$ .....	113
11. REFERENCIAS .....	116

# 1. Introducción

En la actualidad el concepto de cúmulo se usa para describir agregados atómicos demasiado grandes para ser referidos como moléculas y muy pequeños para asemejarse a nano partículas, ya que su tamaño comienza a ser comparable a la longitud de onda de Fermi de un electrón que es  $\leq 2$  nm. Por ejemplo, en la química organometálica encontramos investigaciones sobre los cúmulos de metales de transición (TM, por sus siglas en inglés), sobre sus aplicaciones como moléculas de quimisorción, como creación de fragmentos mononucleares, reactivos de alta actividad catalítica por vía térmica o fotoquímica, o por catálisis por cúmulos, estudiando especialmente las características de los mecanismos de reacción. El uso de un catalizador ayuda a aumentar la velocidad de la reacción, por ejemplo, en la síntesis de muchos de los productos químicos industriales más importantes existe una catálisis, ya que, al aumentar la velocidad de reacción, disminuye el tiempo que se requiere para tener el producto terminado.

Para la síntesis de los cúmulos, experimentalmente se utilizan algunas técnicas como lo son las de láser en fase gaseosa, en un magnetrón o hasta microemulsiones, siendo caracterizados mediante espectrometría de masas, espectrometría vibracional, por ejemplo. Sin embargo, los métodos experimentales actuales no permiten determinar la geometría del cúmulo. Una manera para realizar el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los cúmulos es haciendo uso de la química computacional mediante la mecánica cuántica y la termodinámica. De esta manera se pueden determinar los estados de menor energía de los cúmulos, así como las propiedades electrónicas, energéticas vibracionales, por mencionar algunas. Con ayuda de las simulaciones, se pueden identificar los sitios en que las moléculas tienen más probabilidades de unirse a una nueva molécula o crear modelos de reacciones de síntesis para demostrar los efectos de la cinética y la termodinámica en la cantidad y los tipos de productos.

A pesar de que las investigaciones sobre los cúmulos y sus propiedades se han ido desarrollando ampliamente en las últimas décadas, para algunos metales de transición éstas siguen siendo de gran interés debido a sus aplicaciones en catálisis y biomateriales. Estas propiedades dependen del metal en cuestión, así como del tamaño del cúmulo y la geometría que éste

adopta. Estos estudios representan un reto para la química cuántica computacional, ya que se requieren de métodos muy precisos y de bajo costo para poder realizarlos.

En el presente trabajo se determinaron las estructuras de mínima energía de cúmulos de titanio,  $Ti_n$ , constituidos de 3 a 9 átomos en sus estados neutro, catiónico y aniónico; también se abordó el dímero,  $Ti_2$ , y el átomo mismo,  $Ti$ . Con estos resultados, posteriormente se analizó la interacción del cúmulo con el ligante (agua) y caracterizar así la posible adsorción de la molécula de agua sobre su superficie:  $Ti_n(H_2O)$  (neutros, catiónicos y aniónicos) donde  $n \leq 9$ . Los resultados obtenidos permitirán inspeccionar los detalles nacientes de solvatación para así poder estudiar la interacción metal-ligante,  $Ti-O$ , y discutir la posible activación o rompimiento del enlace H-O de la molécula de agua.

## 2. Marco Teórico

### 2.1 Los Cúmulos en la Ciencia

Una definición de cúmulos o *cluster*, según Cotton en 1963, incluye todas las moléculas en las que dos o más átomos de un metal, están unidos entre sí. Desde un punto de vista estructural, los grupos deberían contener al menos 3 átomos de metal [10]. Actualmente podemos definir a los cúmulos o *clusters* como un conjunto de átomos unidos entre sí, dando lugar a un sistema de átomos y un bulto sólido. Estos pueden ser vistos como sólidos a nano-escala [27].

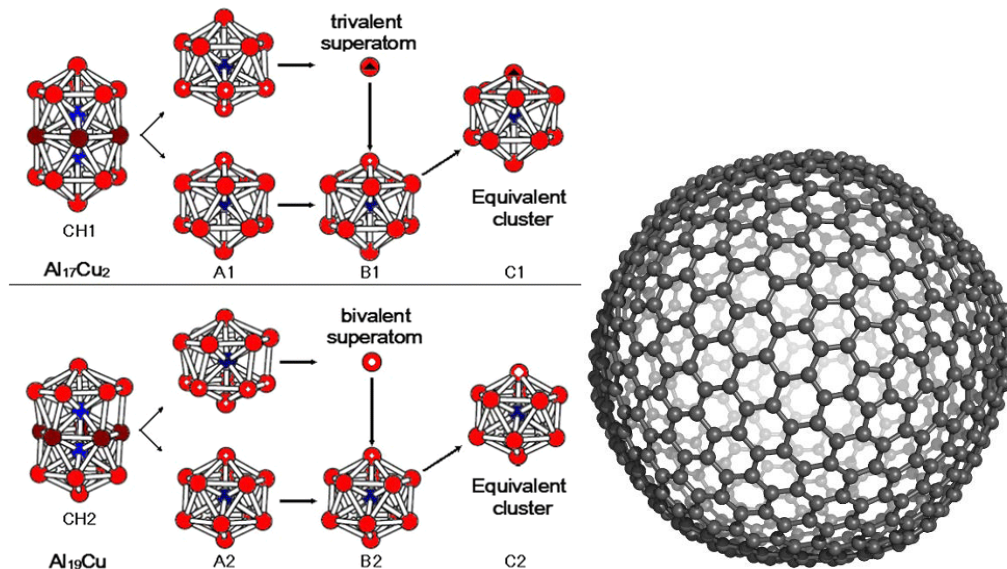


Figura 1 Ejemplos de cúmulos [35].

A pesar de que la nanotecnología ha recibido la atención desde inicios del siglo XXI, fue Michael Faraday en la década de 1850 quien comenzó los estudios de partículas coloidales de un metal. La nanotecnología se enfoca, en síntesis, caracterización, diseño, aplicación y manipulación de la materia en niveles bajos de tamaño, incluyendo: “nanopartículas” (agregados de átomos de metal donde al menos una dimensión tiene un tamaño de dos a varias decenas de nanómetros) y “cúmulos metálicos” (donde el tamaño de la partícula comienza a ser comparable a la longitud de onda de Fermi de un electrón,  $\leq 2$  nm). Debido a las propiedades físicas y químicas únicas,

los cúmulos de metales se han convertido en un tema de investigación interesante en los últimos años [4].

Hay muchos objetivos diferentes para los que se utilizan los cúmulos o “clusters”. Como, por ejemplo [25]:

- Delimitación de especies de plantas o animales en biología.
- Clasificación médica de enfermedades.
- Descubrimiento y segmentación de asentamientos y períodos en arqueología.
- Segmentación de imágenes y reconocimiento de objetos.

Por ejemplo, la química de los iones en fase gaseosa de cúmulos metálicos con carga eléctrica ha sido un área activa de investigación durante más de dos décadas y no muestra signos de desaceleración. Estos estudios proporcionan información única sobre cómo la reactividad fundamental de los cúmulos de metales puede verse influenciada por: (I) el tipo de metal; (II) el número de átomos metálicos en el cúmulo; (III) el estado de carga; (IV) la presencia de diferentes tipos de metales en agrupaciones heterometálicas; (V) la presencia de un rango de diferentes ligandos; (VI) el número de ligandos presentes. Además de la quimisorción, la activación del enlace puede llevar a comprender las reacciones químicas importantes que son relevantes para las reacciones de fase condensada [49].

## 2.2 Preparación de cúmulos

En la preparación de cúmulos de metales de transición en fase gaseosa se utilizan varias técnicas (como se muestra en el esquema de la Figura 2), siendo las de láser las más utilizadas. Una de las maneras más interesantes de formar cúmulos de metales en fase gaseosa es vía reacciones ión-molécula. Por ejemplo, el grupo de Freiser ha producido una serie de iones dímeros de metales mixtos al permitir cationes de metales atómicos formados por ablancación láser para reaccionar con carbonilo de hierro en la fase gaseosa, seguida de la descarbonilación inducida por la activación colisional para dar el cúmulo desnudo [49].

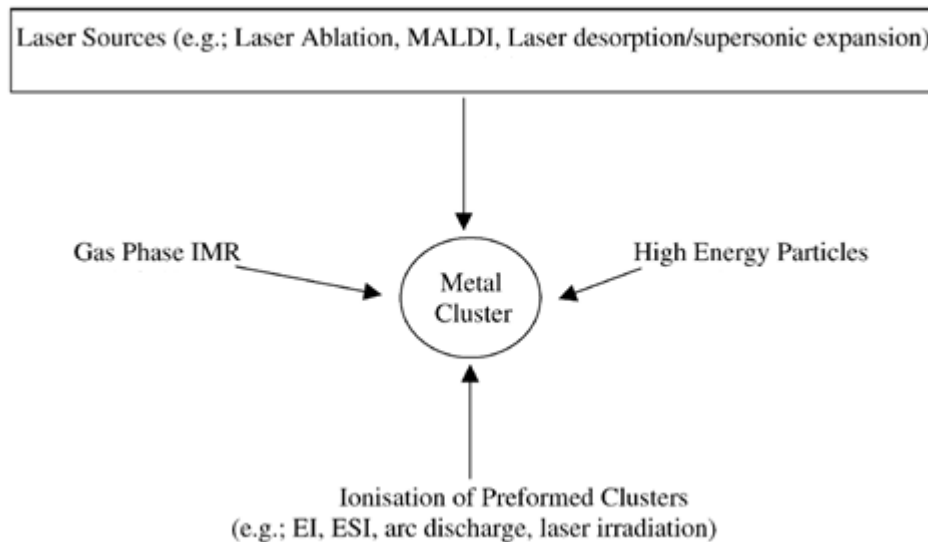


Figura 2 Métodos usados en la preparación de cúmulos metálicos en fase gaseosa [49].

En el método de generación de cúmulos por láser, los átomos metálicos se obtienen al irradiar con un haz, o calentar una pieza del metal (comúnmente, una placa o un alambre). Posteriormente, los átomos formados se capturan con un flujo de helio a alta presión, en donde estos se unen para formar el cúmulo. Este método es ampliamente usado en propósitos de investigación, pero debido a la baja intensidad de los haces formados, restringe su aplicación tecnológica [32].

Otro método usado es el basado en la generación de cúmulos es a través de un magnetrón [22], para este proceso, en el cual el magnetrón emite una descarga para formar el cúmulo, se emplea un cátodo que soporta altas corrientes. Diversos tipos de generadores por magnetrón se encuentran disponibles comercialmente [59], la eficiencia de este método es reducida por la baja presión de la descarga que se emite [32] y por las pérdidas de materia en las paredes del sistema.

El proceso de micro emulsiones es otra técnica utilizada en la preparación de cúmulos de tamaño considerable. Esta técnica permite un control preciso del tamaño y la forma de los sistemas formados [6]. La manera más común de preparar estos cúmulos es con el mezclado de dos micro emulsiones distintas, una con la sal metálica y otra con un agente reductor [42].

## 2.3 Propiedades de los cúmulos

La formación de cúmulos es la creación de la Naturaleza al incorporar elementos de grupos principales y metales de transición, solos como en grupos "desnudos" o en "organometálicos" que están estabilizados por ligandos, o incluso consisten en un solo tipo de molécula, como los grupos de agua. Por lo tanto, se pueden ver grupos atómicos, grupos moleculares, haluros de metales de transición y grupos organometálicos, hidruros de boro, grupos de azufre de hierro unidos a proteínas ([Fe-S]), grupos de Zintl, grupos de metaloides, fullerenos y muchos más. Los aspectos fascinantes de estos cúmulos o *clusters* son aquellos en los que los elementos no magnéticos pueden volverse magnéticos, los materiales semiconductores pueden exhibir un comportamiento metálico, los sistemas metálicos pueden convertirse en semiconductores, el color de las partículas puede cambiar con el tamaño, los metales nobles pueden ser reactivos y los materiales frágiles se vuelven maleables [27].

Estos patrones de reactividad inusuales se deben a una geometría del cúmulo en la que los electrones exhiben una brecha de energía entre el orbital molecular más alto ocupado (*HOMO*, *Highest Occupied Molecular Orbital*, por sus siglas en inglés) y el orbital molecular más bajo desocupado (*LUMO*, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, por sus siglas en inglés). La magnitud de la brecha HOMO-LUMO depende del tamaño y la geometría del cúmulo, lo que conduce a la estabilidad y reactividad de éstos. Un estudio sistemático de la estructura y las propiedades de los cúmulos que comprenden diversos elementos ha abarcado muchas áreas de la química, la bioquímica y también la física, en particular, la física atómica, molecular, nuclear y de materia condensada [27].

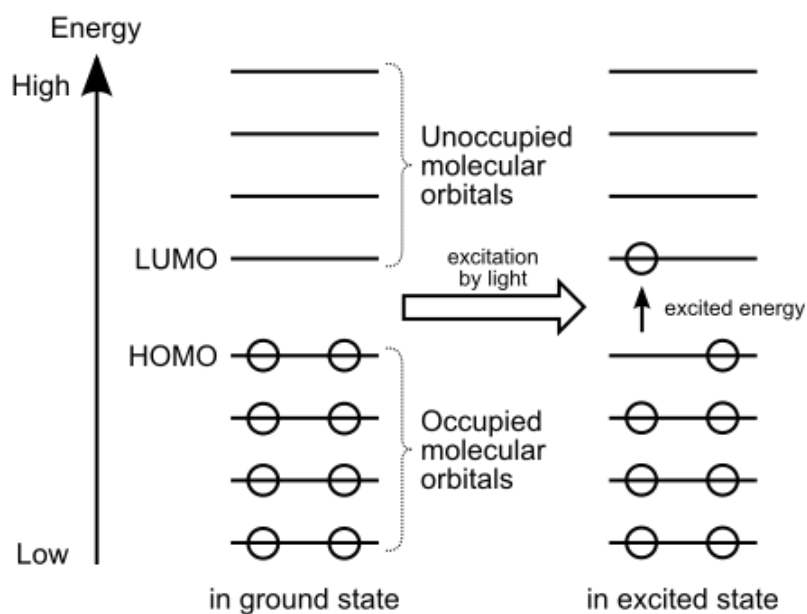


Figura 3 Diagrama de HOMO y LUMO de una molécula. Cada círculo representa un electrón en un orbital, cuando una luz de una frecuencia suficientemente alta es absorbida en el HOMO, este brinca hacia el LUMO. («HOMO/LUMO», 2018)

Como presentan Kashtanoy y Smirnov [32], existen diversos parámetros que caracterizan a los cúmulos, uno de ellos denominado “número mágico”. Un número mágico es cierta cantidad de átomos formando un cúmulo altamente estable en el cual diferentes parámetros de este presentan un comportamiento diferente repentino. Comúnmente los números mágicos se presentan en cúmulos grandes [43].

La aparición de cúmulos mágicos ha sido asociada con efectos geométricos y electrónicos. Geométricamente, la estabilización energética se obtiene al completar las capas atómicas, formando estructuras altamente simétricas, por ejemplo, un icosaedro (ICO) y un cuboctaedro (CUB). Este efecto geométrico está presente, principalmente, para los cúmulos de gases raros, sin embargo, los experimentos de espectrometría de masas también han encontrado cúmulos de metales de transición mágicos para cúmulos de 13 átomos de Fe, Ti, Zr, Nb y Ta, lo que se ha atribuido a la formación de estructuras ICO [2].



## 2.4 Aplicaciones de los cúmulos metálicos

Los materiales metálicos, óxidos y calcogenuros de diferentes metales tienen una gran variedad de aplicaciones. Por ejemplo, muchos cúmulos metálicos y nanopartículas son usados como catalizadores para reacciones que varían desde la oxidación del monóxido de carbono (CO) hasta la reducción de protones de gas de hidrógeno [18].

Además, varios grupos de metales de transición son magnéticos. Los clusters y las superficies del óxido de un metal se usan comúnmente como catalizadores para reacciones como la disociación del agua. Los materiales de óxido de metal y calcogenuro de metal pueden ser semiconductores, lo que lleva a aplicaciones en sensores, electrónica y celdas solares [18].

La idea de Khanna y Jena sobre el uso de agrupaciones de átomos como bloques de construcción surgió de una consideración de algunos hallazgos sorprendentes provenientes de diversos laboratorios; estos incluyen los relacionados con la observación de números mágicos en grupos metálicos e influencias en sus propiedades reactivas [7].

Unas considerables cantidades de investigaciones sobre las propiedades de los materiales inorgánicos a nano escala en las últimas dos décadas han formado un puente entre la biología y las ciencias físicas, lo que lleva al surgimiento de una nueva clase conocida como biomateriales. Estos están diseñados y sintetizados no solo para imitar, monitorear y reparar algunos aspectos biológicos, sino también para aprender sobre la creación de nuevos materiales. Los cúmulos juegan un papel fundamental en este esfuerzo de permitir que uno entienda los principios detrás del éxito de los biomateriales. Hay algunos ejemplos donde los cúmulos pueden imitar a enzimas naturales que son catalizadores de alta temperatura y muy eficientes, también existe el diseño de cúmulos con propiedades ópticas y específicas para el tratamiento no invasivo de tumores [7].

## 2.4.1 Cúmulos de Metales de Transición 3d

Los cúmulos de metales de transición exhiben propiedades físicas y químicas con muchas aplicaciones, por ejemplo, en catálisis, microelectrónica y nanotecnología. Muchas de sus aplicaciones se enfocan en sus propiedades magnéticas debido a que estos sistemas tienen potencialmente varios electrones “*d*” desapareados y son de interés en una gran variedad de aplicaciones magnéticas [18]. El enlace direccional que ocurre en cúmulos del bloque “*d*” puede ser contrastado con el enlace deslocalizado en elementos del bloque *s* y *p*. También, en consecuencia, las estructuras de estos sistemas pueden variar ampliamente de cúmulo a cúmulo, en función del tipo de átomo y de la ocupación de sus orbitales *d*.

La reactividad de los cúmulos, o su capacidad de adsorber moléculas en su estructura, es resultado de estos enlaces direccionales. Para explicarlo se utiliza la teoría de orbitales moleculares. De forma experimental, la reactividad de los cúmulos se mide y caracteriza a través de técnicas espectroscópicas y mediciones termodinámicas.

Por ejemplo, el grafeno ha atraído un amplio interés de investigación debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas, que sugieren aplicaciones prometedoras en dispositivos electrónicos y espintrónicos. Sin embargo, los factores en la brecha de energía no magnética y cero reducen en gran medida las aplicaciones prácticas del grafeno, por lo que ajustar las propiedades electrónicas y magnéticas, son la clave para mejorar el rendimiento. Hasta ahora, los grandes esfuerzos se han centrado en la apertura de las brechas energéticas, mediante la ingeniería estructural, la funcionalización física / química, la introducción de defectos puntuales o lineales y la interacción con sustratos externos. De todas estas estrategias, la adsorción de moléculas orgánicas ha demostrado ser una forma alternativa y accesible tanto física como químicamente para regular estas propiedades, sin embargo, a pesar de los resultados, la brecha inducida por la adsorción de moléculas orgánicas todavía es muy pequeña, y, por lo tanto, no cumple con el requisito de relación de encendido/apagado industrial. Por otro lado, los compuestos tipo sándwich organometálicos, caracterizados por moléculas orgánicas de un solo lado y átomos de metales de transición en el centro, ofrecen propiedades electrónicas y

magnéticas intrigantes. Usando la teoría de funcionales de la densidad (DFT), Li et al. investigó cómo la adsorción de cobaltoceno puede dar lugar a una evidente transferencia de electrones al grafeno. Kang et al. encontró que la estabilidad del sistema ferroceno/ grafeno depende de la disposición de las moléculas de ferroceno. En comparación con los grupos de tipo sándwich organometálicos cerrados de dos extremos, la unión entre  $TM_nOLs$  y grafeno es más fuerte que la de las moléculas orgánicas puras debido a la unión coordinada entre el átomo del metal de transición y las estructuras de carbono de grafeno de la red hexagonal [70].

Los resultados de Zhang, Bian, Sun, Hu & Liu muestran que los átomos de Ti, Cr y Mn se unen a los sitios huecos de grafeno, formando configuraciones estables, mientras que se encuentra un caso diferente para el hierro, en el que la mayoría de los átomos de Fe favorecen energéticamente el sitio superior, formando una configuración estable [70].

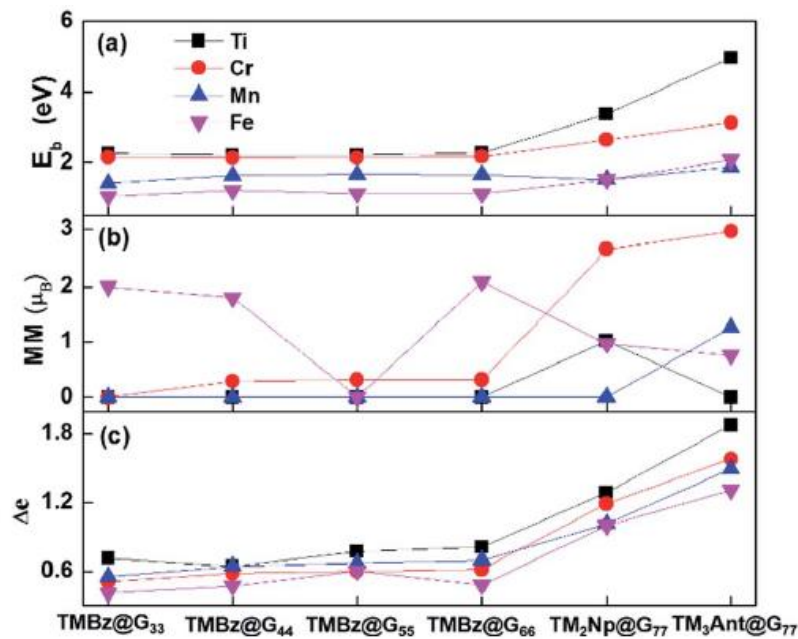


Figura 4 Las energías de unión ( $E_b$ ) (a), el momento magnético ( $MM$ ) (b) y la transferencia de carga electrónica de los átomos de metales de transición al grafeno ( $\Delta e$ ) (c) de  $FTM_nOL@Gs$  finito. [70]

Se han llevado a cabo estudios de los cúmulos de metales de transición incluyendo Fe, Ni, Si, Al, V, para estudiar su evolución estructural y propiedades electrónicas. Se ha encontrado que las propiedades de los pequeños cúmulos metálicos pueden diferir significativamente de las

del bulto, pero en parte pueden reproducir el comportamiento de los cristales o de las partículas metálicas en los cristales soportados por Estiú et al. [37]

También se han realizado estudios teóricos para los metales de Sc, Cr, Mn y Co utilizando diferentes niveles de teoría, donde se han encontrado sus estructuras de mínima energía, energías de unión, momentos magnéticos y frecuencias vibracionales. Así mismo se han hecho las comparaciones de los datos teóricos con los datos experimentales, donde, el equipo de Zhang et al, obtuvo resultados que coincidían con los experimentales en su estudio DFT de  $Sc_n$  ( $n=1-16$ ), y menciona que la tendencia de la variación en los momentos magnéticos de los cúmulos está dada en función del tamaño de estos. [18]

## 2.4.2 Cúmulos de Titanio

Aunque las estructuras geométricas y propiedades electrónicas de los cúmulos de metales de transición han sido estudiadas extensamente durante el último par de décadas [13, 24, 30, 37, 49], para el caso del titanio aislado, la información es escasa [18]. Las propiedades estructurales, energéticas y magnéticas de los pequeños cúmulos de titanio han sido estudiadas utilizando DFT, aplicando dos diferentes funcionales de intercambio y correlación (PB y BLYP), obteniendo así resultados comparables. Las longitudes de enlace de equilibrio calculadas y las energías de enlace han mostrado que las propiedades de cúmulos de titanio pequeños ( $Ti_m$ ,  $m < 30$ ) son significativamente diferentes de las propiedades de titanio en bulto. Además, se ha encontrado que los cúmulos de  $Ti_{13}$  tienen una geometría icosaédrica distorsionada [18].

Zhao y colaboradores [71], realizaron el primer estudio DFT de cúmulos de  $Ti_n$  ( $n=1-14, 19, 55$ ) analizando sus propiedades estructurales y electrónicas utilizando PW91, en donde encontró que estos cúmulos siguen un comportamiento de crecimiento pentagonal que favorece a estructuras compactas [18].

Castro y colaboradores [9] estudiaron las propiedades estructurales y electrónicas únicamente de los cúmulos de titanio aislados neutros y aniónicos  $Ti_n$  y  $Ti_n^-$  ( $n=3-8$  y 13) teóricamente como

experimentalmente, encontrando así los estados de mínima energía con diferente espín y geometría, utilizando el nivel de teoría PW86/DZDP2. Los resultados teóricos obtenidos para los cúmulos aniónicos concuerdan con los datos experimentales obtenidos para éstos mismos. Encontraron, además, que los cúmulos poseen estructuras altamente compactas, y que el  $Ti_7$  y  $Ti_{13}$  poseen una estructura bipirámide pentagonal distorsionada e icosaédrica, respectivamente. A partir del estado de espín del estado fundamental, también se obtuvo una visión de las propiedades magnéticas de los cúmulos en función del incremento de su tamaño. Los cúmulos de  $Ti_n$  con  $n < 5$  son altamente magnéticos, pero el momento magnético cae rápidamente con el tamaño.

Muchas de las investigaciones teóricas han tomado en cuenta los grupos de titanio dopados, como el grupo de Wang y colaboradores [65] que estudiaron la estabilidad estructural de los grupos icosaédricos  $Ti_{12}X$  neutros y cargados ( $X = B, C, N, Al, Si, P, V, Cr, Mn, Fe, Co$  y  $Ni$ ) utilizando el nivel teórico de BPW / DN. Se ha encontrado que los sistemas de capa cerrada con huecos HOMO-LUMO más grandes ( $Ti_{12}Fe^{2-}$ ,  $Ti_{12}Co^{1-}$  y  $Ti_{12}Ni$ ) tienen energías de enlace más bajas en comparación con los valores correspondientes de  $Ti_{13}$  icosaédrico. A excepción de los sistemas  $Ti_{12}Fe^{2-}$ ,  $Ti_{12}Co^{1-}$  y  $Ti_{12}Ni$ , todos los otros grupos mostraron un magnetismo débil. Se ha informado de que estos tres grupos son altamente estables química y estructuralmente y podrían ser buenos candidatos para diseñar materiales ensamblados en grupos. Xiang et al. exploró las geometrías de equilibrio, las estabilidades y las propiedades electrónicas de los cúmulos de  $Ti_nAl$  ( $n = 1-13$ ) [68] donde el átomo de aluminio quedaba encapsulado en los átomos de Ti, mientras que el átomo de Al exhibe una transformación de monovalente a trivalente. Los enlaces iónicos Ti – Ti encontrados cambiaron hacia un enlace Ti – Al metálico.

Jijun Zhao presentó su investigación en las propiedades electrónicas de cúmulos de titanio por el método de pseudopotencial ultrasoft de onda plana con la aproximación de gradiente generalizado. En el cual menciona que la estabilidad de estos cúmulos depende en gran medida de la geometría y el estado de carga de los cúmulos [71].

Patzer, Chang y Sülzle informaron las propiedades termoquímicas de pequeños cúmulos de carburo de titanio con una relación estequiométrica mixta  $Ti_xC_y$  ( $x, y = 1-4$ ). Los datos

moleculares utilizados para configurar las funciones termodinámicas, que son consistentes con la compilación de datos termoquímicos JANAF, los calcularon mediante técnicas de funcionales de la densidad [1].

Ju-Guang Han y J.A. Morales [23] realizaron un estudio teórico de cúmulos de titanio y su interacción con moléculas de agua ( $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_n^{0,+1}$   $n=1-5$ ) mediante la combinación de *electron core potencial* (ECP) y DFT, en el cuál encuentran que existe una débil interacción entre el átomo de Ti y la molécula del agua, sin embargo, se muestra una fuerte correlación entre la energía total de los cúmulos y su espín. En los cúmulos más estables que obtuvieron, fueron aquellos con espín  $S=1$  y  $S=3/2$  para el cúmulo neutro y catión, respectivamente, los cuales son los más estables. Para todas sus estructuras el enlace Ti – O se encuentra entre 2.0 y 2.5 Å, valores que son más largos que el promedio del enlace Ti – O.

El grupo de Duncan [66] también realizó un estudio teórico – experimental del átomo de titanio unido a una molécula de agua y argón ( $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{Ar}^+$ ). La parte experimental la realizaron mediante una fuente de vaporización láser “pulsed-nozzle”, mientras que los estudios teóricos fueron realizados mediante el funcional M06-L y la base LANL2DZ para el átomo de Ti y 6-311++G\*\* para los átomos de O, H y Ar. En su estudio encuentran los estados de mínima energía y sus espectros de infrarrojo, así como los isómeros de estos añadiendo un átomo de argón.

El grupo de Zhou [72] realizó una investigación de las reacciones de los metales del grupo IV con una molécula de agua, tanto experimental (ablandación por láser pulsado) como teóricamente (B3LYP/6-311++G(d,p)). Donde realizaron cálculos para los sistemas [M, H, O] (M= Ti, Zr, Hf), los isómeros estudiados fueron MHO, HMO,  $\text{MH}_2\text{O}$ , HMOH y  $\text{H}_2\text{MO}$ . Encontrando así, los estados de mínima energía, espectros infrarrojo y distancias.

Diversos trabajos computacionales utilizando DFT, logran describir las estructuras y propiedades de algunos cúmulos de titanio, como los grupos de trabajo de Miguel Castro, Lui, Zhai, Wang, J. Medina, Wu, Han y Morales, Zhao, Iriogas, Xiang y Wei [9, 12, 23, 28, 46,61, 67, 68,71].

### 3. Objetivos

#### a) Objetivo General

El objetivo de este proyecto consiste en estudiar mediante Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) las propiedades fisicoquímicas de cúmulos de metales de transición,

$Ti_n$ , donde ( $n \leq 9$ ).

En una segunda etapa se inspeccionarán los detalles nacientes de solvatación, examinados estos mediante la interacción de los cúmulos de titanio (neutros, catiónicos y aniónicos) con una molécula de agua,  $H_2O$ .

#### b) Objetivos Particulares

- ❖ Estudiar las siguientes propiedades para los cúmulos de  $Ti_n^{0,\pm 1}$  y  $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ 
  - ✓ Energía de unión ( $E_b$ ).
  - ✓ Energía de disociación ( $D_e$ )
  - ✓ Distribución de carga
  - ✓ Energía de ionización (EI)
  - ✓ Afinidad electrónica (AE)
  - ✓ Espectro vibracional en la región del infrarrojo (IR).
  - ✓ Brecha energética HOMO-LUMO
  - ✓ Potencial químico ( $\mu$ ).

El objetivo principal de este trabajo consiste en el estudio de las propiedades estructurales, energéticas y vibracionales de cúmulos neutros y cargados de átomos de titanio. Otro objetivo principal de este trabajo consiste en la caracterización y entendimiento de la interacción de una molécula de agua con los cúmulos de titanio neutros, catiónicos y aniónicos. Esto nos permitirá entender la naturaleza del enlace metal – ligante, que se manifiesta entre el agua y el metal. Inspeccionar y racionalizar cómo evolucionan las propiedades de los sistemas

$Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$  a medida que crecen gradualmente al añadir consecutivamente un átomo. Esperamos que estas investigaciones nos permitan contribuir al entendimiento de la adsorción de la molécula de agua en los cúmulos estudiados.

La hipótesis del trabajo consiste en que los métodos computacionales de la química cuántica que se usan en este estudio son lo suficientemente preciso para determinar con gran exactitud las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas a estudiar. Esto es importante porque las propiedades de los cúmulos, así como de la interacción agua-cúmulo de titanio dependen en gran medida de la exactitud de las propiedades calculadas computacionalmente.

## 4. Metodología

Para la obtención de la estructura de mínima energía de cada uno de los sistemas estudiados se proponen diferentes geometrías con diferentes multiplicidades para cada uno de los sistemas a estudiar eléctricamente neutros, catiónicos y aniónicos. Se procede a optimizar sus geometrías mediante el proceso de minimización de la energía, para después efectuar el análisis de los resultados.

Los cálculos realizados se basaron en la teoría de funcionales de la densidad. Se usó el funcional de Becke '88 [5] para el intercambio y el funcional de Perdew y Wang '91 [50] para la correlación, esta combinación se conoce como BPW91. Este funcional ha mostrado una buena caracterización de sistemas con metales de transición y sus interacciones con ligantes. Además, se integró al cálculo una corrección para la correlación electrónica en un rango amplio de distancias, tomando en cuenta fuerzas débiles de Van Der Waals, permitiendo así describir interacciones de este tipo entre el ligante y el cúmulo. Esta corrección es un modelo semi empírico, introducido por Grimme en 2006 [21], denominado D2. En el presente trabajo, se referirá al método como BPW91-D2.

La base empleada en el trabajo fue la 6-311++G(2d,2p), conjunto de bases gaussianas de valencia dividida desarrolladas por Pople [36], que ha sido usadas en la caracterización de sistemas de cúmulos metálicos y su interacción con ligantes [3, 8, 9, 11, 20, 23, 41, 48, 49].



La obtención de las estructuras más estables y de los estados excitados, se realizó con cálculos del tipo *all electron*, o todos los electrones, utilizando la versión D.01 del software Gaussian 09 [15] para llevar a cabo los cálculos cuánticos, y el paquete Gaussview 5.0 [63] para la visualización de los archivos de salida.

Se realizó un criterio de convergencia de  $10^{-6}$  unidades atómicas (au) para la energía total en las estructuras y un estudio de todas las geometrías posibles, adoptadas por los sistemas en cada estado de espín definido con la multiplicidad  $M = 2S+1$ , donde S es el espín total del sistema; se examinaron como mínimo 4 multiplicidades diferentes para cada sistema. Las distintas geometrías fueron optimizadas con un límite de  $3 \times 10^{-4}$  au para la media cuadrática o RMS (del inglés, *root mean square*) en las fuerzas.

La obtención de los estados basales (GS, por sus siglas en inglés) para cada sistema se llevó a cabo utilizando una malla ultrafina en el cálculo. Los estados basales obtenidos fueron confirmados como estados de mínima energía en la superficie de energía potencial (PES, Potencial Energy Surface), por medio de la estimación de los modos normales de vibración, llevados a cabo en una aproximación armónica. El análisis de las energías totales, para determinar la energía de unión metal-ligante, incluye la energía vibracional en el punto cero.

El análisis de la distribución de carga y ocupación electrónica en los sistemas optimizados se llevó a cabo utilizando la aproximación NBO (Natural Bond Orbitals) [19, 54, 55], la cual permite describir la distribución electrónica de sistemas con alto carácter iónico, como átomos de metales unidos a otras especies atómicas o moleculares.

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

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

Donde  $E[Ti_n^+]$  es la energía del estado basal de cúmulo catiónico y  $E[Ti_n]$  la energía del estado basal del cúmulo neutro. Se calcularon las energías de ionización adiabáticas (EIA) obtenida sin retención de la geometría, posteriormente se realizó la diferencia de energía. Para los sistemas cúmulo-agua se realizó un cálculo similar a la ecuación 4.1:

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

Donde  $E[Ti_n^+(H_2O)]$  es la energía del estado basal de cúmulo catiónico y  $E[Ti_n(H_2O)]$  la energía del estado basal del cúmulo neutro.

Para el cálculo de las afinidades electrónicas se utilizó la siguiente relación:

$$AE = E[Ti_n] - E[Ti_n^-] \quad (4.3)$$

Donde  $E[Ti_n^-]$  es la energía del estado basal de cúmulo aniónico y  $E[Ti_n]$  la energía del estado basal del cúmulo neutro. Se determinó la afinidad electrónica adiabática (AEA) obtenida sin conservar la geometría del neutro; es decir se obtuvieron las geometrías basales optimizadas para el cúmulo neutro y aniónico, posteriormente se realizó una diferencia de energía. Para los sistemas cúmulo-agua se realizó un cálculo similar a la ecuación 4.1:

$$AE = E[Ti_n(H_2O)] - E[Ti_n^-(H_2O)] \quad (4.4)$$

Donde  $E[Ti_n^-(H_2O)]$  es la energía del estado basal de cúmulo aniónico y  $E[Ti_n(H_2O)]$  la energía del estado basal del cúmulo neutro.

La obtención de las energías de unión por átomo quedó determinada mediante la siguiente ecuación:

$$E_b = \frac{E(Ti_n) - n(E Ti)}{n} \quad (4.5)$$

donde n es el número de átomos.

La obtención de la energía de disociación ( $D_e$ ) de los cúmulos se define como:

$$D_e = [E(Ti_{n-1}) + E(Ti)] - [E(Ti_n)] \quad (4.6)$$

Para el cúmulo de estudio en estado neutro, donde  $E(Ti)$  es la energía del estado basal de un átomo y las cantidades  $E(Ti_{n-1})$  y  $E(Ti_n)$  dependen de la ruta de desfragmentación descrita, donde  $1 \geq n$ .

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

$$D_e^+ = [E (Ti_{n-1}^+) + E (Ti^+)] - [E (Ti_n^+)] \quad (4.7)$$

Con  $E (Ti_n^+)$  como la energía del estado basal (GS) del cúmulo catiónico con  $n$  átomos.

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

Para el cálculo de la energía de disociación entre cada cúmulo y la molécula de agua se usó la siguiente relación (incluyendo la energía de punto cero):

$$D_e = E[Ti_n^m] + E[H_2O] - E[Ti_n^m H_2O] \quad (4.8)$$

donde  $m = 0, \pm 1$ , expresa el estado de carga de los complejos.

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

En los cálculos realizados se generan dos tipos de orbitales, alfa y beta, estos dos conjuntos de orbitales son ligeramente distintos, efecto llamado polarización de espín. Es necesario tomar en cuenta que la función de onda que describe al sistema no es una eigenfunción del espín. El análisis de esta propiedad es importante ya que tiende a ser relevante en los estados de transición o en compuestos con metales de transición de alto espín [69].

## 5. Resultados y Discusión

Se obtuvieron los estados de mínima energía para cada uno de los cúmulos de titanio en función de su tamaño y carga total. Se determinaron sus energías de ionización, afinidad electrónica, frecuencias de vibración en el infrarrojo y todos estos resultados fueron comparados con los datos experimentales.

### 5.1 Análisis estructural y electrónico de los cúmulos $Ti_n^{0, \pm 1}$

#### 5.1.1 Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=1$

El estado basal obtenido para el átomo de titanio neutro fue el de multiplicidad  $M=5$ , un quintuplete, en términos de configuración electrónica representa  $[Ar] 4s^1 3d^3$ . Mientras que los resultados experimentales [58] apuntan a un triplete,  $M=3$ , dando así una configuración electrónica  $[Ar] 3d^2 4s^2$  para el estado de mínima energía de este átomo.

Los átomos de metales de transición son difíciles de determinar sin ningún error, por lo tanto, para analizarlos se requiere de una gran precisión en los cálculos de estados de capa abierta. Utilizando DFT no se puede realizar una predicción acertada de estos sistemas [53, 56]. Debido a que no es una teoría de carácter multi-determinantal es difícil describir estados en capas abiertas, lo que conlleva a una mala caracterización de los estados basales en los átomos. En general, se ha observado que DFT sobreestima los estados de alto espín en sistemas que contienen metales de transición.

Russo y su grupo de colaboradores [56] utilizando DFT y el funcional BLYP encontraron el estado basal del titanio con multiplicidad de  $M=3$ , con una diferencia energética con el quintuplete de 0.11 eV.

Tabla 5.1.1 . Energía de transición correspondiente a  $3d^24d^2 \rightarrow 3d^34s$  para el átomo de titanio

Transición	Presente trabajo (eV)	Russo et al (eV)	Experimental (eV)
$(^3F) 3d^2 4s^2 \rightarrow (^5F) 3d^3 4s$	-0.30	0.11	0.81 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Obtenido por espectroscopía fotoelectrónica. [58]

El resultado teórico obtenido con BPW91-D2 presentado en la tabla 5.1.1 muestra que el estado  $3d^2 4s^2$  es el basal con una diferencia de energía del quintuplete de -0.30 eV. El resultado experimental nos asegura que se requieren 0.81 eV para llevar a cabo esta transición, 0.81 y 0.69 eV después de la corrección relativista, obtenida por Raghavachari [53].

El momento magnético obtenido inicialmente (M=5) es de  $4 \mu_B$ , sin embargo, al realizar la corrección y teniendo como estado basal el triplete (M=3), su momento magnético es de  $2 \mu_B$  concordando así con el resultado experimental.

Esta diferencia en la multiplicidad del estado basal y del momento magnético, se debe a que DFT sobreestima la interacción de intercambio XC.

Para el átomo de titanio en estado catiónico se encontró un estado basal cuadruplete, dando una configuración  $[Ar] 3d^3$ , que concuerda con la experimental [58]. El momento magnético obtenido para la configuración electrónica es de  $3 \mu_B$ . Para este caso podemos concluir que el funcional utilizado describe de manera correcta la especie catiónica del átomo de titanio. Sin embargo, existen dificultades para describir la especie neutra.

La determinación de la contaminación de espín se lleva a cabo comparando el valor  $S(S+1)$ , donde  $S$ , es en el espín total. El método adecuado permite determinar la contaminación de espín obtenido con el cálculo  $\langle S^2 \rangle$ .

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

Tabla 5.1.2 Eigenfunciones de espín [69]

Número de electrones desapareados	S	Multiplicidad	$\langle S^2 \rangle$
0	0.0	1	0.00
1	0.5	2	0.75
2	1.0	3	2.00
3	1.5	4	3.75
4	2.0	5	6.00
5	2.5	6	8.75
6	3.0	7	12.00
7	3.5	8	15.75

Para el átomo neutro se obtuvo del cálculo  $\langle S^2 \rangle = 2.00$ , correspondiente a la multiplicidad  $M=3$ , es decir, 2 electrones desapareados. Para el caso del átomo catiónico se obtiene  $\langle S^2 \rangle = 3.75$ , es decir 3 electrones desapareados. Ambos resultados expresan que no existe una contaminación de espín que contribuya en el sistema, es decir que no se encuentran mezclados estados de más alta energía con el basal. En el caso del átomo aniónico, se encontró con una multiplicidad  $M=4$  y con un valor de  $\langle S^2 \rangle = 3.75$ , al igual que para el átomo catiónico.

Cabe mencionar que el momento dipolar para el sistema neutro es cero, sin embargo, para el sistema catiónico y aniónico es de 4.63 Debyes.

### 5.1.2 Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=2$

El dímero de titanio neutro,  $Ti_2$ , presenta un triplete,  $M = 3$ , para su estado electrónico, obteniendo una distancia de enlace de 1.895 Å. Otros estudios teóricos como el realizado por Medina reportan una distancia de 1.950 Å mediante PBE y 1.980 Å con BLYP [46], Sun y colaboradores [61] reportan una distancia de 1.944 Å utilizando DFT/PBE/DNP. La distancia experimental reportada por Doversål et al. fue de 1.943 Å [44] teniendo así un error del 2.53%.



Figura 5. Estructuras basales de los dímeros de titanio, neutro, catiónico y anión.

Se puede apreciar que en el dímoro neutro el momento magnético es igual para cada átomo, lo que demuestra la simetría del sistema, al igual que en el dímoro catiónico y aniónico.

El análisis de carga obtenido mediante la aproximación NBO resultó en una ausencia de carga para el dímoro neutro en cada uno de los átomos de forma independiente. La configuración electrónica efectiva obtenida con el análisis desembocó  $4s^{(1.18)} 3d^{(2.76)} 4p^{(0.06)}$  para los electrones de valencia en cada uno de los átomos. Se puede aseverar que los electrones enlazantes predominaron con un carácter  $d$ . Se encontró que existen en el sistema 3 BD (*Two center bond*).

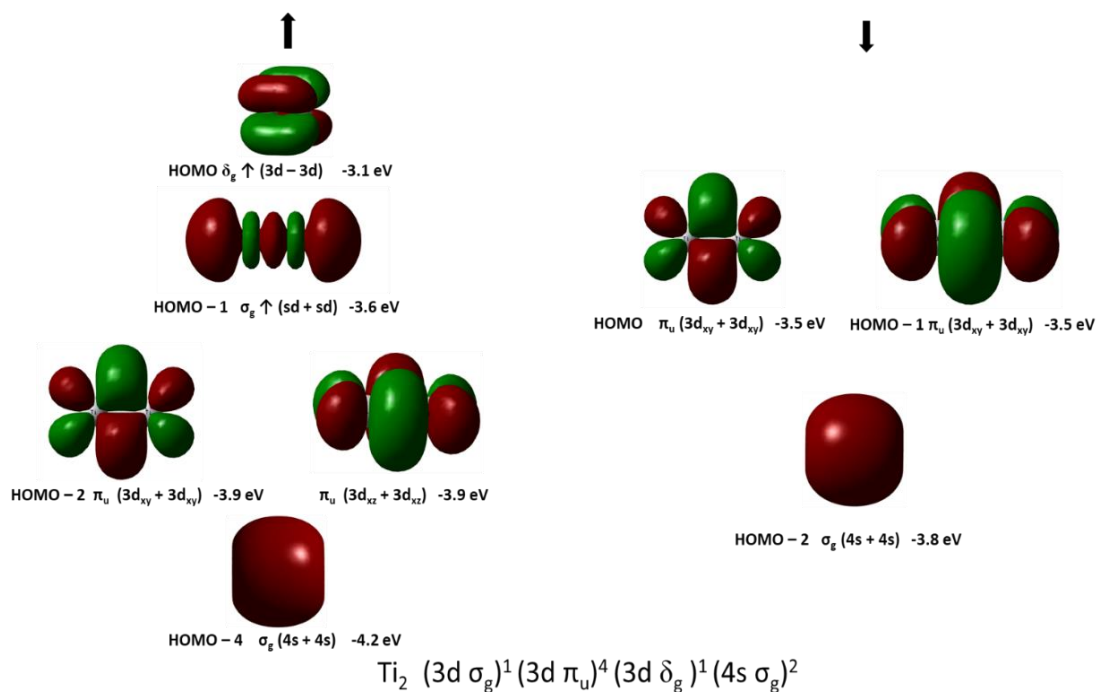


Figura 6. Orbitales moleculares para el dímoro de titanio neutro.

Por otro lado, el dímoro catiónico presenta una disminución en distancia de enlace pasando de  $1.895 \text{ \AA}$  a  $1.777 \text{ \AA}$ , como se observa en la Figura 5.b. Este hecho es esperado ya que al sustraer un electrón del sistema disminuye la repulsión electrón-electrón y los núcleos tienden a

presentar una mayor atracción coulombica con los electrones restantes. Esta relajación del sistema se debe a que el electron ionizado tienden a salir del orbital molecular de enlace,  $\delta_g$ . La multiplicidad del dímero,  $Ti_2^+$ , disminuyo a  $M = 2$  y presentando así un momento magnético promedio de  $0.50 \mu_B$ . Mientras que la partición de la carga total del sistema se genera de forma equitativa siendo de  $0.50 e$  (unidades de carga) para cada uno de los átomos de titanio.

Con el análisis de NBO se obtuvo una configuración electrónica efectiva de  $4s^{(0.78)} 3d^{(2.68)} 4p^{(0.04)} 4d^{(0.01)}$  para cada uno de los átomos, indicando así que hay una mayor cantidad de densidad electrónica enlazante en los orbitales tipo  $d$ . Para el dímero catiónico la cantidad de enlaces enlazantes de dos centros, BD, es de 3 con un electrón libre, explicando así la disminución de electrones en el sistema.

Mientras que el dímero aniónico, presenta una enlogación del enlace pasando de  $1.895 \text{ \AA}$  a  $1.930 \text{ \AA}$ , como se observa en la Figura 5c. Este hecho se espera debido al electrón que se añade al sistema, provocando así una mayor repulsión coulombica con los demás electrones. La multiplicidad de dímero aniónico es de  $M = 4$ , presentando un momento magnético de  $1.50 \mu_B$ . Mientras que la partición de carga por átomo es igual a  $-0.50 e$ .

Con el análisis de NBO se obtuvo una configuración electrónica efectiva de  $4s^{(1.30)} 3d^{(2.97)} 4p^{(0.24)} 5s^{(0.03)}$  para cada uno de los átomos, indicando así que hay una mayor cantidad de densidad electrónica enlazante en los orbitales tipo  $d$ . Para el dímero aniónico la cantidad de enlaces enlazantes de dos centros, BD, es de 3 y 3 electrones libres.

Cabe resaltar que para la molécula neutra se tiene un momento dipolar de cero, mientras que para la molécula catiónica y aniónica se obtiene un resultado de  $\mu = 2.50 D$ .

El valor de  $\langle S^2 \rangle$ , para el sistema neutro es de  $2.00$ , para el caso del dímero catiónico y aniónico se obtuvo un resultado de  $0.75$  y  $3.78$  respectivamente. Los resultados obtenidos para el dímero neutro y cationico expresan que no existe una contaminación de espín que contribuya al sistema. En el caso del anión este presenta una diferencia del  $0.8\%$  comparada con el valor de la tabla 5.1.2.



La energía de unión ( $E_b$ ) ha sido objeto de estudios experimentales, en 1994, Russon y colaboradores obtuvieron una  $E_b = 1.54 \pm 0.19$  eV [57]. Por el lado teórico, en 2015, Houqian y colaboradores haciendo uso de la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) obtuvieron un valor de 2.042 eV [62], mientras que el resultado obtenido con BPW91-D2 fue de 1.57 eV, el que está por encima del valor experimental. Aunado a esto, en 1992, Armentrout y colaboradores obtuvieron la energía de disociación ( $D_e$ ) correspondiente a 1.05 eV, mientras que en este estudio se obtuvo una energía de 2.53 eV. En cuanto a la energía de ionización (EI), Russon et al. determinaron una  $EI = 5.93 \pm 0.19$  eV, mientras que la energía obtenida con BPW91-D2 fue de 5.87 eV, valor que es cercano a lo reportado experimentalmente.

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

### 5.1.3 Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=3$

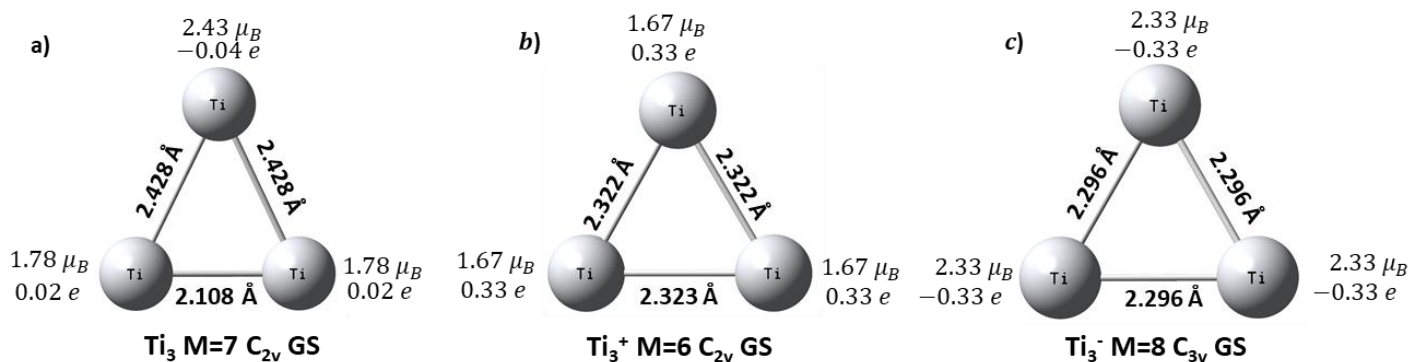


Figura 7 Estructuras basales para el cúmulo de 3 átomos de titanio, neutro, catión y anión

Para el cúmulo de 3 átomos de titanio neutro se obtuvo una multiplicidad  $M=7$ , con unas distancias de  $2.108 \text{ \AA}$  para los átomos en la base y de  $2.428 \text{ \AA}$  para los enlaces de la base a la punta como se muestra en la Figura 7. Martin Salazar y colaboradores [46] reportan una distancia de  $2.213 \text{ \AA}$  utilizando GGA, mientras que Houqian et al [62] reportan un promedio de  $2.53 \text{ \AA}$ . Debido a la fuerte unión entre 2 átomos de titanio, el trímero neutro tiende a formar un triángulo equilátero, este resultado es similar al obtenido por Medina y colaboradores [47]

donde presentan distancias de 2.44 Å utilizando BLYP y 2.43-2.89 Å aproximadamente mediante PBE.

Mientras que la multiplicidad obtenida para el catión y el anión fue de 6 y 8 respectivamente. En todos los casos, la estructura fue triangular plana como se muestra en la Figura 7, ya que esta resultó ser más estable en comparación a la estructura lineal. El valor de  $\langle S^2 \rangle$ , para los sistemas fue de 12.00, 8.75 y 15.75 para el neutro, catión y anión respectivamente, los cuales concuerdan con los valores en la tabla 5.1.2 lo cual indica que no hay una contaminación de espín que contribuya al sistema.

La estructura catiónica y la aniónica muestran una contracción en los enlaces de aproximadamente 0.106 y 0.132 Å respectivamente del átomo en la punta, para los átomos en la base, en ambos casos, hay un elongamiento de 0.215 y 0.188 Å respectivamente.

Para este cúmulo se encontró un isómero que se encuentra a +30.9 kcal/mol del estado basal con multiplicidad  $M = 5$ , presenta una distancia de 1.913 y 2.539 Å, presentando así una tendencia a formar el dímero como se muestra en la Figura 8.

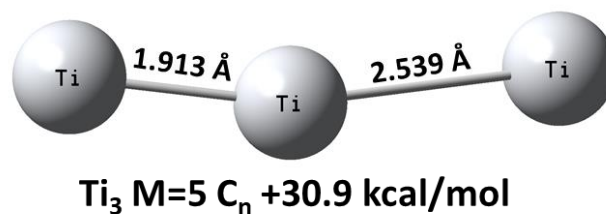


Figura 8. Isómero en su estado basal para el cúmulo de 3 átomos de titanio neutro

El momento magnético mayor se encuentra en el átomo del ápice en su estado neutro, para el catión sufrió una disminución considerable, para los átomos en la base disminuye por  $0.12 \mu_B$  y aumenta en el anión por  $0.55 \mu_B$  en comparación con el cúmulo neutro. La carga se distribuye por igual en los átomos de la base del cúmulo neutro y por igual en los 3 átomos del catión y el anión como se observa en la Figura 7. Mientras que el momento dipolar de los cúmulos fue de 0.44 D para el neutro y 3.86 D para el catión y anión. Este vector de momento dipolar para el *cluster* neutro tiene dirección procedente del átomo de la base del lado izquierdo hacia la punta

de este, en el caso del catión el vector se encuentra de la punta hacia la base y en el anión de la base hacia afuera.

La configuración electrónica efectiva obtenida para el cluster neutro en los átomos de la base fue de  $4s^{(0.78)} 3d^{(3.02)} 4p^{(0.20)}$  y para el átomo restante  $4s^{(1.09)} 3d^{(2.84)} 4p^{(0.13)}$ . El cambio en esta configuración muestra un aumento de densidad de electrones en el átomo de la punta, esto explica que la carga en ese átomo sea negativa y el momento magnético sea mayor, la relación encontrada muestra que se presentan mejores momentos magnéticos más altos mientras más densidad electrónica se encuentre. Para el catión la configuración fue de  $4s^{(0.72)} 3d^{(2.86)} 4p^{(0.12)} 4d^{(0.01)}$  y  $4s^{(0.60)} 3d^{(2.88)} 4p^{(0.10)} 4d^{(0.01)}$  para los átomos en la base, para el átomo restante  $4s^{(0.73)} 3d^{(2.87)} 4p^{(0.12)} 4d^{(0.01)}$ . Para el anión los átomos en la base tienen una configuración de  $4s^{(1.00)} 3d^{(3.03)} 4p^{(0.38)} 5s^{(0.01)} 5p^{(0.01)}$  y el átomo restante  $4s^{(0.99)} 3d^{(2.86)} 4p^{(0.36)} 5p^{(0.01)}$ .

Se encontraron 3 enlaces BD y 6 electrones desapareados para  $Ti_3$ , en el catión se encontraron 3 enlaces BD y 5 electrones desapareados, mientras que para el anión se encontraron los mismos 3 enlaces, pero con 7 electrones desapareados.

### 5.1.4 Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=4$

Para el cúmulo de 4 átomos de titanio, se probaron las estructuras tetraédrica y plana, siendo la tetraédrica la más estable, teniendo promedio de distancias de 2.520 Å, al igual que los estudios realizados por Houqian et al y Salazar et al [45, 61] su estructura basal es la tetraédrica presentando un promedio de distancias de 2.528 Å y 2.488 Å respectivamente.

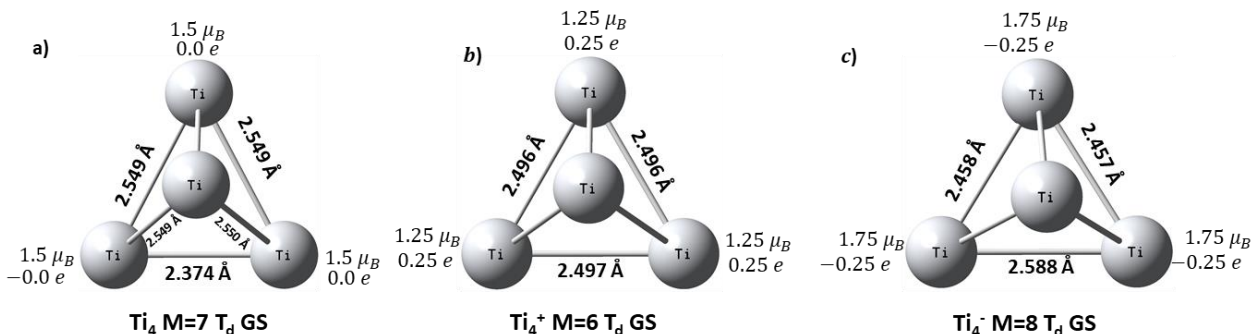


Figura 9 Estructuras basales para el cúmulo de 4 átomos de titanio, neutro, catión y anión

Los isómeros (Figura 10) se encuentran a +17.1 kcal/mol y +19.5 kcal/mol con M=3 y M=5 respectivamente para el cúmulo neutro. Para los isómeros los enlaces internucleares se encuentran en un promedio de 2.384 Å y 2.362 Å respectivamente.

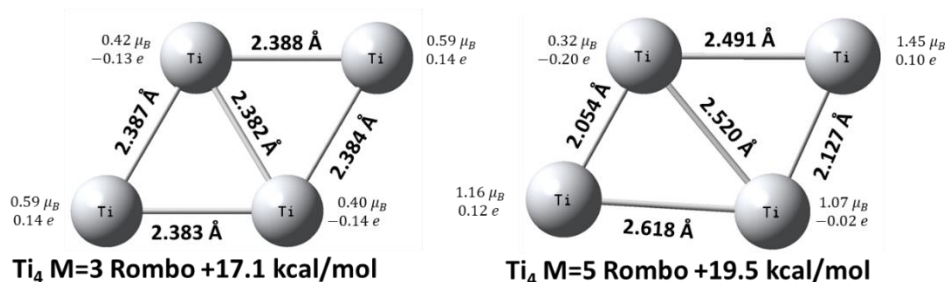


Figura 10. Isómero del cúmulo neutro de 4 átomos de titanio

Para el sistema catiónico se presenta una disminución en los enlaces de la base a la punta de 0.53 Å y 0.003 Å, mientras que para los átomos de la base se presenta un aumento de 0.123 Å, por lo contrario, para el sistema aniónico, el enlace de los átomos de la base se elonga 0.214 Å y se contraen de la base a la punta por 0.091 Å y 0.092 Å.

El momento magnético y la carga que presenta el sistema neutro es de 1.5  $\mu_B$  y 0.0 e para cada uno de los átomos, mientras que para el catión el resultado es de 1.25  $\mu_B$  y 0.25 e para cada uno de los átomos, y para el cúmulo aniónico es de 1.75  $\mu_B$  y -0.25 e.

La configuración electrónica efectiva obtenida mediante el estudio de NBO para el sistema neutro obtenido es  $4s^{(1.54)} 3d^{(1.67)} 4p^{(0.81)}$ , mientras que para el catión la configuración es  $4s^{(1.49)} 3d^{(1.56)} 4p^{(0.72)}$ , y para el anión, la configuración es  $4s^{(0.83)} 3d^{(1.29)} 4p^{(0.89)}$ . Se observa que para los orbitales 4s, 3d y 4p hay una disminución de densidad de carga provocando una disminución de 0.25  $\mu_B$  en cada uno de los átomos para el sistema catiónico. Sin embargo, esto no ocurre de manera uniforme para el anión, ya que a pesar de haber una disminución de la densidad de carga en el orbital 4p es mayor en comparación con el cúmulo catiónico. Lo cual nos lleva a que, la distribución de espín es un factor importante, ya que, dependiendo de la distribución, la densidad será mayor. La relación mencionada indica que mientras más densidad de carga (distribución de espín) se encuentre en el átomo su momento magnético será alto.

Cabe recalcar que el sistema neutro cuenta con un momento dipolar de prácticamente cero, al igual que el catión y anión.

Los valores de  $\langle S^2 \rangle$ , para los sistemas neutro, catiónico y aniónico fueron de 12.00, 8.75 y 15.75 respectivamente. Lo cual indica que no hay una contaminación de espín que influya en el sistema.

Se encontraron 5 enlaces BD y 6 electrones desapareados en  $Ti_4$ , en el caso de  $Ti_4^+$  se encontraron 5 enlaces BD y 5 electrones desapareados, en el caso de  $Ti_4^-$  se encontraron 6 enlaces BD y 5 electrones desapareados.

### 5.1.5 Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=5$

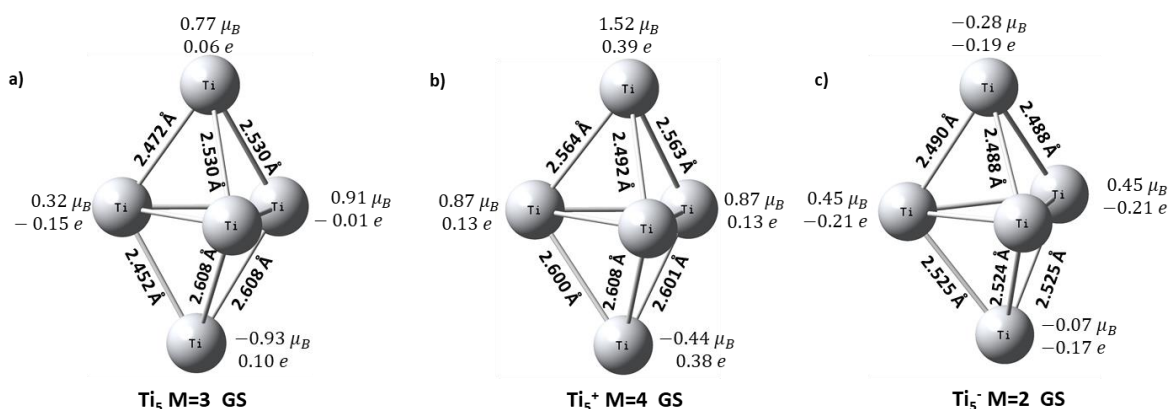


Figura 11 Estructuras basales para el cúmulo de 5 átomos de titanio, neutro, catión y anión

Para el cluster de  $Ti_5$  la geometría obtenida es una bipirámide trigonal con una multiplicidad  $M=3$  al igual que la obtenida por Houqian [61] (utilizando PBE y DSPP) y Salazar haciendo uso de GGA con la parametrización de Lee [45].

Para el sistema catiónico la multiplicidad se vio aumentada a  $M=4$ , debido al proceso de ionización, ya que al haber sustraído un electrón del sistema queda un electrón desapareado más. Como se mencionó anteriormente una disminución de densidad con carga puede provocar una disminución en el momento magnético, esto se ve reflejado en algunos átomos del cúmulo catiónico (Figura 11b), el átomo de la punta superior presenta un mayor momento

magnético y mayor partición de carga, lo cual se confirma con el análisis de NBO donde se muestra que este átomo tiene mayor densidad electrónica en el orbital  $d$ , sin embargo a diferencia del neutro este no presenta energía en orbitales de más alta energía, lo que podría dar indicio de una mayor reactividad por parte del cúmulo neutro.

En el caso del anión, los mayores momentos magnéticos se encuentran en los 3 átomos que forman la base de la bipirámide triangular en ellos (Figura 11c), además de que este podría dar indicios de tener una mayor reactividad que el sistema neutro, ya que presenta energías en los orbitales 5s y 5p.

La configuración electrónica efectiva para los átomos con mayor momento magnético de la estructura neutra fue  $4s^{(0.59)} 3d^{(3.07)} 4p^{(0.53)} 5s^{(0.02)} 4d^{(0.02)} 5p^{(0.01)}$  y  $4s^{(0.65)} 3d^{(2.96)} 4p^{(0.42)} 5s^{(0.02)} 4d^{(0.02)} 5p^{(0.01)}$  que son dos de los átomos de la base de la bipirámide, mientras que para el catión la configuración fue  $4s^{(0.60)} 3d^{(2.78)} 4p^{(0.13)} 5s^{(0.01)} 4d^{(0.02)}$ . Se observa que hay una disminución de densidad en los orbitales 3d y 4p, sin embargo, el cúmulo neutro podría tener una mayor reactividad, ya que presenta energías en niveles altos.

Para el anión se encuentra una configuración  $4s^{(0.57)} 3d^{(3.09)} 4p^{(0.55)} 5s^{(0.01)} 4d^{(0.01)} 5p^{(0.01)}$  para los 3 átomos de la base de la bipirámide.

Cabe mencionar que el cúmulo neutro presenta un momento dipolar  $\mu = 0.27$  D, mientras que el catión y anión 5.74 D, 0.68 D respectivamente.

Los valores de  $\langle S^2 \rangle$ , para estos sistemas fue de 2.12, 3.83 y 0.77 para los sistemas neutro, catión y anión respectivamente. En el caso del sistema neutro este presenta una diferencia del 6.00%, para el caso del catión la diferencia fue de 2.13% y para el anión fue de 2.6% comparados con el valor de la tabla 5.1.2.

### 5.1.6 Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=6$

En el caso del cúmulo de 6 átomos de Titanio, la multiplicidad obtenida para el GS neutro fue de  $M=7$ , con una estructura octaédrica propuesta al igual que Pan'kin [50] y Salazar [45].

Pan'kin reporta un promedio de distancias de 2.282 Å y Salazar reporta un promedio de 2.625 Å, mientras que el promedio para este estudio es de 2.628 Å, siendo comparable con la obtenida por el grupo de Salazar. La energía de unión obtenida en este estudio es menor que la obtenida por Pan'kin y Salazar por 0.93 eV y 0.50 eV respectivamente. Podemos decir que los resultados obtenidos con BPW91-D2 son comparables con otros datos teóricos.

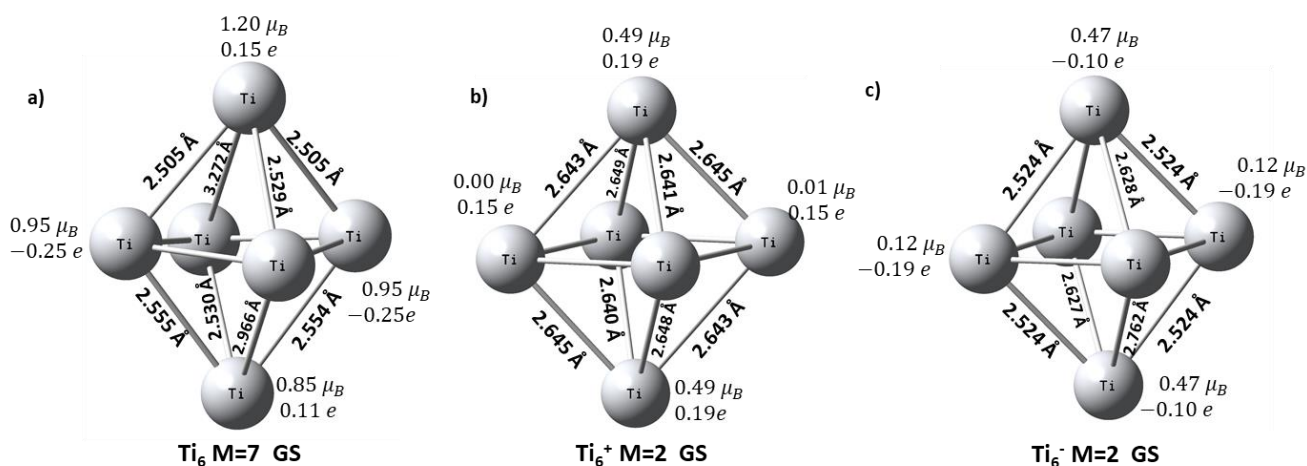


Figura 12 Estructuras basales para el cúmulo de 6 átomos de titanio, neutro, catión y anión

Para el sistema catiónico, la multiplicidad obtenida fue de  $M=2$ , presentando una pequeña expansión de su estructura para algunos de sus enlaces como se observa en la Figura 12b. De igual manera algunos enlaces se elongaron para el sistema aniónico, mientras que otros disminuyeron.

Tanto el momento magnético como la distribución de carga se vieron afectados para el cúmulo neutro, uno de los átomos con mayor momento magnético se encuentra en la parte superior, mientras que el otro se encuentra en la base de la de la estructura, con una configuración electrónica efectiva  $4s^{(0.60)} 3d^{(2.92)} 4p^{(0.33)} 5s^{(0.01)} 4d^{(0.02)} 5s^{(0.01)}$  y  $4s^{(0.69)} 3d^{(2.98)} 4p^{(0.41)} 5s^{(0.01)} 4d^{(0.03)} 5p^{(0.01)}$  respectivamente. Mientras que la configuración para el catión y anión, el átomo con mayor momento magnético tiene una configuración  $4s^{(1.51)} 3d^{(1.13)} 4p^{(1.18)}$  y  $4s^{(1.47)} 3d^{(1.28)} 4p^{(1.36)}$  respectivamente. Se puede notar que hay una disminución en la densidad de carga en los orbitales  $d$  y que el sistema neutro posee orbitales de alta energía, e indica una mayor reactividad, que el sistema catiónico y aniónico.

El valor de  $\langle S^2 \rangle$ , obtenido para el sistema neutro fue de 12.00, mientras que para el sistema catiónico y aniónico fue 0.75. Comparado con los valores de la tabla 5.1.2, no hay contaminación de espín que contribuya al sistema.

Cabe resaltar que el momento dipolar de  $Ti_6$  es de 0.12 D, mientras que para el catión y anión es prácticamente cero.

### 5.1.7 Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=7$

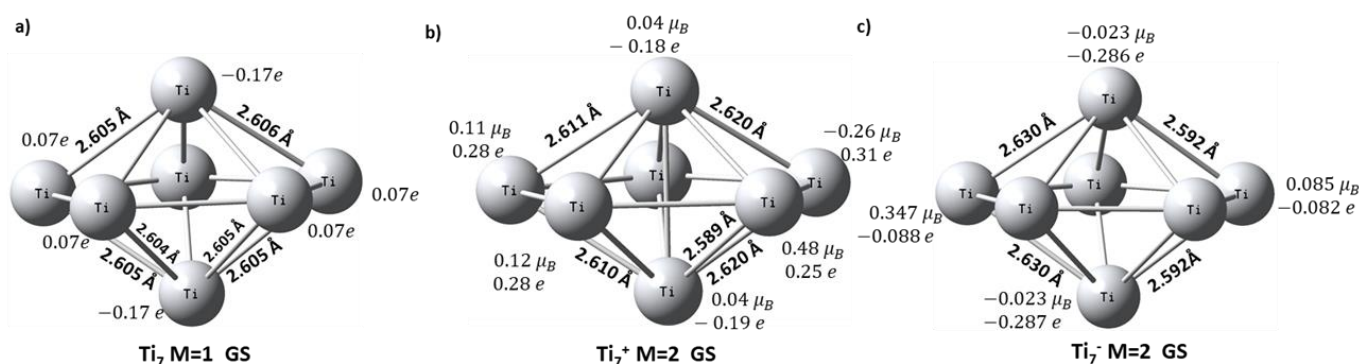


Figura 13 Estructuras basales para el cúmulo de 7 átomos de titanio neutro, catión y anión

Para el sistema neutro el GS encontrado fue el  $M=1$ , concordando con Houqian [61] y Salazar [45]. Cabe destacar que el cúmulo neutro, no tiene un momento magnético a diferencia del catión y anión, donde estos si lo presentan, lo cual, se confirma al realizar el análisis de NBO, donde solo se obtiene la configuración electrónica efectiva, para cada uno de los átomos. De igual manera su momento dipolar es de cero.

En el caso del catión, los átomos con mayor momento magnético se encuentran paralelos entre sí, en la base de la bipirámide con  $0.48 \mu_B$  y con una configuración electrónica efectiva  $4s^{(0.59)} 3d^{(2.92)} 4p^{(0.21)} 4d^{(0.02)}$  y  $4s^{(0.51)} 3d^{(3.17)} 4p^{(0.19)} 4d^{(0.02)} 5p^{(0.01)}$  respectivamente, donde podemos observar que hay cierta contribución de los orbitales p y s en ambos átomos, siendo mayor en uno de ellos, además de que uno de ellos, presenta energía en un nivel de energético más alto, pudiendo ser así, este el más reactivo.



De igual manera en el anión los átomos con mayor momento magnético se encuentran en la base de la bipirámide, sin embargo, estos se encuentran unidos entre sí con  $0.347 \mu_B$  y  $0.353 \mu_B$  y una configuración electrónica efectiva de  $4s^{(0.62)} 3d^{(3.03)} 4p^{(0.43)} 4d^{(0.02)}$  y  $4s^{(0.59)} 3d^{(3.04)} 4p^{(0.44)} 4d^{(0.02)}$  respectivamente, podemos observar que el átomo con mayor  $\mu_B$  presenta una contribución por parte de los orbitales s y p.

El valor de  $\langle S^2 \rangle$ , para el sistema catiónico y aniónico fue de 0.75, indicando así que no hay una contaminación de espín que contribuya al sistema.

Cabe mencionar que el momento dipolar para el sistema neutro es de 0.0 D, mientras que para los sistemas catiónico y aniónico su momento dipolar es de 8.98 D para ambos casos.

### 5.1.8 Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=8$

Para el sistema neutro se encontró una multiplicidad  $M = 3$ , concordando con la obtenida por el grupo de Houqian et al [61], obteniendo así una estructura bicapeada, esta misma estructura se obtuvo para los sistemas catiónico y aniónico, como se muestra en la Figura 14.

Para el sistema catión y anión se obtuvo una multiplicidad  $M = 2$ , el sistema catiónico se contrajo como se observa en la Figura 14b, sin embargo, el sistema aniónico tiene aproximadamente la estructura del sistema neutro, ya que hay algunos enlaces que se elongaron.

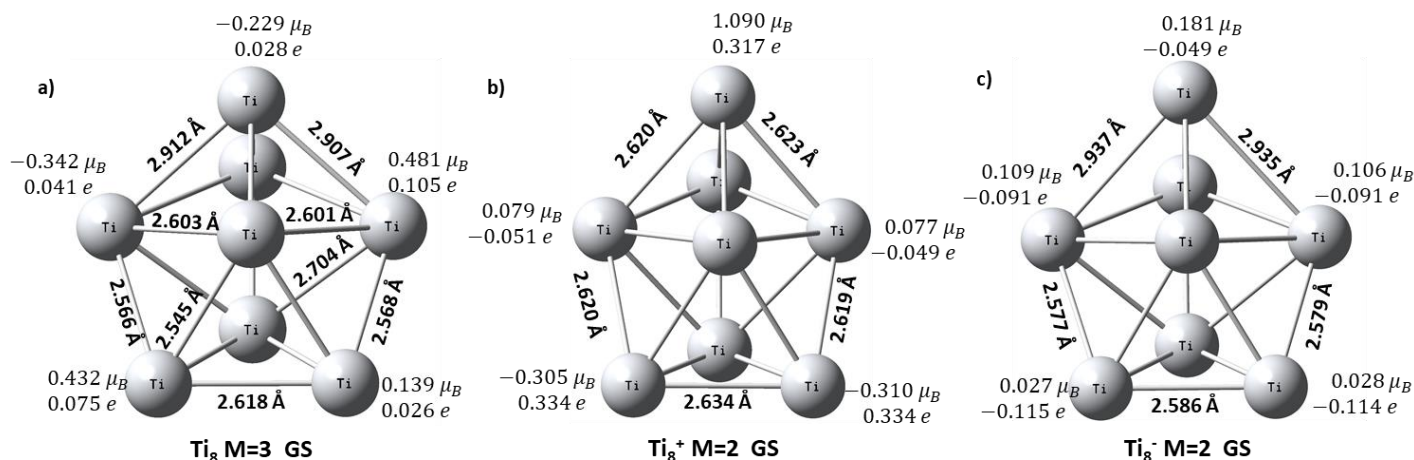


Figura 14 Estructuras basales para el cúmulo de 8 átomos de titanio neutro, catión y anión

Para el sistema neutro, el átomo con mayor momento magnético se encuentra en la base de la bipirámide pentagonal y tiene una configuración electrónica efectiva  $4s^{(1.30)} 3d^{(1.72)} 4p^{(1.10)}$ . Mientras que en el sistema catiónico el átomo con mayor momento se encuentra en la punta del cúmulo y tiene una configuración  $4s^{(0.56)} 3d^{(2.90)} 4p^{(0.23)} 4d^{(0.02)}$ , para el aniónico, la configuración obtenida fue  $4s^{(1.34)} 3d^{(1.68)} 4p^{(1.17)}$ , ubicado en el mismo lugar del sistema neutro. Como se observa la mayor densidad de carga persevera en el orbital  $d$ , como se ha visto. Sin embargo, para este caso, el catión es el que tienen mayor densidad en su orbital  $d$ , debido a la reestructuración al extraerle un electrón al sistema.

El valor de  $\langle S^2 \rangle$  para estos sistemas fue de 2.02, 2.09 y 1.04 para el neutro, catión y anión con una contribución de contaminación de espín de 1% para el sistema neutro, mientras que para el sistema catiónico y aniónico la contaminación de espín es mayor al 10%, atribuyéndole esto al método utilizado.

Cabe mencionar que el momento dipolar de este sistema es de 0.09 D, mientras que para el sistema catiónico y aniónico es de 0.09 y 0.84 D respectivamente.

### 5.1.9 Sistemas $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=9$

Para el sistema neutro se encontró una multiplicidad  $M = 1$ , por lo que en este sistema no cuenta con momento magnético. Houqian et al [61] y Salazar et al [45] encontraron la misma estructura para el estado basal de cúmulo de 9 átomos de titanio.

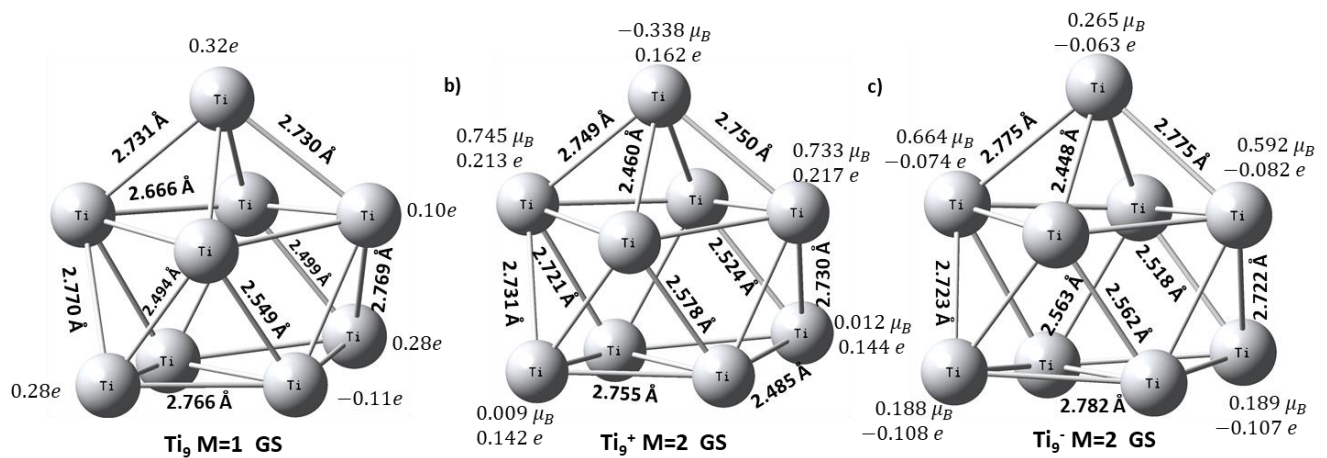


Figura 15 Estructuras basales para el cúmulo de 9 átomos de titanio neutro, catión y anión

Para el caso del catión y del anión la multiplicidad en ambos casos fue de  $M = 2$ , teniendo ambos un momento magnético, en el que el átomo con mayor momento magnético tiene una configuración electrónica  $4s^{(1.28)} 3d^{(1.25)} 4p^{(1.28)}$  y  $4s^{(1.29)} 3d^{(1.24)} 4p^{(1.56)}$  respectivamente. Se observa hay una disminución de densidad en el orbital  $d$  para el caso del anión, sin embargo, en este sistema, el orbital con mayor densidad es el  $p$ , con lo que podríamos decir que éste es el que contribuye en mayor parte al momento magnético.

El valor de  $\langle S^2 \rangle$  fue de 0.78 para el sistema catiónico y aniónico, teniendo una contribución de espín para el sistema catiónico y aniónico de 4%. Una contaminación de espín alta puede afectar la geometría y el análisis de la población.

Cabe mencionar que el momento dipolar para estos cúmulos es de 0.13 D, 1.12 D y 1.98 D para el neutro, catión y anión, respectivamente.

En la tabla 5.1.3, 5.1.4 y 5.1.5 se muestra un resumen de los parámetros estructurales de los cúmulos estudiados, tomando en cuenta los estados excitados, en función de las diferentes multiplicidades y geometrías analizadas.  $R_e$  se refiere a la distancia internuclear entre átomos.

*Tabla 5.1.3 Parámetros estructurales de los cúmulos neutros*

Número de átomos	Geometría	M	$R_e$ (Å)	Energía relativa (kcal/mol)
1	-	1	-	45.32
		3	-	6.96
		5	-	0.00
		7	-	683.47
2	Lineal	1	1.801	25.18
		3	1.895	0.00
		5	1.965	8.47
		7	2.397	15.29
3		1	2.356 <sup>c</sup>	15.34

	Triángulo	3	2.408, 2.409, 2.292	10.53
	Isósceles	5	2.292 <sup>a</sup> , 2.409	3.82
		7	2.428 <sup>a</sup> , 2.108	0.00
	Lineal	1	2.078, 2.081	52.92
		3	2.088, 2.279	32.92
		5	1.913, 2.539	31.90
		7	1.988, 2.615	38.60
4	Tetraédrica	1	2.815 <sup>a</sup> , 2.365 <sup>c</sup> , 2.364,	11.50
		3	2.403 - 2.552 <sup>b</sup>	5.01
		5	2.349 - 2.746 <sup>b</sup>	9.66
		7	2.549 <sup>a</sup> , 2.550 <sup>a</sup> , 2.374	0.00
	Plana, rombo distorsionado	1	1.918 - 2.593 <sup>b</sup>	30.71
		3	2.382 - 2.388 <sup>b</sup>	17.10
		5	1.618 - 2.520 <sup>b</sup>	19.54
		7	2.370, 2.371 <sup>c</sup> , 2.592	23.08
5	Bipirámide trigonal	1	2.488 - 2.563 <sup>b</sup>	2.58
		3	2.452 - 2.608 <sup>b</sup>	0.00
		5	2.523 - 2.608 <sup>b</sup>	4.83
		7	2.518 - 2.640 <sup>b</sup>	8.72
6	Octaédrica	1	2.464 - 2.648 <sup>b</sup>	0.27
		3	2.544 - 2.677 <sup>b</sup>	1.12
		5	2.421 - 2.814 <sup>b</sup>	2.81
		7	2.504 - 2.556 <sup>b</sup>	0.00
7	Bipirámide pentagonal	1	2.533 - 606 <sup>b</sup>	0.00
		3	2.331 - 2.843 <sup>b</sup>	19.74
		5	2.425 - 2.780 <sup>b</sup>	4.83
		7	2.362 - 3.080 <sup>b</sup>	24.24
8		1	2.392 - 3.451 <sup>b</sup>	14.97
		3	2.310 - 2.912 <sup>b</sup>	0.00

	Capped-	5	2.259 – 3.033 <sup>b</sup>	2.73
	bipirámide	7	2.392 – 2.777 <sup>b</sup>	6.99
	pentagonal			
		1	2.455 – 2.770 <sup>b</sup>	0.00
9		3	-	-
		5	-	-
		7	2.271 – 2.867 <sup>b</sup>	5.88

<sup>a</sup> Dos veces el enlace      <sup>b</sup> Rango de distancia de enlace      <sup>c</sup> Tres veces el enlace

Tabla 5.1.4. Parámetros estructurales de los cúmulos catiónicos

Número de átomos	Geometría	M	R <sub>e</sub> (Å)	Energía relativa (kcal/mol)
1	-	2	-	17.21
		4	-	0.00
		6	-	688.21
		8	-	1362.44
2	Lineal	2	1.777	0.00
		4	2.190	11.26
		6	2.308	5.84
		8	2.316	11.74
3	Triángulo Isósceles	2	2.069, 2.556, 2.557	10.93
		4	2.227, 2.408 <sup>a</sup>	8.01
		6	2.322 <sup>a</sup> , 2.323	0.00
		8	2.198, 2.568, 2.571	12.94
4	Tetraédrica	2	2.419 <sup>a</sup> - 2.712	12.62
		4	2.389 <sup>a</sup> - 2.678 <sup>a</sup>	12.09
		6	2.496 <sup>d</sup> - 2.497	0.00
		8	2.295 - 2.781 <sup>a</sup>	11.78
	Plana, rombo distorsionado	2	2.360 - 2.400 <sup>b</sup>	31.13
	4	2.385 - 2.389 <sup>b</sup>	28.58	

		6	2.092 - 2.687 <sup>b</sup>	29.94
		8	2.296 - 2.783 <sup>b</sup>	11.78
		2	2.489 - 2.657 <sup>b</sup>	0.59
5	Bipirámide trigonal	4	2.415 - 2.601 <sup>b</sup>	0.00
		6	2.542 - 2.622 <sup>b</sup>	1.15
		8	2.542 - 2.586 <sup>b</sup>	5.40
		2	2.529 - 2.649 <sup>b</sup>	0.00
6	Octaédrica	4	2.415 - 2.742 <sup>b</sup>	0.05
		6	2.529 - 2.852 <sup>b</sup>	3.99
		8	2.453 - 3.110 <sup>b</sup>	1.39
		2	2.524 - 2.639 <sup>b</sup>	0.00
7	Bipirámide pentagonal	4	2.303 - 3.091 <sup>b</sup>	20.60
		6	2.619 - 2.664 <sup>b</sup>	10.82
		8	2.297 - 3.14 <sup>b</sup>	27.87
		2	2.583 - 2.642 <sup>b</sup>	0.00
8	Capped- bipirámide pentagonal	4	2.260 - 2.884 <sup>b</sup>	0.44
		6	2.272 - 2.835 <sup>b</sup>	2.73
		8	2.444 - 3.046 <sup>b</sup>	9.88
		2	2.460 - 2.755 <sup>b</sup>	0.00
9		4	2.343 - 2.876 <sup>b</sup>	3.36
		6	2.475 - 2.874 <sup>b</sup>	5.75
		8	2.888 - 2.900 <sup>b</sup>	8.32

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

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

<sup>d</sup> Cinco veces el enlace

*Tabla 5.1.5 Parámetros estructurales para los cúmulos aniónicos.*

Número de átomos	Geometría	M	R <sub>e</sub> (Å)	Energía relativa (kcal/mol)
		2	-	12.96
1	-	4	-	0.00
		6	-	7.24

		8	-	748.41
2	Lineal	2	1.911	4.65
		4	1.930	0.00
		6	2.022	5.97
		8	2.413	15.98
3	Triángulo Isósceles	2	2.226, 2.482, 2.483	15.13
		4	2.356 <sup>c</sup>	4.83
		6	2.151, 2.448, 2.449	6.29
		8	2.296 <sup>c</sup>	0.00
4	Tetraédrica	2	2.451 – 2.620 <sup>b</sup>	5.10
		4	-	-
		6	2.332 – 2.629 <sup>b</sup>	1.30
		8	2.457 – 2.588 <sup>b</sup>	0.00
5	Bipirámide trigonal	2	2.488 – 2.560 <sup>b</sup>	0.00
		4	2.471 – 2.632 <sup>b</sup>	3.08
		6	2.533 – 2.595 <sup>b</sup>	7.98
		8	2.530 – 2.953 <sup>b</sup>	10.78
6	Octaédrica	2	2.523 – 2.762 <sup>b</sup>	0.00
		4	-	-
		6	2.504 – 2.707 <sup>b</sup>	7.98
		8	2.530 – 2.698 <sup>b</sup>	10.51
7	Bipirámide pentagonal	2	2.453 – 2.631 <sup>b</sup>	0.00
		4	2.413 – 2.738 <sup>b</sup>	1.15
		6	2.431 – 2.739 <sup>b</sup>	3.94
		8	2.618 – 2.710 <sup>b</sup>	8.10
8	Capped- bipirámide pentagonal	2	2.354 – 2.937 <sup>b</sup>	0.00
		4	2.309 – 2.893 <sup>b</sup>	0.94
		6	2.338 – 3.044 <sup>b</sup>	2.90
		8	2.238 – 2.829 <sup>b</sup>	6.58

9	2	2.455 – 2.770 <sup>b</sup>	0.00
	4	-	-
	6	2.320 – 2.877 <sup>b</sup>	2.56
	8	2.328 – 2.876 <sup>b</sup>	3.48

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

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

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

Se observa una tendencia general en el cambio de una estructura neutra a una catiónica, con una ligera contracción en los enlaces Ti - Ti de la estructura, debido al cambio en el traslape de los orbitales de enlace en los átomos de titanio, al ser abstraído un electrón del sistema. A diferencia de los sistemas aniónicos en los cuales se observa una tendencia con un ligero elongamiento en los enlaces Ti - Ti de la estructura, al aumentar un electrón en el sistema. Además de que en las tablas 5.1.3, 5.1.4 y 5.1.5 se muestran las multiplicidades de los estados basales, así como las energías relativas para los estados excitados.

A continuación, se muestra en la tabla 5.1.6 la configuración electrónica de valencia para los átomos de Ti en su estado basal en los cúmulos de  $Ti_n$ ,  $n \leq 9$ , los valores de  $\mu$  están en espín por átomo (spa), donde se hace un análisis de la distribución de la población de espín en los orbitales, siendo el orbital d, el responsable en mayor medida de la magnetización.

Cabe resaltar que los orbitales “s” y “p” son un factor importante ya que contribuyen al momento magnético, como se observa en la tabla.

*Tabla 5.1.6 Configuración electrónica de valencia para los átomos de Ti en su estado basal en los cúmulos de  $Ti_n$ ,  $n \leq 9$*

Cluster	Spin	Análisis de orbitales por átomo					$\mu_d$ (spa)	$\mu$ (spa)	Contribuciones
Ti	↑	4s <sup>(0.87)</sup>	3d <sup>(2.13)</sup>	-	-	-	1.93	2.00	4s <sup>(0.07)</sup>
	↓	4s <sup>(0.80)</sup>	3d <sup>(0.20)</sup>	-	-	-			
Ti <sub>2</sub>	↑	4s <sup>(0.68)</sup>	3d <sup>(1.80)</sup>	4p <sup>(0.02)</sup>	-	-	0.83	1.00	4s <sup>(0.18)</sup> 4p <sup>(-0.01)</sup>
	↓	4s <sup>(0.50)</sup>	3d <sup>(0.97)</sup>	4p <sup>(0.03)</sup>	-	-			



Ti <sub>3</sub>	↑	4s <sup>(0.61)</sup>	3d <sup>(2.25)</sup>	4p <sup>(0.13)</sup>	4d <sup>(0.01)</sup>	-	1.61	2.00	4s <sup>(0.29)</sup> 4p <sup>(0.09)</sup>
	↓	4s <sup>(0.32)</sup>	3d <sup>(0.64)</sup>	4p <sup>(0.04)</sup>	-	-			4d <sup>(0.01)</sup>
Ti <sub>4</sub>	↑	4s <sup>(0.69)</sup>	3d <sup>(1.49)</sup>	4p <sup>(0.58)</sup>	-	-	1.31	1.50	4s <sup>(-0.16)</sup> 4p <sup>(0.35)</sup>
	↓	4s <sup>(0.85)</sup>	3d <sup>(0.18)</sup>	4p <sup>(0.23)</sup>	-	-			
Ti <sub>5</sub>	↑	4s <sup>(0.35)</sup>	3d <sup>(1.67)</sup>	4p <sup>(0.18)</sup>	4d <sup>(0.01)</sup>	-	0.38	0.40	4s <sup>(0.01)</sup> 4p <sup>(0.01)</sup>
	↓	4s <sup>(0.34)</sup>	3d <sup>(1.29)</sup>	4p <sup>(0.17)</sup>	4d <sup>(0.01)</sup>	-			
Ti <sub>6</sub>	↑	4s <sup>(0.35)</sup>	3d <sup>(1.93)</sup>	4p <sup>(0.21)</sup>	4d <sup>(0.01)</sup>	-	0.91	1.00	4s <sup>(0.05)</sup> 4p <sup>(0.03)</sup>
	↓	4s <sup>(0.30)</sup>	3d <sup>(1.02)</sup>	4p <sup>(0.18)</sup>	4d <sup>(0.01)</sup>	-			
Ti <sub>8</sub>	↑	4s <sup>(0.66)</sup>	3d <sup>(0.83)</sup>	4p <sup>(0.64)</sup>	-	-	0.21	0.25	4s <sup>(-0.04)</sup> 4p <sup>(0.07)</sup>
	↓	4s <sup>(0.70)</sup>	3d <sup>(0.62)</sup>	4p <sup>(0.57)</sup>	-	-			

La Tabla 5.1.7 muestra los momentos dipolares y magnéticos por los átomos que se obtuvieron en los cúmulos. Para los cúmulos neutros el momento magnético promedio por átomo tienden a disminuir a excepción de los cúmulos con 3 y 8 átomos, donde el momento magnético aumenta. Esto mismo sucede para los sistemas catiónicos y aniónicos, para n=3 y 8, pero se sigue manteniendo la tendencia de disminución del promedio del momento magnético, conforme el tamaño del cúmulo aumenta.

*Tabla 5.1.7. Momento magnético promedio por átomo y dipolar de los estados basales*

Sistema Ti <sub>n</sub>	Momento Dipolar (D)	Momento magnético (μ <sub>B</sub> )	Sistema Ti <sub>n</sub> <sup>+</sup>	Momento Dipolar (D)	Momento magnético (μ <sub>B</sub> )	Sistema Ti <sub>n</sub> <sup>-</sup>	Momento Dipolar (D)	Momento magnético (μ <sub>B</sub> )
1	0.00	4.00	1	4.63	3.00	1	4.63	3.00
2	0.00	1.00	2	2.50	3.00	2	2.50	1.50
3	0.44	2.00	3	3.86	1.70	3	3.86	2.33
4	0.00	1.50	4	0.00	1.25	4	0.00	1.75
5	0.27	0.40	5	5.74	0.60	5	0.68	0.2
6	0.12	1.00	6	0.00	0.17	6	0.00	0.17

7	0.00	0.00	7	8.98	0.14	7	8.98	0.14
8	0.09	0.25	8	0.09	0.13	8	0.84	0.13
9	0.13	0.00	9	1.12	0.11	9	1.98	0.11

El momento dipolar siguió una tendencia aumentando considerablemente en las estructuras neutras y catiónicas, debido a la carga del sistema y la relajación estructural. Los que presentaron mayor momento dipolar fueron los sistemas  $Ti_7^+$  y  $Ti_7^-$  como se muestra en la tabla 5.1.7. El vector resultante salió del centro de masa hacia fuera del cúmulo en los 3 sistemas tanto catiónicos como aniónicos como se muestra en la Figura 16.



Figura 16. Vector resultante del momento dipolar de las Estructuras  $Ti_7$  catión (a) y anión (b)

## 5.2 Energías de unión ( $E_b$ ) y de disociación ( $D_e$ ) de los cúmulos de $Ti_n$ y $Ti_n^+$

El cálculo de las energías de unión por átomo se realizó mediante la ecuación (4.5), mientras que la ecuación (4.6) se ocupó para el cálculo de las energías de disociación. En la tabla 5.2.1 se muestra la ruta de fragmentación de los cúmulos neutros junto con la comparación de las energías obtenidas (teóricas) y la experimental encontrada en la literatura.

En la tabla 5.2.2 se muestran las energías de unión, los resultados obtenidos se compararon con otros resultados teóricos encontrados en la literatura, ya que hasta el momento no ha habido resultados experimentales. Así mismo se obtuvo la gráfica correspondiente tanto para

las energías de disociación del sistema catiónico (Figura 18) como la de todos los sistemas (Figura 19) y las energías de unión de todos los sistemas (Figura 17).

*Tabla 5.2.1 Energías de disociación De estimadas para las rutas de disociación de los cúmulos de  $Ti_n$*

Ruta de Fragmentación	Presente trabajo (eV)	Experimento (eV)	Error
$Ti_2$ (M=3, GS) $\rightarrow$ 2Ti (M=5, +6.92 kcal/mol)	2.53		1.48
$Ti_2$ (M=3, GS) $\rightarrow$ Ti (M=3, GS) + Ti (M=5, +6.92 kcal/mol)	2.83	1.05 <sup>a</sup>	1.78
$Ti_2$ (M=3, GS) $\rightarrow$ 2Ti (M=3, GS)	3.13		2.08
$Ti_3$ (M=7, GS) $\rightarrow$ $Ti_2$ (M=3, GS) + Ti (M=3, GS)	2.48	-	-
$Ti_4$ (M=7, GS) $\rightarrow$ $Ti_3$ (M=7, GS) + Ti (M3, GS)	3.40	-	-
$Ti_5$ (M=3, GS) $\rightarrow$ $Ti_4$ (M=7, GS) + Ti (M=3, GS)	3.70	-	-
$Ti_6$ (M=7, GS) $\rightarrow$ $Ti_5$ (M=3, GS) + Ti (M=3, GS)	3.38	-	-
$Ti_7$ (M=1, GS) $\rightarrow$ $Ti_6$ (M7, GS) + Ti (M=3, GS)	4.38	-	-
$Ti_8$ (M=3, GS) $\rightarrow$ $Ti_7$ (M=1, GS) + Ti (M=3, GS)	3.22	-	-
$Ti_9$ (M=1, GS) $\rightarrow$ $Ti_8$ (M=3, GS) + Ti (M=3, GS)	3.64	-	-

<sup>a</sup> Referencia [57]

*Tabla 5.2.2 Energías de unión ( $E_b$ )*

Átomos de Titanio	Teoría (eV)	Houqian et al. (eV) <sup>a</sup>	Salazar et al (eV) <sup>b</sup>	Experimental	Error
2	1.57	2.042	1.929	1.54 $\pm$ 0.19 <sup>c</sup>	0.03
3	1.67	2.430	2.205	-	-
4	2.10	2.969	2.643	-	-
5	2.42	3.339	2.944	-	-
6	2.58	3.506	3.075	-	-
7	2.84	3.795	3.286	-	-

8	2.89	3.814	3.255	-	-
9	2.97	3.928	3.381	-	-

<sup>a</sup> Referencia [62]

<sup>b</sup> Referencia [45]

<sup>c</sup> Referencia [57]

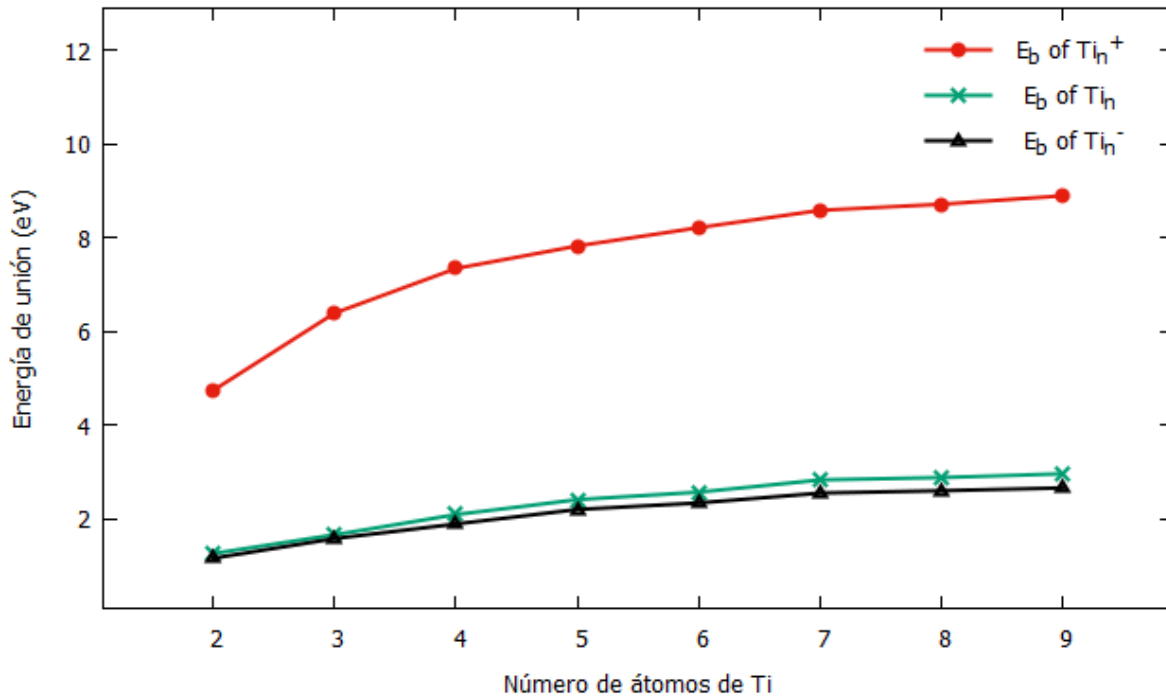


Figura 17. Gráfico de las energías de unión para los cúmulos de  $Ti_n$  ( $n \leq 9$ ) neutros, catiónicos y aniónicos.

Como se puede observar en la Tabla 5.2.1 el dímero tiene tres posibles rutas de disociación siendo la de dos átomos de titanio en estado quintuplete la de menor energía y la que presenta menos error con respecto a lo obtenido experimentalmente por Armentrout et al [57].

En el caso de las energías de unión, los resultados obtenidos con BPW91-D2 son predictivos y comparables con los obtenidos por Salazar y colaboradores [45], sin embargo, en el caso del dímero el resultado teórico obtenido con BPW91-D2 resulta ser mejor que el obtenido por Salazar y colaboradores [45], ya que solo está 0.27 eV por arriba del valor experimental [57]. Lo que nos indica que los resultados con BPW91-D2 son confiables.

Las energías de disociación proveen un acercamiento de las rutas de fragmentación de los cúmulos, la ruta en la que se pierde un átomo es el camino dominante, ya que sobre todo los

datos obtenidos convergen con los resultados experimentales. En la tabla 5.2.3 se observan las energías de disociación para los sistemas catiónicos y en la tabla 5.2.4 las energías de disociación para los sistemas aniónicos.

*Tabla 5.2.3 Energías de disociación  $D_e^+$  estimadas para las rutas de disociación de los cúmulos de  $Ti_n^+$*

Ruta de Fragmentación	Teoría (eV)	Experimento <sup>a</sup> (eV)	Error
$Ti_2^+$ (M=2, GS) $\rightarrow$ $Ti^+$ (M=6, GS) + Ti (M=5, +6.92 kcal/mol)	3.08	$2.37 \pm 0.07$	0.71
$Ti_3^+$ (M=6, GS) $\rightarrow$ $Ti_2^+$ (M=2, GS) + Ti (M=3, GS)	3.28	$2.31 \pm 0.18$	0.97
$Ti_4^+$ (M=6, GS) $\rightarrow$ $Ti_3^+$ (M=6, GS) + Ti (M3, GS)	3.76	$3.38 \pm 0.22$	0.38
$Ti_5^+$ (M=4, GS) $\rightarrow$ $Ti_4^+$ (M=6, GS) + Ti (M=3, GS)	3.33	$3.36 \pm 0.26$	-0.03
$Ti_6^+$ (M=2, GS) $\rightarrow$ $Ti_5^+$ (M=4, GS) + Ti (M=3, GS)	3.60	$3.46 \pm 0.29$	0.29
$Ti_7^+$ (M=2, GS) $\rightarrow$ $Ti_6^+$ (M=2, GS) + Ti (M=3, GS)	4.50	$3.94 \pm 0.28$	0.41
$Ti_8^+$ (M=2, GS) $\rightarrow$ $Ti_7^+$ (M=2, GS) + Ti (M=3, GS)	3.23	$2.67 \pm 0.27$	0.56
$Ti_9^+$ (M=2, GS) $\rightarrow$ $Ti_8^+$ (M=2, GS) + Ti (M=3, GS)	3.84	$3.38 \pm 0.39$	0.52

<sup>a</sup> Referencia [39]

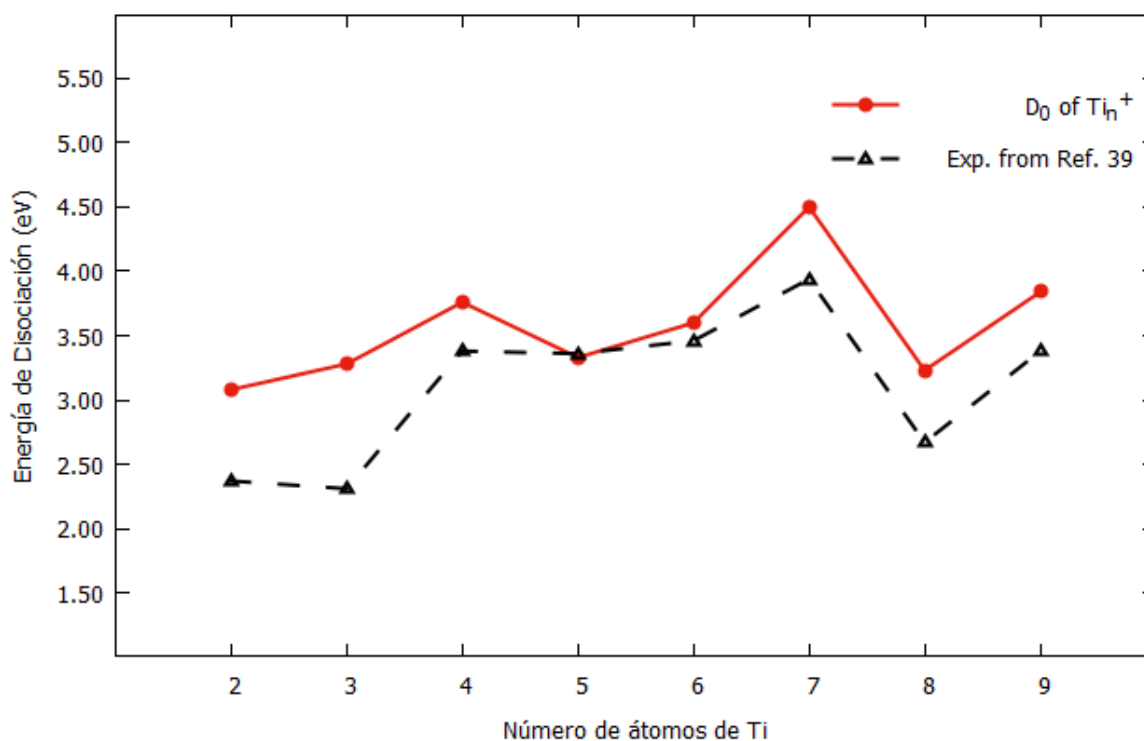


Figura 18. Energías de disociación para los cúmulos de  $Ti_n$  catiónicos, comparados con los datos reportados.

Tabla 5.2.4 Energías de disociación  $D_e^-$  estimadas para las rutas de disociación de los cúmulos de  $Ti_n^-$

Ruta de Fragmentación	Teoría (eV)	Experimento (eV)	Error
$Ti_2^-$ (M=4, GS) $\rightarrow$ $Ti^-$ (M=4, GS) + Ti (M=5, +6.92 kcal/mol)	3.08	-	-
$Ti_3^-$ (M=8, GS) $\rightarrow$ $Ti_2^-$ (M=4, GS) + Ti (M=3, GS)	3.28	-	-
$Ti_4^-$ (M=8, GS) $\rightarrow$ $Ti_3^-$ (M=8, GS) + Ti (M3, GS)	3.76	-	-
$Ti_5^-$ (M=2, GS) $\rightarrow$ $Ti_4^-$ (M=8, GS) + Ti (M=3, GS)	3.33	-	-
$Ti_6^-$ (M=2, GS) $\rightarrow$ $Ti_5^-$ (M=2, GS) + Ti (M=3, GS)	3.60	-	-
$Ti_7^-$ (M=2, GS) $\rightarrow$ $Ti_6^-$ (M=2, GS) + Ti (M=3, GS)	4.50	-	-
$Ti_8^-$ (M=2, GS) $\rightarrow$ $Ti_7^-$ (M=2, GS) + Ti (M=3, GS)	3.23	-	-
$Ti_9^-$ (M=2, GS) $\rightarrow$ $Ti_8^-$ (M=2, GS) + Ti (M=3, GS)	3.84	-	-

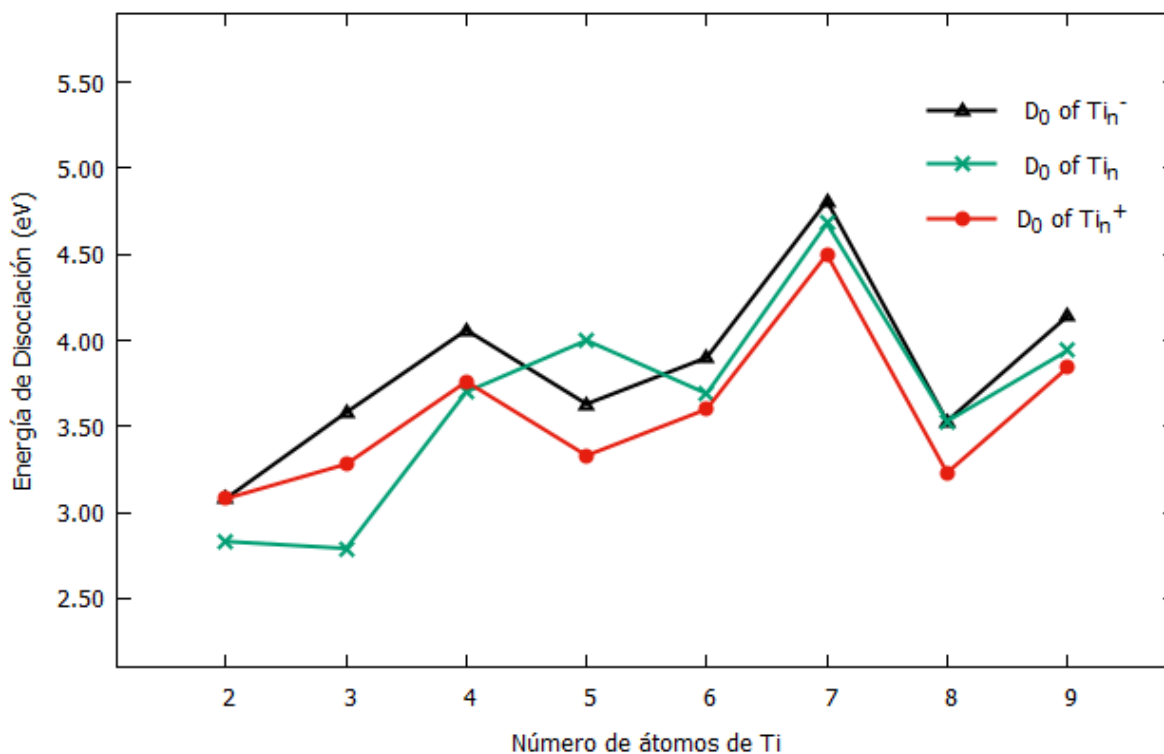


Figura 19. Energías de disociación para los sistemas  $Ti_n$  (neutro, catiónico y aniónico)

### 5.3 Energías de Ionización y Afinidades electrónicas para los cúmulos $Ti_n$

La energía de ionización es un parámetro útil para caracterizar de forma teórica el estado energético y electrónico de un cúmulo, por esta razón, se infiere que las estructuras encontradas pueden ser verdaderamente los estados basales de los cúmulos metálicos.

Las energías de ionización se calcularon de acuerdo con la ecuación 4.1, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.3.1 junto con el valor experimental encontrado para el

dímero obtenido por el grupo de Russon et al [57] donde para este caso, el resultado obtenido es cercano al valor experimental reportado.

*Tabla 5.3.1 Energías de Ionización para los cúmulos de  $Ti_n$*

Átomos de titanio	Presente trabajo (eV)	Experimental (eV)	$\Delta EI$  Exp – EIA  (eV)
1	6.42	$6.820 \pm 0.006$ <sup>b</sup>	-
2	5.87	$5.93 \pm 0.19$ <sup>a</sup>	0.06
3	5.08	-	-
4	4.72	-	-
5	5.08	-	-
6	4.87	-	-
7	4.74	-	-
8	4.73	-	-
9	4.53	-	-

<sup>a</sup> Referencia [57]

<sup>b</sup> Referencia [39]

La afinidad electrónica es la propiedad inversa a la energía de ionización, que de igual manera nos ayuda a caracterizar de forma teórica el estado energético y electrónico del cúmulo.

Esta se calculó conforme la ecuación 4.3 y los resultados obtenidos se compararon en la Tabla 5.3.2 con los obtenidos por el grupo de Lui, Zhao, Castro y Wang [41]. Así mismo se obtuvo el gráfico (Figura 20).



Tabla 5.3.2 Afinidades Electrónicas para los cúmulos de  $Ti_n$

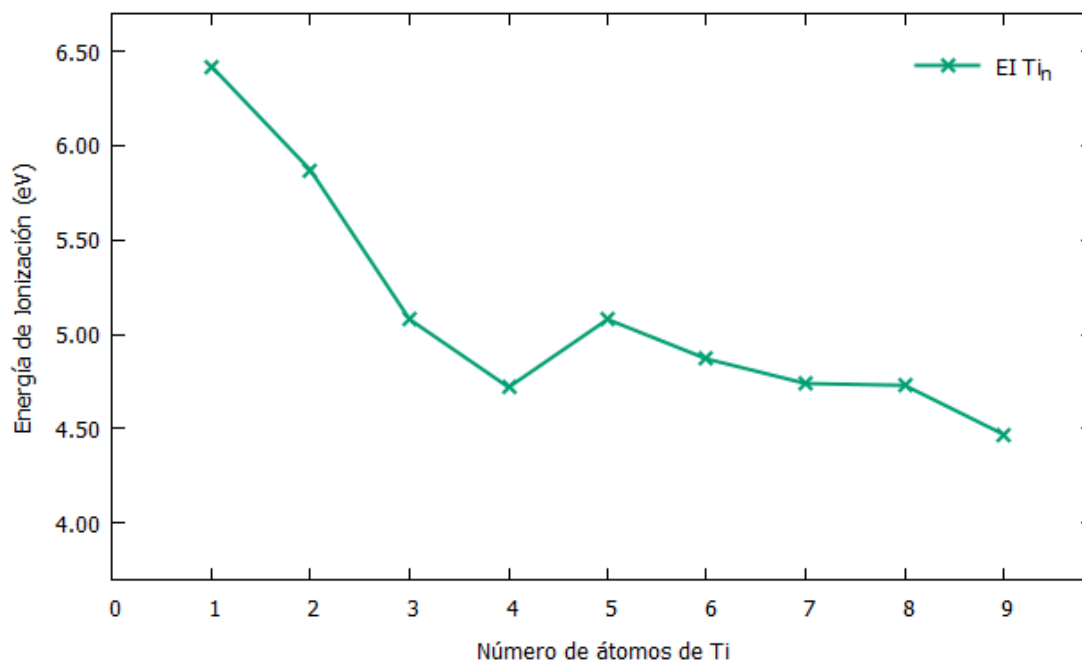
Átomos de titanio	Presente trabajo (eV)	Experimental (eV) <sup>a</sup>	Error (eV)
1	0.43	$0.080 \pm 0.014^b$	-0.35
2	0.68	-	-
3	1.05	$1.13 \pm 0.06$	-0.08
4	0.91	$1.18 \pm 0.03$	-0.27
5	1.11	$1.15 \pm 0.03$	-0.04
6	1.25	$1.28 \pm 0.05$	-0.03
7	1.03	$1.11 \pm 0.03$	-0.08
8	1.21	$1.47 \pm 0.05$	-0.26
9	1.31	$1.56 \pm 0.05$	-0.25

<sup>a</sup> Referencia [41]

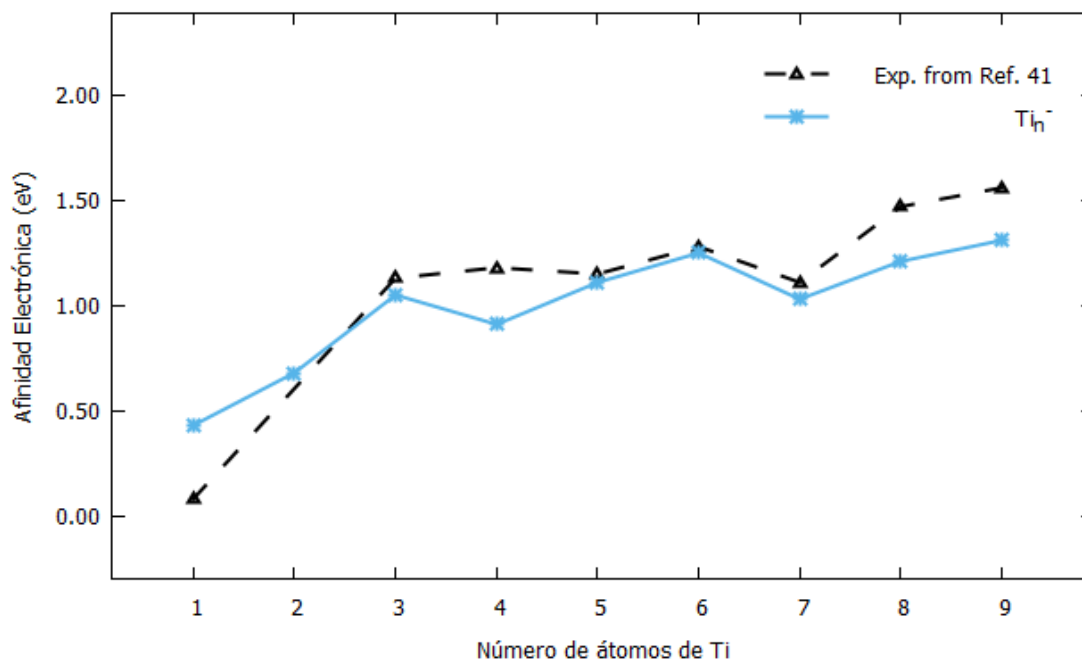
<sup>b</sup> Referencia [16]

Una afinidad electrónica se da cuando los átomos adquieren una configuración más estable al captar un electrón por lo que predominará la fuerza atractiva. Esto se da por ejemplo en los halógenos que al ganar un electrón adquieren la configuración electrónica de gas noble, mientras que afinidad electrónica positiva (absorbe energía) se da cuando hay que proporcionar energía al átomo para captar al ion, como lo es en este caso.

En la figura 20 a) se puede observar el grafico de las energías de ionización, la cual no puede ser comparada con datos experimentales debido a que no se han reportado, a excepción de la energía de ionización para el dímero de titanio este dato experimental se presenta en la tabla 5.3.1 donde la diferencia de energía obtenida con BPW91-D2 es de 0.06 eV .



a)



b)

Figura 20. Gráfico de la Energía de Ionización teórica obtenida y la Afinidad electrónica obtenida teóricamente en el presente trabajo, y la obtenida por el grupo de Liu et al. [41]

En la figura 20 b observamos la correlación de los datos experimentales [41] con los datos teóricos obtenidos con BPW91-D2 para las afinidades electrónicas, donde podemos observar que los datos teóricos tienen una buena correlación con los datos experimentales, a pesar de la diferencia en el átomo de titanio y el cluster  $Ti_4$ .

## 5.4 Análisis vibracional de los sistemas $Ti_n^{0, \pm 1}$

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

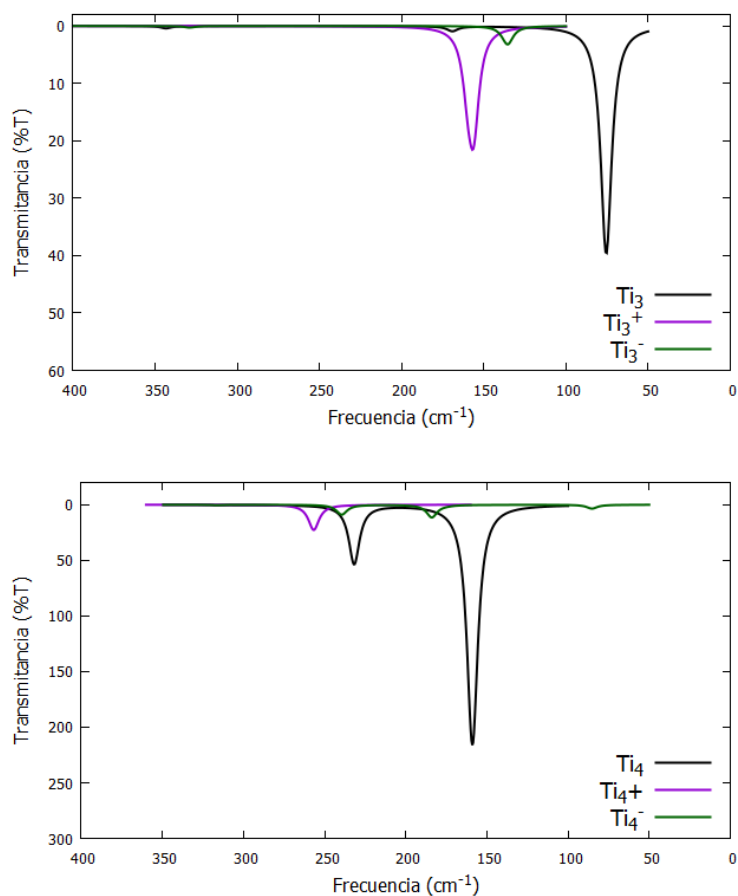


Figura 21 Espectros de infrarrojo de los cúmulos  $Ti_n$ ,  $Ti_n^+$  y  $Ti_n^-$  con  $n=3$  y 4

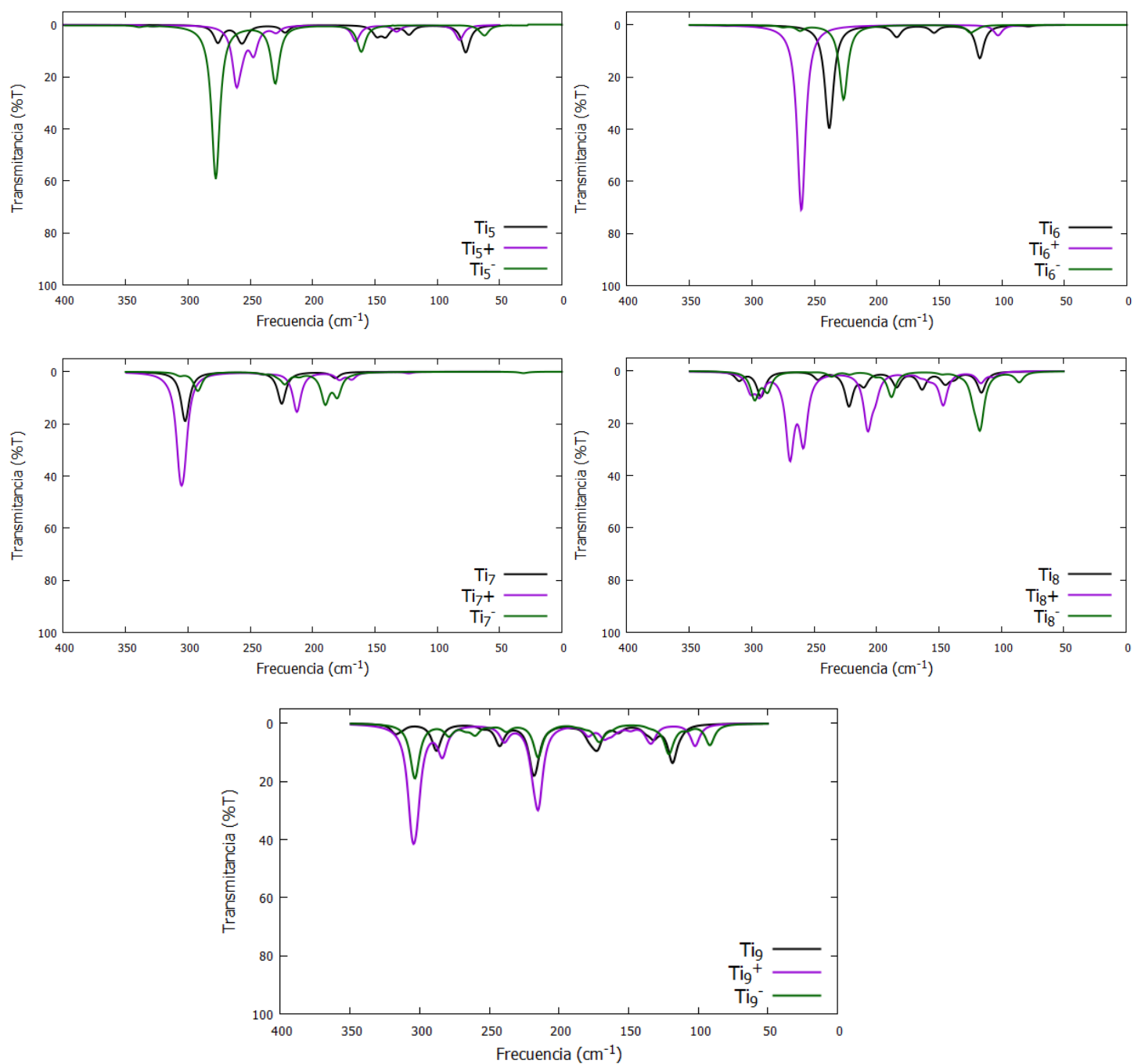


Figura 22 Espectros de infrarrojo de los cúmulos  $Ti_n$ ,  $Ti_n^+$  y  $Ti_n^-$  con  $n=5$  a  $9$

En la Figura 21 se observa en el primer espectro las bandas correspondientes al modo normal de vibración de  $Ti_3$ ,  $Ti_3^+$  y  $Ti_3^-$ . Sin embargo, estos cúmulos presentan 3 modos vibracionales, dos de ellos se encuentran casi a la misma frecuencia y el último modo tienen una intensidad muy pequeña. Aunque las señales se encuentran desplazadas y en diferente intensidad, estas

corresponden al mismo modo de vibración. El modo vibracional que se presenta aproximadamente en  $75.51\text{ cm}^{-1}$  para el neutro se ve desplazado a  $156\text{ cm}^{-1}$  para el catión y a  $135\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente para el anión.

Para el *cluster* de  $\text{Ti}_4$  se observan 2 modos vibracionales activos de los 6 esperados, el cálculo realizado demuestra que efectivamente se obtienen 6 modos donde éstos se encuentran aproximadamente a  $158$  y  $159\text{ cm}^{-1}$ , éstos modos juntos pertenecen a la señal más intensa, se observa también cómo para el catión pasa a un solo modo vibracional activo en  $256\text{ cm}^{-1}$  mismo que se presenta para el cluster neutro, en el anión se muestran los 2 modos vibracionales que presenta el *cluster* neutro más el modo que aparece a  $157\text{ cm}^{-1}$ . El que se presente una similitud en las señales, infiere en que las estructuras guardan cierta semejanza al pasar del estado neutro a catión y anión.

En los casos del *cluster* de 5 átomos de Ti los modos vibracionales que aparecen para el *cluster* neutro aumentan al pasar al *cluster* catiónico y aumentan aún más su intensidad en el aniónico, en el *cluster* aniónico se presentan 4 y 3 modos vibracionales respectivamente teniendo una similitud a algunas señales obtenidas para el *cluster* neutro, sin embargo, los modos vibracionales más intensos se presentan en el *cluster* aniónico. En el caso del *cluster* de 6 átomos de Ti, se observan 4 modos para el estado neutro, siendo más intenso el modo vibracional que se encuentra a  $237.61\text{ cm}^{-1}$ , modo que sufre un corrimiento a  $260\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente para el sistema catiónico y a  $226.65\text{ cm}^{-1}$  para el sistema aniónico.

Para los *clusters* de 7, 8 y 9 átomos de Ti los modos vibracionales más intensos se obtuvieron en los sistemas catiónicos. En los 3 casos, parecería que las señales se desdoblaron en los sistemas catiónicos y aniónicos, y es por eso, que se presentan más modos vibracionales con diferentes intensidades y desplazamiento.

Los resultados de los espectros infrarrojos obtenidos son predictivos, ya que no se pudieron comparar con datos experimentales, debido a que hasta el momento no hay datos de ellos.

## 5.5 Orbitales moleculares de los sistemas $Ti_n^{0, \pm 1}$

El análisis por orbitales moleculares (OM) de cúmulos metálicos es un factor importante para caracterizar el estado electrónico del cúmulo. Con la información presentada se puede realizar un análisis cualitativo de la reactividad del cúmulo y del estado del sistema ante el cambio electrónico. La brecha energética entre los orbitales frontera HOMO-LUMO es un parámetro que depende del tamaño del cúmulo, es decir la capacidad que tiene el electrón de pasar de un orbital lleno a otro disponible.

En las figuras 23 y 24 se exhiben los OM referentes a los estados de espín alfa ( $\uparrow$ ) y beta ( $\downarrow$ ) para cada cúmulo  $Ti_n$  en función de su tamaño (para  $Ti_7$  y  $Ti_9$  se presenta además su estado excitado), expresando su energía y diferencia energética en eV. Este estudio puede describir cualitativamente el cambio de multiplicidad de los cúmulos ante la ionización y la afinidad electrónica, información presente en la tabla 5.5.1.

*Tabla 5.5.1 Cambio de multiplicidad de los cúmulos aislados*

Número de átomos	Multiplicidad $2S + 1$		
	Neutro	Catión	Anión
1	3	4	4
2	3	2	4
3	7	6	8
4	7	6	8
5	3	4	2
6	7	2	2
7	1	2	2
8	3	2	2
9	1	2	2

Tabla 5.5.2 Brechas energéticas HOMO–LUMO para los cúmulos aislados

Sistema $Ti_n$	Brecha		Sistema $Ti_n^+$	Brecha	
	HOMO $^\uparrow$ - LUMO $^\uparrow$ (eV)	HOMO $^\downarrow$ - LUMO $^\downarrow$ (eV)		HOMO $^\uparrow$ - LUMO $^\uparrow$ (eV)	HOMO $^\downarrow$ - LUMO $^\downarrow$ (eV)
1	-0.88	-1.09	1	-0.40	-33-36
2	-0.47	-1.16	2	-0.51	-1.13
3	-0.18	-0.44	3	-1.14	-1.16
4	-0.36	-0.87	4	-1.15	-1.20
5	-0.73	-0.37	5	-0.56	-0.42
6	-0.50	-0.56	6	-0.47	-0.56
7	-0.44	-	7	-0.56	-0.25
8	-0.46	-0.40	8	-0.41	-0.34
9	-0.25	-	9	-0.39	-0.45

Sistema $Ti_n^-$	Brecha		Sistema $Ti_n^-$	Brecha	
	HOMO $^\uparrow$ - LUMO $^\uparrow$ (eV)	HOMO $^\downarrow$ - LUMO $^\downarrow$ (eV)		HOMO $^\uparrow$ - LUMO $^\uparrow$ (eV)	HOMO $^\downarrow$ - LUMO $^\downarrow$ (eV)
1	-0.36	-1.38	6	-0.54	-0.27
2	-0.33	-1.11	7	-0.28	-0.38
3	-0.94	-1.14	8	-0.28	-0.38
4	-0.23	-0.82	9	-0.23	-0.31
5	-0.45	-0.50			

La brecha energética para el dímero fue menor en los orbitales alfa que en los beta como se observa en la tabla 5.5.2, siendo menor esta brecha que la del átomo aislado. La multiplicidad paso de 3 a 2 para el sistema catiónico deduciendo que el electrón extraído fue del orbital HOMO $^\uparrow$  con una energía de -3.10 eV y una brecha resultante de -0.47 eV, mostrando así, una alta reactividad en el dímero, puesto que la energías de unión de un ligante son mayores cuando el LUMO metálico es de energía más profunda, ya que de esta forma se facilita la transferencia de carga [12], además, el sitio preferente de unión de un ligante se sitúa en donde existe la mayor densidad del orbital LUMO del cúmulo. Mientras que la diferencia de

multiplicidad para el sistema aniónico se debe que el electrón se añadió al orbital LUMO más profundo, que en este caso es el LUMO<sup>↑</sup>.

Una brecha energética *real* se define como la diferencia entre el HOMO *menos* profundo y el LUMO *más* profundo en energía, es decir, la separación energética entre los orbitales frontera, la cual te da indicios de la reactividad, transiciones energéticas y estabilidad de una molécula. En los sistemas Ti<sub>n</sub>, n = 2, 4, 5 y 8, la brecha *real* no correspondió a una diferencia entre orbitales del mismo tipo, es decir HOMO<sup>↑</sup> – LUMO<sup>↑</sup> o HOMO<sup>↓</sup> - LUMO<sup>↓</sup>. En caso del dímero la diferencia HOMO<sup>↓</sup> – LUMO<sup>↑</sup> fue de -0.74 eV, su ionización generó una disminución de multiplicidad, generando una abstracción del HOMO<sup>↓</sup> con mayor energía que su análogo, como se representa en la Figura 23. La brecha *real* para el cúmulo de 4, 5 y 8 átomos de titanio fue de -0.49, 0.67 y -0.45 eV respectivamente.

Para el cúmulo de 3 átomos la multiplicidad disminuyó, esperando así que el electrón sea extraído de los orbitales alfa, ya que su brecha energética es de -0.18 eV, sin embargo, la diferencia entre los orbitales HOMO es de 0.01 eV propiciando así, que el electrón extraído haya sido el del orbital HOMO<sup>↓</sup>. En el caso del anión la multiplicidad pasó de 7 a 8, entrando el electrón al LUMO<sup>↓</sup>.

Para el cúmulo de 4 átomos de titanio, el isómero (+17.10 kcal/mol) presenta una diferencia de energía de -0.59 eV y -0.43 eV en los orbitales alfa y beta, respectivamente. Mientras que la estructura tetraédrica presenta diferencias de -0.36 eV y -0.87 eV. Al ser menor la brecha de los orbitales alfa en el tetrámero, podríamos hablar de una mayor reactividad en esta estructura, que en la plana. En cuanto al sistema catiónico la multiplicidad paso de 7 a 6, siendo el orbital HOMO<sup>↑</sup> donde fue extraído el electrón.

En los casos de Ti<sub>5</sub> y Ti<sub>8</sub> el electrón fue extraído de los orbitales HOMO<sup>↓</sup>, en el caso de Ti<sub>8</sub> la diferencia entre los HOMO fue de 0.01 eV, siendo el beta el menos profundo. Para los sistemas Ti<sub>6</sub>, Ti<sub>7</sub> y Ti<sub>9</sub> el electrón fue extraído del HOMO<sup>↑</sup>.

Los orbitales de las estructuras basales de los cúmulos catiónicos y aniónicos se encuentran en el capítulo 10.1.



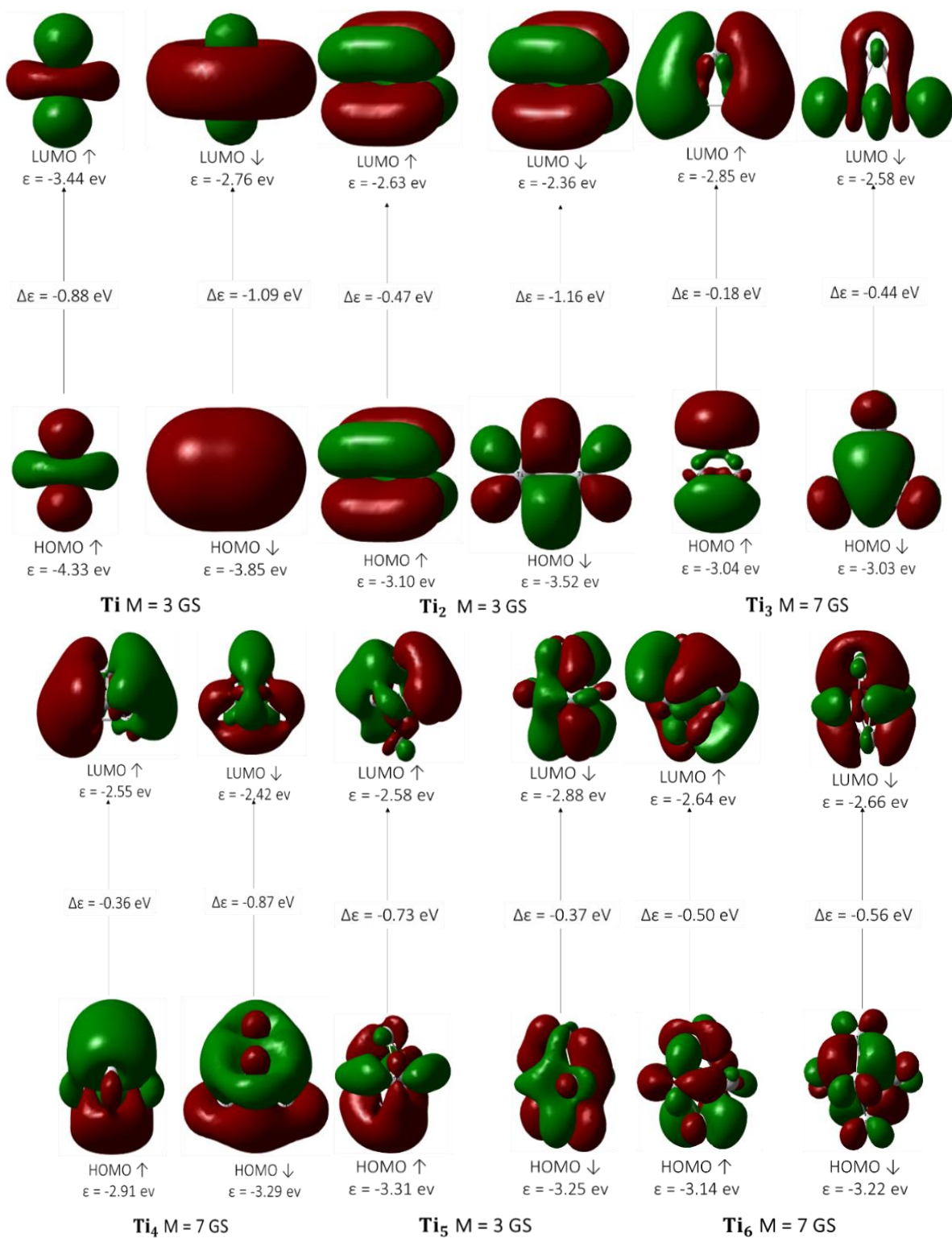


Figura 23. Orbitales moleculares de los sistemas  $Ti_n^{0,\pm 1}$

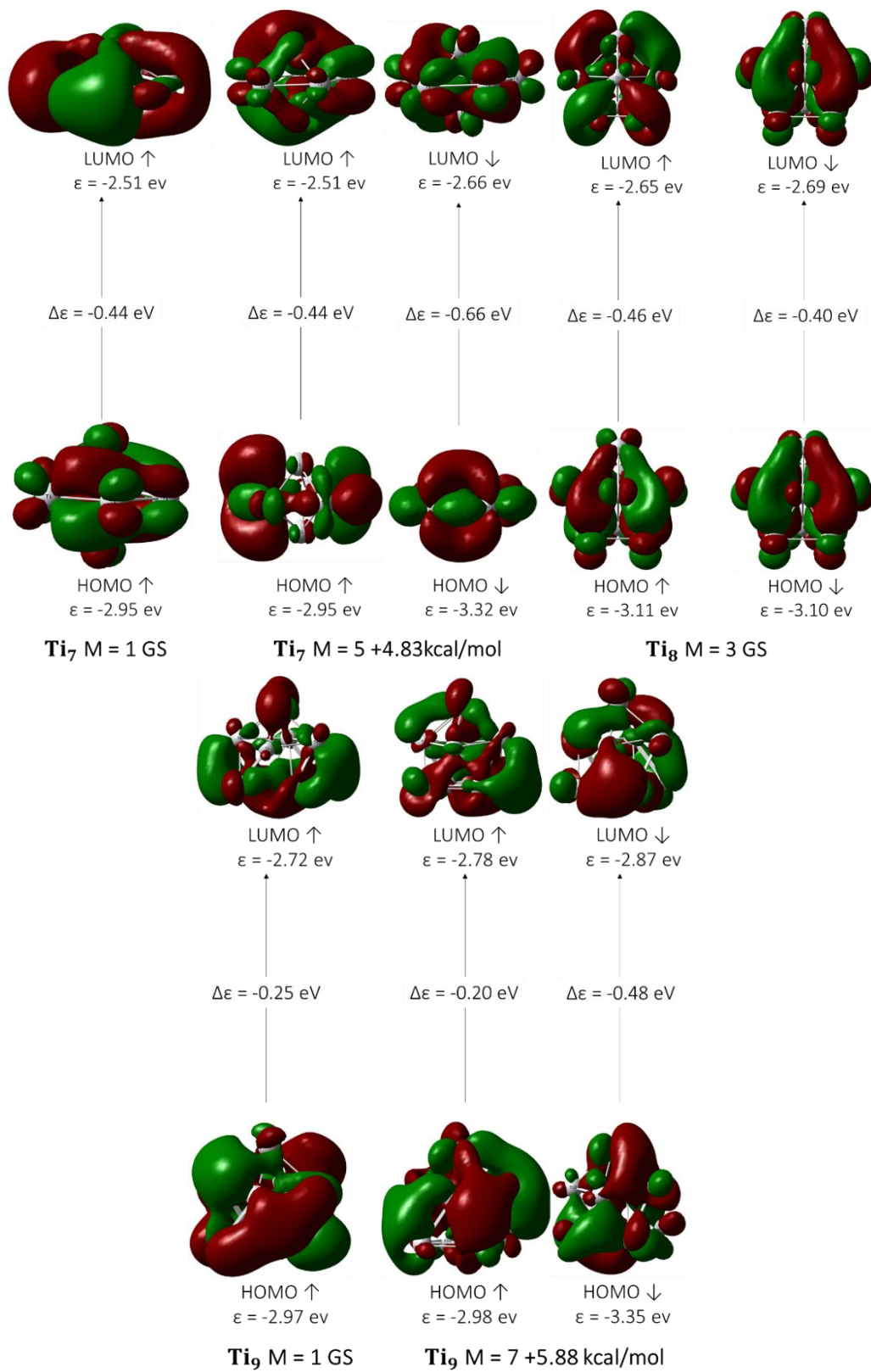


Figura 24 Orbitales moleculares de los sistemas  $\text{Ti}_n^{0,\pm 1}$  (continuación)

## 5.6 Análisis estructural y electrónico de los cúmulos $Ti_n^{0, \pm 1} - H_2O$

Una vez caracterizados los cúmulos aislados, fue posible estudiar los sitios preferentes de adsorción de la molécula del agua en cada uno de los cúmulos. El estudio se llevó a cabo con varias multiplicidades y acercamientos de la molécula de  $H_2O$ , el análisis de los estados basales se muestra a continuación. En cada uno de los complejos cúmulos – agua se efectuó un análisis sobre la deformación del ligante, de acuerdo con sus parámetros estructurales y electrónicos.

La Figura 25 muestra la estructura para la molécula de agua, obtenida con el mismo método de cálculo. De acuerdo con el análisis de NBO obtenido, se obtuvieron 2 pares de electrones libres y dos enlaces de dos centros. Esta molécula sirvió de referencia para hacer las comparaciones posteriores. Hasted en 1972 realizó un estudio estructural de la molécula de agua en fase gaseosa dando como resultado  $104.47^\circ$  para el ángulo interno y  $0.95718 \text{ \AA}$  para las distancias oxígeno – hidrógeno. En el presente trabajo se obtuvo una diferencia de  $0.011 \text{ \AA}$  para la longitud de enlace, dando un porcentaje de error de 1.15%.

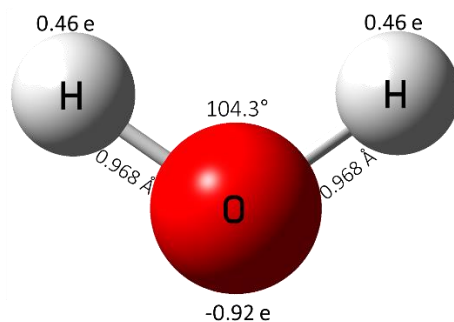


Figura 25. Estructura basal de la molécula de agua

### 5.6.1 Sistema $Ti_n^{0, \pm 1} - H_2O$ con $n = 1$

Como se mencionó en el capítulo 2.4.2 Duncan realizó un estudio teórico – experimental, obteniendo así las energías para los estados de mínima energía, su espectro infrarrojo y el ángulo del agua (de acuerdo con los cálculos teóricos realizados) donde el ángulo obtenido para

su sistema de mínima energía  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})\text{Ar}^+$  ( $M = 2$ ) fue de  $106.5^\circ$ , como consecuencia de la polarización de los electrones del par solitario lejos de la molécula del agua, donde el enlace O–H, sufre una elongación pasando de  $0.957 \text{ \AA}$  a  $0.967 \text{ \AA}$  [66].

Han y Morales [23] por su parte estudiaron la interacción de un átomo de titanio con 1 a 5 moléculas de agua, mediante DFT B3LYP en conjunto con *electron core potentials* (ECP). Obteniendo una estructura de estado basal con multiplicidad  $M = 3$ , con una distancia promedio del enlace Ti – O de 2.0 a 2.5  $\text{ \AA}$ , con un ángulo interno del agua de  $106.8^\circ$ . En su estudio mencionan que el enlace Ti –  $\text{H}_2\text{O}$  es débil. Sin embargo, las estructuras  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_n$  más estables son aquellas que tienen espín  $S = 1$  (triplete) y para  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  son aquellas con  $S = 3/2$  (cuadruplete).

En el trabajo presente se estudió al átomo de titanio unido a la molécula de agua en sus 3 estados de carga (0, +1, -1) como muestra en la Figura 26. Se puede notar las diferencias en los valores del ángulo interno de la molécula del agua, el momento de espín y la carga.

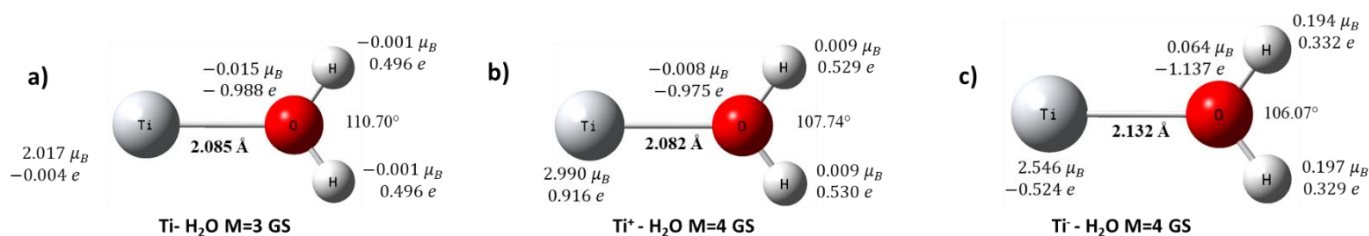


Figura 26 Estructuras basales para el cúmulo de  $\text{Ti}-\text{H}_2\text{O}$  neutro, catión y anión

Para los 3 sistemas la unión se da mediante el átomo de oxígeno (Ti – O), lo que origina que el ángulo interno del agua incrementara de  $104.5^\circ$  a  $110.70^\circ$ ,  $107.74^\circ$  y  $106.07^\circ$  para el sistema neutro, catiónico y aniónico respectivamente, siendo el ángulo para el sistema neutro más alto que el obtenido por Han y Morales [23] y Duncan [66]. El sistema catiónico, es el que presenta la menor distancia Ti – O (2.082 $\text{ \AA}$ ), es decir, presenta una interacción más fuerte que los otros 2 sistemas, y su ángulo interno es menor que el sistema neutro.

Las configuraciones electrónicas efectivas para los átomos de hidrógeno son  $1s^{0.50}$ ,  $1s^{0.46}$  y  $1s^{0.59}$   $2s^{0.08}$  para el neutro, catión y anión, respectivamente, siendo los hidrógenos del sistema

catiónico “más reactivos” ya que presentan energía en el orbital 2s. En el caso del metal, el sistema aniónico presentó energías en niveles energéticos 5s y 4d, lo cual indica una mayor reactividad por parte de este sistema, a pesar de que la distancia entre Ti-O sea la más grande entre los 3 sistemas.

Los momentos dipolares para los sistemas neutro, catión y anión son 3.40, 2.74 y 3.81 D, respectivamente. En el sistema neutro el momento dipolar aumento con el ligante, mientras que, para el catión y el anión, se vio disminuido. La magnetización de los sistemas se concentra en el átomo metálico, sin contribución por parte de los demás átomos en el caso del sistema neutro y con poca contribución por parte de los sistemas catiónico y aniónico. La contaminación de espín  $S(S+1)$  fue nula para los 3 sistemas.

### 5.6.2 Sistema $Ti_n^{0, \pm 1} - H_2O$ con $n = 2$

En comparación con el dímero aislado la distancia entre Ti – Ti se vio incrementada al interactuar con el agua, incrementó 0.030 Å, 0.017 Å y 0.029 Å para el sistema neutro, catión y anión respectivamente, como se observa en la Figura 27, de igual manera podemos observar los diferentes formas de unión entre ambos, ya que para el sistema neutro y aniónico se da la unión mediante las interacciones Ti – O y Ti – H, por lo que el enlace O – H se elonga, siendo el sistema aniónico el que presenta una mayor elongación, debido a una fuerte interacción Ti – H, la cual es muy importante en el proceso de activación oxígeno – hidrógeno. En el caso del sistema catiónico la forma de unión se da mediante el átomo de oxígeno (Ti – O) a pesar de que el enlace O – H se elonga un poco, estos no interactúan con el metal.

La carga total del fragmento metálico (neutro, catiónico y aniónico) es de -0.013 e, 0.901 e y -0.929 e, respectivamente. En el sistema neutro, la carga total del fragmento es menor (más negativa) comparada a la total del sistema, sin embargo, en el sistema catiónico y aniónico, el fragmento metálico contribuye con el 90.1% y 92.9% de la carga total del sistema respectivamente. La manera en la que se logra esto, es efecto de la disminución de carga en los átomos de hidrogeno, generando una mayor polarización positiva en ellos. La magnetización del sistema se distribuyó perfectamente en los átomos de titanio y el vector de momento

dipolar presentó dirección hacia en agua con una magnitud de 1.57 D, 0.83 D y 1.02 D (neutro, catión y anión, respectivamente).

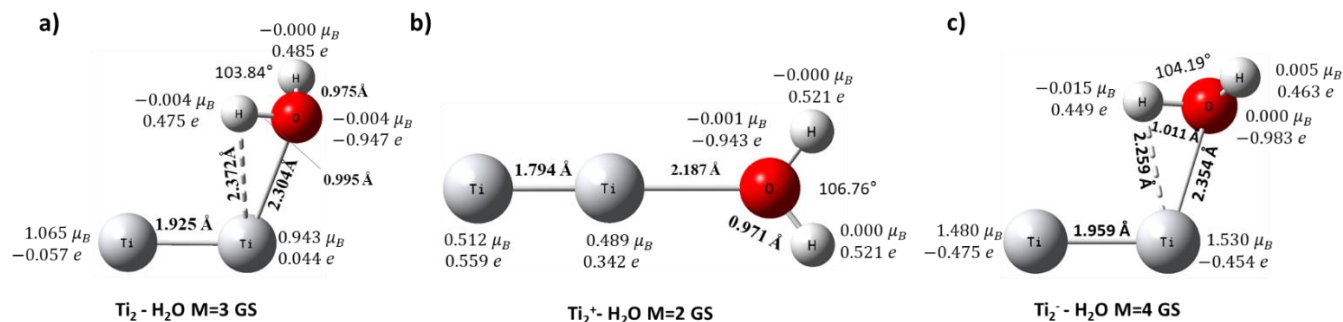


Figura 27 Estructuras basales para el cúmulo de  $Ti_2-H_2O$  neutro, catión y anión

Las configuraciones electrónicas efectivas de la molécula mostraron que la densidad electrónica se localiza principalmente en los orbitales  $s$  y  $p$  como se esperaba. En la configuración para los átomos metálicos, la densidad se condensó en orbitales  $d$  y  $s$  debido al enlace con el agua. Para el sistema neutro se encontraron que el sistema tiene 5 enlaces BD y 2 pares solitarios. De los cuales se le atribuyen 2 al agua, con esto se especula que los 3 BD que exhibió el dímero aislado, uno de ellos cambio de Ti – Ti a Ti – O, así, un reordenamiento electrónico es capaz de generar enlaces entre el motivo metálico y el agua, disminuyendo el enlace en el cúmulo para lograr presentar uno con el agua.

En comparación con el cúmulo catiónico la distancia Ti – Ti disminuye lo cual podría deberse a que el electrón que se sustrajo del sistema era un electrón anti-bonding, disminuyendo a su vez la repulsión electrónica provocando así un aumento en el orden de enlace. Al contrario del sistema aniónico, en donde al agregar un electrón aumenta la repulsión y por lo tanto la distancia Ti – Ti.

Los valores de  $\langle S^2 \rangle$  correspondientes son 2,00, 0.75 y 3.75 respectivamente. Lo cual indica que no hay contaminación de espín de acuerdo con la tabla 5.1.2.

### 5.6.3 Sistema $Ti_n^{0, \pm 1} - H_2O$ con $n = 3$

Para este sistema las distancias metal – metal se acortaron al entrar en contacto con el ligante. En la Figura 28, se puede observar la forma de unión del metal ligante, similar al cúmulo de  $Ti_2-H_2O$ , el sistema neutro y aniónico la unión se da mediante las interacciones  $Ti - O$  y  $Ti - H$ , en ambos casos se observa el elongamiento del enlace  $O - H$ , siendo el sistema aniónico el que presenta una mayor interacción  $Ti - H$  provocando así una distancia de  $1.017 \text{ \AA}$  para el enlace  $O - H$ . En el sistema catiónico la unión se da únicamente la interacción  $Ti - O$  teniendo la distancia más corta, en comparación con los otros 2 sistemas. El ángulo interno del agua en cada sistema también cambió notablemente, paso de  $104.3^\circ$  a  $103.72^\circ$  en el sistema neutro, a  $107.67^\circ$  en el catiónico y a  $101.48^\circ$  en el sistema aniónico.

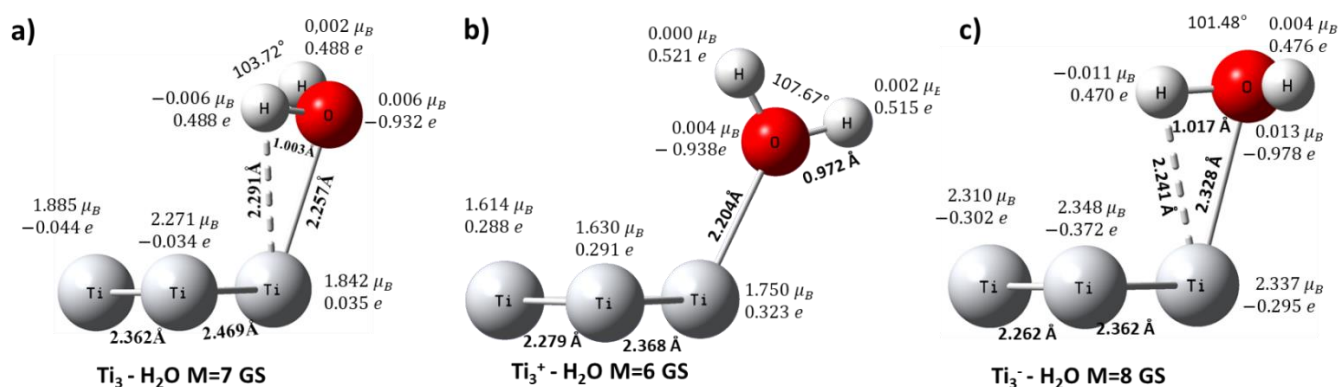
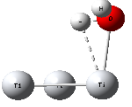

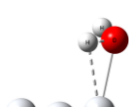
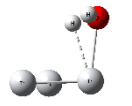
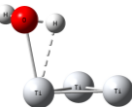
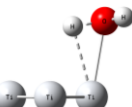
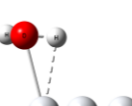


Figura 28 Estructuras basales para el cúmulo de  $Ti_3-H_2O$  neutro, catión y anión

Para los sistemas neutro y aniónico, se encontraron sistemas excitados con BPW91-D2, presentan una mayor elongación del enlace  $O - H$ , presentando así un enlace agóstico. Así como en el cluster aislado, se trató de buscar los isómeros lineales, sin embargo, estos tendieron a formar una estructura trigonal plana. En la tabla 5.6.1 se muestran las estructuras que presentaron este tipo de enlace (enlace agóstico), así como la multiplicidad, energía y distancias correspondientes. Las estructuras excitadas consideradas fueron las que estaban a menos de  $+5.00 \text{ kcal/mol}$  del GS, donde se obtiene que el rango de distancia para el  $Ti - H$  en el cual se presenta el enlace agóstico va de  $2.155$  a  $2.239 \text{ \AA}$ , mientras que el rango de distancia de la interacción  $Ti - O$  va de  $2.161$  a  $2.327 \text{ \AA}$ , con ángulos entre  $101.50$  a  $105.68^\circ$ . A pesar de

que los ángulos de los GS se encuentran dentro del rango, las interacciones Ti – H y Ti – O, no son lo suficientemente fuertes como para activar al enlace O – H.

Tabla 5.6.1 Estructuras para el sistema  $Ti_3-H_2O$  excitadas que presentan enlace agóstico

		Energía Relativa (kcal/mol)	Distancia Ti – O (Å)	Distancia Ti – H (Å)	Distancia O – H (Å)	Ángulo H <sub>2</sub> O (°)
Sistema neutro						
	M=3	4.96	2.161	2.155	1.037	105.68
	M=5	1.90	2.215	2.185	1.020	103.67
	M=5	1.89	2.213	2.177	1.022	103.71
Sistema aniónico						
	M=4	2.95	2.252	2.157	1.036	102.30
	M=4	2.94	2.252	2.158	1.036	102.29
	M=4	2.93	2.250	2.155	1.036	102.31
	M=8	0.01	2.327	2.239	1.018	101.50

La carga total del fragmente metálico en el GS en el sistema neutro es menor (más negativa) comparada a la total del sistema. Para el catión y el anión es de 0.902 e y -0.969 e. La manera en la que se logra esto, es efecto de la disminución de carga en los átomos de hidrogeno, generando una mayor polarización positiva en ellos. La magnetización se distribuye a lo largo



de los fragmentos metálicos, mientras que el vector del momento dipolar presentó dirección hacia el agua con magnitud de 1.01 D, 9.12 D para el neutro y catión respectivamente, en el caso del anión la dirección del momento dipolar es contraria al agua y tiene una magnitud de 3.29 D.

La configuración electrónica efectiva para el átomo de Ti unido al ligante comparada con el cúmulo aislado, aumenta su densidad electrónica en los orbitales  $s$  y  $p$ , donde también presenta energía en el orbital  $4d$  para el sistema neutro y aniónico. En el caso del sistema catiónico, la densidad de los orbitales  $d$  y  $p$  aumenta, debido a la interacción Ti – O .

Los valores de  $\langle S^2 \rangle$  para los sistemas neutro, catiónico y aniónico, respectivamente son 12.00, 8.75 y 15.75, indicando así, que no hay una contaminación de espín que contribuya al sistema.

### 5.6.3 Sistema $Ti_n^{0, \pm 1} - H_2O$ con $n = 4$

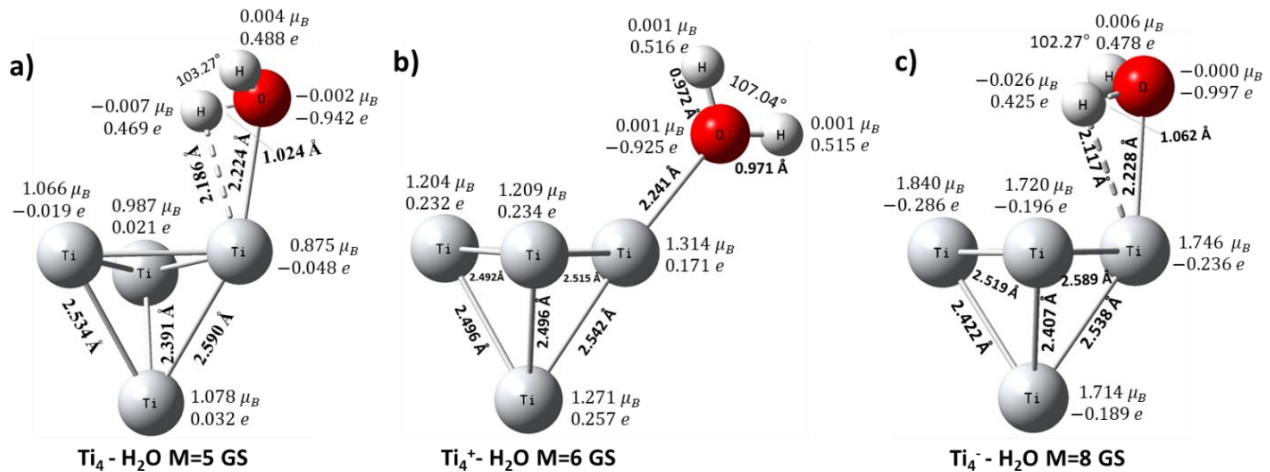


Figura 29 Estructuras basales para el cúmulo de  $Ti_4-H_2O$  neutro, catión y anión


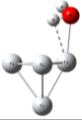
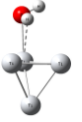
Para el cluster de 4 átomos de titanio con una molécula de agua, la estructura tetraédrica del cúmulo se ve modificada a comparación del cluster aislado ya que esta pasa a una estructura trigonal plana, donde la molécula se adsorbe en la base de la pirámide, como lo podemos observar en la Figura 29. Así mismo se puede observar la forma de unión entre el metal y el ligante, donde podemos decir en este punto, que los sistemas neutros y aniónicos tienen

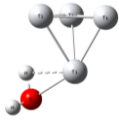

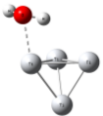
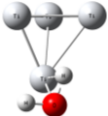
tendencia por la unión mediante el enlace Ti – O y Ti – H, mientras que los sistemas catiónicos la unión se da mediante la interacción covalente Ti – O preferentemente.

En los sistemas neutros y aniónicos anteriores ( $Ti_n-H_2O$   $n=1-3$ ), se había observado que la interacción Ti – H era fuerte, sin embargo, esta no era lo suficientemente fuerte como para llegar a activar el enlace O – H en su estado de mínima energía, caso que para el sistema neutro y aniónico del cúmulo  $Ti_4-H_2O$ , la interacción es lo suficientemente fuerte para lograr dicha activación, provocando un enlace agóstico de 1.024 Å y 1.062 Å, respectivamente, siendo el sistema aniónico el que tiene la menor distancia Ti – H (2.117 Å) y el enlace O – H más largo; el catiónico es el menos reactivo, ya que la distancia O – H sufre una ligera elongación del enlace, debido a la interacción que existe entre el metal y el oxígeno, no por la metal – hidrógeno. El ángulo del agua cambio significativamente para estos sistemas paso de 104.3° a 103.27°, 107.04° y 102.27° (neutro, catión y anión respectivamente).

Se encontraron sistemas excitados a no más de 5.00 kcal/mol por arriba del GS, que presentaron enlace agóstico como se muestra en la tabla 5.6.2, con los valores obtenidos de la energía relativa, distancias de enlace y ángulo del agua.

*Tabla 5.6.2 Estructuras para el sistema  $Ti_4-H_2O$  excitadas que presentan enlace agóstico*

		Energía Relativa (kcal/mol)	Distancia Ti – O (Å)	Distancia Ti – H (Å)	Distancia O – H (Å)	Ángulo H <sub>2</sub> O (°)
Sistema neutro						
	M=3	4.57	2.169	2.114	1.042	103.62
	M=7	0.10	2.223	2.164	1.038	104.82
	M=7	0.10	2.222	2.163	1.039	104.84

	M=7	0.08	2.222	2.161	1.039	104.78
Sistema aniónico						
	M=4	2.26	2.275	2.193	1.028	101.23
	M=6	0.72	2.231	2.167	1.036	101.04
	M=8	0.03	2.228	2.118	1.061	102.33
	M=6	0.69	2.231	2.163	1.037	101.06

La configuración electrónica efectiva para el átomo de titanio unido al ligante aumenta su densidad en el orbital  $d$  y disminuye en los orbitales  $s$  y  $p$  debido a la interacción con el agua, sin embargo, presenta energía en el orbital  $4d$ , para el caso neutro comparado con el cúmulo aislado, caso similar en el catión donde presenta energía en el orbital  $3d$  y para el anión este presenta energías en el orbital  $5s$  y  $4d$  para el metal. La configuración electrónica para los hidrógenos que presentan enlace agóstico con el oxígeno es de  $1s^{(0.50)}$  y  $1s^{(0.52)}$  (neutro y anión respectivamente).

Los valores de  $\langle S^2 \rangle$  para los sistemas neutro, catiónico y aniónico fue de 6.03, 8.75 y 15.75 respectivamente. Lo cual indica que existe una contaminación de espín del 0.5% para el sistema neutro, mientras que, en los otros 2 sistemas, no existe una contaminación de espín que contribuya al sistema.

## 5.1.2 Sistema $Ti_n^{0, \pm 1} - H_2O$ con $n = 5$

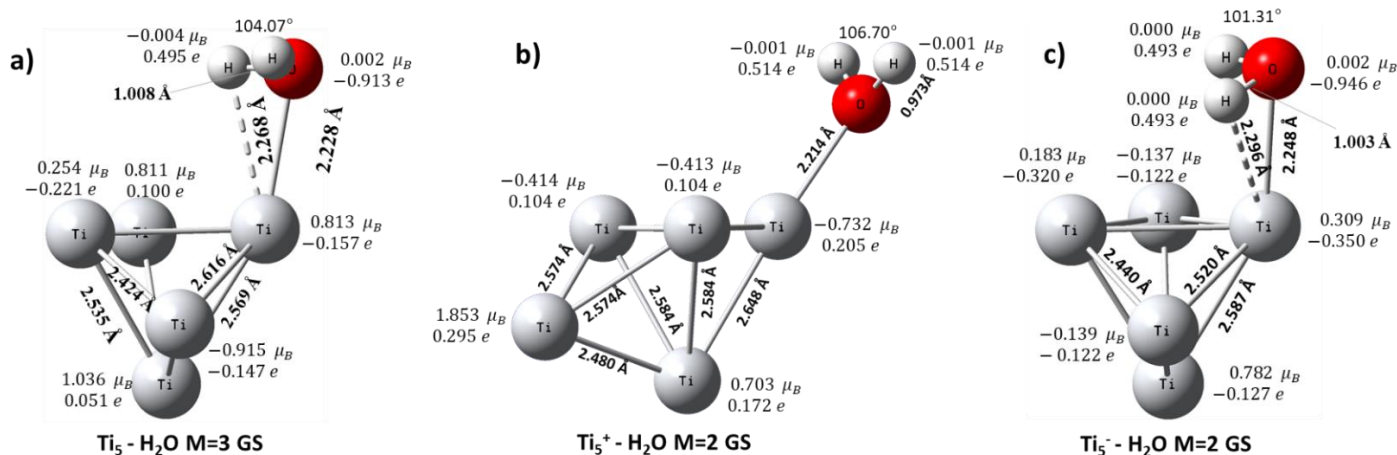


Figura 30. Estructuras basales para el cúmulo de  $Ti_5-H_2O$  neutro, catión y anión

Para este cúmulo observamos nuevamente la tendencia que existe para los sistemas neutro y aniónico, ya que la forma de unión se da mediante las interacciones  $Ti - O$  y  $Ti - H$ , generando así un elongamiento del enlace  $O - H$  donde las distancias obtenidas son de 1.008 y 1.003 Å, respectivamente. Para el sistema catiónico la forma de unión se da por la interacción  $Ti - O$  con una ligera elongación del enlace  $O - H$ , así mismo podemos observar las variaciones obtenidas para el ángulo del agua, en ninguno de estos casos, la interacción fue tan fuerte como para poder romper el enlace  $O - H$ , como se puede observar en la Figura 30.

Para este sistema no se encontraron estados excitados que presentaran enlace agóstico a menos de 5.00 kcal/mol del estado basal, como se ha visto anteriormente.

La carga total del fragmente metálico en el GS en el sistema neutro es menor (más negativa) comparada a la total del sistema. Para el catión y el anión es de 0.880 e y -1.041 e. La manera en la que se logra esto, es generando una mayor polarización. La magnetización se distribuye a lo largo de los fragmentos metálicos, mientras que el vector del momento dipolar tiene dirección izquierda al agua para el sistema neutro con una magnitud de 0.74 D, mientras que para el sistema catiónico el vector va del centro de masa hacia su derecha con una magnitud de 4.61 D, finalmente el vector del sistema aniónico va del centro de masa hacia afuera la punta inferior del cúmulo con una magnitud de 7.13 D.

La configuración electrónica para el átomo de titanio unido al ligante en el sistema neutro, a diferencia del cúmulo aislado no presenta energía en los niveles de energía  $5s$  y  $5p$ , sin embargo, hay un aumento de la densidad en los orbitales  $3d$  y  $4p$  debido a interacción con el agua. Para el sistema catiónico la densidad se vio aumentada en los orbitales  $3d$  y  $4p$ , sin embargo, a diferencia del cúmulo aislado este no presenta energía en el orbital  $5s$ . Caso similar en el sistema aniónico, en donde a diferencia del cúmulo aislado no hay presencia de energía en el orbital  $5p$ , sin embargo, es el más reactivo de los sistemas cúmulo – ligante, ya que presenta una mayor densidad en los orbitales  $3d$  y  $4p$  además de que presenta energía en el  $5s$ .

Los valores de  $\langle S^2 \rangle$  para estos sistemas (neutro, catión y anión) fue de 2.00, 0.99 y 0.76, respectivamente. Donde el sistema neutro no presenta contaminación de espín que contribuya al sistema, sin embargo, la contaminación para el sistema catiónico y aniónico contribuye con un 32% y 1.03% respectivamente.

### 5.6.6 Sistema $Ti_n^{0, \pm 1} - H_2O$ con $n = 6$

En la Figura 31, se puede observar la forma de unión entre el metal y el ligante, siguiendo la tendencia anteriormente mencionada. Donde observamos la interacción  $Ti - O$  y  $Ti - H$  para los sistemas neutro y aniónico. Encontrando en este último que los 2 hidrógenos del agua interactúan con el metal, debido a esto, no se presenta una elongación mayor a  $1.00 \text{ \AA}$ , como se ha observado anteriormente, en este caso la distancia  $O - H$  es de  $0.997 \text{ \AA}$  aproximadamente, mientras que para el sistema neutro es de  $1.004 \text{ \AA}$ . Sin embargo, el sistema aniónico presenta menor ángulo interno para el agua ( $101.07^\circ$ ) que el sistema neutro ( $104.26^\circ$ ) esto podría deberse a que en el sistema aniónico ambos hidrógenos se encuentran compitiendo por la interacción con el metal, además del oxígeno.

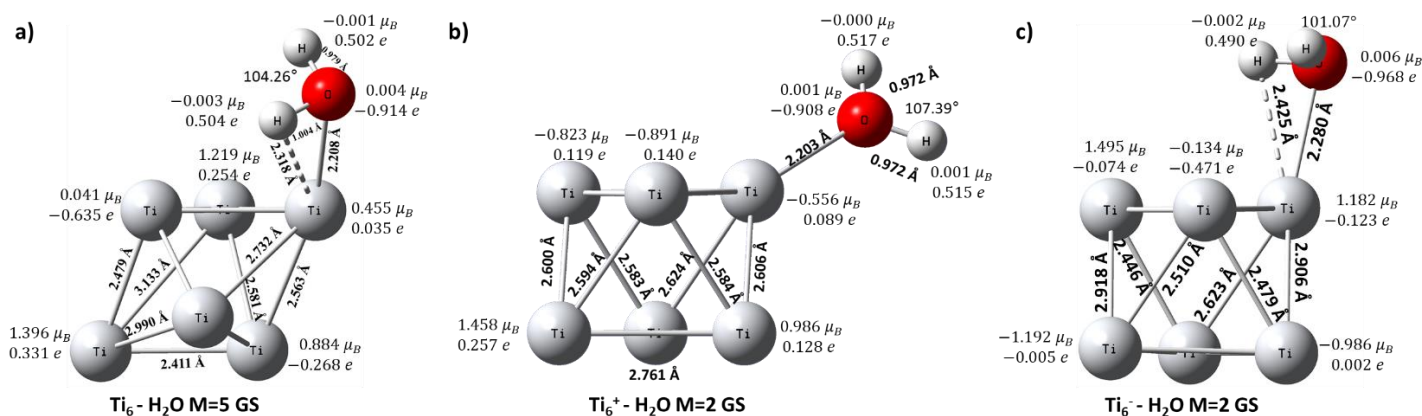
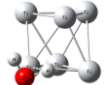
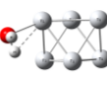


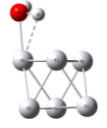
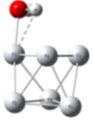
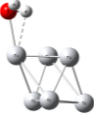





Figura 31 Estructuras basales para el cúmulo de  $Ti_6-H_2O$  neutro, catión y anión

Además de los estados de mínima energía, se encontraron los estados excitados para estos sistemas en los cuales se presentaba el enlace agóstico O – H a menos de 5.00 kcal/mol de los GS, así como las distancias Ti – O, Ti – H y el ángulo interno del agua, estos resultados se muestran en la tabla 5.6.3 a continuación.

Tabla 5.6.3 Estructuras para el sistema  $Ti_6 - H_2O$  excitadas que presentan enlace agóstico

		Energía Relativa (kcal/mol)	Distancia Ti – O (Å)	Distancia Ti – H (Å)	Distancia O – H (Å)	Ángulo $H_2O$ (°)
Sistema neutro						
	M=7	0.50	2.207	2.238	1.018	104.52
	M=3	0.34	2.221	2.234	1.021	104.49
	M=3	2.67	2.187	2.219	1.022	103.65
	M=7	0.46	2.207	2.235	1.018	104.51
	M=3	0.47	2.222	2.230	1.022	103.94

	M=5	1.70	2.199	2.245	1.023	103.90
	M=7	0.46	2.207	2.235	1.018	104.56
Sistema aniónico						
	M=6	2.72	2.202	2.155	1.044	102.66
	M=4	0.71	2.243	2.189	1.035	102.33
	M=6	2.75	2.203	2.152	1.045	102.64

La carga total del fragmento metálico en el GS en el sistema neutro es menor (más negativa) comparada con la del sistema total, siendo que para el sistema catiónico y aniónico la carga es de 0.875 e y -1.014 e, respectivamente. La magnetización se distribuye a lo largo de los fragmentos metálicos, mientras que el vector del momento dipolar tiene dirección hacia la molécula del agua para el sistema neutro con una magnitud de 1.02, para el sistema catiónico el vector tiene dirección del centro de masa hacia la derecha con magnitud de 31.47 D, el vector para el sistema aniónico es dirección contraria a la que se presenta en el sistema catiónico, con magnitud 29.07 D.

La configuración electrónica para el átomo de titanio unido a la molécula del agua se ve afectada debido al efecto ligante, siendo para el sistema aniónico un aumento mayor en la densidad electrónica, ya que este presenta energía en niveles altos, como lo son el *5s*, *4d* y *5p*. Mientras que los valores de  $\langle S^2 \rangle$  obtenida para cada uno de los sistemas neutro, catión y anión fue 6.03, 2.38 y 2.12, respectivamente. De acuerdo con la tabla 5.1.2 la contaminación de espín en el sistema neutro es de 0.5%, mientras que para el sistema catiónico y aniónico es mayor al 10%, esta contaminación se le atribuye al método.

### 5.6.7 Sistema $Ti_n^{0, \pm 1} - H_2O$ con $n = 7$

Para el sistema de 7 átomos de titanio, se obtuvieron las estructuras de mínima energía como se muestra en la Figura 32, señalando así, las interacciones  $Ti - O$  y  $Ti - H$  que se presentan para los sistemas neutro y aniónico, donde el enlace  $O - H$  sufre una ligera elongación (1.004 y 1.000Å, respectivamente), la unión del sistema catiónico se da por el enlace  $Ti - O$ . El ángulo interno del agua cambio significativamente siendo el ángulo del sistema aniónico el menor de estos 3 sistemas, pasando de 104.3° a 101.46°, sin embargo, para el sistema catiónico, el ángulo se vio incrementado pasando de 104.3° a 107.14° debido a la interacción del metal con el oxígeno.

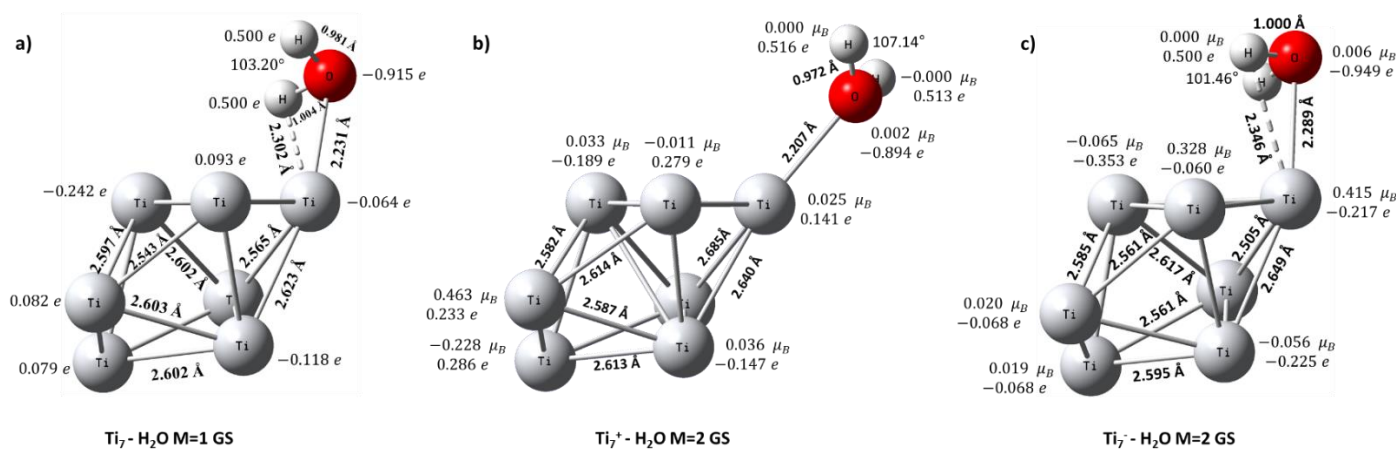


Figura 32 Estructuras basales para el cúmulo de  $Ti_7-H_2O$  neutro, catión y anión

La carga total del fragmento metálico en el GS para el sistema neutro es menor (más negativa) comparada con la del sistema total, siendo que para el sistema catiónico y aniónico la carga es de 0.865 e y -1.052 e, respectivamente. La magnetización se distribuye a lo largo de los fragmentos metálicos, mientras que el vector del momento dipolar tiene dirección hacia la molécula el átomo del lado izquierdo de la base para el sistema neutro con una magnitud de 0.76 D, para el sistema catiónico el vector tiene dirección del centro de masa hacia parte inferior izquierda del cúmulo con magnitud de 4.59 D, el vector para el sistema aniónico la dirección es del centro de masa hacia la parte trasera del cúmulo, con magnitud de 7.86 D.



Cabe resaltar que el sistema neutro no posee momento magnético, al igual que el cúmulo aislado sin embargo, los sistemas catiónico y aniónico, si poseen momento magnético, donde la configuración electrónica efectiva para el átomo de titanio unido al ligante para el sistema catiónico, la densidad electrónica incremento en los niveles  $4p$  y  $4d$  a diferencia del sistema aislado, para el sistema aniónico la densidad electrónica incremento en los niveles  $4p$  y no presenta energía en el nivel  $5p$  a diferencia del sistema aislado, estos incrementos debido a la interacción con el oxígeno. El valor de  $\langle S^2 \rangle$  para estos sistemas es 0.75 para el sistema catiónico y aniónico, donde de acuerdo con la tabla 5.1.2 no hay contaminación de espín que contribuya al sistema.

### 5.6.8 Sistema $Ti_n^{0, \pm 1} - H_2O$ con $n = 8$

En los sistemas neutro y aniónico la forma de unión se da mediante la interacción  $Ti - O$  y  $Ti - H$ , mientras que el sistema catiónico la unión se da mediante la interacción  $Ti - O$  como se ha visto anteriormente. De igual manera el sistema neutro y aniónico presentan una elongación del enlace  $O - H$  donde esta es de 1.009 y 1.010 Å, el ángulo interno para el sistema aniónico es el menor ( $100.58^\circ$ ) debido a la interacción del oxígeno e hidrógeno con el metal, mientras que para el sistema neutro es de  $103.67^\circ$ , para el sistema catiónico el ángulo se abrió a  $107.51^\circ$  debido a la interacción  $Ti - O$ , como se puede observar en la Figura 33.

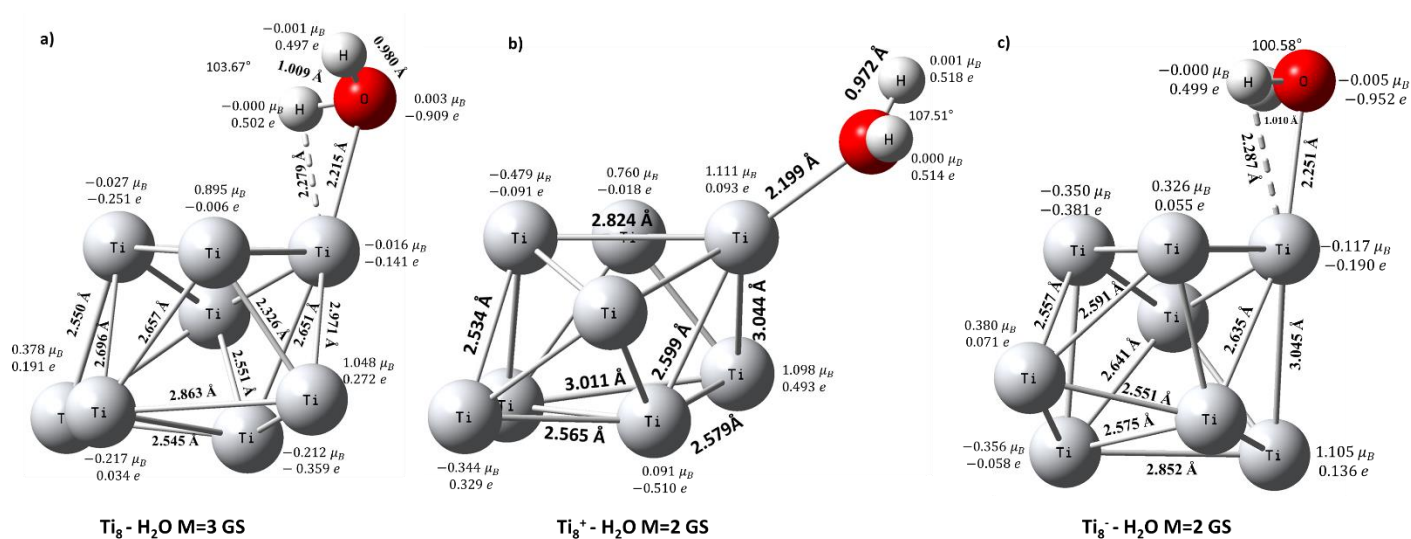
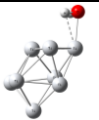



Figura 33 Estructuras basales para el cúmulo de  $Ti_8-H_2O$  neutro, catión y anión

Para este sistema se encontraron estados excitados a no más de 5 kcal/mol, en los que se presenta una fuerte interacción Ti – H en donde se llega a activar el enlace O – H, provocando una elongación significativa de este enlace como se muestra en la tabla 5.6.4.

*Tabla 5.6.4 Estructuras para el sistema  $Ti_8 - H_2O$  excitadas que presentan enlace agóstico*

		Energía Relativa (kcal/mol)	Distancia Ti – O (Å)	Distancia Ti – H (Å)	Distancia O – H (Å)	Ángulo H <sub>2</sub> O (°)
Sistema aniónico						
	M=6	6.18	2.258	2.219	1.023	102.17
	M=2	1.19	2.270	2.237	1.019	102.42

La carga del fragmento metálico para el sistema neutro es menor (más negativa) comparada con la total del sistema, mientras que en el sistema catiónico es de 0.859 e y -1.046 e para el sistema aniónico. La magnetización se distribuye a lo largo de los fragmentos metálicos, mientras que el vector del momento dipolar tiene dirección del centro hacia la esquina superior izquierda, con una magnitud de 0.83 D, para el sistema catiónico el vector tiene dirección paralela hacia el agua con una magnitud de 22.17 D, mientras que para el sistema aniónico la dirección es del centro hacia la parte inferior del cúmulo con una magnitud de 19.55 D.

La configuración electrónica efectiva para el átomo de titanio unido al ligante, en el sistema neutro comparado con el cúmulo aislado presenta un aumento de la densidad en los niveles  $3d$ ,  $4p$  y presenta energía en el nivel  $4d$ . En el sistema catiónico se exhibe de igual manera el aumento de la densidad en los niveles  $3d$ ,  $4p$  y  $4d$ , mientras que en el sistema aniónico la densidad en el orbital  $4s$  se ve disminuida y aumentada en el  $3d$  y  $4p$ , presenta energía en orbital  $4d$  a diferencia del sistema aniónico aislado, lo cual nos lleva a que este sistema es más reactivo al igual que el sistema neutro. El valor de  $\langle S^2 \rangle$  encontrado para el sistema neutro fue de 2.02, presentando un 4% de contaminación comparado con el valor de la tabla 5.1.2,

mientras que para el sistema catiónico y aniónico la contaminación obtenida es mayor al 10%, esta contaminación se le atribuye al método.

### 5.6.9 Sistema $Ti_n^{0, \pm 1} - H_2O$ con $n = 9$

Como se ha visto anteriormente la forma de unión para los sistemas neutros y aniónicos se da mediante la interacción  $Ti - O$  y  $Ti - H$ , y para los sistemas catiónicos se da mediante la interacción  $Ti - O$ . Como se observa en la figura 34 en el sistema neutro se presenta el enlace agóstico entre el  $O - H$  con una distancia de  $1.010 \text{ \AA}$ , mientras que en el sistema aniónico la distancia es de  $1.00 \text{ \AA}$ , el ángulo interno del agua también se vio modificado, pasando de  $104.3^\circ$  a  $103.82^\circ$ ,  $106.89^\circ$  y  $102.29^\circ$  para cada uno de los sistemas respectivamente, esto debido a las interacciones que cada uno formaba, como se puede observar el ángulo se contrae para los sistemas neutro y aniónico, sin embargo, en el sistema catiónico el ángulo se expande.

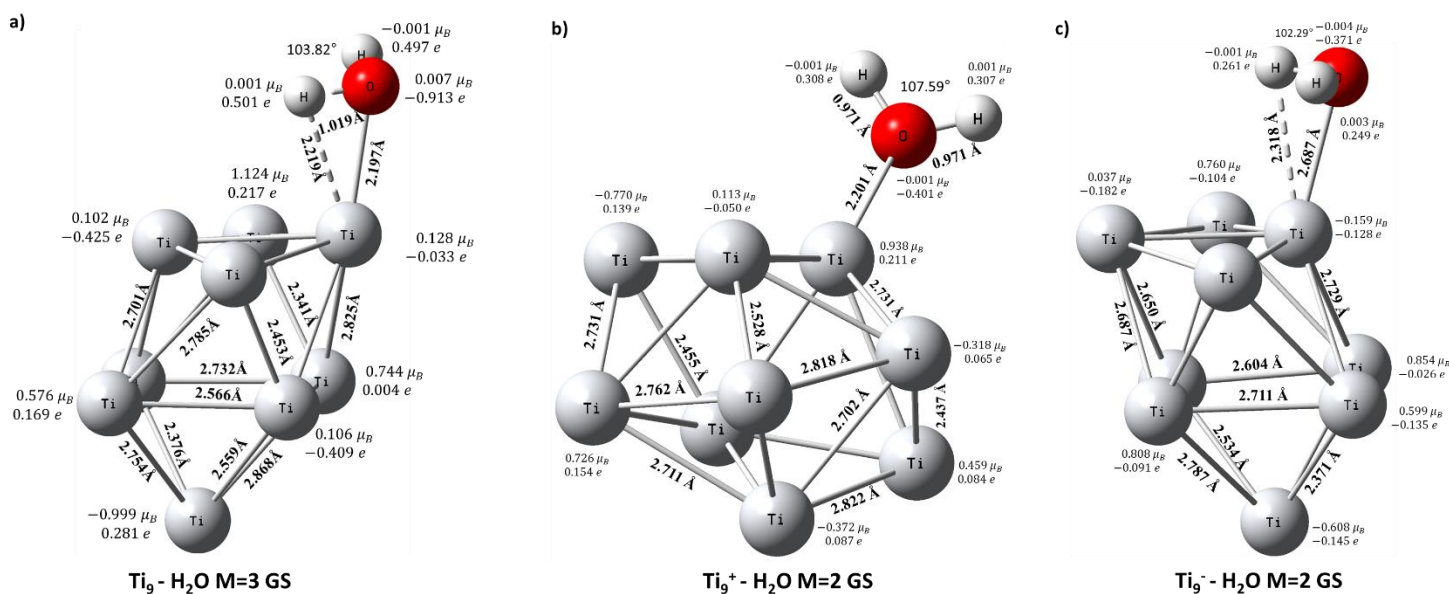


Figura 34 Estructuras basales para el cúmulo de  $Ti_9-H_2O$  neutro, catión y anión

Para el sistema neutro, la carga del fragmento metálico es menor (más negativa) comparada con la carga total del sistema, mientras que para el sistema catiónico la carga del fragmento metálico es de  $0.785 e$  y en el sistema aniónico es de  $-1.139 e$ . Mientras que el vector del momento dipolar tiene dirección del centro de masa a la izquierda con una magnitud de

0.73 D para el sistema neutro, en el sistema catiónico el vector tiene dirección de la parte inferior izquierda del cúmulo al agua con una magnitud de 6.72 D y en el aniónico tiene dirección del átomo de en medio hacia fuera del cúmulo con una magnitud de 2.72 D.

La configuración electrónica efectiva para el átomo de titanio unido al metal aumenta su densidad en el orbital  $d$  para los 3 casos. El valor de  $\langle S^2 \rangle$  para el sistema neutro es de 2.04, con 2% de contaminación comparado con el valor de la tabla 5.1.2, para el sistema catiónico y aniónico la contaminación es más del 10%.

Los valores de contaminación que están por arriba del 10% como se observó en los casos de  $Ti_6-H_2O$ ,  $Ti_8-H_2O$  y  $Ti_9-H_2O$  (catión y anión) se le atribuyen al método, ya que DFT es esencialmente monodeterminantal lo que lo restringe en la descripción del tratamiento para estados de alto espín, es decir para multiplicidades (M) mayores al singulete.

Tabla 5.6.5 Parámetros electrónicos de los sistemas  $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$

Sistema	Carga sitio de adsorción (e)	Carga total del cúmulo (e)	Carga O (e)	Carga H <sup>a</sup> (e)	Momento dipolar (D)	Distancia Ti – O	Distancia Ti – H	Angulo H <sub>2</sub> O
1	-0.004	-0.004	-0.988	0.496	3.4	2.085	2.756	110.70
2	0.044	-0.013	-0.947	0.475	1.57	2.304	2.372	103.84
3	0.035	-0.043	-0.932	0.488	1.01	2.257	2.291	103.72
4	-0.048	-0.014	-0.942	0.469	1.02	2.224	2.186	103.27
5	-0.157	-0.374	-0.913	0.495	0.74	2.228	2.268	104.07
6	0.035	-0.092	-0.914	0.504	1.02	2.208	2.318	104.26
7	-0.064	-0.084	-0.915	0.5	0.76	2.231	2.302	103.20
8	-0.141	-0.09	-0.909	0.502	0.83	2.215	2.279	103.67
9	-0.033	-0.085	-0.913	0.501	0.73	2.197	2.219	103.82

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

Tabla 5.6.6 Parámetros electrónicos de los sistemas  $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$

Sistema	Carga sitio de adsorción (e)	Carga total del cúmulo (e)	Carga O (e)	Carga H <sup>a</sup> (e)	Momento dipolar (D)	Distancia Ti – O	Distancia Ti – H	Angulo H <sub>2</sub> O
$Ti_n^+ - H_2O$								
1	0.916	0.916	-0.975	0.529	2.74	2.082	2.776	107.74
2	0.342	0.901	-0.943	0.521	0.83	2.187	2.874	106.76
3	0.323	0.902	-0.938	0.521	9.12	2.204	2.791	107.67
4	0.171	0.894	-0.925	0.516	7.4	2.241	2.863	107.04
5	0.205	0.88	-0.908	0.514	4.61	2.214	2.842	106.70
6	0.089	0.875	-0.908	0.517	31.47	2.203	2.865	107.39
7	0.141	0.865	-0.894	0.516	4.59	2.207	2.813	107.14
8	0.093	0.859	-0.892	0.518	22.17	2.199	2.849	107.51
9	0.211	0.919	-0.401	0.308	6.72	2.201	2.848	107.59
$Ti_n^- - H_2O$								
1	-0.524	-0.524	-1.137	0.332	3.81	2.132	2.841	106.07
2	-0.454	-0.929	-0.983	0.449	1.02	2.354	2.259	104.19
3	-0.295	-0.969	-0.978	0.47	3.29	2.328	2.241	101.48
4	-0.236	-0.907	-0.997	0.425	3.7	2.228	2.117	102.27
5	-0.35	-1.041	-0.946	0.493	7.13	2.248	2.296	101.31
6	-0.124	-1.014	-0.968	0.493	29.07	2.28	2.425	101.07
7	-0.217	-1.052	-0.949	0.5	7.86	2.289	2.346	101.46
8	-0.19	-1.047	-0.952	0.498	19.55	2.251	2.287	100.58
9	-0.128	-1.000	-0.371	0.261	2.72	2.687	2.318	102.29

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

La carga del sitio de adsorción para los cúmulos neutros demuestra que los complejos de 2, 3 y 6 átomos de titanio mantienen su carga positiva en el metal enlazante, los 3 presentan una distancia con el hidrógeno relativamente grande comparada con los demás cúmulos exceptuando al sistema que contiene 1 átomo de titanio.

La mayor transferencia electrónica se llevó a cabo en los *clusters*  $Ti_8 - H_2O$ ,  $Ti_7^+ - H_2O$ ,  $Ti_8^+ - H_2O$  y  $Ti_9^- - H_2O$ , lo que expresa que, tanta más cantidad de átomos en el cúmulo y cuánto más densidad de carga le pueda transferir el agua, este la puede estabilizar más.

Se observa en la tabla 5.6.5 y 5.6.6 la carga correspondiente al átomo de oxígeno y al de hidrógeno interactuante en los complejos. Se observa una mayor variación en la magnitud de la carga del átomo de hidrógeno para los sistemas neutro y catiónico, debido a la interacción metal – hidrógeno que presentan. Así como el oxígeno, presenta variaciones (aumento y disminuciones) de carga ya que el valor de referencia que se obtuvo para la molécula de agua aislada fue de -0.92 e. En la tabla 5.6.7 y en la figura 35 se muestran las energías de unión obtenidas para los sistemas  $Ti_n - H_2O$  (neutro, catiónico y aniónico), donde se observa que para los sistemas neutro y aniónico la energía obtenida es negativa, es decir, la formación de estos sistemas es exotérmica.

*Tabla 5.6.10 Energía de unión para los sistemas cúmulo – agua (kcal/mol)*

	$Ti_n(H_2O)$	$Ti_n^+(H_2O)$	$Ti_n^-(H_2O)$
1	6.92	35.26	9.44
2	11.76	28.10	9.92
3	14.46	21.53	12.10
4	15.64	19.63	15.42
5	16.29	21.07	16.20
6	16.46	24.10	18.13
7	15.53	19.55	15.53
8	17.05	21.72	17.42
9	17.27	21.08	15.23

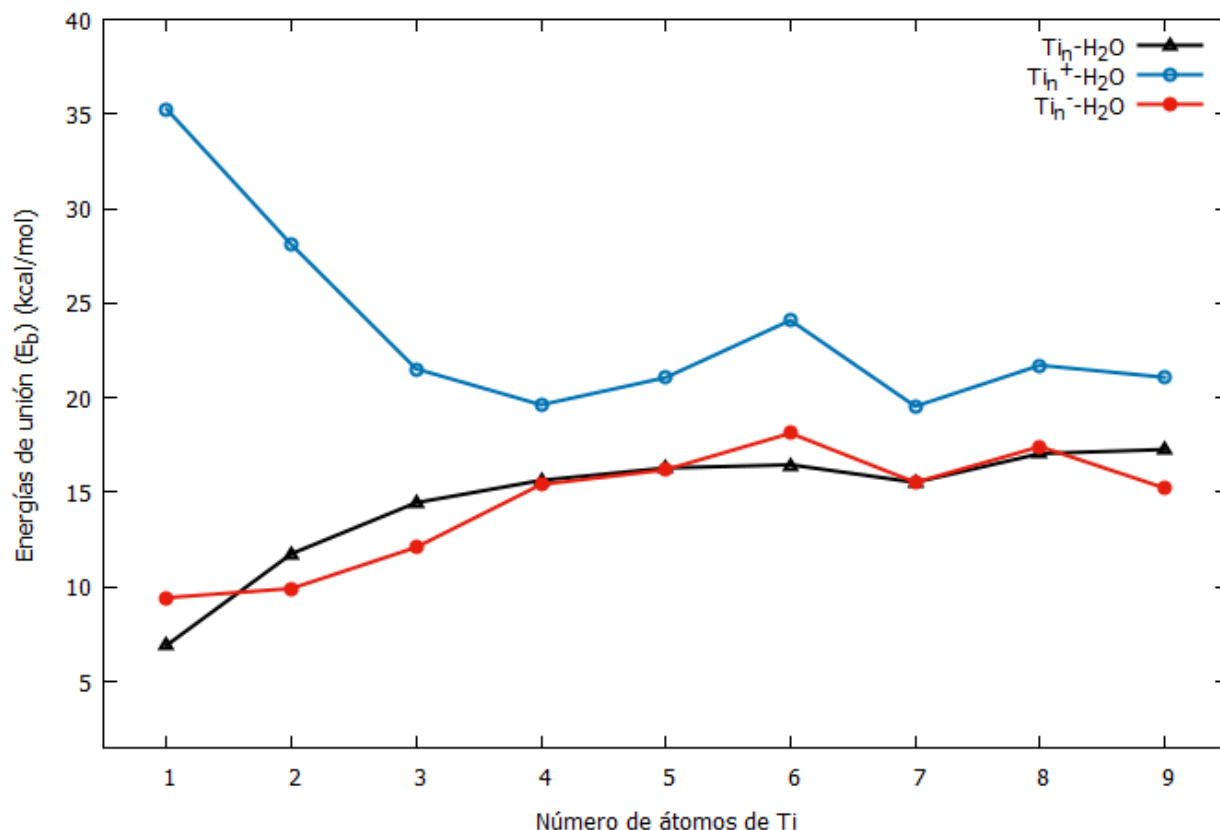


Figura 35. Energías de unión  $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$

## 5.7 Energías de ionización y Afinidades electrónicas de los sistemas $Ti_n - H_2O$

La adsorción de la molécula de agua en la estructura metálica cambia de forma significativa los parámetros electrónicos y en algunos casos estructurales del cúmulo aislado, como se ha revisado en la sección 5.6. La energía de ionización para los complejos con agua se calculó de manera similar a los cúmulos aislados. En la Figura 36 se comparan las energías de ionización adiabáticas de los complejos con agua y los cúmulos aislados.

Los datos presentados en la gráfica corresponden a los datos presentados en la tabla 5.7.1 para observar la dependencia y sensibilidad de los complejos metal – ligante hacia cambios de espín en función de las distorsiones estructurales, especialmente de la interacción de átomos de hidrógeno con el metal.

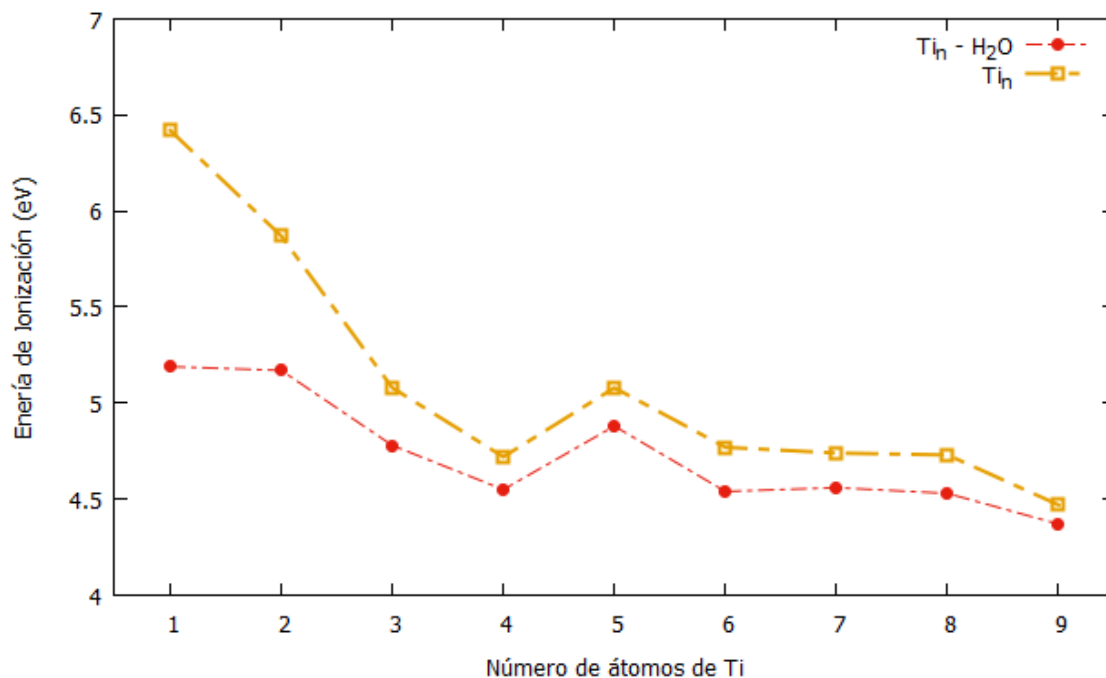


Figura 36 Comparación de la energía de ionización de los cúmulos – agua y los cúmulos aislados

Tabla 5.7.11 Energías de Ionización adiabáticas para los sistemas  $Ti_n-H_2O$

Sistema $Ti_n-H_2O$	El $Ti_n-H_2O$ (eV)	Sistema $Ti_n$	El $Ti_n$ (eV)	Diferencia El ( $Ti_n-H_2O$ ) – El ( $Ti_n$ )  (eV)
1	5.19	1	6.42	1.23
2	5.17	2	5.87	0.70
3	4.78	3	5.08	0.30
4	4.55	4	4.72	0.17
5	4.88	5	5.08	0.20
6	4.54	6	4.87	0.33
7	4.56	7	4.74	0.18
8	4.53	8	4.73	0.20
9	4.37	9	4.53	0.16



Como se observa en la gráfica las energías de ionización se abaten al ser adsorbida el agua, siguiendo la misma tendencia decreciente que en el cúmulo aislado, siendo resultado de la deslocalización de los electrones de valencia conforme el tamaño del cúmulo va aumentando.

Los valores obtenidos para estos sistemas al ser menores que sus análogos aislados, explica que el electrón extraído en el proceso de ionización proviene primordialmente del sistema metálico, donde el electrón participante en el proceso proviene del HOMO menos profundo como se observó en los sistemas aislados.

Así mismo podemos observar que conforme el cúmulo va aumentando la brecha entre  $Ti_n$  y  $Ti_n-H_2O$  va disminuyendo, por lo cual terminarían coincidiendo en un punto ambas energías. Esto se deberá a que conforme vaya creciendo el cúmulo, este va a comenzar a tener un comportamiento molecular o de bulto, teniendo una interacción de sólido – agua.

## 5.8 Análisis vibracional para los sistemas $Ti_n^{0, \pm 1} - H_2O$

En esta sección se muestran los comparativos de los espectros de los cúmulos de titanio – agua comparando principalmente el corrimiento de los modos vibracionales del agua, como se observa en las Figuras 37 a 40. Las líneas rojas ilustran las vibraciones obtenidas para el cálculo de la molécula del agua aislada ( $1609.39$ ,  $3722.18$  y  $3828.58\text{ cm}^{-1}$ ).

En el espectro de  $Ti_2 - H_2O$  se puede observar que los 3 modos vibracionales del agua coinciden de manera eficiente con las del cúmulo catiónico, mientras que para el sistema neutro y aniónico hay un corrimiento en estos modos y son un poco más intensos que en el sistema catiónico, siendo el sistema aniónico el que presenta un mayor corrimiento en estos modos vibracionales. Este corrimiento se le atribuye a la interacción que presenta la molécula del agua con el metal.

En el caso del sistema  $Ti_3 - H_2O$ , los modos vibracionales son menos intensos, todos los sistemas sufrieron un corrimiento en los modos vibracionales a  $3722.18$  y  $3828.58\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, en el sistema catiónico, los modos vibracionales que se presentan en  $1609.39\text{ cm}^{-1}$

aproximadamente coinciden, por otro lado, en los sistemas neutro y aniónico, estos modos son muy débiles y están alejados de este valor.

En los demás sistemas se observa esta misma tendencia en donde los sistemas neutro y aniónico son los que presentan un mayor corrimiento en los modos vibracionales del agua ( $3722.18\text{ cm}^{-1}$  y  $3828.58\text{ cm}^{-1}$  y  $1609.39\text{ cm}^{-1}$ ) debido a la deformación de la molécula del agua por la activación del enlace O – H originado por la interacción con el metal, mientras que los sistemas catiónicos coinciden de manera adecuada o cercana a estos modos, ya que no hay una interacción fuerte con el metal como para poder afectar sus modos vibracionales. En los espectros se presentan también modos vibracionales menores a  $500\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las interacciones metal – metal y metal – ligante. De manera general los modos normales de flexión del agua son un indicador de la coordinación adsorbida al cúmulo, cuando este modo es observado indica que no existe una quimisorción disociativa del complejo.

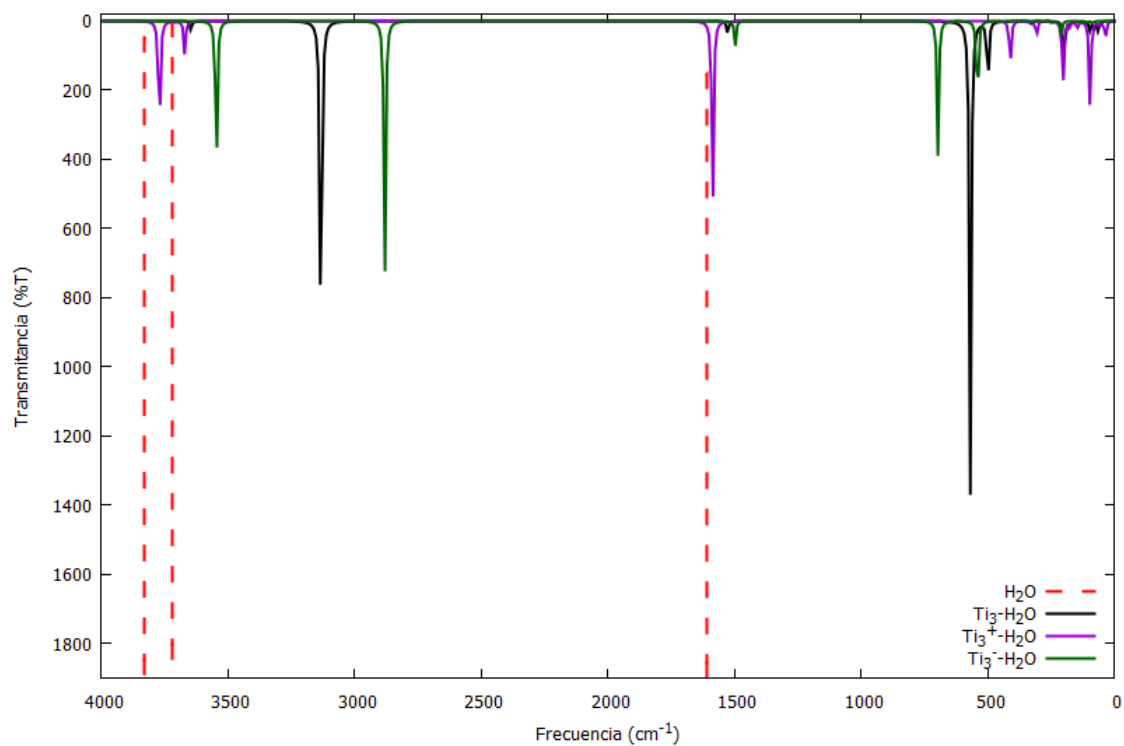
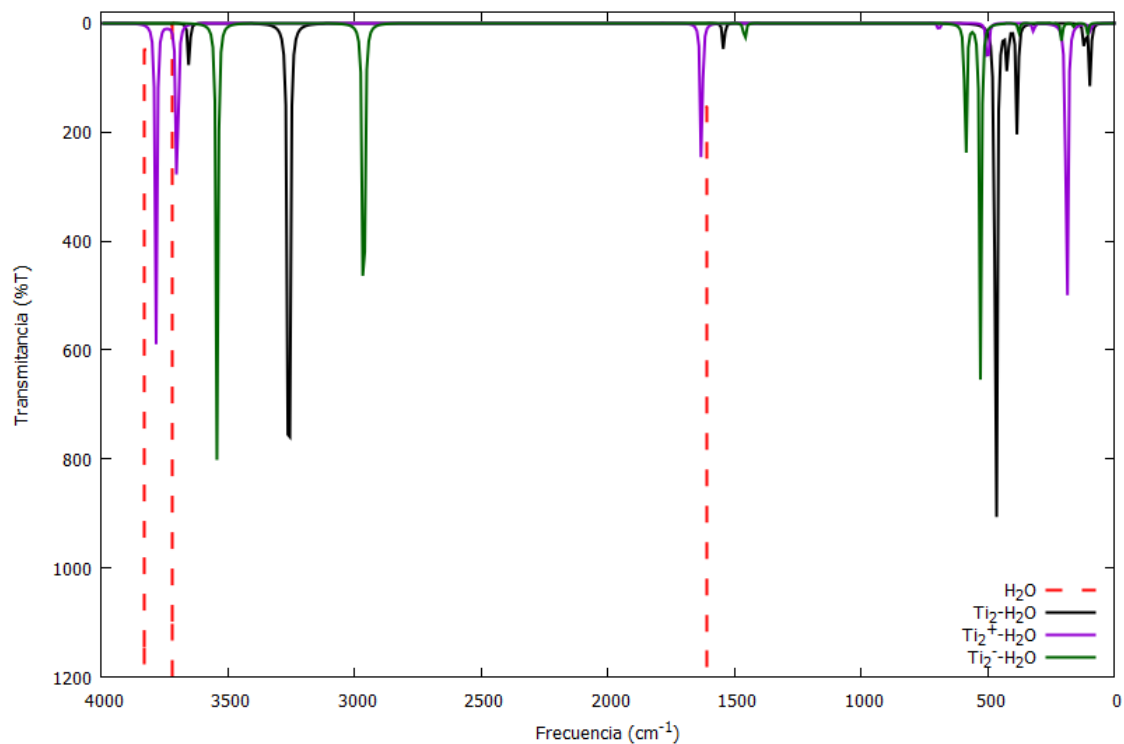


Figura 37 Espectro IR para los sistemas  $Ti_2-H_2O$  y  $Ti_3-H_2O$  (neutro, catión y anión) y el corrimiento de las bandas del agua

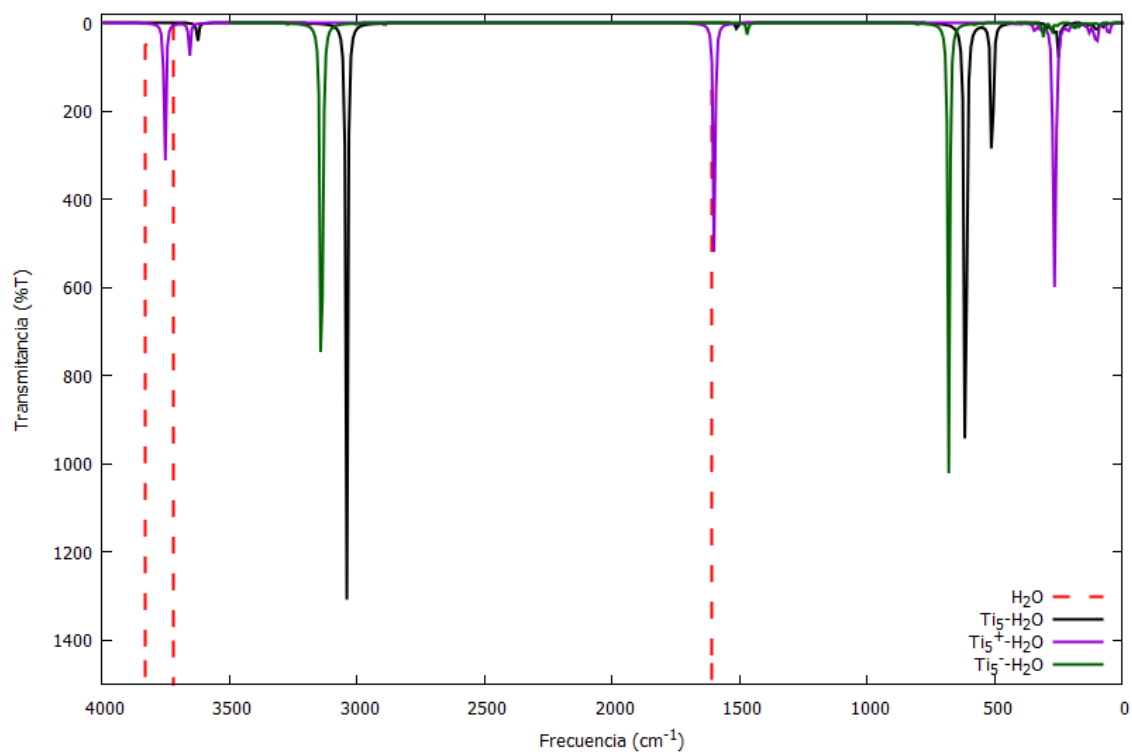
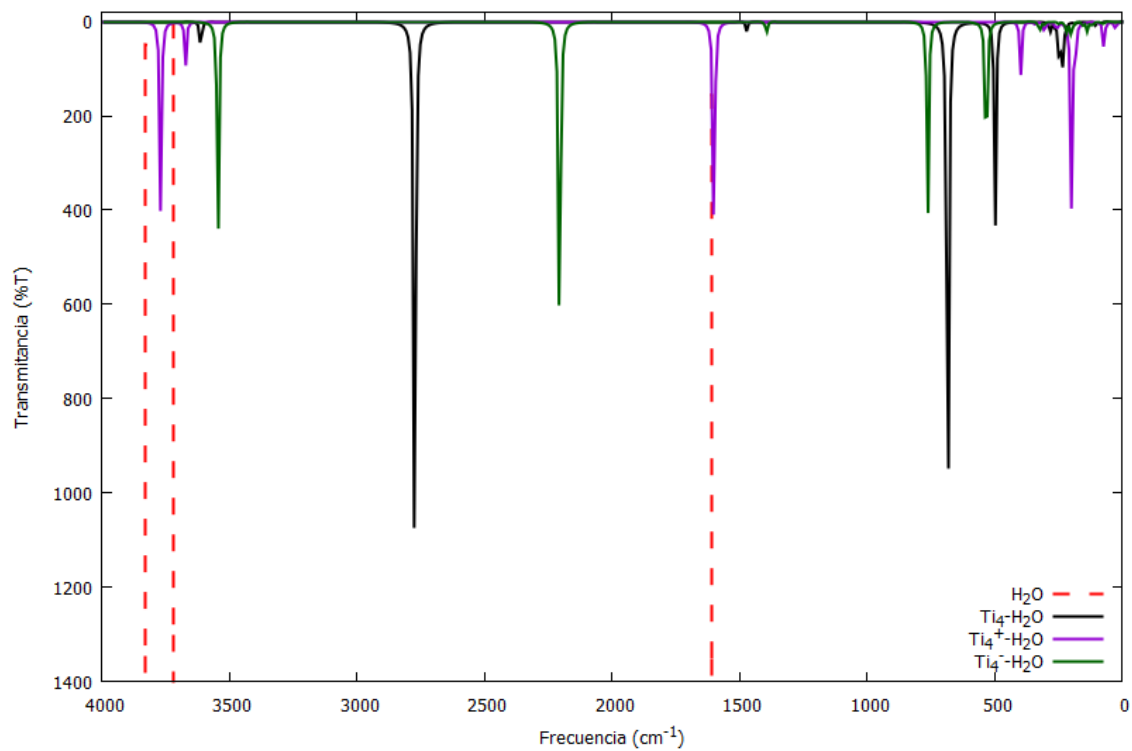


Figura 38 Espectro IR para los sistemas  $Ti_4-H_2O$  y  $Ti_5-H_2O$  (neutro, catión y anión) y el corrimiento de las bandas del agua

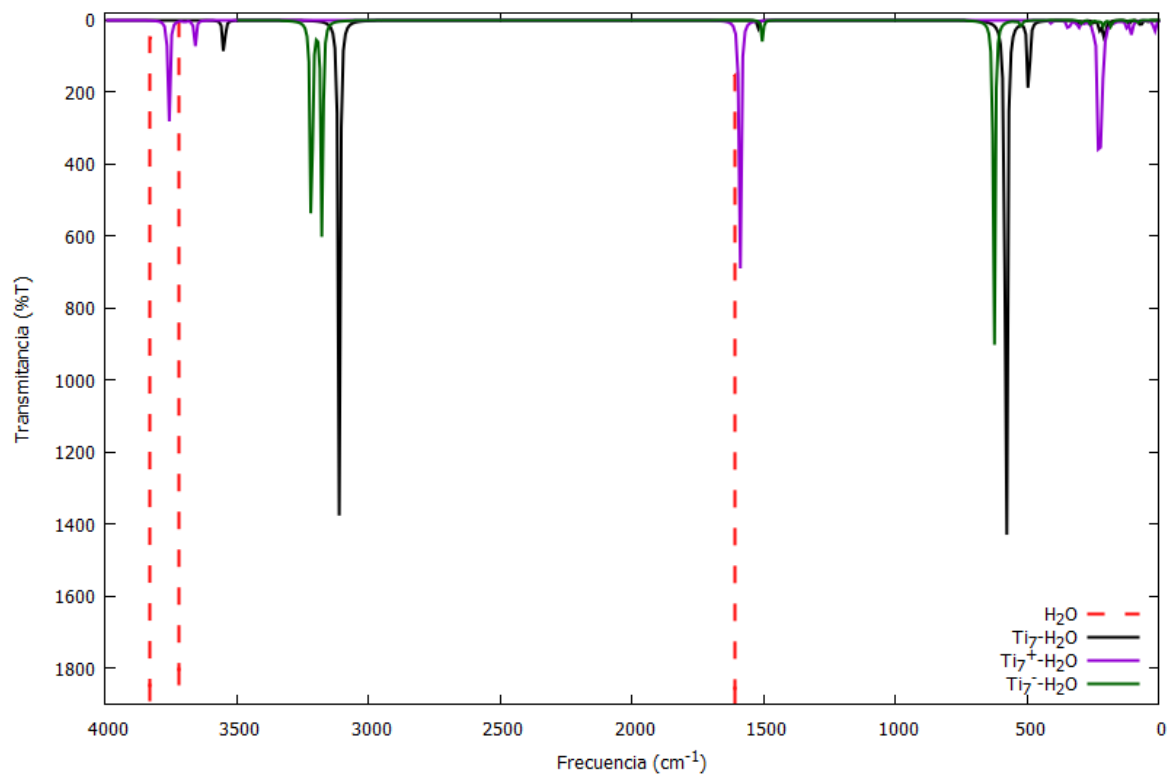
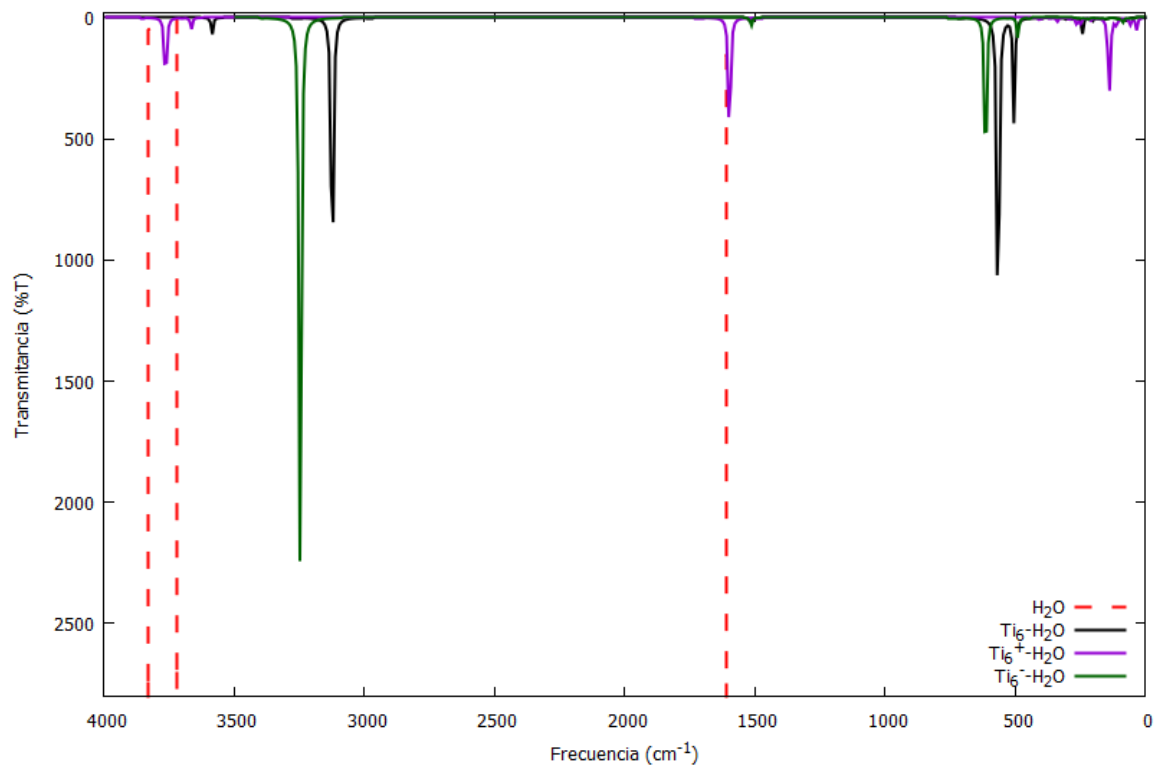


Figura 39 Espectro IR para los sistemas  $\text{Ti}_6\text{-H}_2\text{O}$  y  $\text{Ti}_7\text{-H}_2\text{O}$  (neutro, catión y anión) y el corrimiento de las bandas del agua

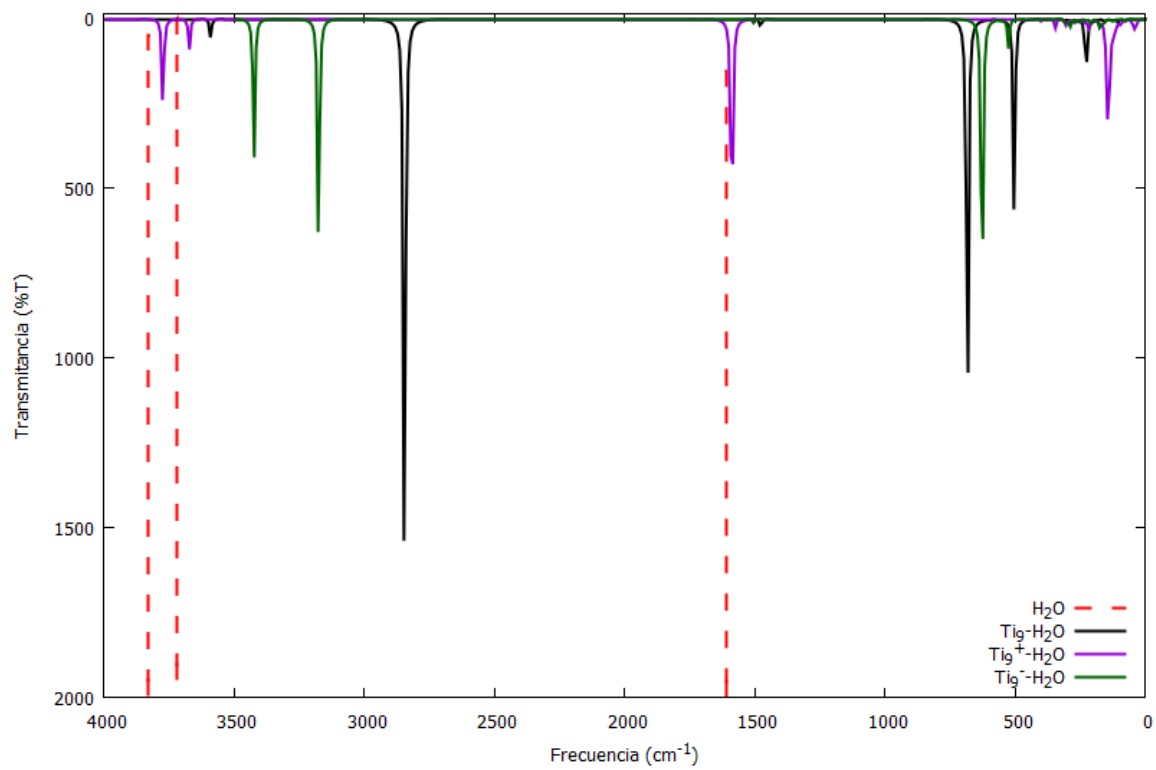
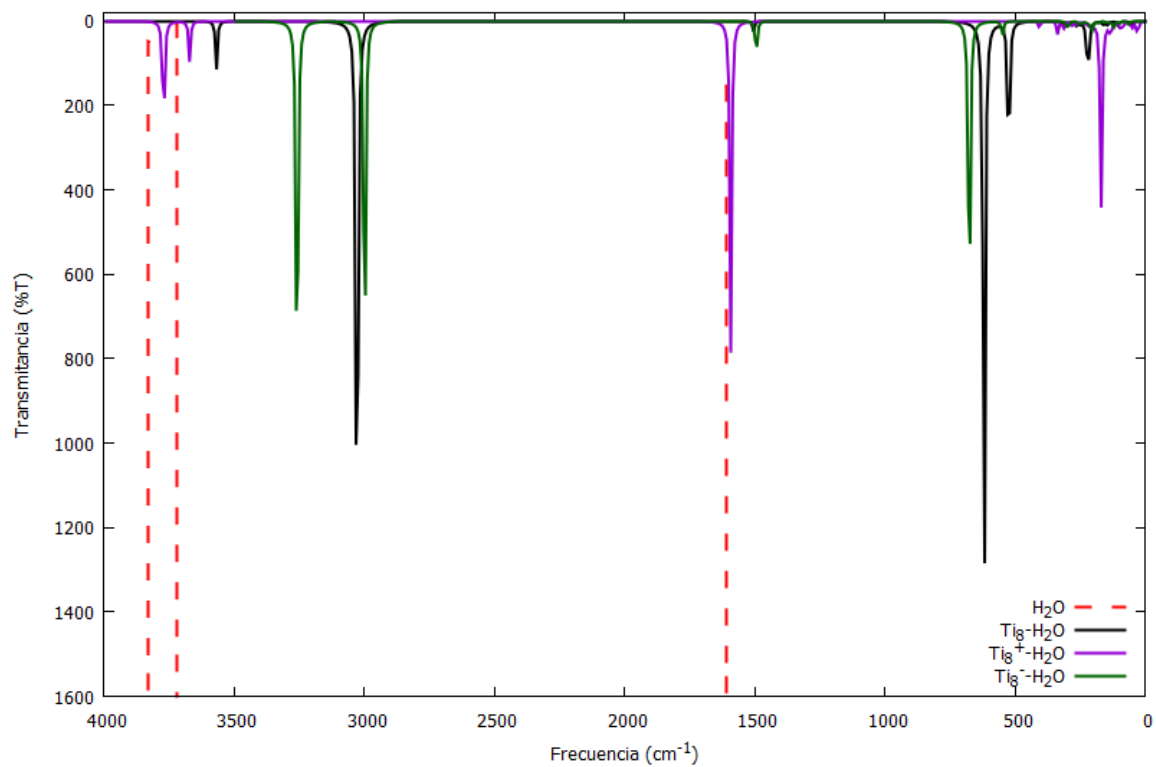


Figura 40 Espectro IR para los sistemas  $Ti_8 - H_2O$  y  $Ti_9 - H_2O$  (neutro, catión y anión) y el corrimiento de las bandas del agua

## 5.9 Orbitales moleculares de los sistemas $Ti_n^{0, \pm 1} - H_2O$

Los orbitales moleculares (OM) de estos sistemas son de gran importancia, ya que de ellos podemos obtener información importante, para entender la naturaleza del enlace del complejo metal – agua. Además, la brecha energética HOMO – LUMO en las moléculas da cuenta de la capacidad de transferencia de carga, ya sea en un proceso químico de adsorción.

En las figuras 41 - 42 se presentan los orbitales moleculares para los sistemas neutros, los orbitales de los sistemas catiónicos y aniónicos, se encuentran en las Figuras 43 -46.

Con los resultados obtenidos es posible generar un análisis cualitativo de la reactividad de los complejos neutros, catiónicos y aniónicos en función de la energía de los OM, así como su posible comportamiento a cambios electrónicos. La figura 41 muestra los orbitales HOMO y LUMO para la molécula de agua, donde el HOMO se encuentra de manera predominante en el átomo de oxígeno, explicando así el fenómeno de adsorción del cúmulo, ya que en todos los casos el metal se unía al oxígeno.

En la tabla 5.9.1 se muestra los cambios de multiplicidad que tuvieron los sistemas al pasar al estado catiónico y aniónico.

Los orbitales para los sistemas neutros y aniónicos exhiben una deslocalización en el agua, mientras que, para los sistemas catiónicos, este efecto no se ve visualizado.

La ionización para el sistema  $Ti - H_2O$  esta seguida por una disminución en la multiplicidad de un quintuplete a un cuádruplete. La disminución de la multiplicidad es consistente con la energía del orbital  $HOMO^{\uparrow}$  ya que este es el menos profundo, como se observa en la Figura 39. Para el caso de los aniónicos el electrón añadido se encuentra en el LUMO más profundo, que para este caso es el  $LUMO^{\downarrow}$ .

La interacción covalente entre el metal y el agua resulta ser más evidente al analizar los orbitales HOMO - n de estos sistemas, ya que se va presentando un mayor carácter metálico, es decir, los orbitales de enlace se presentan preferentemente debido al metal. Esto se puede

validar comparando las energías de los orbitales de los cúmulos metálicos aislados vs los cúmulos con agua.

*Tabla 12.9.1 Cambio de multiplicidad de los cúmulos de  $Ti_n - H_2O$*

Número de átomos	Multiplicidad $2S + 1$		
	Neutro	Catión	Anión
1	5	4	4
2	3	2	4
3	7	6	8
4	5	6	8
5	3	2	2
6	5	2	2
7	1	2	2
8	3	2	2
9	3	2	2

En el caso del dímero la multiplicidad paso a ser un doblete al ionizarse, el orbital menos profundo es el alfa, por lo que se deduce que el electrón extraído proviene de este orbital. Para el caso de los aniónicos el electrón añadido se encuentra en el LUMO más profundo, que para este caso es el  $LUMO^{\uparrow}$ , dando como resultado un aumento en la multiplicidad.

Al igual que para el cúmulo de 3 átomos de titanio con agua, el orbital menos profundo es el alfa, por lo que se deduce que el electrón extraído proviene de este orbital, ya que la multiplicidad de este al ser ionizado, paso a ser un sextuplete. El electrón añadido al sistema se encuentra en el  $LUMO^{\uparrow}$  más profundo que el alfa, teniendo un aumento en la multiplicidad al pasar a octuplete. Sin embargo, esto no sucede para el sistema  $Ti_4 - H_2O$ , ya que al ionizarse aumenta su multiplicidad a un sextuplete, el orbital menos profundo es el  $HOMO^{\downarrow}$ , siendo extraído de este orbital el electrón.



Para el caso del sistema  $Ti_5 - H_2O$  al ser ionizado su multiplicidad paso a ser un doblete, lo que significaría que el electrón extraído proviene del  $HOMO^\uparrow$ , ya que este es el HOMO menos profundo en energía, en la Figura 41, se puede observar una pequeña deslocalización en el agua, tanto en el orbital  $HOMO^\uparrow$  y  $HOMO^\downarrow$ . Sin embargo, al añadirle un electrón la multiplicidad disminuye pasando a un doblete y como se esperaría el LUMO más profundo es el beta, siendo en este dónde se añade el electrón.

Se esperaría que para el sistema  $Ti_6 - H_2O$  al disminuir su multiplicidad al ser ionizado, el  $HOMO^\uparrow$  fuera el menos profundo, sin embargo, esto no sucede así el HOMO menos profundo es el  $HOMO^\downarrow$ , sin embargo, para el sistema  $Ti_6^+ - H_2O$  el menos profundo es el  $HOMO^\uparrow$ . Al añadir un electrón a este sistema la multiplicidad disminuye pasando a un doblete, por lo cual se esperaría que el electrón añadido se localizara en el  $LUMO^\downarrow$ , sin embargo, el LUMO más profundo es el alfa. En el sistema neutro se exhibe una ligera deslocalización al agua, cosa que en el sistema catiónico no se presente este exhibe un carácter  $d$  predominante. Con esto se puede decir que la diferencia energética entre las estructuras calculadas es un factor de mayor peso que la diferencia entre los orbitales HOMO del complejo neutro para predecir el cambio de multiplicidad en el proceso de ionización.

Para el sistema  $Ti_7 - H_2O$  se exhibe un carácter  $d$  predominante para el HOMO. Para el sistema  $Ti_8 - H_2O$  sucede lo mismo que en el sistema de 6 átomos de titano, al ser ionizado se esperaría que el HOMO menos profundo sea el alfa, sin embargo, para este sistema el menos profundo es el beta, aunque para el sistema  $Ti_8^+ - H_2O$  el menos profundo es el HOMO beta, en el sistema neutro este exhibe una ligera deslocalización en el agua, al igual que el sistema catiónico. El sistema  $Ti_9 - H_2O$ , presenta una disminución en la multiplicidad al pasar a un estado doblete al ser ionizado, coincidiendo con que el HOMO menos profundo es el alfa exhibiendo un carácter  $d$  predominante.

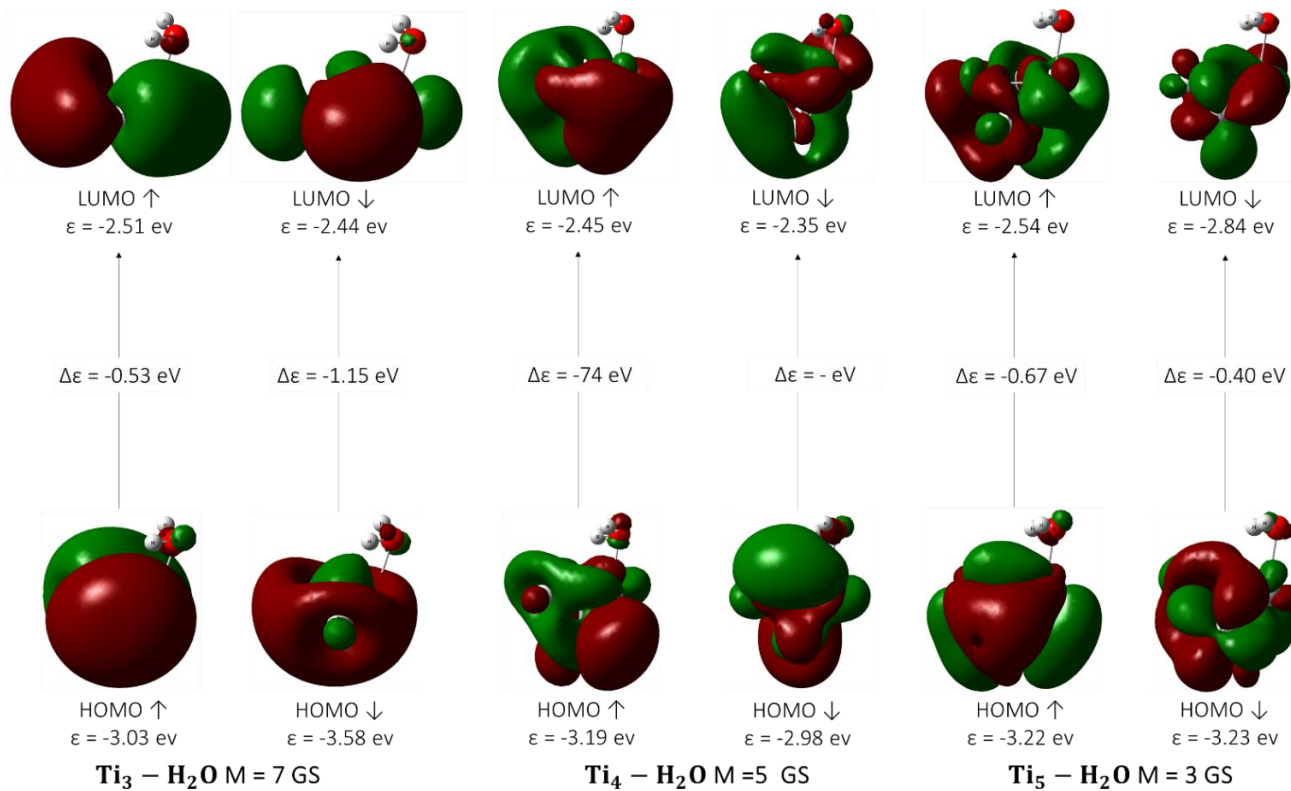
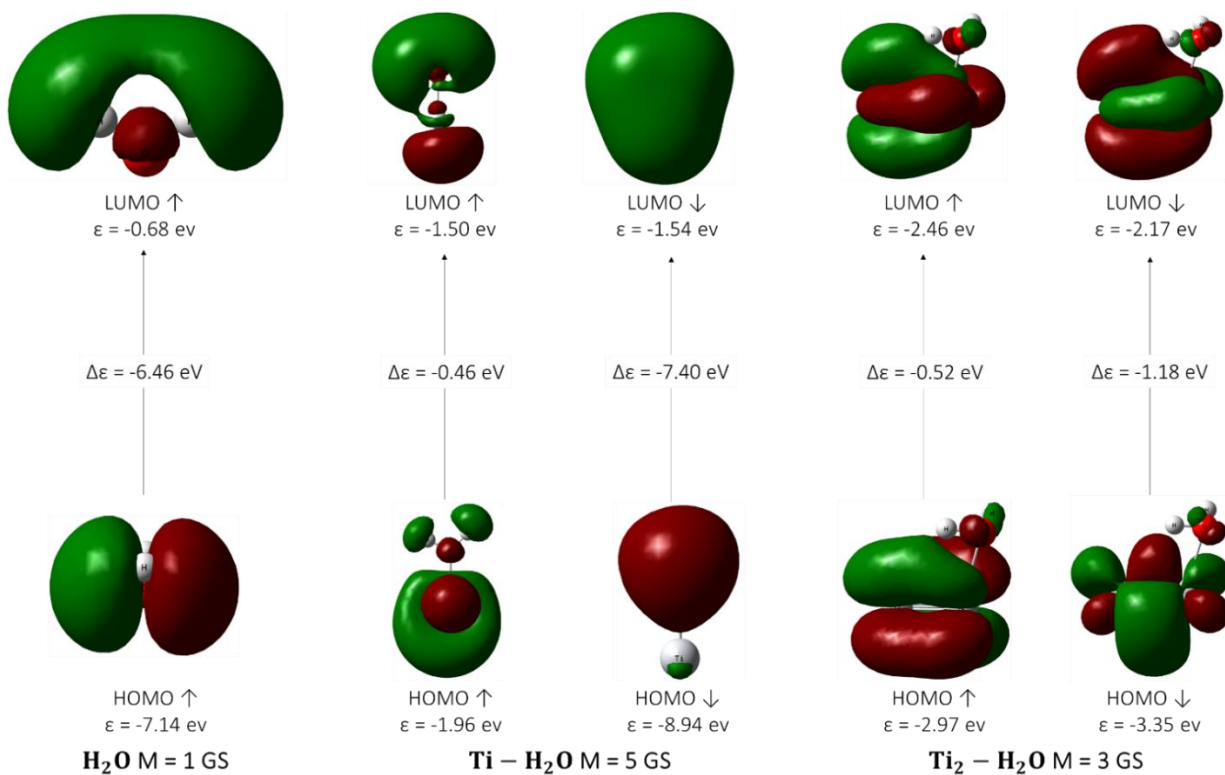


Figura 41 Orbitales moleculares de los sistemas  $Ti_n - H_2O$

En los sistemas neutro como aniónicos, se observa la deslocalización electrónica en el agua, indicando así la interacción que se presenta entre el cúmulo metálico y el agua. Cosa que para los sistemas catiónicos la densidad se localiza primordialmente en el metal. En la Tabla 5.9.2 se presentan los valores de las brechas energéticas del HOMO y LUMO, alfa y beta para los sistemas neutro, catiónico y aniónico.

Tabla 13.9.2 Brecha energética HOMO – LUMO de los sistemas  $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$

Sistema $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$	Brecha HOMO <sup>↑</sup> – LUMO <sup>↑</sup> (eV)	Brecha HOMO <sup>↓</sup> – LUMO <sup>↓</sup> (eV)	Brecha HOMO <sup>↑</sup> – LUMO <sup>↑</sup> (eV)	Brecha HOMO <sup>↓</sup> – LUMO <sup>↓</sup> (eV)	Brecha HOMO <sup>↑</sup> – LUMO <sup>↑</sup> (eV)	Brecha HOMO <sup>↓</sup> – LUMO <sup>↓</sup> (eV)
1	-0.46	-7.40	-0.49	-7.31	-0.34	-1.31
2	-0.52	-1.18	-1.12	-1.05	-0.42	-1.14
3	-0.53	-1.15	-1.05	-1.09	-0.66	-1.08
4	-0.74	-0.64	-1.02	-1.10	-0.29	-0.83
5	-0.67	-0.40	-0.64	-0.57	-0.47	-0.49
6	-0.65	-0.47	-0.47	-0.51	-0.59	-0.36
7	-0.44	-	-0.54	-0.26	-0.30	-0.42
8	-0.45	-0.38	-0.58	-0.48	-0.37	-0.35
9	-0.24	-0.33	-0.40	-0.39	-0.26	-0.34

Con los resultados obtenidos de entiende de forma general que una caracterización parcial de la reactividad de los complejos  $Ti_n - H_2O$  se lograría con las brechas energéticas alfa preferentemente exceptuando el caso de 4,5,6 y 8 átomos de titanio.

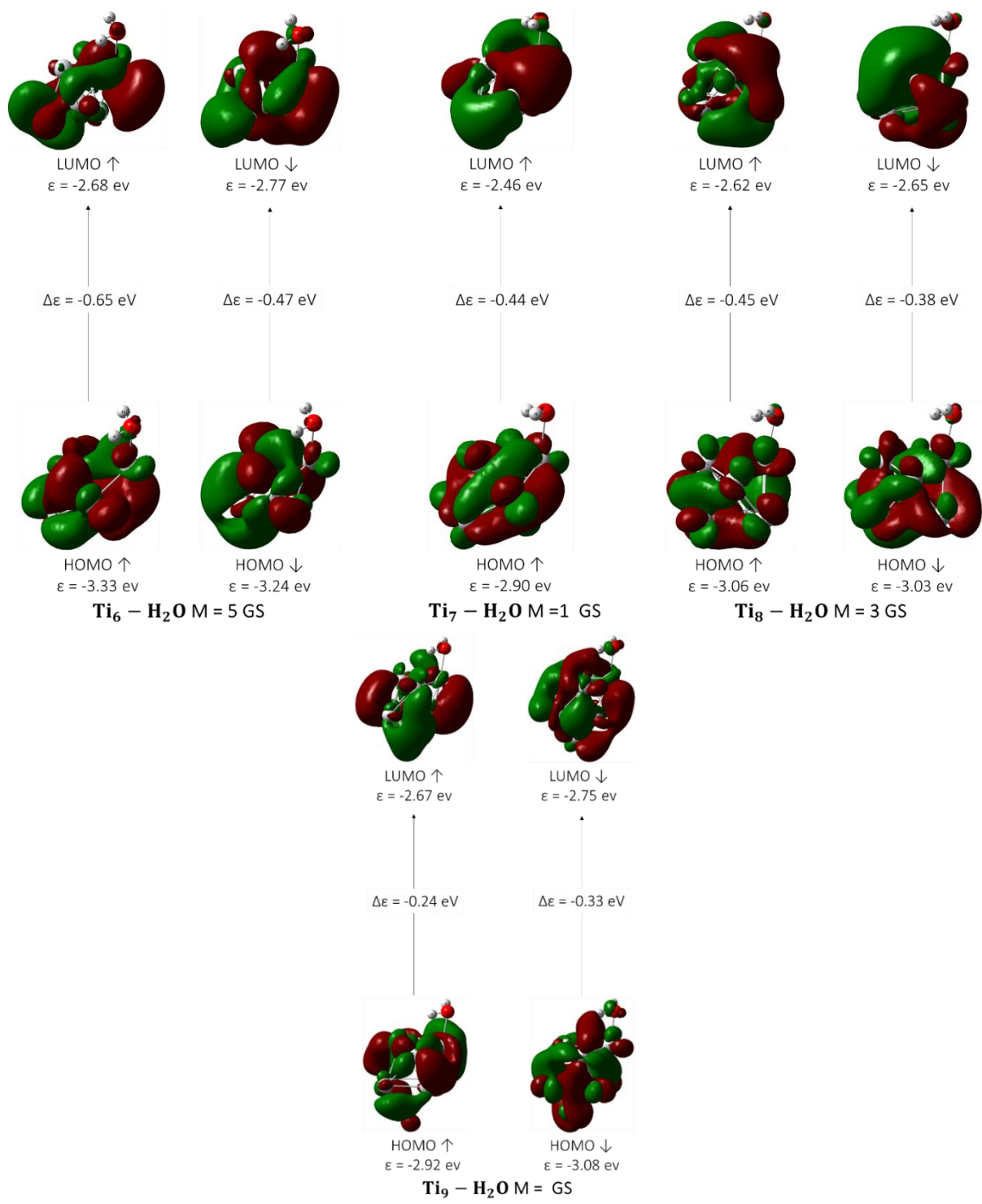


Figura 42 Orbitales moleculares de los sistemas  $Ti_n - H_2O$  (continuación)

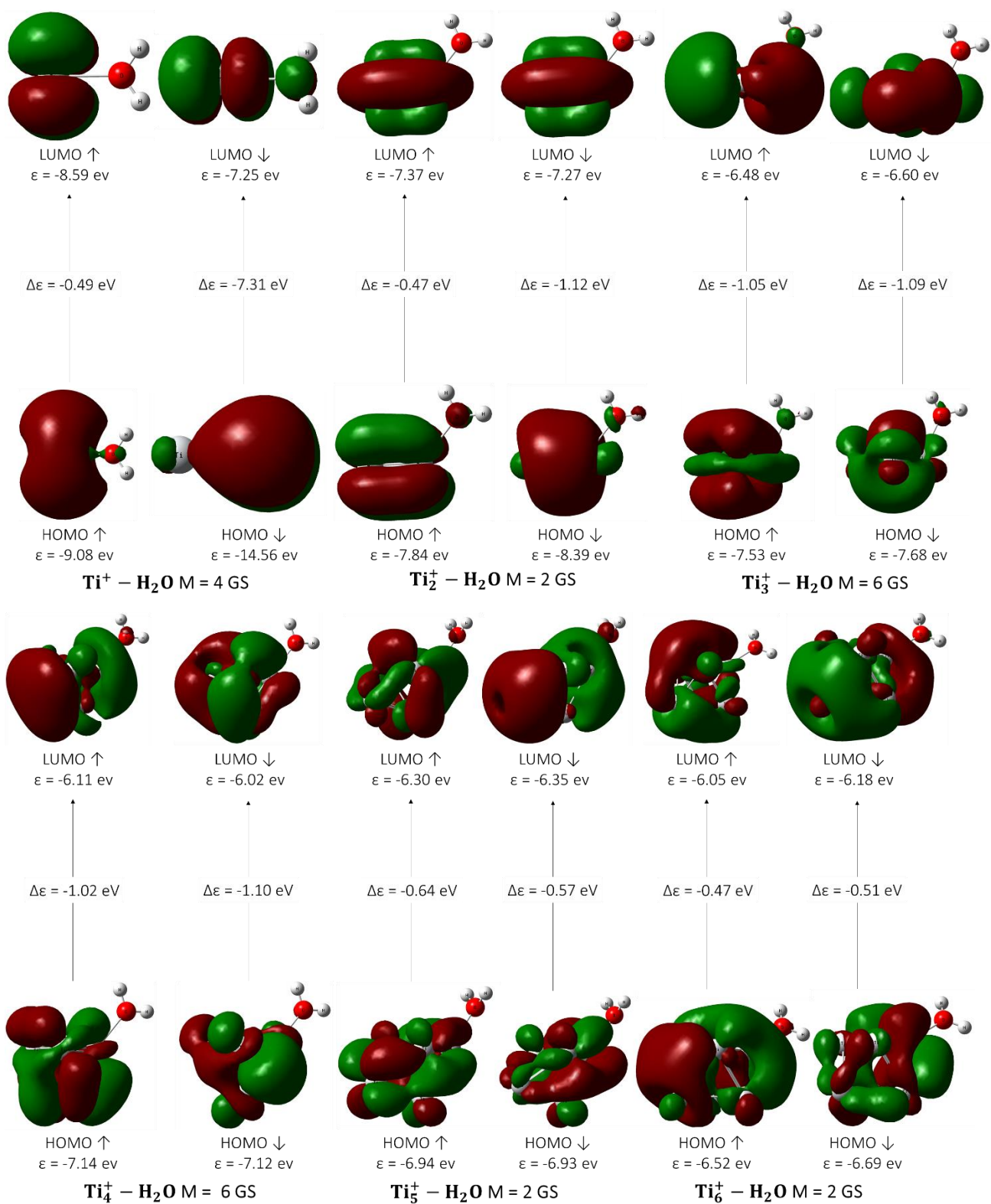


Figura 43 Orbitales moleculares de los sistemas  $Ti_n^+ - H_2O$

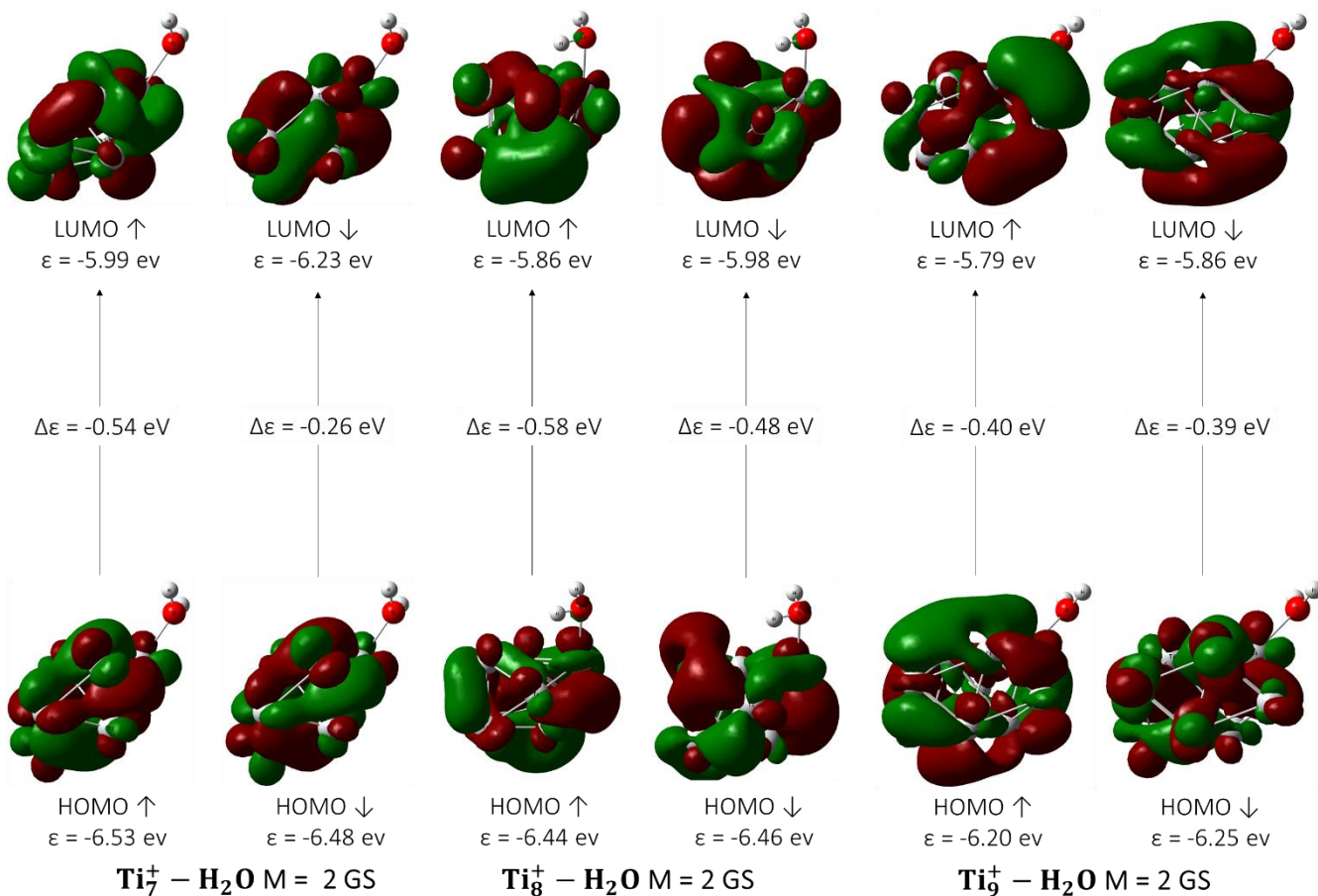


Figura 44 Orbitales moleculares de los sistemas  $Ti_n^+ - H_2O$  (continuación)

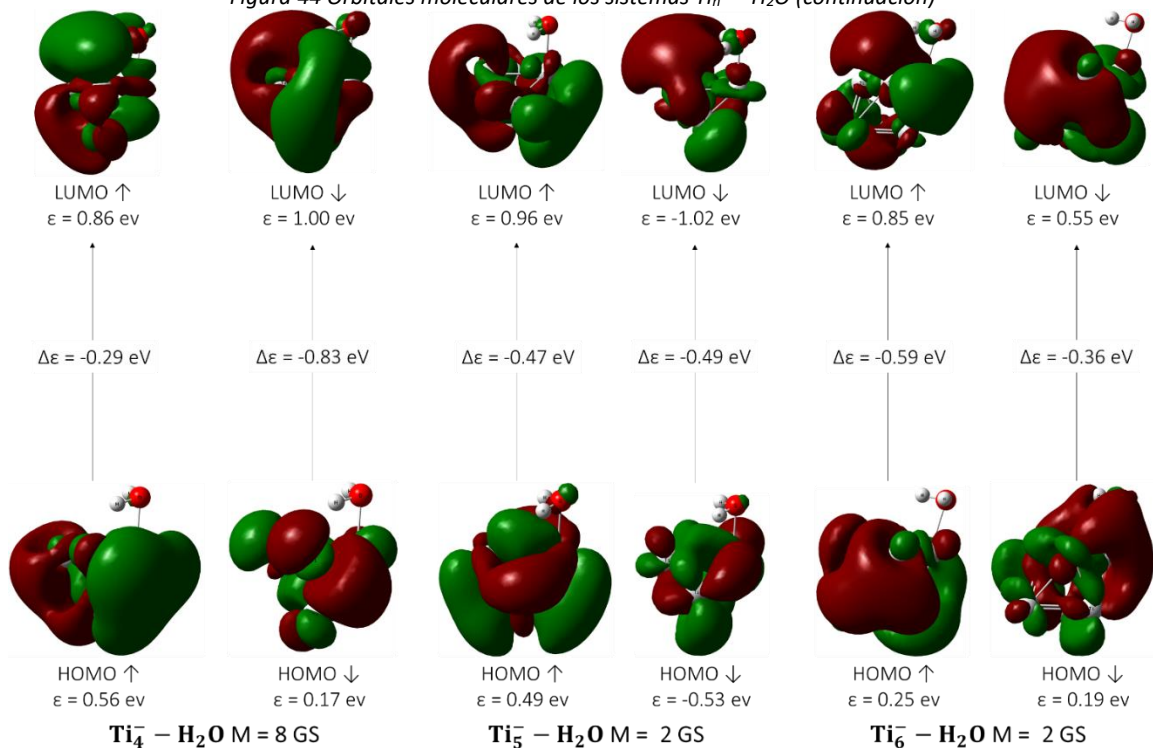


Figura 45 Orbitales moleculares de los sistemas  $Ti_n^- - H_2O$



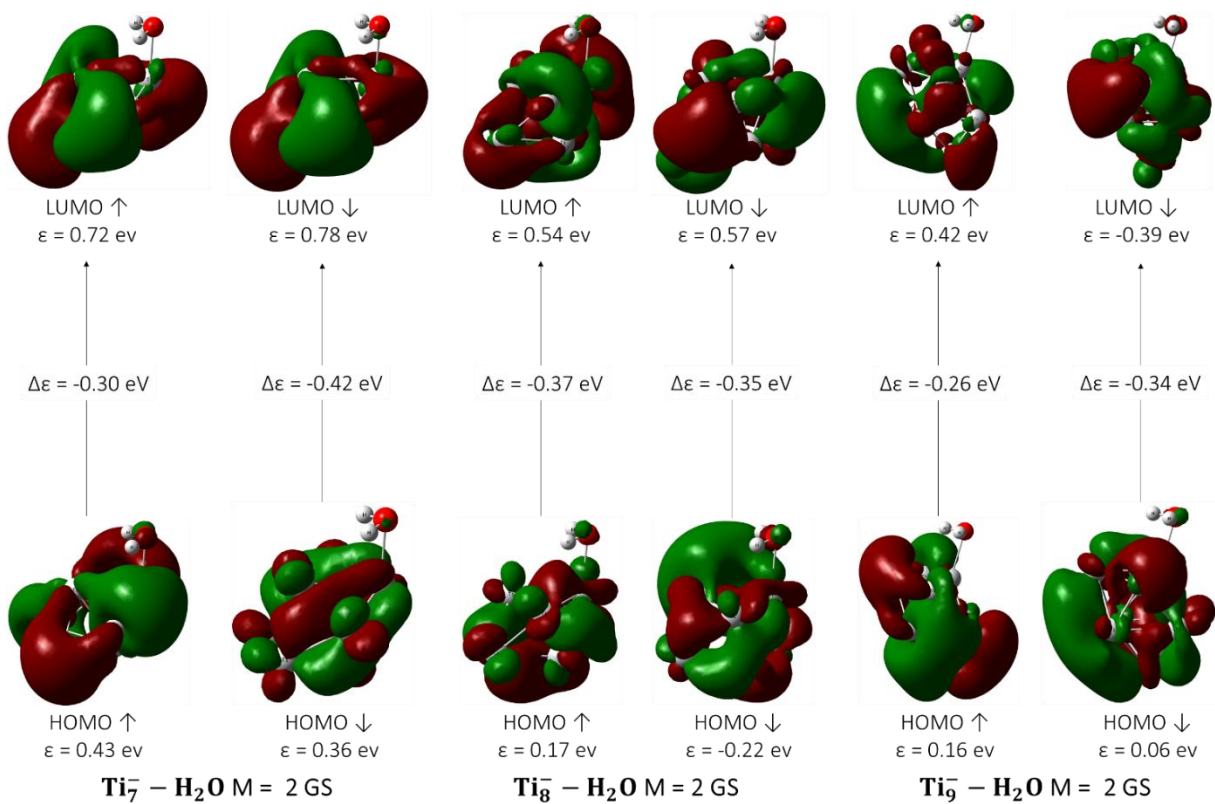


Figura 46 Orbitales moleculares de los sistemas  $\text{Ti}_n^- - \text{H}_2\text{O}$  (continuación)

## 6. Conclusiones

En el presente trabajo se logró la caracterización de los cúmulos de hasta 9 átomos de titanio en estado neutro, catiónico y aniónico, así como el de los cúmulos con una molécula de agua. El análisis de la distribución de carga, carácter metálico y frecuencias en el infrarrojo fue realizado en orden de obtener indicios de la reactividad y estabilidad hacia el agua.

Fue posible obtener una relación entre la configuración electrónica efectiva y el análisis de carga por átomo, así como la población de espín, mediante el análisis de NBO. Se consiguió observar con el análisis de los cúmulos aislados que una disminución en la densidad electrónica desemboca en momentos magnéticos altos y menor población de carga. Estos parámetros se pueden relacionar con la coordinación que exhibe cada átomo dentro del cúmulo.

Para nuestro sistema de estudio, resultó complicado comparar con valores experimentales, ya que no se han reportado las energías de fragmentación para los cúmulos neutros y no se han reportado energías de ionización, sin embargo, éstos se compararon con datos teóricos reportados en la literatura, como lo fue para las energías de unión, donde nuestros resultados tienen la misma tendencia ascendente respecto al número de átomos de titanio como los reportados por el equipo de Houqian et al. En el caso de la ruta de fragmentación nuestros resultados son predictivos.

En los sistemas catiónicos de los cúmulos aislados en el estudio de las energías de fragmentación, los resultados obtenidos con BPW91-D2 convergen con los datos encontrados experimentalmente, dando así confiabilidad al método.

Las energías de Ionización obtenidas para los cúmulos  $Ti_n$  con  $n = 1, 3-9$  son predictivas, para el dímero la energía de ionización obtenida con BPW91-D2 se pudo comparar con el dato experimental reportado, obteniendo así una diferencia de 0.06 eV con el valor experimental.

Los sistemas para los cúmulos aniónicos aislados han sido estudiados tanto teóricamente como experimentalmente, teniendo así una referencia para lograr comparar los resultados obtenidos con BPW91-D2, donde nuestros resultados convergen con los reportados experimentalmente.



Con la ayuda de la teoría de orbitales moleculares se caracterizaron propiedades cualitativas en los complejos cúmulo – agua, sabiendo que las energías de unión de H<sub>2</sub>O serán mayores mientras más profundo es el orbital LUMO del motivo metálico, así como la relación de su deslocalización con el sitio preferente de la adsorción.

En cuestión de parámetros electrónicos el cúmulo metálico presenta la capacidad de redireccionar la densidad electrónica hacia la formación de un enlace con el agua. Los momentos magnéticos de Ti<sub>n</sub> y Ti<sub>n</sub><sup>+</sup> decrecen rápidamente a cero y se ven afectados por la adsorción de H<sub>2</sub>O. Para los cúmulos de Ti<sub>n</sub> – H<sub>2</sub>O con n = 4,6 y 9 aumenta notoriamente.

Por medio del enlace metal – oxígeno, la adsorción de agua se realiza en los sitios superiores del ion Ti<sub>n</sub><sup>+</sup>. En la caso de los sistemas neutro y aniónico, el átomo metálico se encuentra entre los átomos de O y H propiciando así un enlace agóstico, ya que se produce la activación del enlace O – H, como se observó principalmente para los sistemas neutros y aniónicos: Ti<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O (Tabla 5.6.1), Ti<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O (Tabla 5.6.2), Ti<sub>6</sub> – H<sub>2</sub>O (Tabla 5.6.3), Ti<sub>8</sub> – H<sub>2</sub>O (Tabla 5.6.4) y Ti<sub>9</sub> – H<sub>2</sub>O (Figura 34a).

El estudio experimental de la interacción de cúmulos con agua es actualmente un tema de gran actividad que se está desarrollando por diferentes laboratorios del mundo, estos resultados son interesantes, pero son muy limitados ya que no permiten determinar algunas propiedades como el sitio de adsorción. Aquí es donde los estudios teóricos resultan de gran utilidad para entender estos resultados experimentales. El sistema de estudio del presente trabajo cuenta con datos experimentales muy limitados y los estudios teóricos son enfocados a los sistemas de Ti<sub>n</sub> aislados y en algunos casos la diferencia del resultado teórico y experimental es significativa, por lo cual este trabajo resulta interesante ya que los resultados obtenidos para los sistemas aislados convergen bastante bien con lo reportado experimentalmente.

Para los sistemas metal – ligante (Ti<sub>n</sub><sup>0, ±1</sup> - H<sub>2</sub>O), los resultados son predictivos, ya que, aunque Ju-Guang Han y J.A. Morales, realizaron el estudio de Ti(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>0,+1</sup>, n=1-5, y Duncan realizara el estudio de Ti(H<sub>2</sub>O)Ar<sup>+</sup>, en este estudio se incrementa el tamaño del cúmulo, y no el número de ligantes alrededor del cúmulo, por lo cual, el presente trabajo abre una oportunidad de realizar

este estudio experimentalmente, y así poder corroborar si los sistemas pueden aptos para la activación del enlace O – H y de esta forma obtener H<sub>2</sub>, el cual puede aprovecharse como materia prima en la generación de energía.

## 7. Lista de Tablas

Tabla 5.1.1 . Energía de transición correspondiente a $3d^24d^2 \rightarrow 3d^34s$ para el átomo de titanio .....	20
Tabla 5.1.2 Eigenfunciones de espín [69].....	21
Tabla 5.1.3 Parámetros estructurales de los cúmulos neutros.....	34
Tabla 5.1.4. Parámetros estructurales de los cúmulos catiónicos .....	36
Tabla 5.1.5 Parámetros estructurales para los cúmulos aniónicos. ....	37
Tabla 5.1.6 Configuración electrónica de valencia para los átomos de Ti en su estado basal en los cúmulos de $Ti_n$ $n \leq 9$ .....	39
Tabla 5.1.7. Momento magnético promedio por átomo y dipolar de los estados basales.....	40
Tabla 5.2.1 Energías de disociación $D_e$ estimadas para las rutas de disociación de los cúmulos de $Ti_n$ .....	42
Tabla 5.2.2 Energías de unión ( $E_b$ ).....	43
Tabla 5.2.3 Energías de disociación $D_e^+$ estimadas para las rutas de disociación de los cúmulos de $Ti_n^+$ .....	44
Tabla 5.2.4 Energías de disociación $D_e^-$ estimadas para las rutas de disociación de los cúmulos de $Ti_n^-$ .....	45
Tabla 5.3.1 Energías de Ionización para los cúmulos de $Ti_n$ .....	46
Tabla 5.3.2 Afinidades Electrónicas para los cúmulos de $Ti_n$ .....	47
Tabla 5.5.1 Cambio de multiplicidad de los cúmulos aislados.....	52
Tabla 5.5.2 Brechas energéticas HOMO– LUMO para los cúmulos aislados .....	54

Tabla 5.6.1 Estructuras para el sistema $Ti_3 - H_2O$ excitadas que presentan enlace agóstico.....	62
Tabla 5.6.2 Estructuras para el sistema $Ti_4 - H_2O$ excitadas que presentan enlace agóstico.....	65
Tabla 5.6.3 Estructuras para el sistema $Ti_6 - H_2O$ excitadas que presentan enlace agóstico.....	69
Tabla 5.6.4 Estructuras para el sistema $Ti_8 - H_2O$ excitadas que presentan enlace agóstico.....	73
Tabla 5.6.5 Parámetros electrónicos de los sistemas $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ .....	75
Tabla 5.6.6 Parámetros electrónicos de los sistemas $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ .....	76
Tabla 5.6.7 Energía de unión para los sistemas cúmulo – agua (kcal/mol).....	77
Tabla 5.7.1 Energías de Ionización adiabáticas para los sistemas $Ti_n - H_2O$ .....	79
Tabla 5.9.1 Cambio de multiplicidad de los cúmulos de $Ti_n - H_2O$ .....	87
Tabla 5.9.2 Brecha energética HOMO – LUMO de los sistemas $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ .....	90

## 8. Lista de Figuras

Figura 1 Ejemplos de cúmulos [35]. .....	3
Figura 2 Métodos usados en la preparación de cúmulos metálicos en fase gaseosa [49]. .....	5
Figura 3 Diagrama de HOMO y LUMO de una molécula. Cada círculo representa un electrón en un orbital, cuando una luz de una frecuencia suficientemente alta es absorbida en el HOMO, este brinca hacia el LUMO. («HOMO/LUMO», 2018) .....	7
Figura 4 Las energías de unión ( $E_b$ ) (a), el momento magnético (MM) (b) y la transferencia de carga electrónica de los átomos de metales de transición al grafeno ( $\Delta e$ ) (c) de $FTM_nOL@Gs$ finito. [70] .....	10
Figura 5. Estructuras basales de los dímeros de titanio, neutro, catiónico y anión. ....	22
Figura 6. Orbitales moleculares para el dímero de titanio neutro. ....	22
Figura 7 Estructuras basales para el cúmulo de 3 átomos de titanio, neutro, catión y anión ..	24
Figura 8. Isómero en su estado basal para el cúmulo de 3 átomos de titanio neutro .....	25
Figura 9 Estructuras basales para el cúmulo de 4 átomos de titanio, neutro, catión y anión ..	26
Figura 10. Isómero del cúmulo neutro de 4 átomos de titanio .....	27
Figura 11 Estructuras basales para el cúmulo de 5 átomos de titanio, neutro, catión y anión	28
Figura 12 Estructuras basales para el cúmulo de 6 átomos de titanio, neutro, catión y anión	30
Figura 13 Estructuras basales para el cúmulo de 7 átomos de titanio neutro, catión y anión .	31
Figura 14 Estructuras basales para el cúmulo de 8 átomos de titanio neutro, catión y anión .	32
Figura 15 Estructuras basales para el cúmulo de 9 átomos de titanio neutro, catión y anión .	33

Figura 16. Vector resultante del momento dipolar de las Estructuras $Ti_7$ catión (a) y anión (b) .....	41
Figura 17. Gráfico de las energías de unión para los cúmulos de $Ti_n$ ( $n \leq 9$ ) neutros, catiónicos y aniónicos. ....	43
Figura 18. Energías de disociación para los cúmulos de $Ti_n$ catiónicos, comparados con los datos reportados. ....	45
Figura 19. Energías de disociación para los sistemas $Ti_n$ (neutro, catiónico y aniónico).....	46
Figura 20. Gráfico de la Energía de Ionización teórica obtenida y la Afinidad electrónica obtenida teóricamente en el presente trabajo, y la obtenida por el grupo de Liu et al. [41] .....	49
Figura 21 Espectros de infrarrojo de los cúmulos $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=3$ y 4 .....	50
Figura 22 Espectros de infrarrojo de los cúmulos $Ti_n$ , $Ti_n^+$ y $Ti_n^-$ con $n=5$ a 9 .....	51
Figura 23. Orbitales moleculares de los sistemas $Ti_n^{0,\pm 1}$ .....	56
Figura 24 Orbitales moleculares de los sistemas $Ti_n^{0,\pm 1}$ (continuación).....	57
Figura 25. Estructura basal de la molécula de agua .....	58
Figura 26 Estructuras basales para el cúmulo de $Ti-H_2O$ neutro, catión y anión .....	59
Figura 27 Estructuras basales para el cúmulo de $Ti_2-H_2O$ neutro, catión y anión.....	61
Figura 28 Estructuras basales para el cúmulo de $Ti_3-H_2O$ neutro, catión y anión.....	62
Figura 29 Estructuras basales para el cúmulo de $Ti_4-H_2O$ neutro, catión y anión.....	64
Figura 30. Estructuras basales para el cúmulo de $Ti_5-H_2O$ neutro, catión y anión.....	67
Figura 31 Estructuras basales para el cúmulo de $Ti_6-H_2O$ neutro, catión y anión.....	69

Figura 32 Estructuras basales para el cúmulo de $Ti_7-H_2O$ neutro, catión y anión.....	71
Figura 33 Estructuras basales para el cúmulo de $Ti_8-H_2O$ neutro, catión y anión.....	72
Figura 34 Estructuras basales para el cúmulo de $Ti_9-H_2O$ neutro, catión y anión.....	74
Figura 35. Energías de unión $Ti_n^{0,\pm 1} - H_2O$ .....	78
Figura 36 Comparación de la energía de Ionización de los cúmulos – agua y los cúmulos aislados .....	79
Figura 37 Espectro IR para los sistemas $Ti_2 - H_2O$ y $Ti_3 - H_2O$ (neutro, catión y anión) y el corrimiento de las bandas del agua .....	82
Figura 38 Espectro IR para los sistemas $Ti_4 - H_2O$ y $Ti_5 - H_2O$ (neutro, catión y anión) y el corrimiento de las bandas del agua .....	83
Figura 39 Espectro IR para los sistemas $Ti_6 - H_2O$ y $Ti_7 - H_2O$ (neutro, catión y anión) y el corrimiento de las bandas del agua .....	84
Figura 40 Espectro IR para los sistemas $Ti_8 - H_2O$ y $Ti_9 - H_2O$ (neutro, catión y anión) y el corrimiento de las bandas del agua .....	85
Figura 41 Orbitales moleculares de los sistemas $Ti_n - H_2O$ .....	89
Figura 42 Orbitales moleculares de los sistemas $Ti_n - H_2O$ (continuación).....	91
Figura 43 Orbitales moleculares de los sistemas $Ti_n^+ - H_2O$ .....	92
Figura 44 Orbitales moleculares de los sistemas $Ti_n^+ - H_2O$ (continuación) .....	93
Figura 45 Orbitales moleculares de los sistemas $Ti_n^- - H_2O$ .....	93
Figura 46 Orbitales moleculares de los sistemas $Ti_n^- - H_2O$ (continuación).....	94

Figura 47 Orbitales moleculares para los cúmulos de  $Ti_n$ ,  $Ti_n^+$  y  $Ti_n^-$  con  $n \leq 9$ .....113

Figura 48 Orbitales moleculares para los cúmulos de  $Ti_n$ ,  $Ti_n^+$  y  $Ti_n^-$  con  $n \leq 9$  (Continuación)114

Figura 49 Orbitales moleculares para los cúmulos de  $Ti_n$ ,  $Ti_n^+$  y  $Ti_n^-$  con  $n \leq 9$  (Continuación)115



## 9. Apéndice

### 9.1 Teoría de funcionales de densidad

#### 9.1.1 Antecedentes

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) es principalmente una teoría de la estructura electrónica del estado fundamental expresada en términos de la distribución electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Esta teoría permite reemplazar la función de onda de N-electrones,  $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ , la ecuación de Schrödinger asociada por la densidad electrónica y su esquema de cálculo asociado. Así mismo DFT sigue las premisas de los teoremas de Hohenberg y Kohn [26].

DFT permite obtener información electrónica relevante de sistemas químicos y físicos específicos, de una manera computacionalmente accesible, a través de la utilización de la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ [49]. Toda la información que se puede abstraer de un sistema cuántico se podrá realizar una vez conocida la función de onda  $\Psi$ , o en su defecto, una aproximación a esta.

Esta teoría permite aproximar la solución independiente del tiempo (sin tomar efectos relativistas) de la ecuación de Schrödinger, la cual es función de las coordenadas de los electrones y núcleos del sistema [32]:

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

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

Por otra parte, del operador Hamiltoniano se puede obtener la energía total del sistema, tomando en cuenta las contribuciones de la energía cinética de electrones y núcleos y la energía

potencial entre estas partículas (atractiva: electrón-núcleo y repulsiva: electrón-electrón y núcleo-núcleo).

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

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

Existen diversas simplificaciones a la ecuación independiente del tiempo, las más usada es la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual toma en cuenta el movimiento relativo de las partículas debido a su masa. El núcleo más ligero existente  $^1\text{H}$ , pesa aproximadamente 1800 veces más que un electrón, por esta razón, se infiere que el movimiento de los núcleos es demasiado lento. La aproximación consiste en tomar la posición de los núcleos como una cantidad fija, eliminando de esta forma la energía cinética de los núcleos, y transformando la energía de repulsión de núcleos en un valor meramente constante [32]. El Hamiltoniano resultante de esta aproximación, así como la función y energía obtenida, se les concede el adjetivo de electrónicos.

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

La aproximación de Thomas y Fermi de 1927 es un modelo cuántico estático, basado en el gas de electrones homogéneo, el cual toma en consideración únicamente su energía cinética, mientras que las otras interacciones núcleo-núcleo y electrón-electrón se analizan de forma clásica [16, 58]. Aunque la energía cinética no es exactamente descrita y los efectos de

intercambio y correlación no son tomados en cuenta, esta aproximación logra obtener la energía del sistema de la densidad electrónica, es decir, la energía es un funcional de la densidad:  $E_{TF}[\rho r]$ .

Además, Slater en 1951 [54] construyó una simplificación de intercambio bajo el marco de Hartree-Fock utilizando la densidad electrónica para obtener una aproximación que depende únicamente de valores locales de la misma y tomando en cuenta la anti-simetría de la función de onda.

### 9.1.1.1 Teoremas de Hohenberg y Khon

Teorema 1. *El potencial externo  $v(r)$  es determinado por la densidad  $\rho(r)$*

En 1964 Hohenberg y Khon [26] demostraron que la energía del estado basal  $E_0$  es funcional de la densidad electrónica  $E_0[\rho]$ .

Sea:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (A - 3)$$

donde:

$$v(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_i} \quad (A - 4)$$

es la energía potencial entre el electrón  $i$  y los núcleos, y se conoce como el potencial externo que actúa sobre el electrón  $i$ , ya que tiene un origen externo al sistema de electrones.

El hamiltoniano puramente electrónico es la suma de la energía cinética, el potencial debido a la atracción entre el núcleo y los electrones y el potencial debido a la repulsión entre electrones:

$$E = T + V_{ne} + V_{ee} \quad (A - 5)$$

cuando se introduce el teorema de Hohenberg y Kohn obtenemos:

$$E_0 = E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (A - 6)$$

Donde  $E_v$  es la energía que depende del potencial externo y  $V_{ne}$  se define como:

$$V_{ne} = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (A - 7)$$

Otro teorema propuesto por Hohenberg y Kohn establece que se puede encontrar la energía molecular empleando el método variacional y establece:

*Teorema 2 Para una densidad de prueba  $\rho(r)$  tal que  $\rho(r) \geq 0$  y  $\int \rho(r)dr = N$ ,*

$$T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho v(\vec{r})d\vec{r} \geq E_v[\rho] \quad (A - 8)$$

Se puede calcular la energía sin que se requiera el cálculo de la función de onda; sin embargo, el teorema de Hohenberg y Kohn no indica cómo calcular  $E_0$  a partir solamente de  $\rho$ , cuando se conoce el funcional  $E[\rho]$ .

### 9.1.1.2 Método de Kohn y Sham

Cada potencial externo produce una densidad única por eso se puede conocer el potencial externo si se conoce la densidad. Kohn y Sham en 1965 [34] propusieron un método para encontrar  $\rho$  y a partir de ella  $E_0$ .

Consideran un sistema de referencia ficticio y denominado sistema no interactuante de  $n$  electrones, los cuales experimentan el mismo potencial externo, de tal manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta de la molécula en estudio.

$$\rho_s = \rho \quad (A - 9)$$

Y tienen un hamiltoniano de la forma siguiente:

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(\vec{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{KS} \quad (A - 10)$$

donde  $h_i^{KS}$  es el hamiltoniano de *Kohn-Sham* de un electrón. Con esto es posible escribir la función de valores propios:

$$h_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (A - 11)$$

donde  $\theta_i^{KS}$  son los orbitales para el sistema de referencia ficticio de electrones no interactuantes y son funciones propias del hamiltoniano de *Kohn-Sham* y  $\varepsilon_i^{KS}$  es la energía de estos mismos orbitales.

Se puede definir la diferencia entre este sistema y el sistema real como:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] + T_s[\rho] \quad (A - 12)$$

donde  $\Delta T$  es la diferencia entre la energía cinética electrónica de la molécula real y la del sistema de referencia.

De la misma manera se establece la diferencia siguiente:

$$V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{1,2}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (A - 13)$$

donde el segundo término del lado derecho de la igualdad es la expresión clásica para la energía potencial de repulsión entre los electrones si se les considera dentro de una distribución de carga continua con densidad electrónica  $\rho$ .

Con las ecuaciones A-12 y A-13 se puede reescribir la ecuación A-6:

$$Ev[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{1,2}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta T_s[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (A - 14)$$

donde los términos  $\Delta T$  y  $\Delta V_{ee}[\rho]$  no se conocen y se incluyen en el funcional de energía de correlación e intercambio:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T_s[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (A - 15)$$

Por lo tanto, es posible determinar  $E_0$  a partir de la densidad, siempre y cuando se puedan encontrar los orbitales de Kohn y Sham (ecuación  $A - 10$ ) y se conozca el funcional de intercambio y correlación  $E_{xc}[\rho]$ , que contiene los términos para la energía de correlación cinética, la energía de intercambio (que se origina en el requerimiento de asimetría) y la energía de correlación coulombica.

Aun con estas aproximaciones no se conoce el funcional  $E_{xc}$ . Por eso se desarrollaron diferentes métodos dentro de la teoría como *LDA* (*Local Density Approximation, por sus siglas en inglés*) y *GGA* (*General Gradient Approximation, por sus siglas en inglés*). La primera supone que en cada punto la energía de correlación e intercambio dependen sólo de ese punto y la segunda es un poco más sofisticada, ya que considera en cada punto el valor de la densidad y de sus gradientes [14].

Los diferentes tratamientos en la teoría de los funcionales de la densidad consisten en utilizar el funcional de intercambio y correlación que describa mejor al sistema en estudio. BPW91 es un funcional puro, de gradiente generalizado. Se compone de los funcionales de intercambio B88 [5] y de correlación PW91 [45].

## 9.1.2 Funcional BPW91

BPW91 se refiere al funcional de intercambio electrónico de Becke de 1988 y el de correlación publicado por Perdew y Wang en 1991. Dicho funcional es un funcional de gradiente generalizado. Este tipo de funcionales no usan únicamente la densidad electrónica en un punto  $r$ , sino también información acerca del gradiente de la densidad  $\nabla\rho(r)$ , con el motivo de tomar en cuenta la no-homogeneidad de la densidad electrónica [14].

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

$$E_{XC}^{BPW91} = E_X^{B88} + E_C^{PW91} \quad (A - 16)$$

En donde la energía de intercambio tiene la forma [54]:

$$E_X^{B88} = -\frac{3}{2} \left[ \frac{3}{4\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} d^3r - \beta \sum_{\sigma} \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3r \quad (A - 17)$$

El primer término corresponde a la energía de intercambio bajo la aproximación local de la densidad (LDA) basada en la idea del gas de electrones uniforme.  $x_{\sigma}$  se denomina la relación entre el gradiente de la densidad y la densidad a la potencia 4/3. El factor  $\beta$  es una constante de ajuste calibrada para energías de gases nobles y la primera serie de metales de transición.

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

$$E_C^{PW91} = \int d^3r \rho [E_C(r_s, \zeta) + H(t, r_s, \zeta)] \quad (A - 18)$$

En dónde el valor de t es en gradiente escalado:

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2gk_s\rho} \quad (A - 19)$$

Con,

$$g = \frac{\left[ 1 + \zeta^{\frac{2}{3}} + 1 - \zeta^{\frac{2}{3}} \right]}{2} \quad (A - 20)$$

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

$$k_s = (4k_f/\pi)^{1/2} \quad (A - 21)$$

Por último, la función  $H$  se define por la suma de  $H_1$  y  $H_0$

$$H_0 = \frac{g^3 \beta^2}{2\alpha} \ln \left[ 1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \quad (A - 22)$$

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

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{e^{-2\alpha\epsilon(r_s, \zeta)/g^3 \beta^2} - 1} \quad (A - 23)$$

$$H_1 = \nu [C_c r_s - C_c 0 - 3C_x/7] g^3 t^2 e^{-100g^4 (k_s^2/k_f^2) t^2} \quad (A - 24)$$

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

### 9.1.3 Corrección por dispersión de Grimme D2

La idea principal de la corrección de Grimme es el remplazo de una parte de los efectos de correlación no locales, de largo y mediano alcance por un funcional conveniente corregido por gradiente. Describiendo de mejor forma interacciones químicas desde enlaces no covalentes en complejos hasta termoquímica de metales de transición [21].

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

Para obtener la energía total del sistema agregando dispersión se usa la relación A-25.

$$E_{DFT-D2} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (A - 25)$$

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



$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (A - 26)$$

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} \quad (A - 27)$$

$N_{at}$  es el número de átomos del sistema  $C_6^{ij}$  denota el coeficiente de dispersión para cada par de átomos  $ij$  [21],  $s_6$  es el factor de escalamiento global que varía con el funcional utilizado,  $R_{ij}$  es la distancia interatómica. Para evadir singularidades en distancias pequeñas  $R$ , se utiliza la función de amortiguamiento  $f_{dmp}(R_{ij})$  definida como:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d\left(\frac{R_{ij}}{R_r} - 1\right)}} \quad (A - 28)$$

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

# 10. Anexos

## 10.1 Orbitales moleculares $Ti_n^{\pm 1}$

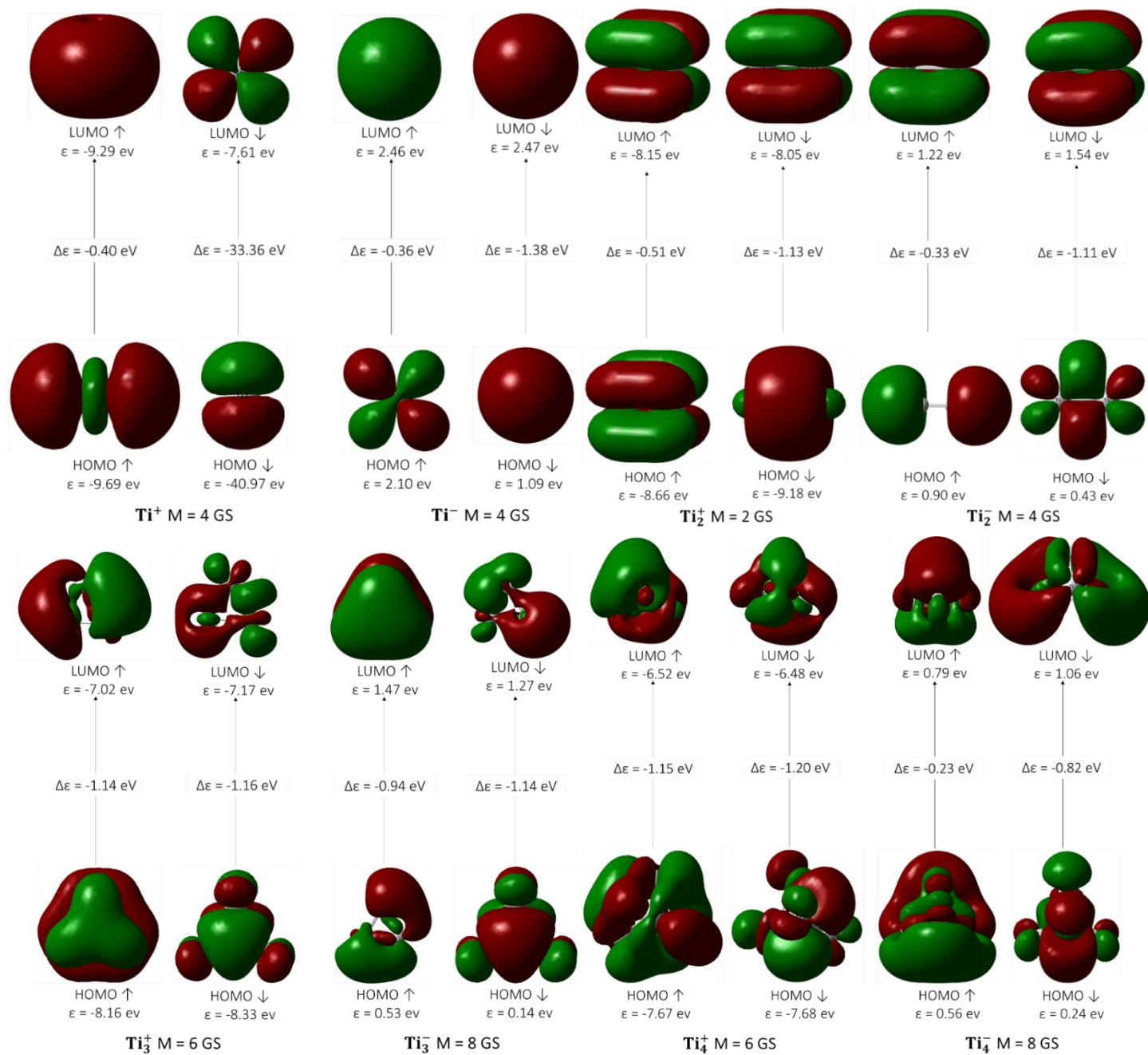


Figura 47 Orbitales moleculares para los cúmulos de  $Ti_n$ ,  $Ti_n^+$  y  $Ti_n^-$  con  $n \leq 9$

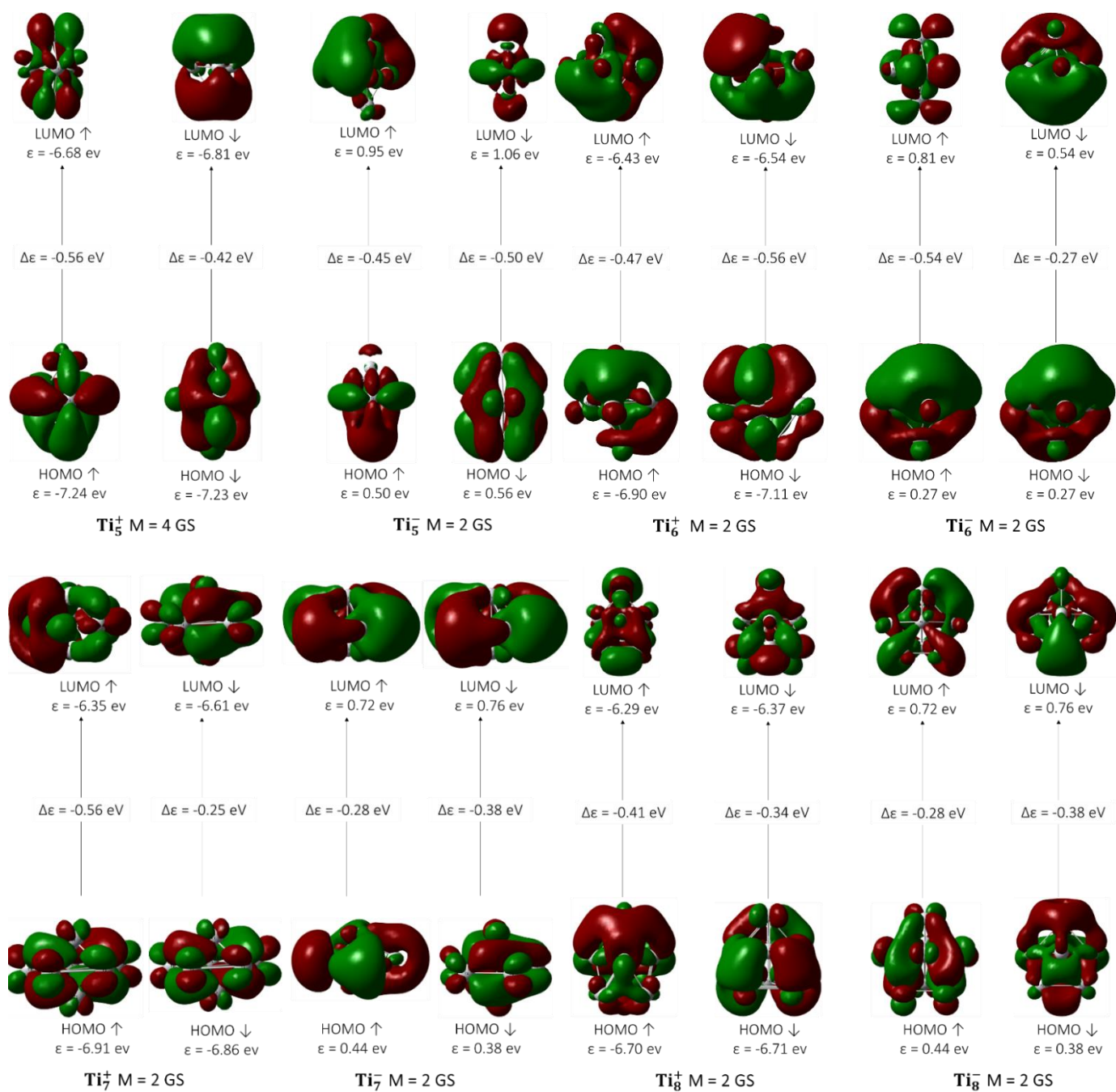


Figura 48 Orbitales moleculares para los cúmulos de  $Ti_n$ ,  $Ti_n^+$  y  $Ti_n^-$  con  $n \leq 9$  (Continuación)

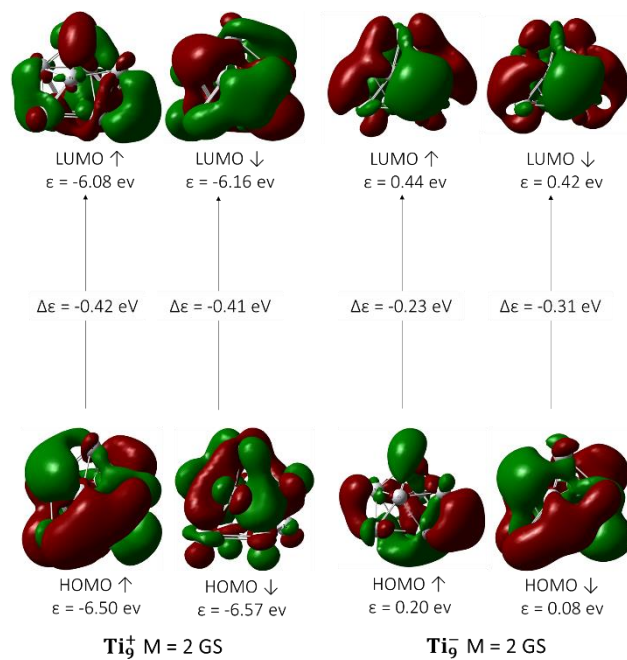


Figura 49 Orbitales moleculares para los cúmulos de  $Ti_n$ ,  $Ti_n^+$  y  $Ti_n^-$  con  $n \leq 9$  (Continuación)

## 11. Referencias

- [1] A.B.C Patzer, Chang, D. Sülzle (2014) A density functional study of small  $Ti_xCy$  ( $x, y = 1-4$ ) molecules and their thermochemical properties, *Chem Phys Letters* 612, 39-44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2014.07.068>
- [2] Anderson S. Chaves, Mauricio J. Piotrowski and Juarez L. F. Da Silva. (2017). Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters (30  $TM_n$  systems for  $n = 2-15$ ): a density functional theory investigation. *Phys.Chem.Chem.Phys*, 19, 15484-15502. 2017 <https://doi.org/10.1039/c7cp02240a>
- [3] Anot, E. C., Villanueva, M. S., Hernández, A. B., Hernández, W. I., & Castro, M. (2018). Retention of carbon monoxide onto magnetic [BN fullerene: B<sub>6</sub>]- and [BN fullerene: C<sub>6</sub>]- nanocomposites. *Applied Physics A*, 124(9). <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2015-5>
- [4] Attia, Y., & Samer, M. (2017). Metal clusters: New era of hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 878-892. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.113>
- [5] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098-3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [6] 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. <https://doi.org/10.3390/catal4040356>
- [7] Castleman, A. W., & Jena, P. (2006). Clusters: A bridge across the disciplines of environment, materials science, and biology. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(28), 10554-10559. <https://doi.org/10.1073/pnas.0601780103>
- [8] Castro, M., & Chigo Anota, E. (2018). Growth of iron clusters on octahedral B<sub>12</sub>N<sub>12</sub> cage: A time-dependent-DFT analysis. *Structural Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1193-2>
- [9] Castro, Miguel, 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.  
<https://doi.org/10.1063/1.1532000>
- [10] Christoph Elschenbroich, Albrecht Salzer. (1992). *Organometallics: A concise introduction*. New York, Basel, Cambridge: Weinheim.
- [11] Chizallet, C., & Raybaud, P. (2014). Density functional theory simulations of complex catalytic materials in reactive environments: Beyond the ideal surface at low coverage. *Catal. Sci. Technol.*, 4(9), 2797-2813. <https://doi.org/10.1039/C3CY00965C>
- [12] Chrétien, S., Gordon, M. S., & Metiu, H. (2004). Density functional study of the adsorption of propene on mixed gold-silver clusters, *AunAgm: Propensity rules for binding*. *The Journal of Chemical Physics*, 121(20), 9931-9937.  
<https://doi.org/10.1063/1.1809601>
- [13] Cox, D. M., Reichmann, K. C., Trevor, D. J., & Kaldor, A. (1988). CO chemisorption on free gas phase metal clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 88(1), 111-119.  
<https://doi.org/10.1063/1.454643>
- [14] Cuevas Gabriel y Cortés Fernando . *Introducción a la química computacional*. Fondo de cultura económica. 2003, p. 23.
- [15] D.J. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li X.; Hratchian, H.P.; Ixmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnerber, "Gaussian 09", Gaussian, Inc. Wallingford CT, pp. 2-3, 2009
- [16] E. Fermi, "Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo", *Rend. Accad. Naz. Lincei.*, vol.28 no. 6, pp. 1049-1080, 1927
- [17] Feigerle, C. S., Corderman, R. R., Bobashev, S. V., & Lineberger, W. C. (1981). Binding energies and structure of transition metal negative ions. *The Journal of Chemical Physics*, 74(3), 1580-1598. <https://doi.org/10.1063/1.441289>
- [18] Fernando, A., Weerawardene, K. L. D. M., Karimova, N. V., & Aikens, C. M. (2015). Quantum Mechanical Studies of Large Metal, Metal Oxide, and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Clusters. *Chemical Reviews*, 115(12), 6112-6216.  
<https://doi.org/10.1021/cr500506r>

- [19] Foster, J. P., & Weinhold, F. (1980). Natural hybrid orbitals. *Journal of the American Chemical Society*, 102(24), 7211-7218. <https://doi.org/10.1021/ja00544a007>
- [20] Francisco, H., Bertin, V., Soto, J. R., & Castro, M. (2016). Charge and Geometrical Effects on the Catalytic N<sub>2</sub>O Reduction by Rh<sub>6</sub> – and Rh<sub>6</sub> + Clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(41), 23648-23659. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08172>
- [21] Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15), 1787-1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>
- [22] Haberland, H., Karrais, M., Mall, M., & Thurner, Y. (1992). Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 10(5), 3266-3271. <https://doi.org/10.1116/1.577853>
- [23] Han, J.-G., & Morales, J. A. (2006). A theoretical investigation on the clusters by density functional theory methods. *Chemical Physics*, 323(2-3), 249-258. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2005.09.023>
- [24] Haslett, T. L., Moskovits, M., & Weitzman, A. L. (1989). Dissociation energies of transition metal diatomics. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 135(2), 259-269. [https://doi.org/10.1016/0022-2852\(89\)90155-0](https://doi.org/10.1016/0022-2852(89)90155-0)
- [25] Hennig, C. (2015). What are the true clusters? *Pattern Recognition Letters*, 64, 53-62. <https://doi.org/10.1016/j.patrec.2015.04.009>
- [26] Hohenberg, P. & Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review*. 1964, 136, B864-B871. DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864
- [27] Hosmane, N. S. (2017). Cluster Chemistry and Isolobal Fragments. En *Advanced Inorganic Chemistry* (pp. 171-195). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801982-5.00009-6>
- [28] Irigoras, A., Fowler, J. E., & Ugalde, J. M. (s. f.). On the Reactivity of Ti<sup>+</sup>(4F,2F). Reaction of Ti<sup>+</sup> with OH<sub>2</sub>. 8.
- [29] J. C. Cuevas, "Introduction to density functional theory," Present. Slides, vol. 1, pp. 1-7, 2004

- [30] Jaeger, T. D., & Duncan, M. A. (2005). Photodissociation of  $M+(\text{benzene})_x$  complexes ( $M=\text{Ti, V, Ni}$ ) at 355nm. *International Journal of Mass Spectrometry*, 241(2-3), 165-171. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.12.011>
- [31] Karlsson, L., Lindgren, B., & Sassenberg, U. (s. f.). The Au-X3Ag band system of jet-cooled Ti 2. 5.
- [32] Kashtanov, P. V., & Smirnov, B. M. (2010). Nanoclusters: Properties and processes. *High Temperature*, 48(6), 846-859. <https://doi.org/10.1134/S0018151X10060118>
- [33] Koch, W., & Holthausen, M. C. (2001). *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH Verlag GmbH. <https://doi.org/10.1002/3527600043>
- [34] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 137(6A), A1697-A1705. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1697>
- [35] Kohn, W., Becke, A. D., & Parr, R. G. (1996). Density Functional Theory of Electronic Structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 12974-12980. <https://doi.org/10.1021/jp960669l>
- [36] Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R., & Pople, J. A. (1980). Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 72(1), 650-654. <https://doi.org/10.1063/1.438955>
- [37] Lazauskas, T., Sokol, A. A., Buckeridge, J., Catlow, C. R. A., Escher, S. G. E. T., Farrow, M. R., Mora-Fonz, D., Blum, V. W., Phaahla, T. M., Chauke, H. R., Ngoepe, P. E., & Woodley, S. M. (2018). Thermodynamically accessible titanium clusters  $\text{Ti}_N$ ,  $N = 2-32$ . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(20), 13962-13973. <https://doi.org/10.1039/C8CP00406D>
- [38] Li, B., Ma, Z., & Pan, Q. (2016). Stabilities of  $\text{Al}_n\text{Cu}$  ( $n = 1-19$ ) Clusters and Magnetic Properties of Three Cu-Doped Al Clusters. *Journal of Cluster Science*, 27(3), 1041-1056. <https://doi.org/10.1007/s10876-016-0987-x>
- [39] Li, Lian, C.-X. Su, and P. B. Armentrout. (1992). Collision-induced dissociation of  $\text{Ti}_n$  ( $n=2-22$ ) with Xe: Bond energies, geometric structures, and dissociation pathways. *The Journal of Chemical Physics*, (97), 4084



- [40] Limon, P., Miralrio, A., & Castro, M. (2018). Adsorption and dissociation of carbon monoxide on iron and iron-carbon clusters:  $\text{Fe}_n + 2\text{CO}$  and  $\text{Fe}_n\text{C} + 2\text{CO}$ ,  $n = 4$  and 7. A theoretical study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1129, 37-47. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2018.02.018>
- [41] Liu, S.-R., Zhai, H.-J., Castro, M., & Wang, L.-S. (2003). Photoelectron spectroscopy of Tin- clusters ( $n = 1-130$ ). *The Journal of Chemical Physics*, 118(5), 2108-2115. <https://doi.org/10.1063/1.1531999>
- [42] López-Quintela, M. A. (2003). Synthesis of nanomaterials in microemulsions: Formation mechanisms and growth control. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8(2), 137-144. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00019-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00019-0)
- [43] Luo, S. (s. f.). Discussion on the origin of magic numbers in clusters. 11.
- [44] M. Doverstål, B. Lindgren, U. Sassenberg, C. A. Arrington, and M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* 97, 7087 (1992).
- [45] Martin Salazar-Villanueva, Pedro H. Hernández Tejeda, Umapada Pal, Jose F. Rivas-Silva, Jose I. Rodríguez Mora, and Jorge A. Ascencio. (2006). Stable Tin ( $n = 2-15$ ) Clusters and Their Geometries: DFT Calculations. *J. Phys. Chem. A*, 110, 10274-10278. <https://doi.org/10.1021/jp061332e>
- [46] Medina, J., de Coss, R., Tapia, A., & Canto, G. (2010). Structural, energetic and magnetic properties of small Tin ( $n = 2-13$ ) clusters: A density functional study. *The European Physical Journal B*, 76(3), 427-433. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2010-00214-3>
- [47] Meza, B., Miranda, P., & Castro, M. (2017). Structural and Electronic Properties of Hydrated  $\text{V}_n\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{V}_n + \text{H}_2\text{O}$ ,  $n \leq 13$ , Systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(8), 4635-4649. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11652>
- [48] Miralrio, A., Rangel Cortes, E., & Castro, M. (2018). Electronic properties and enhanced reactivity of MoS<sub>2</sub> monolayers with substitutional gold atoms embedded into sulfur vacancies. *Applied Surface Science*, 455, 758-770. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.220>
- [49] O'Hair, R. A. J., & Khairallah, G. N. (s. f.). Gas Phase Ion Chemistry of Transition Metal Clusters: Production, Reactivity, and Catalysis. 33.

- [50] Pan'kin, N. A. (2014). Structure of Ti<sub>N</sub> (N = 6–15) titanium cluster isomers. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 118(6), 856-862. <https://doi.org/10.1134/S106377611405015X>
- [51] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244-13249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- [52] R. Parr and W. Wang *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York 1989, Oxford, ISBN: 978-94-009-9027-2
- [53] Raghavachari, K., & Trucks, G. W. (1989). Highly correlated systems. Excitation energies of first row transition metals Sc–Cu. *The Journal of Chemical Physics*, 91(2), 1062-1065. <https://doi.org/10.1063/1.457230>
- [54] Reed, A. E., Curtiss, L. A., & Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6), 899-926. <https://doi.org/10.1021/cr00088a005>
- [55] Reed, A. E., Weinstock, R. B., & Weinhold, F. (1985). Natural population analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 83(2), 735-746. <https://doi.org/10.1063/1.449486>
- [56] Russo, T. V., Martin, R. L., & Hay, P. J. (1994). Density functional calculations on first-row transition metals. *The Journal of Chemical Physics*, 101(9), 7729-7737. <https://doi.org/10.1063/1.468265>
- [57] Russon, L. M., Heidecke, S. A., Birke, M. K., Conceicao, J., Morse, M. D., & Armentrout, P. B. (1994). Photodissociation measurements of bond dissociation energies: Ti + 2, V + 2, Co + 2, and Co + 3. *The Journal of Chemical Physics*, 100(7), 4747-4755. <https://doi.org/10.1063/1.466265>
- [58] Sansonetti, J. E., & Martin, W. C. (2005). Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 34(4), 1559-2259. <https://doi.org/10.1063/1.1800011>
- [59] Shyjumon, I., Gopinadhan, M., Helm, C. A., Smirnov, B. M., & Hippler, R. (2006). Deposition of titanium/titanium oxide clusters produced by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 500(1-2), 41-51. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.11.006>

- [60] Slater, J. C. (1951). A Simplification of the Hartree-Fock Method. *Physical Review*, 81(3), 385-390. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>
- [61] Sun, H., Ren, Y., Hao, Y., Wu, Z., & Xu, N. (2015). The stabilization mechanism of titanium cluster. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 80, 105-111. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2015.01.006>
- [62] Sun, H., Ren, Y., Wu, Z., & Xu, N. (2015). Density functional calculation of the growth, electronic and bonding properties of titanium clusters  $Ti_n$  ( $n=2-20$ ). *Computational and Theoretical Chemistry*, 1062, 74-83. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.03.021>
- [63] T. K. and J.M Roy Dennington, "GaussView, Version 5", Semichem Inc., Shawnee Mission KS,. 2009.
- [64] Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(05), 542. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>
- [65] Wang, J.-F., Fang, W.-H., Li, D.-S., Zhang, L., & Zhang, J. (2017). Cocrystal of  $\{Ti_4\}$  and  $\{Ti_6\}$  Clusters with Enhanced Photochemical Properties. *Inorganic Chemistry*, 56(5), 2367-2370. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02913>
- [66] Ward, T. B., Carnegie, P. D., & Duncan, M. A. (2016). Infrared spectroscopy of the  $Ti(H_2O)Ar^+$  ion-molecule complex: Electronic state switching induced by argon. *Chemical Physics Letters*, 654, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.04.065>
- [67] Wei, S. H., Zeng, Z., You, J. Q., Yan, X. H., & Gong, X. G. (2000). A density-functional study of small titanium clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 113(24), 11127-11133. <https://doi.org/10.1063/1.1319646>
- [68] Xiang, J., Wei, S. H., & Yan, X. H. (s. f.). A density-functional study of Al-doped Ti clusters:  $Ti_nAl_{n-13}$ ... 8.
- [69] Young, D. C. (2001). *Computational chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems*. Wiley. <http://www.dawsonera.com/depp/reader/protected/external/AbstractView/S9780471458432>

- [70] Zhang, X., Bian, Y., Sun, W., Hu, T., & Liu, Y. (2016). Electronic and magnetic properties regulation of finite to infinite half sandwich organo-transition-metal-complexes functionalized graphene. *RSC Advances*, 6(100), 97953-97960. <https://doi.org/10.1039/C6RA19951H>
- [71] Zhao, J., Qiu, Q., Wang, B., Wang, J., & Wang, G. (2001). Geometric and electronic properties of titanium clusters studied by ultrasoft pseudopotential. *Solid State Communications*, 118(3), 157-161. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00044-8](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00044-8)
- [72] Zhou, M., Zhang, L., Dong, J., & Qin, Q. (2000). Reactions of Group IV Metal Atoms with Water Molecules. Matrix Isolation FTIR and Theoretical Studies. *Journal of the American Chemical Society*, 122(43), 10680-10688. <https://doi.org/10.1021/ja0020658>