



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

ESTUDIO TEÓRICO DE CÚMULOS DE $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ Y
 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, CUANDO $n=1-10$.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

P R E S E N T A:

HILDA ROSA RAMÍREZ OLIVARES

ASESOR: DRA. PATRIZIA CALAMINICI

COASESOR: DRA. ESTHER AGACINO VALDÉS



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos
comunicar a usted que revisamos la Tesis :

Estudio Teórico de cúmulos $(Cu(H_2O)_n)^0$ y $(Cu(H_2O)_n)^-$, cuando $n=1-10$.

que presenta la pasante: Hilda Rosa Ramírez Olivares
con número de cuenta: 40409009-4 para obtener el título de :
Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en
el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 23 de Agosto de 2010.

PRESIDENTE

Dra. Esther Agacino Valdés

VOCAL

Dra. Guadalupe Pérez Caballero

SECRETARIO

Dra. Ana María Velázquez Sánchez

PRIMER SUPLENTE

Dr. Enrique Ramón Angeles Anquiano

SEGUNDO SUPLENTE

Dra. María Inés Nicolás Vázquez

[Handwritten signatures of the board members]

Tesis de licenciatura

Ramírez Olivares Hilda Rosa

8 de junio de 2010

AGRADECIMIENTOS

LE AGRADEZCO:

A mi Madre el apoyo que me dio y por estar a mi lado alentándome a seguir adelante sin importan la adversidad.

A mi abuela Esperanza por se una segunda madre para mi.

A mi Esposo por el apoyo brindado y sus sabios consejos.

A mi mejor amiga Susan Leyva por escuchar mis problemas a cada momento y el apoyo dado en toda la carrera.

A la Doctora Patrizia Calaminici por todo el conocimiento y asesoría brindada durante la realización de este trabajo.

A la Doctora Esther Agacino por toda la ayuda y asesoría brindada.

DEDICATORIAS

LE DEDICO ESTA TESIS:

A mi Madre, las dos pasamos por cosas difíciles pero con el apoyo que nos hemos brindado mutuamente es que se ha logrado pasar por las dificultades que se nos han presentado, tu y yo mamá, no se si habría llegado tan lejos sin una madre como tu, se que fue difícil para ti.

A mi Esposo, tu me has cambiado la perspectiva de la vida, ahora se que también es importante el ámbito personal y no solo lo que se logra por méritos profesionales.

A mi Abuela Esperanza, tu fuiste la persona que le dió apoyo a mi mamá cuando falleció mi padre y de alguna forma le ayudaste a realizar la función madre-padre, lo que soy como persona una buena parte fue por tu ejemplo.

A mi mejor amiga Susan Leyva, nos conocimos y empezamos a tratarnos por supervivencia pero cambio y fuimos amigas, nos hemos apoyado lo mas que se ha podido, hubieron ocasiones en que la vida nos puso pruebas durante la carrera, mi caso; la enfermedad de mi mamá y la mía propia, sin tu apoyo no se que habría pasado cuando estuve en crisis.

Índice

Introducción	7
Objetivos	10
1. Antecedentes	11
2. Metodología	16
2.1. Teoría de Funcionales de Densidad	16
2.2. Aproximación de Kohn-Sham	17
2.3. Aproximación de Densidad Local (LDA)	21
2.4. Aproximación de Densidad de Spín Local (LSDA)	22
2.5. Aproximaciones de gradiente corregido	23
2.6. Efectos relativistas	24
3. Detalles Computacionales	26
4. Resultados y Discusión	29
4.1. Geometrías Optimizadas	29
4.1.1. Sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ (n=1-10)	29
4.1.2. Sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ (n=1-10)	37
4.2. Frecuencias vibracionales	50
4.2.1. Frecuencias de los Sistemas neutros	50
4.2.2. Frecuencias de los Sistemas aniónicos	56
4.3. Diagrama de correlacion de orbitales moleculares	66
4.4. Puntos críticos de densidad	68
4.4.1. Puntos críticos de los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ (n=1-6)	68
4.4.2. Puntos críticos de los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ (n=1-6)	70

4.5. Propiedades Energéticas	72
4.5.1. Afinidad Electrónica	72
4.5.2. Energías de Disociación	74
Conclusiones	76
Pespectivas	78
Referencias	79
A. Energías Totales	82
B. Poblaciones de Mulliken	85
B.1. Poblaciones de Mulliken para los sistemas neutros	85
B.2. Poblaciones de Mulliken para los sistemas aniónicos	90

Índice de figuras

1.1. Esquematización reportada en el trabajo de T. Stanford	11
3.1. Procedimiento de trabajo	28
4.1. Geometrías del Cu^0 con la base DZVP, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ cuando $n=1-6$	30
4.2. Geometrías del Cu^0 con la base DZVP, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ cuando $n=7-10$	31
4.3. Geometrías del Cu^0 con la base RECP para el átomo Cu y DZVP sobre H, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ cuando $n=1-6$	34
4.4. Geometrías del Cu^0 con la base RECP para el átomo Cu y DZVP sobre H, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ cuando $n=7-10$	35
4.5. Geometrías del Cu^- con la base DZVP, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ cuando $n=1-3$	38
4.6. Geometrías del Cu^- con la base DZVP, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ cuando $n=4-6$	39
4.7. Geometrías del Cu^- con la base DZVP, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ cuando $n=7-8$	40
4.8. Geometrías del Cu^- con la base DZVP, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ cuando $n=9-10$	41
4.9. Geometrías del Cu^- con la base RECP sobre Cu y DZVP sobre H, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ cuando $n=1-3$	45
4.10. Geometrías del Cu^- con la base RECP sobre Cu y DZVP sobre H, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ cuando $n=4-6$	46
4.11. Geometrías del Cu^- con la base RECP sobre Cu y DZVP sobre H, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ cuando $n=7-8$	47
4.12. Geometrías del Cu^- con la base RECP sobre Cu y DZVP sobre H, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ cuando $n=9-10$	48
4.13. Diagrama de correlación de orbitales moleculares para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]$	67
4.14. Puntos críticos (PC) de tipo (3,-1) de $\rho, [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ cuando $n=1-6$	69
4.15. Puntos críticos (PC) de tipo (3,-1) de $\rho, [\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ cuando $n=1-6$	71
B.1. Poblaciones de Mulliken para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$, cuando $n=1-6$	86
B.2. Poblaciones de Mulliken para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$, cuando $n=7-10$	87
B.3. Poblaciones de Mulliken para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$, cuando $n=1-6$	88

B.4. Poblaciones de Mulliken para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$, cuando $n=7-10$	89
B.5. Poblaciones de Mulliken para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, cuando $n=1-3$	90
B.6. Poblaciones de Mulliken para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, cuando $n=4-6$	91
B.7. Poblaciones de Mulliken para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, cuando $n=7-8$	92
B.8. Poblaciones de Mulliken para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, cuando $n=9-10$	93
B.9. Poblaciones de Mulliken para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, cuando $n=1-3$	94
B.10. Poblaciones de Mulliken para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, cuando $n=4-6$	95
B.11. Poblaciones de Mulliken para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, cuando $n=7-8$	96
B.12. Poblaciones de Mulliken para $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, cuando $n=9-10$	97

Introducción

Actualmente se ha generado interés alrededor del estudio de elementos metálicos con agua, por varias razones. Una de ellas es entender el cómo se llevan a cabo los fenómenos de nucleación alrededor de estos elementos, ya fueran estos metales alcalinos, alcalinotérreos o metales de transición.

Los fenómenos de nucleación de agua alrededor de partículas cargadas, han sido utilizados y estudiados desde hace tiempo. En un trabajo pionero, Wilson [1], produjo la condensación de vapor al paso de partículas cargadas.

Este fenómeno ha sido de gran interés por su utilidad para producir las llamadas lluvias artificiales, que son importantes en época de sequía o para ayudar a limpiar la atmósfera de los altos índices de contaminación.

Aunque el fenómeno se conoce desde varias décadas atrás, no ha sido posible estudiarlo a fondo. Para el estudio experimental de estos cúmulos se utiliza la técnica que se conoce como disociación inducida por colisiones (CID por siglas en inglés) [2] y para su estudio teórico hay varias metodologías que están implementadas en los diferentes códigos disponibles.

Actualmente se han realizado trabajos que buscan entender y explicar más a detalle el fenómeno de nucleación. Con ese objetivo, se han venido estudiando agregados de metales alcalinos [3] y de transición pertenecientes a la familia 1B (Ag^+ [4], Au^+ [2,5] y Cu^+ [6,7]) con agua.

Se sabe por los estudios teóricos ya realizados en el grupo de Química Teórica del Cinvestav, usando elementos de transición de la familia 1B como Ag^+ [4], Au^+ [2] y Cu^+ [6,7], que estos metales catiónicos prefieren unirse a las moléculas de agua con baja coordinación, formando una estructura base

con una primera capa de solvatación formada por dos moléculas de agua, ambas unidas directamente al metal sobre las cuales se van uniendo las otras moléculas de agua conforme se va aumentando el tamaño del cúmulo.

Recientemente se han realizado estudios sobre efectos de solvatación que involucran enlaces débiles metal-ligando. Rathbone y colaboradores [8], realizaron un estudio experimental sobre los cúmulos del $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}]^-$, en el cual se presenta un espectro fotoelectrónico en fase gas. Este estudio muestra espectros que indican cierta semejanza entre los cúmulos $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$ y $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$. Los autores mencionan que este comportamiento es inusual. Por otro lado no existen trabajos teóricos amplios enfocados a elucidar las evidencias experimentales.

Al revisar los resultados obtenidos por los estudios teóricos realizados sobre los cúmulos de metales de transición de la familia 1B con agua y los trabajos experimentales que hay sobre cúmulos tipo $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}]^-$, surgieron preguntas como: ¿Cuáles son las variaciones de los fenómenos de nucleación y solvatación suponiendo que el metal en cuestión fuera neutro o anión, cuando hay mas de dos moléculas de agua?

Es claro que en el caso del cobre anión no se lleva a cabo el proceso de nucleación, dado que la carga negativa tendría que repeler las moléculas de agua y se tiene por tanto un arreglo diferente. Lo que no es claro es el arreglo de las moléculas de agua alrededor del metal. ¿Se arreglan de la misma forma de como se dispone en los cúmulos de agua sin algún metal presente o es completamente diferente? El caso del cobre neutro es todavía más complicado tener una idea clara de cómo sería la disposición de agua con respecto al metal o pensar en si hay o no fenómeno de nucleación.

El cobre es eligeble para este estudio por su configuración, ya que éste, para fines de cálculos teóricos tiene menos problemas de convergencia de energía con respecto a metales mas pesados y esto reduce el costo computacional, logrando así poder estudiar los sistemas neutros y aniónicos simultáneamente.

Por otro lado no hay trabajos teóricos ni experimentales sobre sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ con más de dos molécula de agua, por tanto es interesante estudiarlos teóricamente. Además, el estudio de estos cúmulos hasta 10 moléculas de agua sería el trabajo teórico a nivel de primeros princi-

pios más amplio realizado a la fecha al respecto. Este es el principal objetivo del trabajo.

El trabajo de tesis consta de 4 capítulos, el primer capítulo que contiene los antecedentes experimentales y teóricos, el segundo capítulo que describe la metodología empleada, el tercer capítulo menciona los detalles computacionales así como de los diferentes programas utilizados durante el desarrollo del trabajo. En el último capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos. Finalmente se resumen las conclusiones y las perspectivas del trabajo.

En la tesis se presentan diferentes propiedades como las geometrías optimizadas, las energías relativas calculadas entre los estados basales y los estados de mínima energía menos estables, los diagramas de correlación de orbitales moleculares, los puntos críticos de densidad de enlace, el análisis de frecuencias armónicas, el análisis de poblaciones de Mulliken y la afinidad electrónica adiabática (AEA) y vertical (AEV). Cuando es posible los cálculos obtenidos se comparan con los resultados existentes en la literatura.

Objetivos

Objetivo General

Realizar un estudio teórico amplio y comparativo entre los cúmulos de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, $n=1-10$, con la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés). Esto con el propósito de obtener información a nivel teórico con cálculos de primeros principios de la evolución estructural de dichos sistemas al variar su carga.

Objetivos Particulares

- Obtener las estructuras optimizadas de los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=1-10$.
- Discriminar entre los estados de mínima energía y los estados de transición en la superficie de energía potencial obtenidas a través de la optimización calculando las frecuencias vibracionales.
- Calcular la afinidad electrónica adiabática y vertical, para comparar los resultados obtenidos con la literatura.
- Realizar en análisis de poblaciones de Mulliken para lograr comprender como se distribuye la carga electrónica en los sistemas estudiados al aumentar el número de moléculas de agua.

Capítulo 1

Antecedentes

En la actualidad existen varios trabajos relacionados con cúmulos del cobre aniónico y neutro con agua, tanto experimentales como teóricos, los cuales no van mas allá de dos moléculas de agua en sus experimentaciones o cálculos [8–11].

Los trabajos experimentales que se encuentran en la literatura estudian la dinámica de reorientación con espectroscopia de fotoelectrón en fase gas [8–10]. Estos hacen referencia a dinámicas de reorientación producidas a través del ataque con fotones al sistema aniónico de cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$ con una radiación de 398 nm, con el paso del tiempo el $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$ se convierte a $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$, después se sigue con un pulso láser de multifotones resonantes y por último se realiza una fotoionización del cúmulo. El proceso experimental implica que en un momento dado se obtienen el complejo catiónico $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^+$ para después producir la disociación de cúmulo, esto sucede después de obtener el complejo catiónico y aplicar dos diferentes longitudes de onda. Este procedimiento se esquematiza en el trabajo de Stanford y colaboradores [9] y se ilustra en la Figura 1.1:

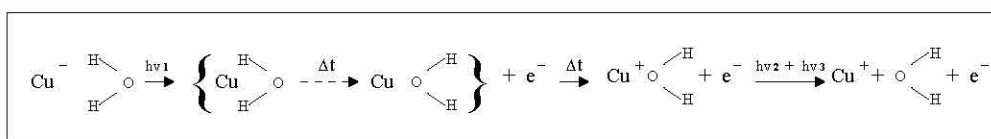


Figura 1.1: Procedimiento esquematizado para la dinámica cinética realizada por T. Stanford [9].

En el trabajo de Stanford y colaboradores [9] y en el de Muntean y colaboradores [10] se describe con mayor detalle el proceso que llevan a cabo, siendo el trabajo de Muntean el más detallando.

En el trabajo de Muntean [10] se maneja además de la parte experimental, un apartado que maneja cálculos teóricos para seguir la dinámica del proceso experimental que se realiza a través de la espectroscopia de bombardeo fotoelectrónico-fotoionización en femtosegundos. Este apartado básicamente caracteriza el cúmulo y permite obtener las energías de ionización.

Desde el punto de vista teórico, la dinámica del bombardeo fotoelectrónico-fotoionización, consta de 3 partes. La primera parte considera la caracterización de cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$. La segunda parte se basa en asumir como constante el momento de transición y considerar un pulso láser infinitamente intenso. En este paso se realizan cálculos donde se toma un grupo de funciones vibracionales de onda para el anión y se propaga cada una sobre la superficie de energía potencial del complejo neutro y se aplican aproximaciones dependientes del tiempo para los cálculos. Finalmente el proceso de ionización se debe de considerar. Se realizan cálculos ab-initio para obtener la excitación electrónica y las energías de ionización del sistema $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})$; para determinar las configuraciones se analizan los resultados de la ionización y de la simulación. Las energías de excitación son determinadas por la transición electrónica entre el estado basal y los estados electrónicos excitados.

En el trabajo de Rathbone y colaboradores [8] se calcularon algunas propiedades energéticas que pueden ser de gran interés ya que pueden calcularse teóricamente como la energía de disociación del cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$ y la afinidad electrónica vertical, entre el cúmulo aniónico y el neutro manteniendo la misma geometría antes del rearrreglo que se espera al cambiar la carga del metal.

Rathbone [8] se refiere a un espectro atípico y menciona que los picos correspondientes al complejo aniónico y neutro indican que ambos cúmulos presentan una estructura con cierta semejanza, lo que implica que el pico intenso de la energía de enlace es la afinidad electrónica adiabática y la energía de esta transición está relacionada con la energía de disociación del cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^-$.

Para este trabajo de tesis son de gran importancia los resultados de los trabajos experimentales. De la comparación de éstos con los datos teórica-

mente aquí obtenidos podemos ver las tendencias de orientación que tienen los cúmulos que se estudiaron. El trabajo de Rathbone [8] es de gran importancia porque nos da parámetros energéticos para poder comparar con los resultados que se obtuvieron en esta tesis.

Los resultados de los trabajos experimentales [8–10] se resumen en la Tabla 1, donde se reporta la afinidad electrónica adiabática (AEA), la afinidad electrónica vertical (AEV) y la energía de disociación (ED). Todos los valores se reportan todos los valores en electrón volts (eV).

TABLA 1: Resultados experimentales de AEA, AEV y ED para el Cu, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1$ y $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2$. Todos los valores se reportan (en eV).

MOLÉCULAS	AEA	AEV		ED
Cu	1.236 [8, 12]			
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1$	1.48(3)	1.6 [10]	1.637 [8]	0.42(2) [8]
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2$			2.003(8) [8]	

Acerca de estos sistemas sólo hay un trabajo que es enteramente teórico. Taylor y colaboradores [11] realizaron un trabajo teórico ab-initio usando la teoría de perturbaciones de Moller-Plesset con la inclusión de la corrección de energía de segundo orden (MP2). Estos cálculos solo incluyen los electrones de valencia en correlación y usan gradientes analíticos.

En el trabajo de Taylor y colaboradores se presentan geometrías optimizadas, afinidad electrónica adiabática del cobre con una molécula de agua para el anión, el catión y el sistema neutro. Se utilizó el paquete Gaussian 98 [13], con la base RECP (“Relativistic Effective Core Potencial”) y la base de valencia (7s, 7p, 6d, 3f), referida como aug-SDB (Stuttgart-Dresden-Bonn) [14]. Para el cobre se usó una base (6s, 5p, 3d) desarrollada por Preuss y colaboradores [15]. Para los hidrógenos se usó la base TZVP (triple ζ de valencia polarizada), aug-cc-pVTZ [16].

Las energías de disociación del mínimo y la energía del punto zero (D_0) para el complejo neutro, aniónico y catiónico, la AEA del complejo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$ y la energía de ionización vertical (EIV) del complejo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$ fueron evaluadas usando los métodos MP2 y CCSD(T). Las EIV del $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]$ se calcularon usando una implementación dependiente del tiempo de la teoría

de funcionales de la densidad, usando el funcional híbrido Becke3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) [17–19].

Los resultados reportados en el trabajo de Taylor se resumen en las Tablas 2, 3 y 4. La Tabla 2 contiene la AEA, los potenciales de ionización (PI) y energías de transición reportadas en eV para el cobre atómico [11]. En la Tabla 3 se dan las ED reportadas en eV, calculadas por varios métodos para los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$. La cuarta tabla contiene parámetros geométricos y frecuencias vibracionales para el cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]$, aniónico y neutro, donde se reportan los ángulos en grados, las distancias en Å y las frecuencias en cm^{-1} .

TABLA 2: Propiedades electrónicas de Cu atómico (en eV) reportadas por Taylor [11].

MÉTODO	AEA	PI	$^2\text{S}-^2\text{P}$ Energía de transición	$^2\text{S}-^2\text{D}$ (eV) Energía de transición
MP2	0.90	7.78	—	—
CCSD(T)	1.20	7.74	—	—
TDB3LYP	—	—	4.13	1.17

TABLA 3: Energías de disociación (en eV) para el cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]$ aniónico y neutro reportadas por Taylor [11].

Cúmulo	MP2(eV)	CCSDT (eV)	MP2 punto cero de energía (eV)
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$ Mínimo C_s	0.53	0.46	0.078
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$ Mínimo global C_s	0.20	0.22	0.057

La literatura que antecede este trabajo de tesis fue de gran ayuda como punto de partida del trabajo, ya que se da información sobre el arreglo que toman las moléculas de agua en presencia del metal así como sobre algunas propiedades energéticas de los sistemas estudiados.

TABLA 4: Parámetros geométricos y frecuencias vibracionales para el cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]$ aniónico y neutro reportados por Taylor [11].

Cúmulo	Parámetro	Distancia(Å) y ángulos ($^\circ$)	Frecuencia armónica (cm^{-1})
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$ Mínimo C_s	Cu-H1	2.328	119
	Cu-H2	3.276	245
	Cu-O	3.257	601
	O-H1	0.986	1629
	O-H2	0.964	3392
	$\angle HOH$	99.0	3843
	R	3.198	
	θ	90.0	
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]$ Mínimo global C_s	Cu-O	2.068	224
	O-H	0.966	354
	$\angle HOH$	105.3	433
	R	2.108	1615
	θ	38.6	3747
	ϕ	180.0	3872

Lo que se observa al revisar la literatura es que los trabajos existentes están enfocados al estudio de sistemas pequeños. Por tanto el trabajo planteado en esta tesis va a ser la más amplia investigación a cerca de parámetros geométricos, espectroscópicos y energéticos de cúmulos neutros y aniónicos de cobre con moléculas de agua, llegando a hasta diez moléculas de agua.

Capítulo 2

Metodología

2.1. Teoría de Funcionales de Densidad

La llamada teoría de los funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) desarrollada por Hohenberg-Kohn-Sham en los años sesenta, trata el estado base de la estructura electrónica de los sistemas formados por varias moléculas. En ella se consideran electrones encerrados en una caja que se mueven bajo la influencia de un potencial externo $v(r)$ bajo la repulsión de Coulomb [20,21].

Primer Teorema de Hohenberg-Kohn

El punto central de dicha teoría recae en el primer teorema de Hohenberg-Kohn (HK), donde se señala que si conocemos la densidad del estado base, $n(r)$, podemos determinar un único potencial externo $v(r)$, y así conocer el resto de las observables

$$\rho(r) \longrightarrow \Psi(r) \longrightarrow v(r). \quad (2.1)$$

Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

Con este teorema se deduce la funcional de la energía dependiente de la densidad electrónica. Para un potencial $v(r)$ se define la funcional de la

energía en términos de la densidad electrónica $n(r)$

$$E_v[\rho_0] = \int \rho(r)v(r)dr + F[\rho_0], \quad (2.2)$$

donde el funcional $F[\rho_0]$ es definido como $F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$ y es independiente del potencial externo.

Para transformar la ecuación anterior a una relación práctica, se precisa del principio variacional demostrado por HK y de la aproximación de Kohn y Sham, que se presenta en la próxima sección.

Principio variacional de HK

HK demostraron que para toda función de densidad de prueba $\rho_{pr}(r)$ que satisface $\int \rho_{pr}(r) = n$ y $\rho_{pr}(r) \geq 0$ para todo r , es válida la igualdad $E_0 = E_v[\rho_0]$, donde ρ_0 es la densidad electrónica del estado fundamental, la verdadera densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional de la energía.

2.2. Aproximación de Kohn-Sham

Si se conoce la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(r)$, el teorema de HK, nos dice que en principio es posible calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 , sin haber tenido que obtener la función de onda molecular. El teorema no nos dice cómo calcular E_0 a partir de ρ_0 (ya que el funcional F es desconocido, ni nos dice cómo calcular ρ_0 sin obtener primero la función de onda. En 1965, Kohn y Sham (KS) idearon un método práctico para obtener ρ_0 y E_0 a partir de ρ_0 [22].

KS consideran un sistema ficticio de n electrones no interactuantes, que experimentan todos ellos la misma función de energía potencial, $v_s(r_i)$. Donde $v_s(r_i)$ es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_s(r)$, del estado de referencia sea igual a la densidad electrónica del estado fundamental exacta, $\rho_0(r)$, de la molécula en la que estamos

interesados, $\rho_s(r) = \rho_0(r)$.

Ya que HK probaron que la función de densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo, una vez que $\rho_s(r_i)$ está definido por el sistema de referencia, el potencial externo $v_s(r_i)$ en el sistema de referencia está inequívocamente determinado. Los electrones no interactúan entre sí en el sistema de referencia, de forma que el Hamiltoniano del sistema de referencia es:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS} \quad (2.3)$$

donde

$$\hat{h}_i^{KS} \equiv -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i)$$

\hat{h}_i^{KS} es el Hamiltoniano de un electrón de Kohn-Sham.

Kohn y Sham reescribieron la ecuación de Hohenberg-Kohn (2.2) como sigue. Definimos $\Delta\bar{T}$ como

$$\Delta T[\rho] \equiv T[\rho] - T_s[\rho] \quad (2.4)$$

donde, por conveniencia, el subíndice cero de ρ lo omitimos. $\Delta\bar{T}$ es la diferencia de energía cinética electrónica media del estado fundamental entre las moléculas y el sistema de referencia de electrones no interactuantes con la densidad electrónica igual a la de una molécula. Sea

$$\Delta V_{ee}[\rho] \equiv V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.5)$$

donde r_{12} es la distancia entre los puntos de coordenadas x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2 .

La cantidad $\frac{1}{2} \int \int \rho(r_1)\rho(r_2)r_{12}^{-1} dr_1 dr_2$ es la expresión clásica (en unidades atómicas) de la energía de repulsión electrostática interelectrónica, si, los

electrones están dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica.

Con las definiciones (2.4) y (2.5), (2.2) se convierte en

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (2.6)$$

Los funcionales $\Delta\bar{T}$ y $\Delta\bar{V}_{ee}$ son desconocidos. Definimos el funcional de la energía de correlación de intercambio, $E_{ci}[\rho]$, como

$$E_{ci}[\rho] \equiv \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (2.7)$$

tenemos

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ci}[\rho] \quad (2.8)$$

La clave para efectuar un cálculo con precisión KS DFT de propiedades moleculares es tener una buena aproximación de $E_{ci}[\rho]$.

Se necesita obtener la densidad electrónica del estado fundamental. Recordemos que el sistema ficticio de electrones no interactuantes se define por tener la misma densidad electrónica que en el estado fundamental de la molécula $\rho_s = \rho_0$.

La densidad de probabilidad electrónica de un sistema de n-partículas cuya función de onda ($\psi_{s,0} = |u_1 u_2 \cdots u_n\rangle$, $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$) es un determinante de Slater de los espín-orbitales $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$, está dado por $\sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2$. Por tanto,

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (2.9)$$

Tenemos que $\int \rho(r)v(r)dr = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \rho(r_1)r_{1\alpha}^{-1}dr_1$, que se evalúa fácilmente si ρ es conocido.

El término \bar{T}_s de la ecuación 2.8 con una función de onda ($\psi_{s,0} = |u_1 u_2 \cdots u_n\rangle$, $u_i = \theta_i^{KS}(r_i)\sigma_i$) igual a una determinante de Slater de espín-orbitales ortonormales de Kohn-Sham.

Tenemos que $\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2}\langle \psi_s | \sum_i \nabla_i^2 | \psi_s \rangle$ y considerando las reglas de Slater-Condon se tiene que $\bar{T}_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_i^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle$. Así que la ecuación 2.8 se convierte en:

$$E_0 = - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1\alpha}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_i^n \langle \theta_i^{KS}(1) | \nabla_i^2 | \theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ci}[\rho] \quad (2.10)$$

Los orbitales KS que minimizan la expresión anterior para la energía molecular de estado fundamental satisfacen:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{ci}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (2.11)$$

donde la función $v_{ci}(1)$ está definida por:

$$v_{ci}(r) \equiv \frac{\delta E_{ci}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.12)$$

Otras formas para escribir la ecuación son:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v_s(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (2.13)$$

$$\hat{h}^{KS}\theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS}\theta_i^{KS}(1) \quad (2.14)$$

Hay solamente un problema a la hora de usar el método de Kohn-Sham para obtener ρ y E_0 y es que no sabemos cuál es el funcional correcto $E_{ci}[\rho]$.

Para una molécula de capa cerrada, cada energía de un orbital ocupado de Hartree-Fock es una buena aproximación al negativo de la energía necesaria para arrancar un electrón de ese orbital. Sin embargo eso no es cierto para las energías orbitales de Kohn-Sham. La única excepción es ε_i^{KS} para el orbital KS más alto ocupado, que puede probarse que es igual a menos la energía de ionización molecular.

Se han usado varios orbitales aproximados $E_{ci}[\rho]$ en cálculos de DF moleculares. Para estudiar con precisión un funcional $E_{ci}[\rho]$ aproximado, se usa éste en los cálculos DFT y se comparan las propiedades moleculares calculadas con las experimentales.

La falta de un procedimiento sistemático para mejorar E_{ci} y, por tanto, para mejorar las propiedades moleculares calculadas, es el principal inconveniente del método DFT. En una teoría de funcional de densidad “verdadera”, trataríamos solamente con la densidad electrónica y no con los orbitales, y buscaríamos directamente la densidad que minimiza $E_v[\rho]$. Debido a que el funcional E_v es desconocido, en su lugar se usa el método de KS, que calcula un orbital para cada electrón. Así el método KS representa algo de compromiso con los objetivos originales de la DFT.

2.3. Aproximación de Densidad Local (LDA)

Hohenberg y Kohn mostraron que si ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición, entonces $E_{ci}[\rho]$ está dada con precisión por:

$$E_{ci}^{LDA} = \int \rho(r)\varepsilon_{ci}(\rho)dr \quad (2.15)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio, dr representa a $dx dy dz$, y $\varepsilon_{ci}(\rho)$ es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas

de electrones homogéneo con densidad electrónica ρ .

Tomando la derivada funcional de E_{ci}^{LDA} , se obtiene.

$$v_{ci}^{LDA} = \frac{\delta E_{ci}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{ci}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{ci}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.16)$$

Kohn y Sham sugirieron el uso de la ecuación 2.15 y 2.16 como aproximaciones a E_{ci} y de v_{ci} en la expresión 2.10 y 2.11, la cual se denomina aproximación de densidad local (LDA).

donde

$$\varepsilon_i(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (\rho(r))^{\frac{1}{3}} \quad (2.17)$$

La parte de correlación $\varepsilon_c(\rho)$ ha sido calculada, y los resultados han sido expresados como una función muy complicada ε_c^{VWN} de ρ por Vosko, Wilk y Nusair (VWN).

Ya que, en la práctica, los orbitales KS que se obtienen son mas bien parecidos a los orbitales Hartree-Fock, la energía de intercambio DFT es una aproximación a la energía de intercambio Hartree-Fock.

2.4. Aproximación de Densidad de Spín Local (LSDA)

Para las moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la aproximación de densidad de spín local (LSDA, por sus siglas en inglés) da mejores resultados que la LDA. Mientras en la LDA, los electrones con espín opuesto apareados entre sí, tienen el mismo orbital espacial KS, la LSDA permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales KS, $\theta_{i\alpha}^{KS}$ y $\theta_{i\beta}^{KS}$. Los teoremas de Hohenberg, Kohn y Sham no requieren usar diferentes orbitales para electrones con diferentes espines (salvo que haya presentes un campo magnético externo), y si el funcional exacto $E_{ci}[\rho]$ fuera conocido no se haría así.

Con los funcionales aproximados E_{ci} que se usan en el cálculos DFT KS, es ventajoso permitir la posibilidad de orbitales diferentes para los electrones

con diferentes espines; de esta forma, mejoramos las propiedades calculadas para especies de capa abierta y especies con geometrías cercanas a la disociación.

La generalización de la Teoría del Funcional de la Densidad que permite diferentes orbitales para electrones con diferentes espines se denomina Teoría del Funcional de la Densidad Espín. En la DFT espín, se trata separadamente con la densidad electrónica $\rho^\alpha(r)$ debido a los electrones de espín α , y la densidad $\rho^\beta(r)$ de los electrones con espín β y funcionales tales como E_{ci} , se convierten en funcionales de estas dos cantidades: $E_{ci} = E_{ci}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$.

Para especies con todos los electrones apareados y geometrías moleculares en la región de la geometría de equilibrio, podemos esperar que $\rho^\alpha = \rho^\beta$, y el DFT espín se reducirá a la forma ordinaria de DFT.

2.5. Aproximaciones de gradiente corregido

Los LDA y LSDA están basados en el modelo del gas uniforme de electrones, que es apropiado para un sistema en el que ρ varía suavemente con la posición. La integración de la expresión 2.15 para E_{ci}^{LDA} es función solamente de ρ , el integrando de E_{ci}^{LDA} es solamente función de ρ^α y ρ^β . Los funcionales que van más allá del objetivo de la LSDA, persiguen corregir el LSDA para la variación de la densidad electrónica con la posición. Esto lo hacen incluyendo los gradientes de ρ^α y ρ^β en el integrando. Así

$$E_{ci}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r))dr \quad (2.18)$$

donde f es una función de las densidades del espín y sus gradientes.

Las letras GGA significan aproximación de gradiente generalizado. También llamado funcional de gradiente corregido. A menudo, los funcionales del gradiente corregido se denominan funcionales no locales. E_{ci}^{GGA} usualmente se desdobra en partes de intercambio y correlación, que se modelan separadamente:

$$E_{ci}^{GGA} = E_i^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.19)$$

Se desarrollaron funcionales aproximados de energía de intercambio y energía de correlación de gradiente corregido usando consideraciones teóricas tales como el comportamiento conocido de los funcionales verdaderos (pero desconocidos) E_i y E_c en varias situaciones límites como guía, con, quizás algún empirismo añadido.

Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido, E_i , son el funcional de Perdew y Wang de 1986 [23–25] (sin parámetros empíricos), designado como PW86 o PWx86, el funcional de Becke de 1988 [26], denotado como B88, Bx88, Becke88, o B, y el funcional de Perdew y Wang de 1991 [27], PWx91.

Los funcionales de correlación de gradiente corregido comúnmente usados, E_c , son entre otros el funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) [28], el funcional de correlación de Perdew 1986 (P86 o Pc86), el funcional de correlación libre de parámetros Perdew-Wang 1991 (PW91 o Pc91), y el funcional de correlación de Becke llamado Bc95 o B95.

El funcional de intercambio y correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [29] no tiene parámetros empíricos.

2.6. Efectos relativistas

La forma relativista de la ecuación de Schrödinger para un electrón es la ecuación de Dirac. Se pueden hacer cálculos relativistas usando la ecuación de Dirac para modificar el operador Fock, dando un tipo de cálculo llamado Dirac-Fock. Del mismo modo, se puede usar la forma relativista de la ecuación de Kohn-Sham (2.14) para hacer cálculos del funcional de densidad relativistas.

Al ser los cálculos con efectos relativistas costosos, se usan comúnmente aproximaciones al hacer el cálculo atómico de Dirac-Fock con todos los

electrones para cada tipo de átomo en la molécula, y usar el resultado para deducir un potencial de core efectivo relativista (RECP) o un seudopotencial para ese átomo. Entonces se hace un cálculo molecular en el que solamente se tratan explícitamente los electrones de valencia. Los electrones de valencia se tratan de forma no relativista, y los efectos de los electrones de core se representan añadiendo el operador $\sum_{\alpha} \hat{U}_{\alpha}$ al operador de Fock \hat{F} , donde \hat{U}_{α} es un ECP relativista para el átomo α y la suma se extiende hasta los átomos de la molécula. También se pueden usar RECP en cálculos DFT KS.

Capítulo 3

Detalles Computacionales

Todos los cálculos se llevaron a cabo con el código deMon2k [30] (densidad de Montreal), que se desarrolla en el grupo de Química Teórica del Cinvestav. Este programa es un paquete de software que se basa en la teoría de los funcionales de la densidad y utiliza la combinación lineal de los orbitales atómicos de tipo gaussiano (LCGTO) para la aproximación autoconsistente de Kohn-Sham (KS).

Se sabe que usar funcionales de gradiente corregido, da buenos resultados para describir interacciones de tipo puentes de hidrógenos [3,4], debido a ésto en el presente trabajo se utilizó el funcional PBE [29]. Como base se utilizó la doble z de capa de valencia polarizada (DZVP por sus siglas en inglés) [31], optimizada para la teoría de funcionales de la densidad. La base auxiliar fue la GEN-A2*, la cual contiene funciones auxiliares de los orbitales s, p, d, f y g, que se adapta automáticamente a la base orbital elegida [32,33].

Los cálculos, que consideran efectos relativistas para el metal, fueron realizados con el potencial de core efectivo relativista (RECP) propuesto por Schwerdtfeger [34].

El criterio de convergencia para la energía (SCF) es de 10^{-5} unidades atómicas (u.a.). Las geometrías fueron optimizadas con el método cuasi-Newton con un gradiente de energía analítica. La convergencia se realizó a través del gradiente y los vectores de desplazamiento de un umbral de 10^{-4} u.a. y de 10^{-3} u.a., respectivamente.

Se utilizó el programa Molden¹ [35] como herramienta auxiliar en la construcción de las varias matrices z necesarias para los diferentes archivos de entrada.

Las frecuencias vibracionales fueron calculadas para poder discriminar los estados de mínima energía y los estados de transición. La segunda derivada fue calculada por diferenciación numérica (dos puntos de diferencia finita) del gradiente analítico de la energía usando un desplazamiento de 0.002 u.a. En el caso de análisis de frecuencias el criterio de energía SCF fue de 10^{-8} u.a.

Para el análisis de las poblaciones de Mulliken de las geometrías de los estados basales obtenidos se manejó una tolerancia de 10^{-5} u.a. en la energía.

Las figuras de las geometrías optimizadas obtenidas por los cálculos y las figuras obtenidas a través del análisis de poblaciones de Mulliken, fueron visualizadas con el programa Schakal² [36] y posteriormente editadas con programa Xfig³ [37].

Los orbitales y puntos críticos fueron visualizados con ayuda del programa VuChem⁴ [38].

El procedimiento que se siguió para llevar a cabo este estudio, se encuentra esquematizado en la Fig 3.1. Este diagrama también contiene la relación del como se emplearon los diferentes programas mencionados con anterioridad durante el desarrollo del estudio.

¹Molden (Molecular Density), paquete para visualizar archivos de salida de varios programas, ayuda en la realización de las matrices z, imprime imágenes en Postcrip, etc.

²Schakal, escrito por E. Keller, programa en FORTRAN para la representación gráfica de modelos.

³Xfig es una completa herramienta de dibujo, en la que se puede realizar cualquier tipo de dibujo vectorial.

⁴VuChem(VU), programa para la visualización y análisis datos de moléculas, deMon puede generar un archivo *.pie que funciona como interfase con VU.

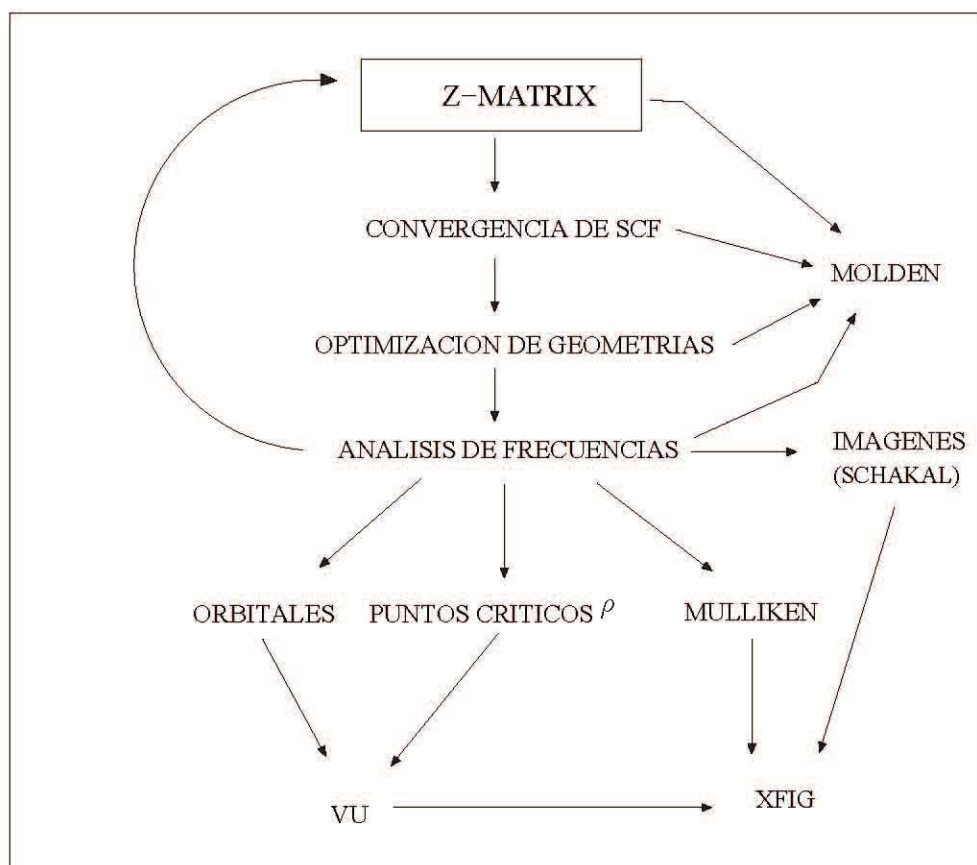


Figura 3.1: Diagrama del desarrollo del trabajo.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos por los cálculos realizados durante el desarrollo de este trabajo de tesis para los cúmulos $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ y $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^0$, cuando $n=1-10$. Se presentan las geometrías optimizadas, el análisis de frecuencias, los diagramas de correlación de orbitales moleculares, los puntos críticos de densidad de enlace, las afinidades electrónicas adiabáticas y la energía de disociación de enlace.

4.1. Geometrías Optimizadas

En la sección 4.1.1 y 4.1.2 se presentan los parámetros geométricos optimizados para los sistemas neutros y aniónicos, respectivamente. Los cúmulos que se reportan a continuación son estructuras que representan puntos de mínimo en la superficie de energía potencial para los sistemas estudiados puesto que la frecuencias que se obtuvieron son todas positivas como se discutirá en la sección 4.2.

4.1.1. Sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ ($n=1-10$)

En la Figura 4.1 y 4.2, se presentan las estructuras y los parámetros geométricos de los estados basales de los cúmulos optimizados con la base DZVP y el funcional PBE para los sistemas $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n^0$, cuando $n=1-10$. En las figuras se reportan las distancias de enlaces en Å y los ángulos en grados. Todas las estructuras de los sistemas neutros son estructuras basales en la

superficie de energía potencial de doblete.

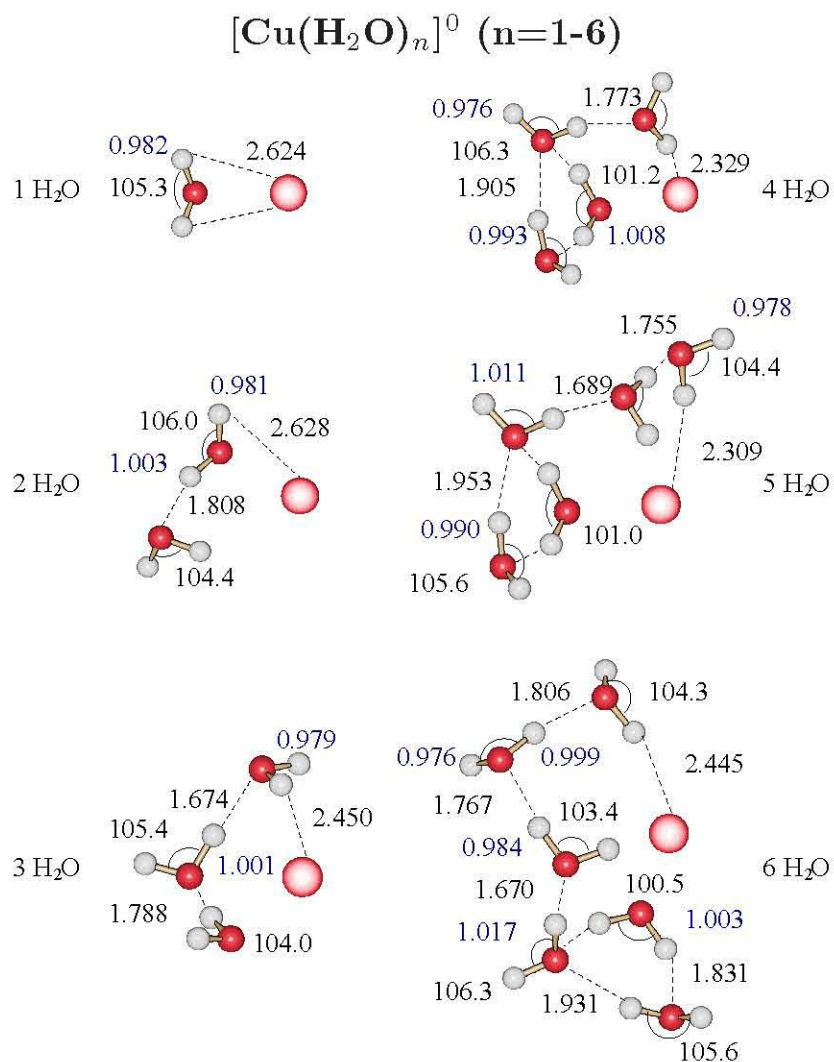


Figura 4.1: Estructuras y parámetros geométricos para cúmulos los neutros $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ cuando $n=1-6$. Los cálculos se realizaron usando la base DZVP y el funcional PBE. Los distancias están expresadas en Å y los ángulos en grados. En color azul se representa las distancias de hidrógeno-oxígeno de la moléculas de agua.

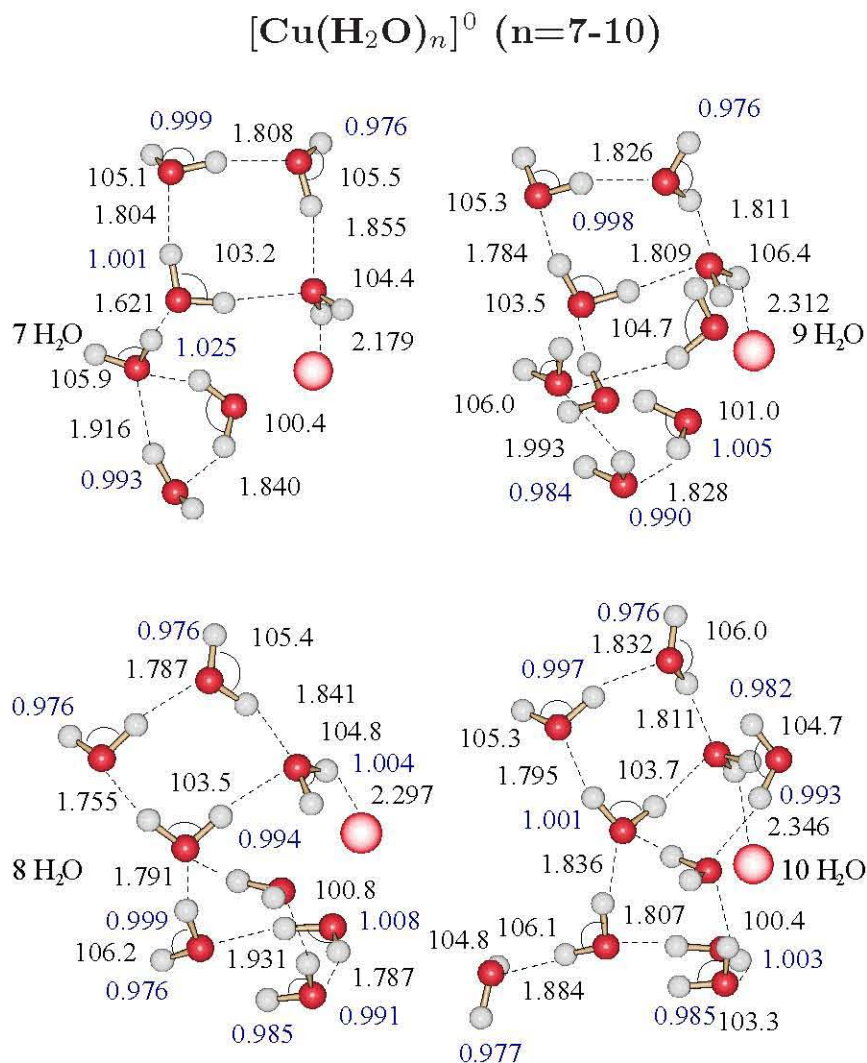


Figura 4.2: Estructuras y parámetros geométricos para los cúmulos neutros $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ cuando $n=7-10$. Los cálculos se realizaron usando la base DZVP y el funcional PBE. Los distancias están expresadas en Å y los ángulos en grados. En color azul se representa las distancias de hidrógeno-oxígeno de la moléculas de agua.

Podemos observar (Fig 4.1) que en el cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$, el agua se orienta de tal manera que el oxígeno queda en dirección al metal y los hidrógenos tienen una disposición perpendicular con respecto al metal. Esto solo

ocurre con la primer molécula de agua agregada al cobre.

Podemos ver que al incrementar el tamaño del sistema (Fig. 4.1 y 4.2) las moléculas de agua se unen con una baja coordinación con el metal. La segunda molécula de agua se une a la primera ya existente, esta tendencia continua y conforme se agregan más moléculas de agua se forman agregados cíclicos H_2O-H_2O .

Las distancias del enlace H-O en la molécula del agua presentan variaciones muy pequeñas conforme se asocian a otras moléculas de agua, en un rango de 0.976 a 1.017 Å como se observa en las Fig. 4.1 y 4.2.

También los ángulos \widehat{HOH} en las moléculas de agua presentan algunas variaciones con respecto al ángulo de la molécula de agua aislada (104.5° [39]), estas variaciones están en un rango de 104° a 106.4° como se puede observar en las Fig. 4.1 y 4.

También se observar que en las asociaciones cíclicas de moléculas de agua, una de las moléculas de agua sirve como vértice del ciclo y presenta una disminución del ángulo \widehat{HOH} de la molécula agua [39]. Estos ciclos se forman con tres moléculas de agua (anillos triangulares) o con cuatro moléculas de agua (anillos cuadrangulares), similares a los ciclos observados en agregados de moléculas de agua [40–42].

En la Tabla 5 se reportan los promedios de los parámetros geométricos de los sistemas neutros obtenidos con el funcional PBE y la base DZVP. Las distancias promedios se reportan en Å y los ángulos promedios en grados.

Las distancias definidas como Cu-O, $\langle Cu - -H \rangle$, $\langle O - H \rangle$ y $\langle O - -H \rangle$ son: la distancia del átomo de cobre al oxígeno de una molécula de agua, las distancias promedio de los puentes de hidrógeno que se forman entre las moléculas de agua y el átomo de cobre, las distancias promedio oxígeno-hidrógeno de las moléculas de agua y las distancias promedios de los puentes de hidrógeno que se forma entre moléculas de agua de los sistemas estudiados, respectivamente.

Se calcularon los promedios de los parámetros reportados por las Fig. 4.1

y 4.2 para dar una idea más clara del comportamiento general de los sistemas estudiados.

TABLA 5: Promedios de los parámetros geométricos para los sistemas $[Cu(H_2O)_n]^0$ ($n=1-10$). Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y la base DZVP. Las distancias promedios se reportan en Å y los ángulos promedios en grados.

MOLÉCULAS	Cu-O	$\langle Cu - -H \rangle$	$\langle O - H \rangle$	$\langle O - -H \rangle$	$\langle \angle HOH \rangle$
$[Cu(H_2O)_1]^0$	2.169	2.624	0.982		105.3
$[Cu(H_2O)_2]^0$	2.128	2.628	0.987	1.808	105.2
$[Cu(H_2O)_3]^0$	2.092	2.450	0.986	1.731	105.1
$[Cu(H_2O)_4]^0$	2.073	2.329	0.990	1.905	104.1
$[Cu(H_2O)_5]^0$	2.044	2.309	0.990	1.833	104.3
$[Cu(H_2O)_6]^0$	2.038	2.446	0.991	1.822	104.2
$[Cu(H_2O)_7]^0$	2.029	2.181	0.993	1.870	104.3
$[Cu(H_2O)_8]^0$	2.036	2.289	0.991	1.847	104.5
$[Cu(H_2O)_9]^0$	2.039	2.319	0.992	1.826	104.8
$[Cu(H_2O)_{10}]^0$	2.033	2.347	0.993	1.845	104.7

Como podemos notar en la Tabla 5 las distancias Cu-O tiende a disminuir conforme aumenta el tamaño del cúmulo. También las distancias promedio entre el átomo de cobre y los hidrógenos pertenecientes a la molécula de agua ($\langle Cu - -H \rangle$) tienden a disminuir hasta el cúmulo $[Cu(H_2O)_7]^0$ para después aumentar ligeramente. Por otro lado se observa que los promedios de las distancias $\langle O - H \rangle$ de la molécula de agua se encuentra en un rango de 0.982-0.993 Å .

Los promedios de las distancias pertenecientes a los puentes de hidrógeno que se forman entre las moléculas de agua no muestran una tendencia clara y están en un rango de 1.731-1.905 Å . Los promedio de los ángulos están en un rango de 105.3°-104.1° (ver Tabla 5).

El arreglo que toma los diferentes sistemas se asemeja al observado en sistemas de moléculas de agua sola [40–42] aunque hay interacciones entre las moléculas de agua y el átomo de cobre.

En la Figuras 4.3 y 4.4, se presentan los estados basales de los cúmulos optimizados con la base RECP para el átomo de cobre y DZVP para la molécula de agua y el funcional PBE, para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$, cuando $n=1-10$.

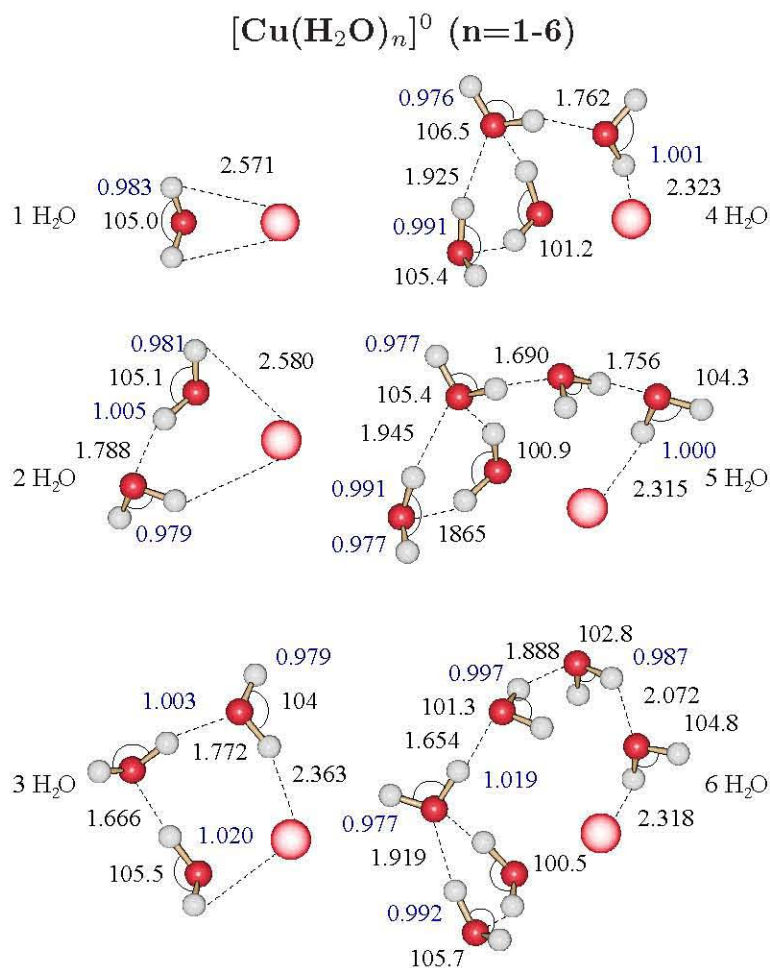


Figura 4.3: Estructuras y parámetros geométricos optimizados para los cúmulos neutros $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ cuando $n=1-6$. Los cálculos se realizaron usando el funcional PBE y la base (RECP|SD) para el átomo de cobre y la base DZVP para las moléculas de agua. Los distancias están expresadas en Å y los ángulos en grados. En color azul se representan las distancias de hidrógeno-oxígeno de la molécula de agua.

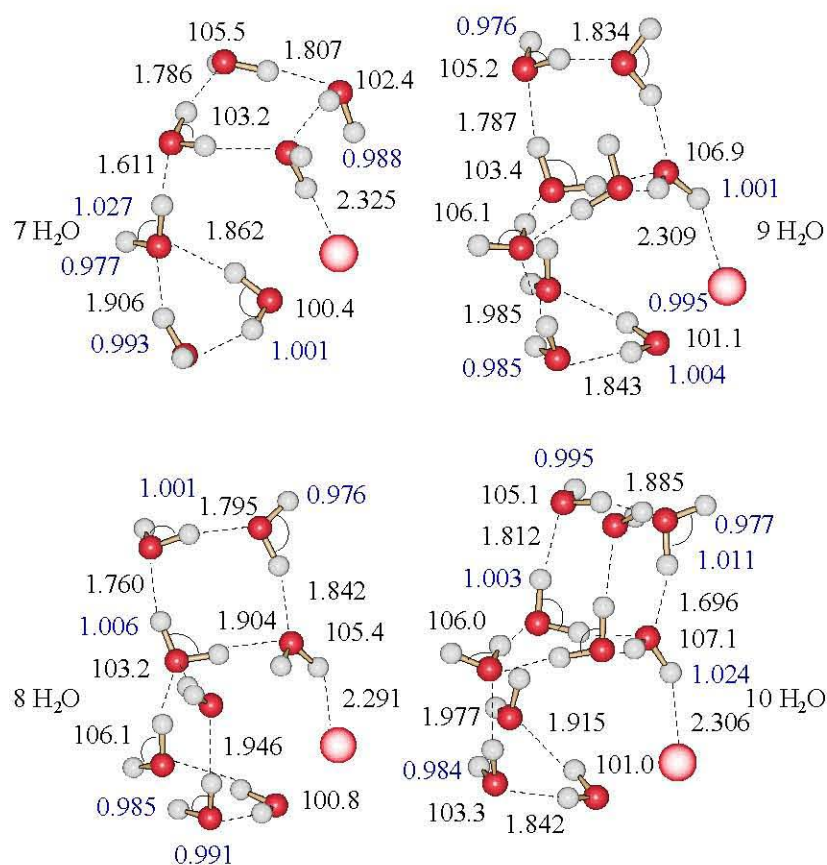
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ ($n=7-10$)

Figura 4.4: Estructuras y parámetros geométricos optimizados para los cúmulos neutros $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ cuando $n=7-10$. Los cálculos se realizaron usando el funcional PBE y la base (RECP|SD) para el átomo de cobre y la base DZVP para las moléculas de agua. Los distancias están expresadas en Å y los ángulos en grados. En color azul se representan las distancias de hidrógeno-oxígeno dentro de la molécula de agua.

De la comparación de las Figuras 4.1 y 4.2 con las 4.3 y 4.4 podemos observar que en general la evolución estructural al incrementar el número de moléculas de agua son similares, ya sea si se usa la base DZVP o si se incluyen efectos relativistas para el átomo de cobre. La excepción es el cúmulo-

lo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^0$ donde la estructura toma un arreglo diferente, teniendo una forma un poco más compacta cuando se incluyen efectos relativistas con respecto a su homólogo obtenido por la base DZVP (Fig 4.1) y formando más enlaces entre las moléculas de agua.

Por otro lado al emplear la base RECP se observan algunas variaciones en las distancias de enlace con respecto a las reportadas en las Fig 4.1 y 4.2. Las mayores variaciones se observan en los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^0$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_7]^0$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^0$. En el caso del enlace $\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^0$ las variaciones máximas son de alrededor de 0.2 \AA y en el caso del enlace $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ las variaciones máximas observadas son de 0.03 \AA .

También se pueden observar variaciones en los ángulos de enlace de la molécula de agua con respecto con las reportadas en las Fig. 4.1 y 4.2, observadas principalmente en los cúmulos de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^0$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^0$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_7]^0$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^0$, donde las máximas variaciones son de 3.1° .

Como podemos ver en la Figura 4.3 y 4.4 también hay formación de ciclos similares a los observados en los cúmulos de moléculas de agua sola [40–42].

También se intentaron realizar cálculos para el mismo tamaño de cúmulos en la superficie de energía potencial de cuatruplete con ambas bases, DZVP y RECP. Estos estudios fueron infructuosos, ya que no se logró la optimización de las estructuras. Esto indica que es muy poco probable que estos cúmulos existan en la superficie de energía potencial con alta multiplicidad.

Los resultados estructurales aquí obtenidos son similares para el cúmulo neutro $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$ a los reportados en estudios teóricos y experimentales anteriores [8–11].

4.1.2. Sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ ($n=1-10$)

En las Figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8, se presentan las estructuras más estables con multiplicidad de singulete a) en la superficie de energía potencial y las estructuras de mínimos de alta energía con multiplicidad de triplete b) de los cúmulos optimizados con la base DZVP y el funcional PBE para los sistemas aniónicos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, cuando $n=1-10$. En las figuras se reportan las distancias de enlaces en Å y los ángulos en grados. Al comparar las estructuras de los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=1-10$, podemos observar que las tendencias en los parámetros geométricos son similares tanto en los cúmulos con multiplicidad de singulete en la superficie de energía potencial como en los que presentan multiplicidad de triplete por lo que podemos discutir de los resultados de los sistemas aniónicos de forma general.

La diferencia de energía entre los cúmulos con multiplicidad de singulete y de triplete se reportan en eV en las Figuras 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8. Podemos notar que esta diferencia va disminuyendo conforme aumenta el número de moléculas de agua y tiende a estabilizarse en un valor alrededor de +2.8 eV.

Como se esperaría, debido a la carga, las moléculas de agua orientan sus hidrógenos en dirección al metal mientras que el oxígeno queda en dirección contraria (Fig 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8). La orientación que presentan las moléculas de agua en las estructuras obtenidas por los cálculos teóricos realizados en este trabajo es concordante con lo que se reporta tanto experimentalmente como teóricamente [8–11]. Estos arreglos geométricos se explican por la repulsión que el cobre anión tiene con respecto al oxígeno.

Las distancias de enlace H-Cu⁻ observadas (Fig. 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8) son inicialmente grandes de 3.339 Å en el caso de una molécula de agua. Este fenómeno ya ha sido comentado en el trabajo de Rathbone [8]. Taylor en su trabajo teórico también menciona el fenómeno [11], en el cual se reportan distancias grandes para el enlace H-Cu⁻. Rathbone menciona que este fenómeno se debe a la expansión del orbital 4s del átomo de cobre, pero puede explicarse de alguna manera por repulsión entre la carga negativa del cobre anión y el oxígeno de la molécula de agua.

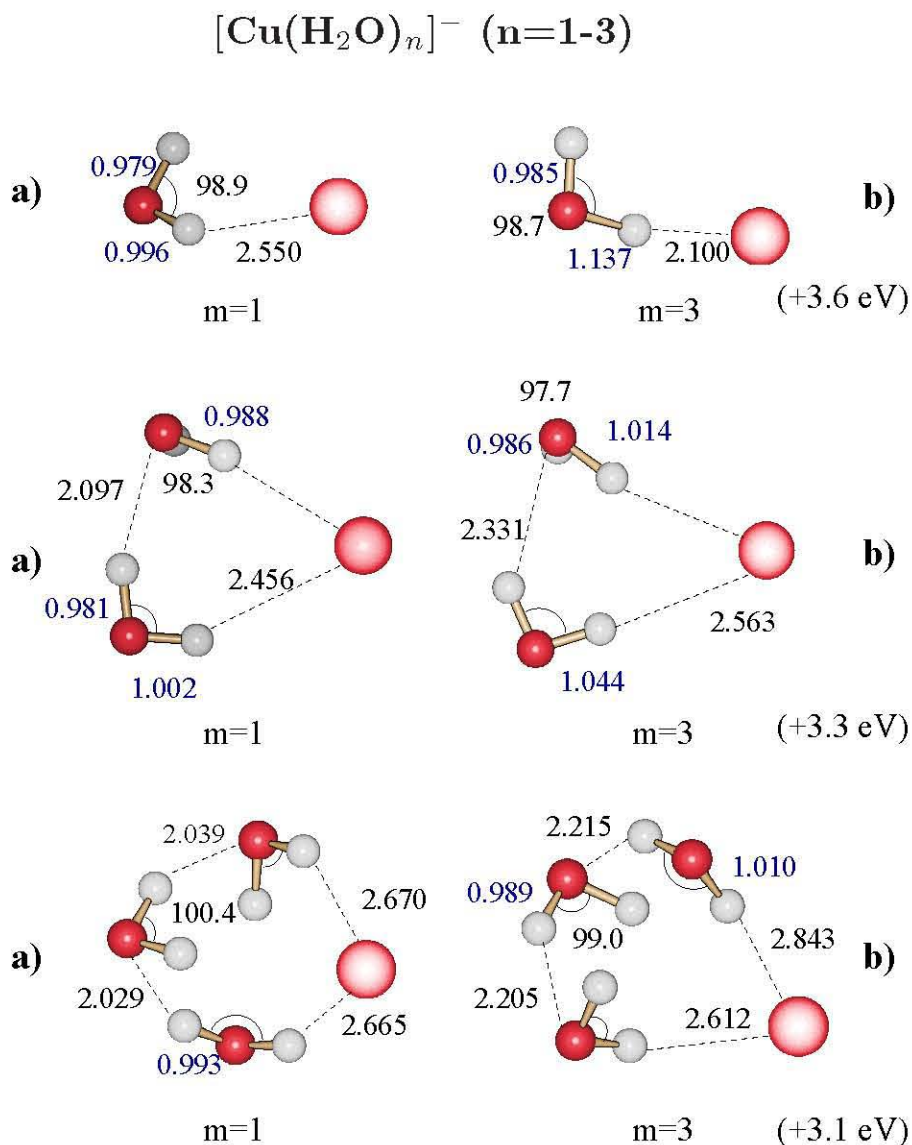


Figura 4.5: Estructuras y parámetros geométricos para los cúmulos aniónicos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=1-3$. Los cálculos se realizaron usando la base DZVP y el funcional PBE. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas para la multiplicidad de singlete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial, respectivamente. Las distancias están expresadas en Å los ángulos en grados y la diferencias energética en eV. En color azul se representa las distancias de hidrógeno-oxígeno de las molécula de agua.

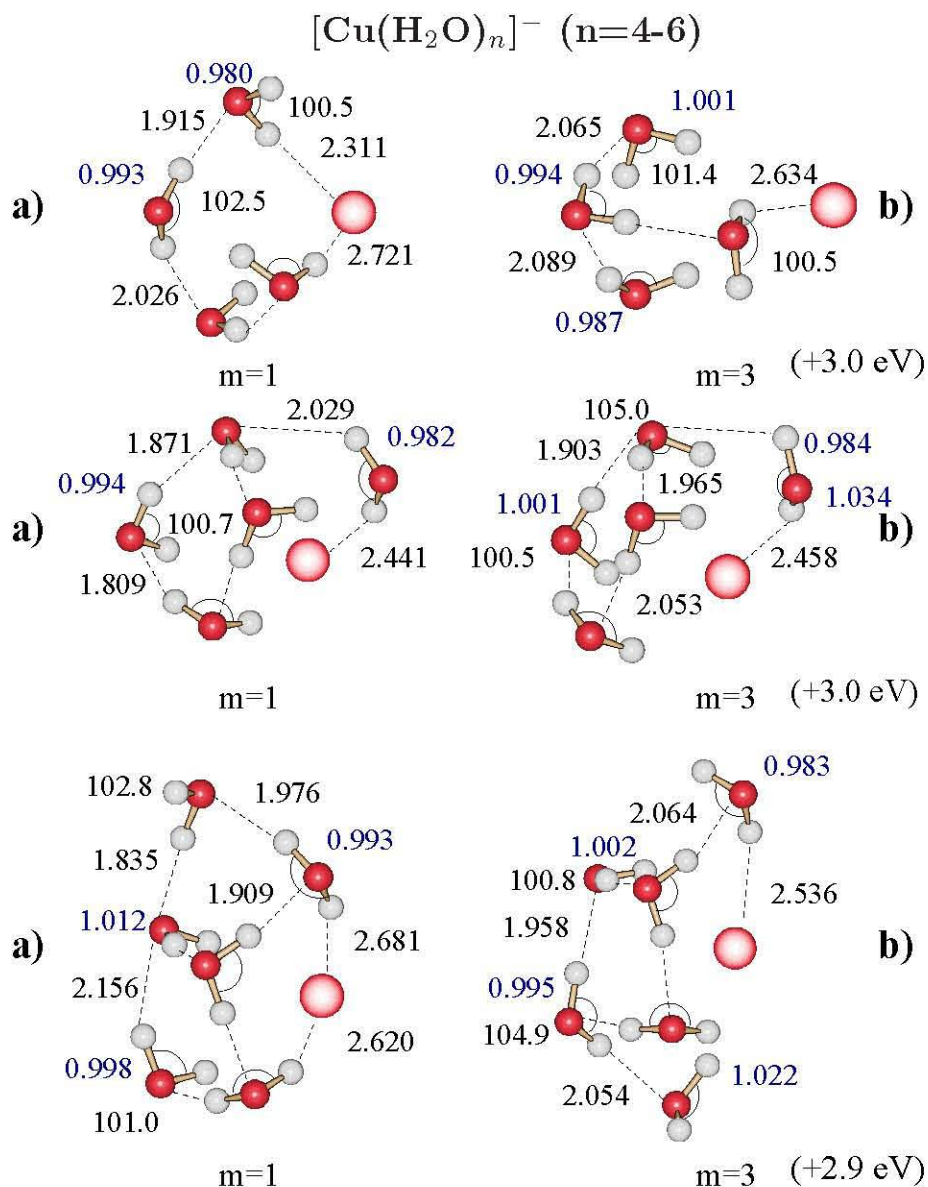


Figura 4.6: Estructuras y parámetros geométricos para los cúmulos aniónicos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=4-6$. Los cálculos se realizaron usando la base DZVP y el funcional PBE. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas para la multiplicidad de singlete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial, respectivamente. Las distancias están expresadas en Å los ángulos en grados y la diferencias energética en eV. En color azul se representa las distancias de hidrógeno-oxígeno de las molécula de agua.

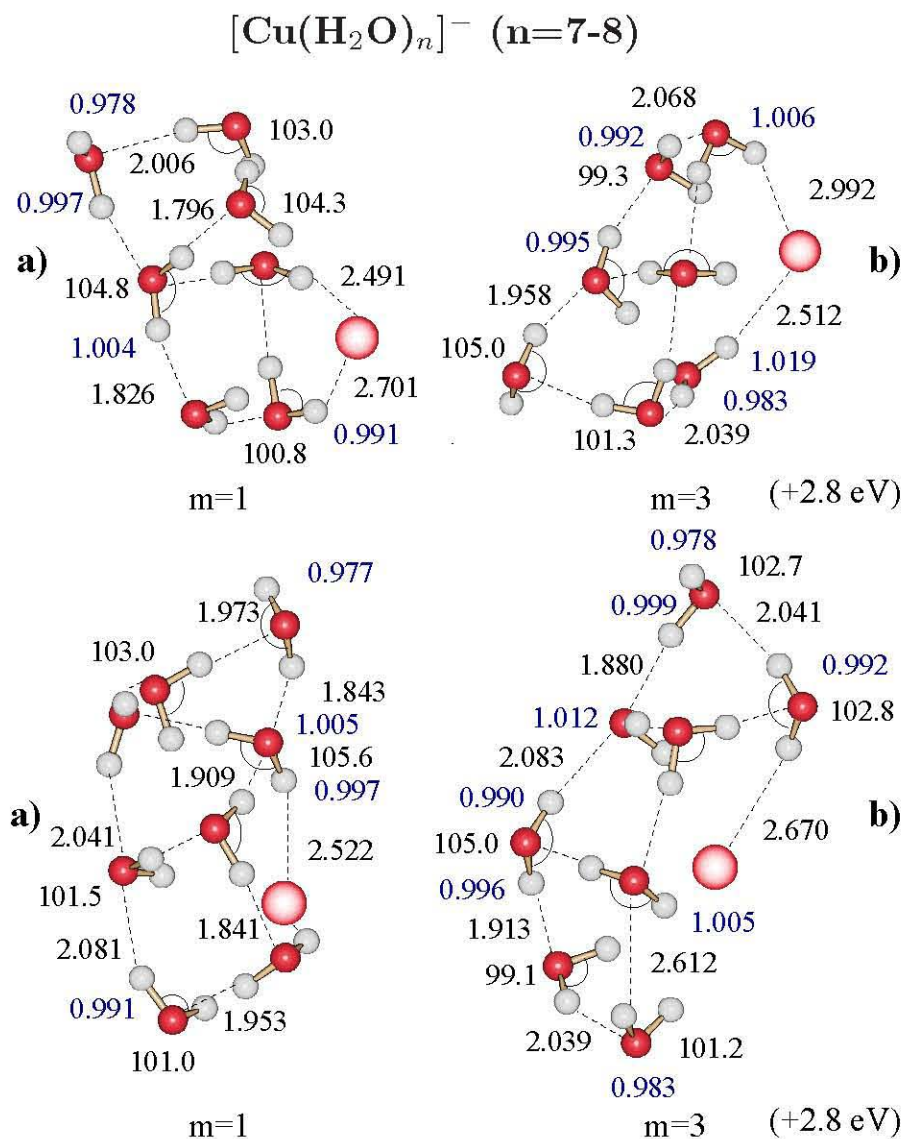


Figura 4.7: Estructuras y parámetros geométricos para los cúmulos aniónicos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=7-8$. Los cálculos se realizaron usando la base DZVP y el funcional PBE. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas para la multiplicidad de singulete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial, respectivamente. Las distancias están expresadas en Å los ángulos en grados y la diferencias energética en eV. En color azul se representa las distancias de hidrógeno-oxígeno de las molécula de agua.

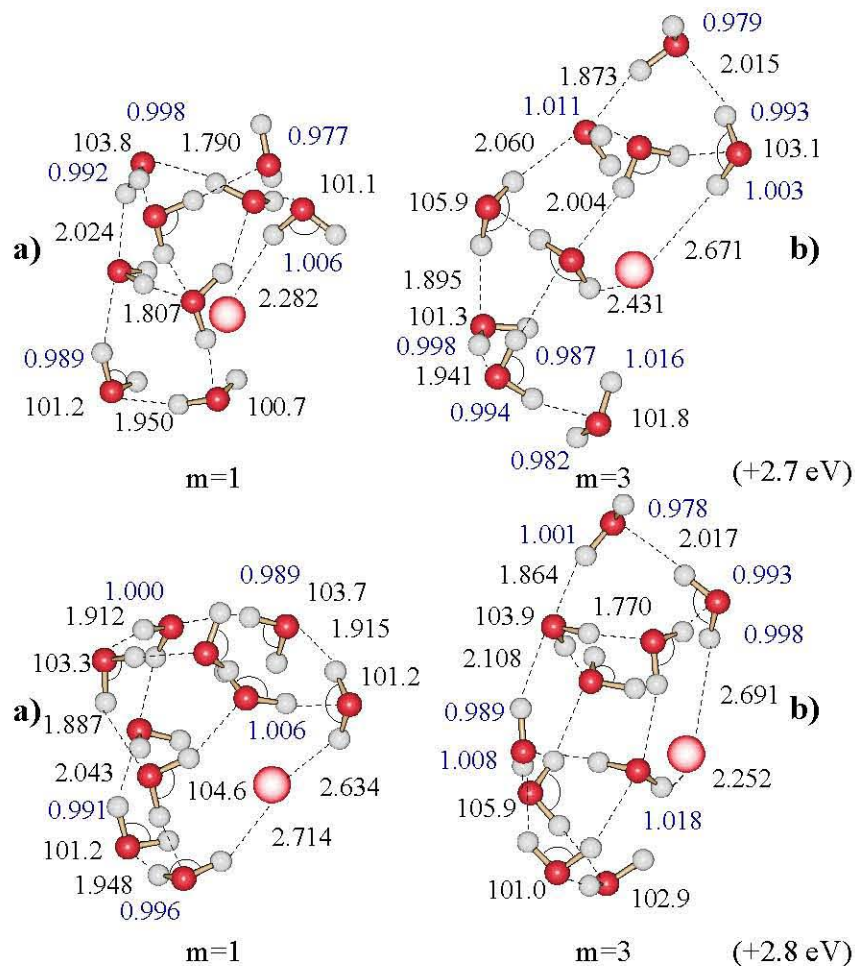
$[Cu(H_2O)_n]^-$ ($n=9-10$)

Figura 4.8: Estructuras y parámetros geométricos para los cúmulos aniónicos $[Cu(H_2O)_n]^-$ cuando $n=9-10$. Los cálculos se realizaron usando la base DZVP y el funcional PBE. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas para la multiplicidad de singulete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial, respectivamente. Las distancias están expresadas en Å los ángulos en grados y la diferencias energética en eV. En color azul se representa las distancias de hidrógeno-oxígeno de las molécula de agua.

Podemos notar que al aumentar el número de moléculas de agua disminuye la distancia de enlace H-Cu⁻ alrededor de 0.6 Å hasta el cúmulo $[Cu(H_2O)_6]^-$ cuando se observa un repunte, estabilizándose aproximadamente en 2.670 Å en los cúmulos más grandes.

De la misma manera de como se observó anteriormente en los sistemas neutros, podemos notar que al aumentar el número de moléculas de agua se forman agregados cíclicos que afectan las distancias de enlace H₂O-H₂O disminuyéndolas y aumentando la distancia de enlace H-O en las moléculas de agua que forman el agregado (Fig. 4.5-4-8).

Como podemos observar en la Fig. 4.5 hay una fuerte disminución del ángulo \widehat{HOH} dentro de la molécula de agua. Este fenómeno también se observa en un trabajo teórico realizado por Taylor [11], donde el ángulo \widehat{HOH} dentro de la molécula de agua se reduce de 104.5° a 99°. Cuando una molécula de agua está en contacto con el átomo de cobre, se reduce el ángulo llegando a ser de 98.9° con multiplicidad de singulete en la superficie de energía potencial y de 98.7° con multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial. Esta tendencia disminuye conforme se van agregando más moléculas de agua al sistema (Fig. 4.5-4.8) como podemos observar en la Tabla 6.

Por otro lado se observa (Fig 4.5-4.8) que los ángulos \widehat{HOH} de las moléculas de agua que presentan un átomo de hidrógeno orientado hacia el átomo de cobre son más pequeños a los que se encuentran en las moléculas de agua que tienen ambos hidrógenos en dirección a un átomo de oxígeno.

También como en el caso de los sistemas neutros puede observarse que en las asociaciones cíclicas de moléculas de agua, una de las moléculas de agua sirve como vértice del ciclo y presenta una disminución del ángulo \widehat{HOH} de la molécula agua [39]. Estos ciclos se forman con tres moléculas de agua (anillos triangulares) o con cuatro moléculas de agua (anillos cuadrangulares), similares a los ciclos observados en agregados de moléculas de agua solas [40-42].

En la Tabla 6 se reportan los promedios de los parámetros geométricos para los sistemas aniónicos. Ya que las tendencias son las mismas entre la multiplicidad de singulete y triplete sólo se reportan los promedios de la multiplicidad de singulete en la superficie de energía potencial obtenidos con el

funcional PBE y la base DZVP. Los promedios de las distancias se reportan en Å y los promedios de los ángulos en grados.

TABLA 6: Promedios de los parámetros geométricos para los sistemas $[Cu(H_2O)_n]^-$ ($n=1-10$). Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y la base DZVP. Los promedios de las distancias se reportan en Å y los promedios de los ángulos en grados.

MOLÉCULAS	$\langle Cu - -H \rangle$	$\langle O - H \rangle$	$\langle O - -H \rangle$	$\langle \angle HOH \rangle$
$[Cu(H_2O)_1]^-$	2.325	0.988		98.9
$[Cu(H_2O)_2]^-$	2.631	0.990	2.097	98.8
$[Cu(H_2O)_3]^-$	2.668	0.993	2.039	100.4
$[Cu(H_2O)_4]^-$	2.516	0.993	1.994	101.5
$[Cu(H_2O)_5]^-$	2.551	0.993	1.923	102.0
$[Cu(H_2O)_6]^-$	2.651	0.995	1.930	102.1
$[Cu(H_2O)_7]^-$	2.595	0.995	1.911	102.5
$[Cu(H_2O)_8]^-$	2.613	0.994	1.923	102.8
$[Cu(H_2O)_9]^-$	2.554	0.995	1.902	103.0
$[Cu(H_2O)_{10}]^-$	2.674	0.995	1.900	102.8

Como podemos observar en la Tabla 6, los promedios de los ángulos tienden a aumentar al ir incrementando el tamaño del cúmulo. Este fenómeno ya ha sido comentado con anterioridad. En el cúmulo $[Cu(H_2O)_9]^-$ se observa el mayor valor del promedio de los ángulos de la molécula de agua y para el cúmulo $[Cu(H_2O)_{10}]^-$ se observa una ligera disminución la cual puede estar relacionada con la formación de más puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua presentes en el cúmulo y el hecho de que la geometría es más compacta.

Por otro lado, los promedios de la distancias $\langle O - H \rangle$ dentro de la molécula de agua tienden a ser constantes y éstos varían en un rango de 0.988 Å a 0.995 Å. En cuanto a los promedios de las distancias $\langle Cu - -H \rangle$ no hay una tendencia clara y están en un rango de 2.445 Å a 2.674 Å.

El arreglo que toman los sistemas $[Cu(H_2O)_n]^-$ es similar al observado en los sistemas de moléculas de agua sola [40–42]. En éstos sistemas la interacción entre el cobre y las moléculas de agua es menor de lo observado en los sistemas neutros.

En las Fig 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12, se presentan los estados de mínima energía más estables con multiplicidad de singulete en la superficie de energía potencial y mínimos de alta energía con la multiplicidad de triplete, de los cúmulos optimizados el funcional PBE y la base RECP para el átomo de cobre y DZVP para las moléculas de agua, para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, cuando $n=1-10$. En las figuras se reportan las distancias de enlaces en Å y los ángulos en grados.

Podemos notar que los sistemas aniónicos tienen variaciones estructurales importantes al introducir la base con efectos relativistas para el átomo de cobre en ambas multiplicidades, siendo estas variaciones más notorias para los sistemas con multiplicidad de triplete como se puede observar en las Figuras 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12.

En el caso de los sistemas con multiplicidad de triplete se observa, un cambio en la orientación de una molécula de agua, similar a lo que ocurre con el sistema neutro. La primera molécula de agua orienta el oxígeno en dirección al metal y los hidrógenos en dirección contraria al metal, y conforme se van agregando moléculas de agua al sistema, éstas se unen por puentes de hidrógeno a las moléculas de agua presentes.

La tendencia observada en los sistemas aniónicos con la base DZVP de presentar ángulos menores de 104.5° en las moléculas agua es menor y disminuye conforme se incrementa el número de moléculas de agua usando la base RECP sobre al átomo de cobre. Este fenómeno es más evidente en los sistemas con multiplicidad de triplete. Esta tendencia sólo se observa claramente en los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=1-3$, ya que con cúmulos más grandes resulta más complicado racionalizar este comportamiento.

Como se puede observar en las figuras 4.9-4.12 las distancias de enlace siguen patrones similares a los observados en sus homólogos calculados con base DZVP (figuras 4.5-4.8).

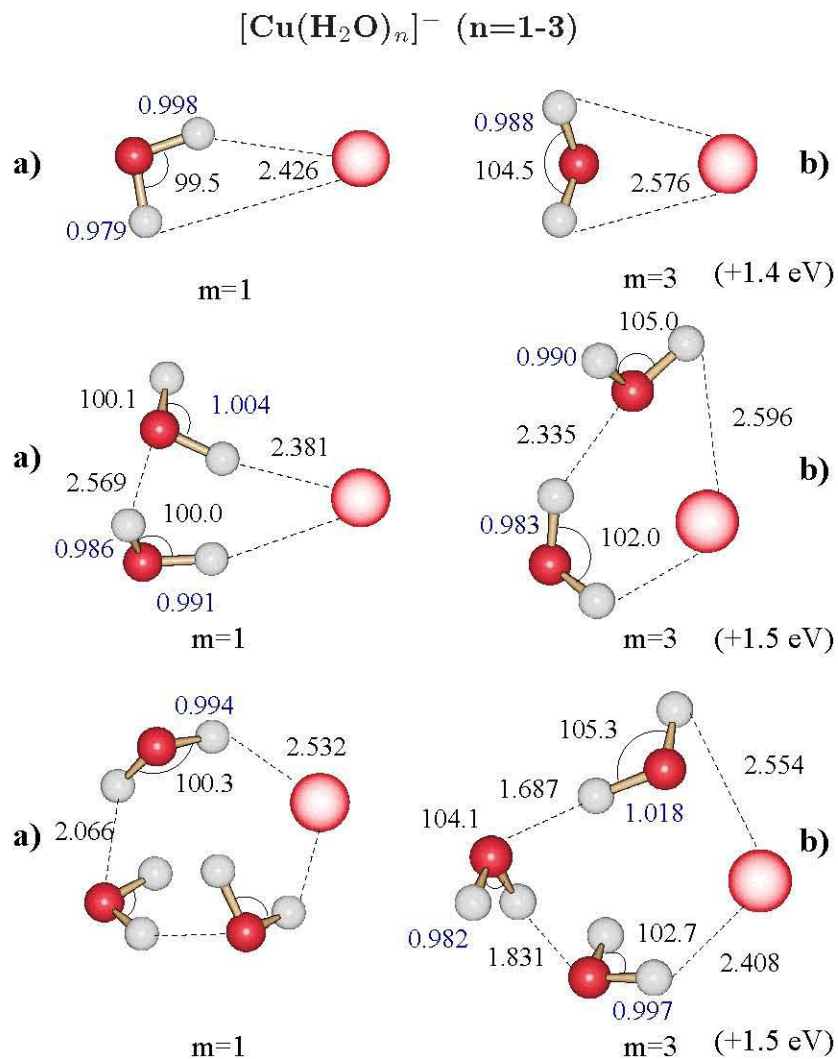


Figura 4.9: Estructuras y parámetros geométricos para cúmulos de cobre anión con agua correspondientes a los cálculos realizados con la base RECP para el átomo de cobre y la base DZVP para las moléculas de agua para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=1-3$. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas para la multiplicidad de singulete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial, respectivamente. Las distancias están expresadas en Å los ángulos en grados y la diferencia energética en eV. En color azul se representan las distancias de hidrógeno-oxígeno de la molécula de agua.

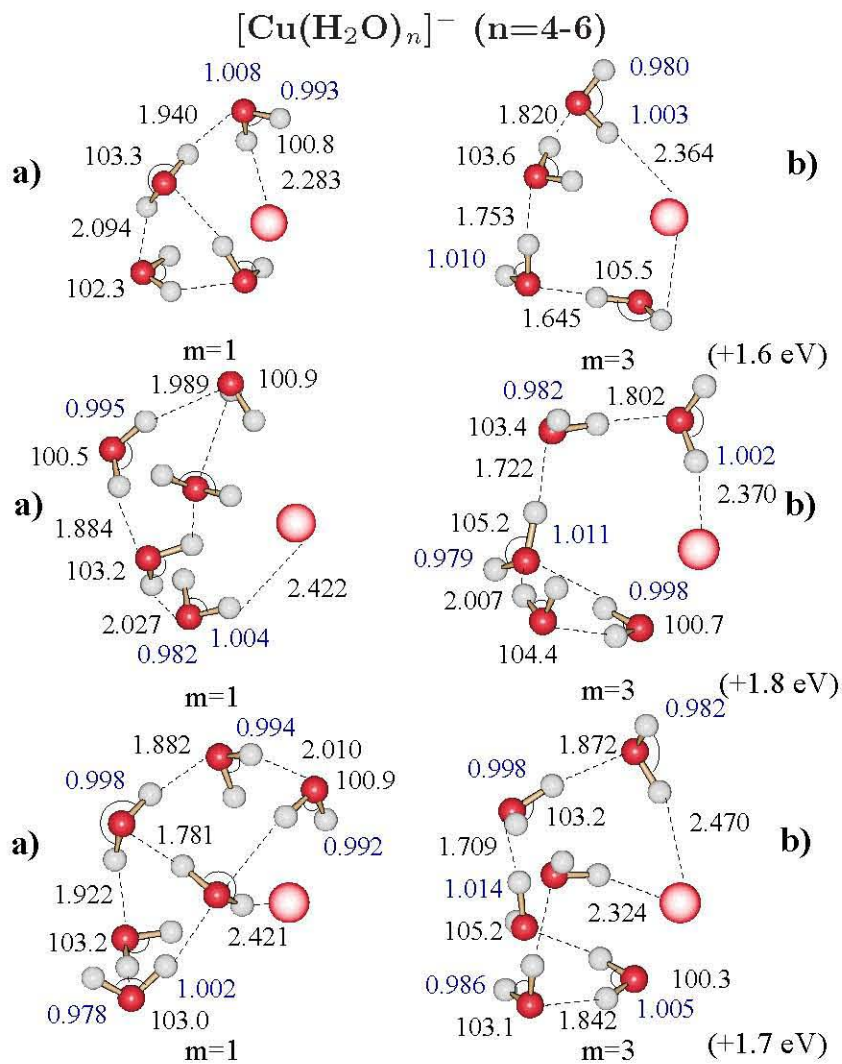


Figura 4.10: Estructuras y parámetros geométricos para cúmulos de cobre anión con agua correspondientes a los cálculos realizados con la base RECP para el átomo de cobre y la base DZVP para las moléculas de agua para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=4-6$. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas para la multiplicidad de singlete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial, respectivamente. Las distancias están expresadas en Å los ángulos en grados y la diferencia energética en eV. En color azul se representan las distancias de hidrógeno-oxígeno de la molécula de agua.

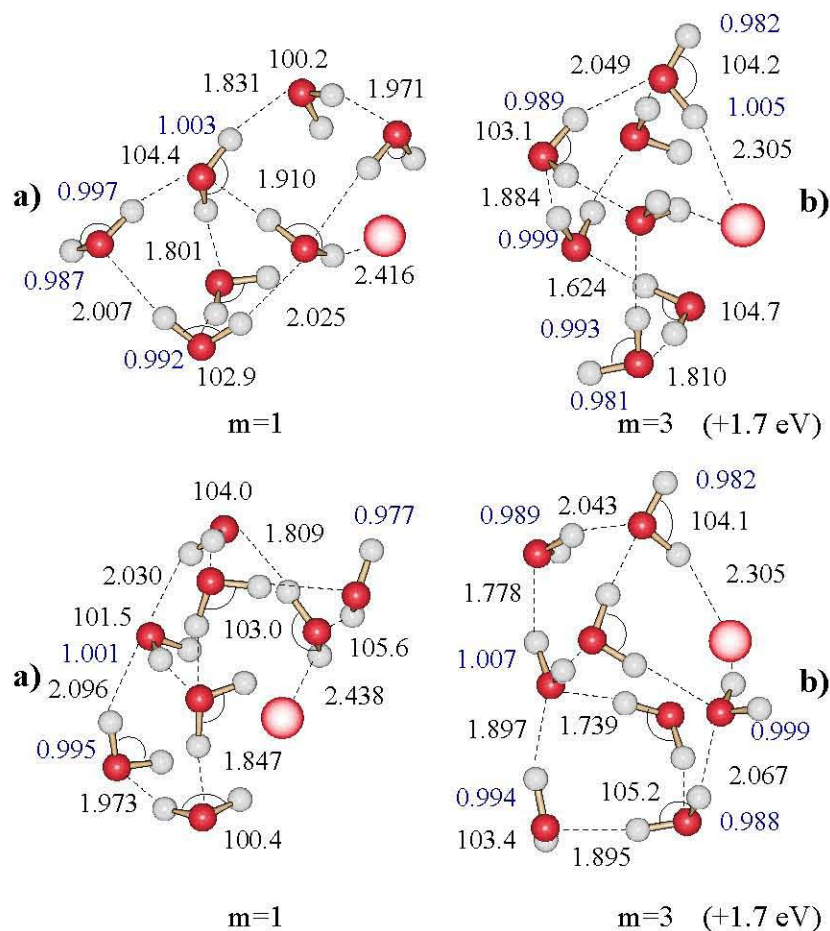
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ ($n=7-8$)

Figura 4.11: Estructuras y parámetros geométricos para cúmulos de cobre anión con agua correspondientes a los cálculos realizados con la base RECP para el átomo de cobre y la base DZVP para las moléculas de agua para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=7-8$. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas para la multiplicidad de singulete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial, respectivamente. Las distancias están expresadas en Å los ángulos en grados y la diferencia energética en eV. En color azul se representan las distancias de hidrógeno-oxígeno de la molécula de agua.

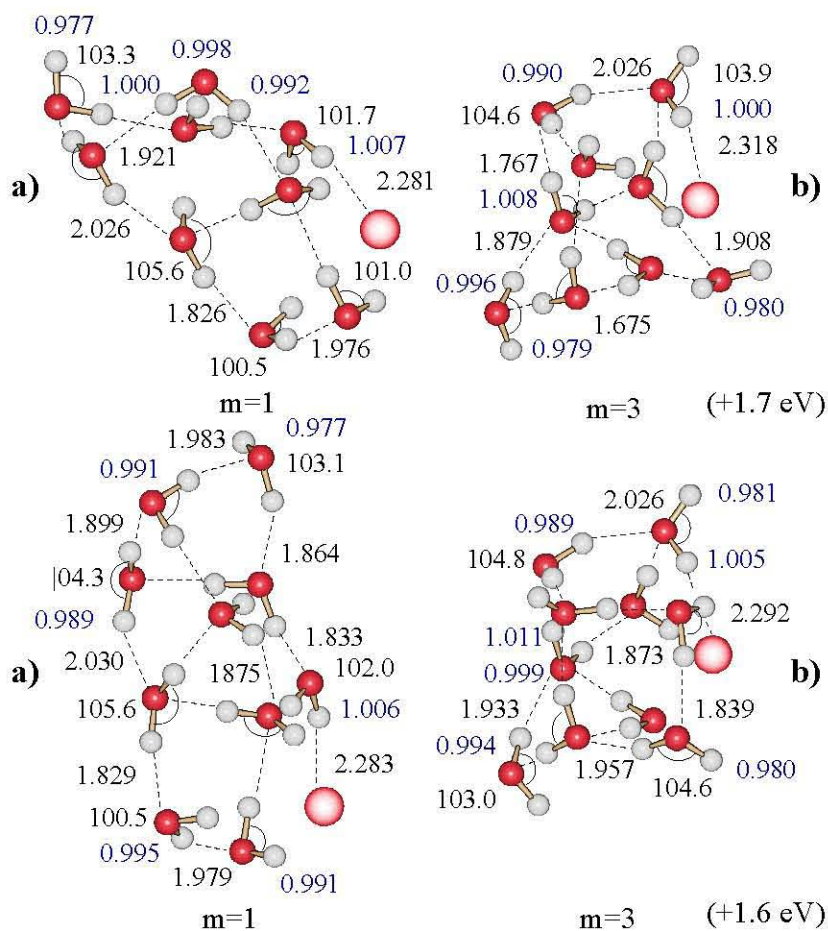
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ ($n=9-10$)

Figura 4.12: Estructuras y parámetros geométricos para cúmulos de cobre anión con agua correspondientes a los cálculos realizados con la base RECP para el átomo de cobre y la base DZVP para las moléculas de agua para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=9-10$. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas para la multiplicidad de singulete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial, respectivamente. Las distancias están expresadas en Å y los ángulos en grados. El color azul representa las distancias de hidrógeno-oxígeno dentro de la molécula de agua.

La diferencia energética entre los cúmulos con multiplicidad de singulete y los cúmulos con multiplicidad de triplete es reportada en las Fig 4.9-4.12 en eV. Como podemos observar al incluir los efectos relativistas la diferencia de energía entre las estructuras más estables y los mínimos de alta energía es más pequeña de lo observado en los sistemas con la base DZVP (figuras 4.5-4.8) y tiende a aumentar conforme se aumenta el número de moléculas de agua en el sistema. Como se observa el menor valor de diferencia energética reportada es para el cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$ y es de 1.4 eV, llegando a un valor máximo para el $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^-$ de 1.8 eV para después tender a estabilizarse en un rango de 1.6-1.7 eV. Este comportamiento es contrario a lo observado con los cúmulos con la base DZVP, donde observábamos una ligera disminución de la diferencia energética.

Como ya se comentó con anterioridad, los resultados obtenidos para los sistemas aniónicos concuerdan adecuadamente con las tendencias reportadas en la literatura [8–11]. Esta comparación se puede hacer sólo para el sistema aniónico $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$ considerando las superficies de energía potencial de singulete y triplete. Para sistemas más grandes no existe datos reportados en la literatura.

4.2. Frecuencias vibracionales

En esta sección se reportan las frecuencias vibracionales obtenidas para los sistemas optimizados de los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=1-10$.

4.2.1. Frecuencias de los Sistemas neutros

En las Tablas 5 y 6 se presentan las frecuencias vibracionales para las geometrías optimizadas de los sistemas neutros con la base DZVP y la base RECP respectivamente, empleando el funcional PBE. Las estructuras se estudiaron en la superficie de energía potencial de doblete. Las frecuencias se reportan en cm^{-1} .

Como podemos observar de los resultados reportados en las Tablas 7 y 8, para cada cúmulo de los sistemas neutros, todas frecuencias son positivas, lo que demuestra que las estructuras que se presentaron en la sección anterior son mínimos en la superficie de energía potencial de doblete.

TABLA 7: Frecuencias armónicas de los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ con $n=1-10$. Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y la base DZVP.

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm^{-1})					
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$	2	220,	424,	471,	1610,	3633,	3750
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	2	77,	156,	220,	248,	260,	405
		462,	549,	869,	1628	1631,	3278
		3610,	3719,	3777			
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^0$	2	32,	81,	88,	205,	215,	255
		280,	309,	330,	386,	461,	537
		598,	794,	994,	1615,	1649,	1663
		2974,	3291,	3396,	3718,	3763,	3790
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	2	29,	55,	67,	83,	90,	200
		220,	230,	247,	299,	307,	327
		351,	395,	433,	480,	598,	690,
		773,	819,	916,	1614,	1643,	1670
		1701,	3193,	3225,	3297,	3473,	3607
		3760,	3782,	3793			

TABLA 7: Continuación

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm ⁻¹)					
[Cu(H ₂ O) ₅] ⁰	2	18, 132, 289, 440, 807, 1679, 3437,	37, 172, 299, 470, 859, 1703, 3530,	39, 191, 325, 502, 996, 3069, 3769,	50, 199, 353, 534, 1607, 3230, 3786,	73, 236, 366, 674, 1639, 3291, 3790,	91, 261, 378, 780, 1654, 3376, 3798
[Cu(H ₂ O) ₆] ⁰	2	17, 80, 225, 330, 485, 826, 1670, 3316, 3789,	29, 93, 244, 352, 519, 900, 1696, 3365, 3790,	38, 124, 266, 357, 618, 969, 1709, 3443, 3797	47, 184, 291, 404, 699, 1610, 2981, 3504,	58, 197, 304, 431, 751, 1641, 3223, 3648,	66, 203, 311, 452, 819, 1666, 3305, 3769
[Cu(H ₂ O) ₇] ⁰	2	12, 80, 200, 300, 398, 605, 843, 1677, 3295, 3570,	18, 86, 214, 305, 413, 682, 909, 1680, 3323, 3745,	28, 108, 230, 312, 480, 713, 980, 1719, 3366, 3788,	42, 134, 238, 332, 500, 750, 1586, 1721, 3386, 3794,	48, 152, 250, 345, 552, 779, 1646, 2832, 3455, 3795,	55, 178, 257, 371, 558, 839, 1668, 3003, 3478, 3806
[Cu(H ₂ O) ₈] ⁰	2	26, 73, 169, 234, 369, 485, 665, 885, 1666, 3195, 3471, 3794,	29, 74, 178, 250, 380, 520, 676, 949, 1679, 3201, 3485, 3795,	40, 88, 200, 270, 388, 532, 716, 955, 1683, 3308, 3524, 3806	45, 91, 213, 289, 429, 563, 751, 1610, 1705, 3318, 3573,	57, 134, 221, 307, 460, 599, 819, 1648, 1709, 3375, 3668,	68, 149, 230, 323, 471, 630, 847, 1662, 3172, 3442, 3787

TABLA 7: Continuación

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm ⁻¹)					
[Cu(H ₂ O) ₉] ⁰	2	30, 66, 144, 225, 306, 423, 544, 718, 924, 1667, 3150, 3376, 3677,	36, 73, 158, 228, 310, 433, 579, 761, 959, 1671, 3203, 3379, 3717,	42, 76, 188, 240, 359, 448, 590, 803, 1038, 1679, 3243, 3408, 3787,	49, 87, 193, 252, 369, 459, 638, 814, 1601, 1683, 3266, 3463, 3792,	53, 95, 201, 269, 378, 465, 666, 857, 1646, 1703, 3274, 3483, 3796,	58, 101, 216, 288, 407, 518, 684, 902, 1660, 1713, 3283, 3554, 3799,
[Cu(H ₂ O) ₁₀] ⁰	2	16, 53, 89, 190, 242, 310, 434, 577, 753, 951, 1666, 1716, 3319, 3527, 3796,	23, 56, 99, 193, 250, 358, 451, 627, 774, 958, 1671, 3141, 3332, 3555, 3798,	31, 65, 102, 211, 254, 377, 460, 646, 799, 1033, 1675, 3202, 3392, 3667, 3846,	38, 67, 137, 223, 283, 395, 488, 660, 832, 1603, 1679, 3258, 3413, 3715,	45, 75, 149, 226, 298, 406, 504, 680, 865, 1644, 1684, 3280, 3442, 3732,	51, 81, 182, 240, 305, 428, 572, 716, 892, 1646, 1707, 3291, 3473, 3786,

TABLA 8: Frecuencias armónicas de los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ con $n=1-10$. Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y la base RECP para el átomo de cobre.

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm^{-1})					
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$	2	233,	409,	431,	1606,	3609,	3730
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	2	72,	186,	231,	260,	273,	411
		457,	525,	872,	1624,	1629,	3241,
		3567,	3708,	3768			
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^0$	2	29,	84,	112,	218,	234,	261
		295,	319,	334,	389,	466,	547
		578,	796,	1008,	1611,	1640,	1659
		2940,	3262,	3349,	3713,	3758,	3785
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	2	32,	60,	72,	104,	120,	192
		215,	236,	251,	286,	300,	331
		346,	398,	438,	493,	607,	671
		743,	822,	859,	1615,	1640,	1665
		1697,	3222,	3292,	3300,	3499,	3570
		3756,	3786,	3794,			
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]^0$	2	17,	40,	43,	52,	81,	120
		134,	173,	198,	213,	238,	267
		291,	299,	325,	350,	366,	381
		444,	468,	519,	533,	679,	760
		808,	849,	996,	1610,	1637,	1651
		1676,	1698,	3075,	3244,	3302,	3369
		3436,	3525,	3765,	3784,	3788,	3793
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^0$	2	23,	34,	49,	52,	64,	82
		97,	115,	136,	169,	175,	194
		211,	231,	281,	293,	315,	321
		329,	362,	380,	396,	453,	466
		524,	553,	626,	655,	699,	775
		780,	866,	1011,	1596,	1638,	1653
		1660,	1700,	1710,	2946,	3252,	3347
		3402,	3417,	3496,	3584,	3652,	3694
		3749,	3785,	3796			
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_7]^0$	2	20,	24,	42,	52,	53,	61
		75,	87,	114,	140,	143,	169
		183,	196,	212,	223,	229,	255
		284,	305,	324,	336,	355,	370
		373,	408,	484,	500,	546,	577
		595,	650,	709,	714,	740,	792
		826,	884,	1026,	1595,	1639,	1657
		1668,	1677,	1710,	1718,	2792,	3256
		3276,	3345,	3348,	3357,	3478,	3566
		3588,	3634,	3753,	3785,	3795	3796

TABLA 8: Continuación

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm ⁻¹)					
$[Cu(H_2O)_8]^0$	2	25,	27,	42,	45,	59,	71
		77,	81,	97,	102,	137,	149
		170,	180,	198,	212,	218,	224
		232,	250,	274,	292,	307,	312
		364,	381,	391,	435,	462,	474
		498,	533,	536,	560,	604,	644
		668,	678,	717,	733,	817,	830
		880,	931,	953,	1610,	1647,	1661
		1666,	1673,	1682,	1704,	1711,	3191
		3205,	3211,	3311,	3324,	3378,	3441
		3472,	3481,	3530,	3585,	3656,	3787
		3794,	3795,	3803			
$[Cu(H_2O)_9]^0$	2	29,	36,	43,	52,	57,	60
		71,	75,	76,	93,	98,	106
		142,	160,	189,	194,	200,	211
		224,	225,	245,	253,	271,	289
		307,	310,	353,	363,	379,	409
		422,	435,	448,	459,	466,	537
		556,	580,	588,	636,	670,	679
		709,	759,	796,	801,	853,	886
		915,	957,	1036,	1598,	1646,	1661
		1664,	1667,	1678,	1682,	1701,	1713
		3157,	3214,	3259,	3266,	3276,	3297
		3374,	3379,	3410,	3468,	3487,	3559
		3673,	3714,	3788,	3794,	3795,	3799
$[Cu(H_2O)_{10}]^0$	2	26,	30,	38,	45,	47,	58
		62,	74,	78,	81,	94,	101
		123,	145,	162,	176,	180,	187
		196,	208,	212,	218,	224,	240
		261,	266,	277,	303,	307,	330
		338,	364,	384,	411,	442,	453
		473,	494,	537,	549,	576,	587
		593,	644,	655,	670,	704,	709
		742,	779,	816,	853,	874,	900
		909,	991,	1118,	1614,	1662,	1663
		1665,	1669,	1678,	1680,	1685,	1703
		1719,	2850,	3081,	3216,	3262,	3282
		3289,	3323,	3382,	3407,	3447,	3461
		3504,	3537,	3563,	3672,	3787,	3791
		3792,	3795	3797,			

De la comparación de los valores de las frecuencias reportadas en la Tablas 7 y 8 podemos ver no hay mucha diferencia en las frecuencias obtenidas empleando la base DZVP y RECP para el átomo de cobre. Esto es de esperarse ya que como se observó, las geometrías son muy similares al usar la base DZVP y RECP para el átomo de cobre en los cúmulos neutros $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$, $n=1-10$.

4.2.2. Frecuencias de los Sistemas aniónicos

Las Tablas 9 y 10 contienen las frecuencias vibracionales obtenidas para las geometrías optimizadas de los sistemas aniónicos con la base DZVP y la base RECP, respectivamente, empleando el funcional PBE. Los cálculos se realizaron considerando la superficie de energía potencial de singulete para los mínimos más estables y de triplete para los mínimos de alta energía. Las frecuencias se reportan en cm^{-1} .

Como podemos observar en los resultados reportados en las Tablas 9 y 10, para cada cúmulo de los sistemas aniónicos todas las frecuencias son positivas, lo que demuestra que las estructuras presentadas en la sección anterior son mínimos en las superficies de energía potencial estudiadas.

TABLA 9: Frecuencias armónicas de los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ con $n=1-10$. Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y la base DZVP.

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm^{-1})					
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$	1	87,	159,	566,	1648,	3406,	3725
	3	103,	335,	451,	1185,	1373,	3557
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	1	65,	96,	145,	165,	172,	355
		422,	657,	664,	1630,	1683,	3279
		3537,	3609,	3708			
	3	46,	73,	95,	122,	215,	382
		419,	590,	643,	1498,	1619,	2433
		3018,	3571,	3615			
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$	1	79,	81,	88,	159,	162,	181
		371,	374,	385,	509,	511,	621
		654,	658,	912,	1665,	1667,	1687
		3433,	3436,	3438,	3509,	3530,	3535
	3	72,	73,	79,	121,	122,	142
		370,	374,	425,	438,	446,	601
		630,	632,	791,	1607,	1610,	1629
		2998,	3008,	3201,	3545,	3574,	3577
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$	1	32,	58,	80,	85,	103,	152
		157,	179,	199,	218,	298,	365
		445,	490,	548,	577,	614,	634
		685,	801,	937,	1621,	1663,	1678
		1717,	3153,	3401,	3447,	3449,	3510
		3518,	3546,	3723			

TABLA 9: Continuación

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm ⁻¹)					
$[Cu(H_2O)_4]^-$	3	30, 137, 437, 651, 1697, 3530,	51, 153, 463, 756, 2708, 3593,	69, 169, 495, 848, 3072, 3628	85, 239, 518, 1524, 3275,	99, 316, 583, 1610, 3437,	126, 369, 597, 1639, 3503
$[Cu(H_2O)_5]^-$	1	38, 115, 309, 520, 746, 1683, 3456,	59, 154, 363, 600, 845, 1711, 3463,	69, 164, 371, 603, 989, 3290, 3511,	79, 177, 403, 670, 1642, 3361, 3540,	90, 199, 459, 685, 1668, 3374, 3545,	93, 215, 475, 701, 1676, 3416, 3697
	3	53, 117, 301, 527, 732, 1649, 3325,	64, 139, 330, 587, 767, 1683, 1426,	70, 148, 375, 609, 939, 2604, 3443,	79, 156, 457, 625, 1509, 3008, 3489,	83, 163, 467, 653, 1610, 3048, 3505,	93, 191, 487, 703, 1633, 3253, 3625
$[Cu(H_2O)_6]^-$	1	40, 93, 206, 398, 600, 820, 1676, 3358, 3513,	52, 113, 222, 454, 641, 902, 1693, 3382, 3596,	64, 130, 239, 488, 698, 1076, 1716, 3451, 3768	67, 167, 279, 506, 715, 1662, 3093, 3458,	78, 174, 362, 534, 746, 1666, 3268, 3466,	81, 192, 371, 586, 770, 1671, 3321, 3505
	3	35, 85, 156, 332, 597, 762, 1643, 3170, 3520,	54, 116, 196, 417, 610, 808, 1679, 3297, 3652,	57, 117, 199, 470, 637, 981, 1689, 3329, 3654	66, 138, 276, 491, 676, 1554, 2825, 3431,	76, 148, 292, 514, 701, 1556, 2841, 3439,	78, 153, 312, 566, 739, 1626, 3128, 3518

TABLA 9: Continuación

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm ⁻¹)					
$[Cu(H_2O)_7]^-$	1	26, 90, 176, 290, 487, 670, 882, 1673, 3298, 3463,	49, 94, 183, 339, 511, 711, 921, 1681, 3353, 3499,	55, 114, 191, 365, 561, 734, 1018, 1711, 3377, 3503,	61, 130, 199, 390, 587, 738, 1649, 1712, 3430, 3545,	78, 149, 224, 449, 597, 754, 1665, 3198, 3433, 3565,	83, 162, 282, 485, 643, 787, 1668, 3264, 3459, 3778
	3	30, 76, 149, 288, 454, 628, 804, 1638, 3153, 3450,	45, 83, 158, 326, 488, 650, 863, 1653, 3176, 3473,	51, 99, 165, 347, 524, 685, 1017, 1688, 3241, 3523,	54, 104, 186, 372, 553, 689, 1563, 1699, 3305, 3538,	63, 118, 201, 403, 575, 715, 1606, 2882, 3332, 3660,	68, 146, 228, 429, 609, 738, 1630, 3110, 3416, 3668
$[Cu(H_2O)_8]^-$	1	32, 81, 164, 215, 379, 567, 701, 898, 1674, 3260, 3439, 3569,	44, 87, 174, 239, 440, 577, 720, 931, 1683, 3326, 3459, 3597,	51, 93, 178, 253, 465, 593, 733, 1019, 1687, 3342, 3481, 3781,	56, 105, 187, 280, 484, 636, 748, 1640, 1705, 3383, 3497,	62, 127, 190, 340, 510, 654, 771, 1662, 1719, 3395, 3513,	74, 134, 204, 364, 533, 671, 814, 1669, 3201, 3403, 3533

TABLA 9: Continuación

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm ⁻¹)					
[Cu(H ₂ O) ₈] ⁻	3	17,	37,	44,	49,	53,	79
		70,	76,	85,	91,	98,	113
		134,	151,	158,	163,	177,	192
		204,	217,	229,	297,	308,	361
		367,	394,	450,	480,	486,	507
		521,	567,	599,	609,	621,	635
		665,	690,	704,	728,	785,	790
		838,	916,	1052,	1589,	1619,	1624
		1634,	1653,	1679,	1688,	1696,	2941
		3064,	3114,	3122,	3184,	3222,	3350
		3358,	3386,	3409,	3468,	3512,	3514
		3551,	3669,	3760			
		[Cu(H ₂ O) ₉] ⁻	1	28,	36,	38,	51,
73,	81,			85,	92,	103,	107
132,	135,			156,	169,	179,	184
193,	197,			208,	222,	233,	255
276,	287,			355,	366,	377,	384
450,	478,			508,	539,	555,	580
594,	604,			653,	659,	705,	711
729,	746,			766,	774,	810,	870
938,	969,			1054,	1621,	1661,	1664
1671,	1676,			1681,	1706,	1709,	1716
3167,	3179,			3213,	3296,	3317,	3347
3390,	3423,			3434,	3447,	3482,	3490
3511,	3529,			3561,	3589,	3735,	3780
	3	20,	37,	44,	53,	57,	67
		74,	77,	79,	89,	96,	98
		115,	123,	139,	152,	164,	171
		179,	180,	199,	210,	223,	237
		254,	300,	309,	366,	436,	454
		474,	488,	495,	513,	524,	533
		567,	596,	620,	628,	651,	668
		696,	723,	746,	782,	785,	804
		854,	959,	1067,	1566,	1622,	1633
		1639,	1655,	1679,	1680,	1683,	1695
		2973,	3035,	3110,	3158,	3174,	3232
		3313,	3351,	3372,	3394,	3403,	3458
		3493,	3506,	3555,	3615,	3678,	3764

TABLA 9: Continuación

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm ⁻¹)					
[Cu(H ₂ O) ₁₀] ⁻	1	33,	40,	43,	52,	61,	65
		73,	75,	77,	85,	91,	92
		107,	110,	117,	144,	157,	179
		181,	190,	199,	204,	208,	220
		234,	245,	283,	303,	358,	367
		379,	386,	403,	444,	478,	494
		503,	532,	537,	550,	576,	591
		597,	649,	659,	689,	700,	728
		743,	777,	788,	801,	807,	893
		938,	976,	1053,	1644,	1655,	1662
		1670,	1673,	1685,	1686,	1707,	1718
		1724,	3192,	3203,	3227,	3267,	3316
		3323,	3379,	3406,	3424,	3436,	3455
		3463,	3488,	3511,	3517,	3535,	3575
		3634,	3637,	3781			
			3	20,	39,	51,	58,
70,	72,			76,	84,	88,	102
111,	117,			120,	145,	153,	155
161,	170,			181,	185,	191,	205
212,	234,			258,	285,	289,	347
367,	372,			413,	476,	496,	520
525,	531,			550,	557,	601,	602
612,	644,			653,	682,	697,	705
719,	738,			758,	808,	846,	856
924,	955,			1068,	1465,	1590,	1616
1631,	1674,			1678,	1685,	1687,	1694
1715,	2281,			2871,	3113,	3129,	3147
3200,	3255,			3321,	3339,	3367,	3414
3460,	3490,			3506,	3553,	3566,	3573
3648,	3689,			3770			

TABLA 10: Frecuencias armónicas de los cúmulos $[Cu(H_2O)_n]^-$ con $n=1-10$. Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y la base RECP para el átomo de cobre.

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm ⁻¹)					
$[Cu(H_2O)_1]^-$	1	97,	196,	538,	1631,	3360,	3725
	3	242,	445,	489,	1582,	3528,	3628
$[Cu(H_2O)_2]^-$	1	74,	106,	145,	158,	210,	357
		420,	633,	654,	1619,	1670,	3243
		3483,	3612,	3714			
	3	39,	96,	115,	210,	220,	241
		404,	461,	498,	1576,	1643,	3475
		3558,	3620,	3724			
$[Cu(H_2O)_3]^-$	1	80,	83,	92,	150,	154,	174
		371,	374,	383,	493,	503,	618
		651,	656,	889,	1658,	1659,	1674
		3385,	3395,	3421,	3505,	3537,	3549
	3	40,	81,	114,	200,	237,	250
		266,	305,	310,	470,	501,	520
		621,	796,	1028,	1615,	1627,	1670
		2956,	3278,	3343,	3651,	3684,	3700
$[Cu(H_2O)_4]^-$	1	33,	61,	86,	87,	127,	151
		153,	175,	189,	243,	295,	369
		450,	490,	549,	576,	621,	629
		690,	785,	925,	1615,	1656,	1672
		1710,	3148,	3397,	3405,	3437,	3493
		3521,	3548,	3723			
	3	27,	44,	54,	84,	120,	190
		232,	251,	272,	305,	327,	336
		353,	402,	479,	532,	582,	657
		771,	917,	1071,	1611,	1629,	1675
		1691,	2831,	3153,	3214,	3324,	3664
		3706,	3711,	3722			
$[Cu(H_2O)_5]^-$	1	41,	61,	71,	75,	92,	95
		122,	151,	162,	177,	195,	210
		328,	368,	382,	406,	468,	479
		523,	608,	615,	672,	693,	704
		738,	840,	980,	1634,	1666,	1670
		1679,	1711,	3296,	3303,	3348,	3396
		3419,	3452,	3501,	3531,	3538,	3696

TABLA 10: Continuación

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm ⁻¹)					
$[Cu(H_2O)_5]^-$	3	24, 118, 279, 432, 826, 1677, 3398,	41, 163, 318, 469, 878, 1696, 3515,	47, 197, 329, 552, 1012, 3091, 3698,	62, 224, 333, 571, 1612, 3232, 3708,	81, 234, 365, 679, 1638, 3300, 3714,	102, 244, 386, 779, 1651, 3342, 3740
$[Cu(H_2O)_6]^-$	1	42, 98, 203, 403, 605, 818, 1672, 3354, 3506,	52, 119, 220, 454, 642, 900, 1691, 3375, 3607,	68, 127, 237, 494, 694, 1066, 1717, 3399, 3768,	70, 162, 273, 510, 713, 1656, 3111, 3423,	78, 169, 361, 538, 742, 1662, 3240, 3436,	86, 187, 382, 595, 762, 1667, 3308, 3504
	3	38, 101, 214, 321, 549, 877, 1668, 3277, 3687,	49, 124, 230, 364, 572, 950, 1693, 3361, 3716,	58, 140, 239, 404, 617, 1040, 1710, 3407, 3740	66, 166, 282, 438, 706, 1605, 3028, 3535,	76, 180, 288, 462, 720, 1618, 3208, 3587,	86, 200, 313, 528, 784, 1656, 3247, 3667
$[Cu(H_2O)_7]^-$	1	29, 90, 174, 286, 493, 672, 876, 1670, 3272, 3439,	51, 98, 179, 337, 517, 704, 913, 1676, 3366, 3477,	54, 119, 186, 366, 563, 728, 1006, 1711, 3372, 3500,	65, 128, 193, 393, 592, 736, 1646, 1715, 3413, 3548,	78, 148, 220, 451, 605, 746, 1662, 3205, 3417, 3572,	82, 160, 282, 487, 643, 782, 1663, 3257, 3433, 3779

TABLA 10: Continuación

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm ⁻¹)					
$[Cu(H_2O)_7]^-$	3	39, 94, 183, 278, 375, 617, 881, 1666, 3218, 3567,	44, 121, 190, 290, 399, 677, 974, 1675, 3253, 3629,	55, 132, 193, 307, 441, 686, 1077, 1693, 3363, 3688,	60, 136, 212, 339, 534, 733, 1594, 1732, 3414, 3703,	78, 149, 247, 350, 578, 773, 1604, 2710, 3490, 3735,	86, 179, 266, 365, 602, 843, 1658, 3156, 3499, 3748
$[Cu(H_2O)_8]^-$	1	34, 80, 164, 214, 387, 573, 697, 895, 1671, 3269, 3428, 3572,	46, 89, 171, 239, 444, 581, 718, 924, 1681, 3296, 3436, 3606,	53, 95, 177, 249, 471, 599, 728, 1010, 1686, 3314, 3460, 3782,	57, 109, 185, 279, 484, 636, 744, 1639, 1704, 3360, 3484,	66, 126, 187, 337, 515, 655, 767, 1660, 1720, 3396, 3496,	75, 133, 201, 365, 533, 674, 810, 1663, 3198, 3406, 3530
	3	46, 85, 146, 234, 314, 546, 676, 867, 1668, 3039, 3488, 3708,	47, 94, 166, 261, 354, 561, 694, 1019, 1671, 3172, 3490, 3732,	50, 116, 184, 278, 374, 576, 726, 1054, 1678, 3217, 3535, 3755	65, 132, 191, 293, 381, 590, 802, 1596, 1697, 3300, 3599,	67, 140, 204, 295, 389, 630, 846, 1612, 1739, 3362, 3609,	77, 144, 218, 300, 453, 655, 853, 1665, 2946, 3397, 3698

TABLA 10: Continuación

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm ⁻¹)					
$[Cu(H_2O)_9]^-$	1	30, 75, 131, 194, 274, 455, 598, 723, 927, 1665, 3164, 3382, 3497,	36, 81, 133, 195, 286, 482, 604, 743, 957, 1674, 3177, 3396, 3518,	40, 85, 157, 216, 358, 509, 652, 762, 1049, 1680, 3223, 3426, 3551,	52, 94, 168, 228, 361, 540, 664, 770, 1619, 1705, 3302, 3443, 3599,	61, 106, 178, 244, 369, 556, 701, 801, 1659, 1710, 3335, 3455, 3738,	67 124 179 252 397 582 705 862 1662 1717 3357 3491 3781
	3	41, 81, 134, 202, 278, 386, 570, 681, 973, 1670, 2778, 3349, 3601,	52, 89, 137, 216, 294, 395, 588, 731, 1061, 1678, 2858, 3423, 3610,	55, 92, 149, 237, 303, 444, 615, 775, 1115, 1683, 3160, 3459, 3709,	60, 114, 154, 250, 315, 504, 636, 830, 1600, 1690, 3204, 3533, 3713,	65, 125, 165, 260, 322, 543, 651, 871, 1611, 1699, 3248, 3564, 3747,	67 129 183 268 346 560 677 880 1643 1730 3314 3594 3758
$[Cu(H_2O)_{10}]^-$	1	26, 73, 123, 176, 237, 353, 521, 645, 744, 911, 1664, 1716, 3352, 3451, 3591,	34, 81, 124, 180, 246, 355, 539, 655, 749, 955, 1673, 3172, 3371, 3486, 3741,	39, 82, 133, 193, 256, 396, 561, 678, 767, 1038, 1677, 3198, 3407, 3495, 3783,	47, 83, 143, 199, 266, 454, 581, 695, 771, 1620, 1683, 3221, 3421, 3506,	55, 96, 166, 208, 279, 583, 602, 715, 831, 1654, 1714, 3296, 3436, 3565,	63 102 171 220 332 510 603 728 880 1661 1715 3329 3442 3570

TABLA 10: Continuación

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	FRECUENCIAS (cm ⁻¹)					
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^-$	3	31,	43,	46,	49,	52,	55
		70,	76,	81,	85,	95,	101
		129,	133,	140,	144,	171,	183
		187,	201,	207,	224,	227,	235
		265,	279,	290,	295,	307,	331
		338,	359,	364,	382,	392,	405
		417,	496,	527,	552,	579,	598
		615,	629,	650,	692,	695,	730
		774,	799,	825,	855,	859,	889
		987,	1065,	1079,	1598,	1646,	1653
		1667,	1669,	1673,	1682,	1695,	1709
		1738,	2918,	2933,	3128,	3141,	3168
		3315,	3351,	3374,	3411,	3465,	3494
		3503,	3518,	3541,	3592,	3709,	3738
		3739,	3745,	3755			

Al comparar los valores de las frecuencias reportadas en las Tablas 9 y 10 podemos ver no hay mucha diferencia en las frecuencias obtenidas usando la base DZVP y la base RECP para el átomo de cobre. Esto es de esperarse ya que como se observó en la parte de estructuras las geometrías son muy similares al usar la base DZVP y RECP para el átomo de cobre para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, $n=1-10$, aunque la similitud estructural es menor que la ya observada en los sistemas neutros.

4.3. Diagrama de correlacion de orbitales moleculares

En esta sección, en la figura 4.13 se presenta un diagrama de correlación de los orbitales moleculares más relevantes del cúmulo neutro y aniónico conteniendo una molécula de agua. Estos orbitales fueron obtenidos de las geometrías optimizadas con la base DZVP y con las multiplicidades en la superficie de energía potencial de sigulete y doblete, respectivamente.

De la figura 4.13 se puede observar como es de esperarse que los orbitales mas relevantes para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$ están localizados en el átomo de cobre.

También se puede observar que el agregar un electrón en el sistema neutro provoca un rearrreglo de diferentes orbitales moleculares (Fig. 4.15). Además, a diferencia de los otros orbitales moleculares que presentan características de orbitales tipo d, el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) tiene características de orbital tipo s.

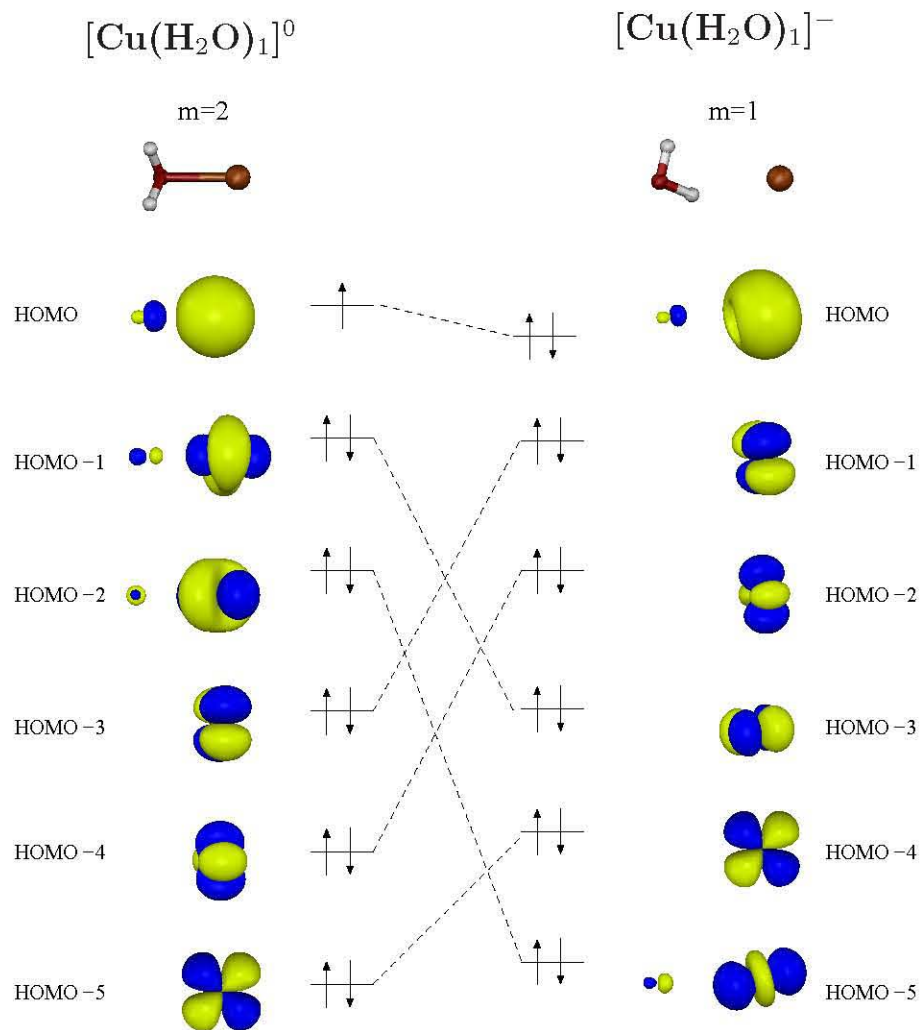


Figura 4.13: Diagrama de correlación de orbitales moleculares para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^0$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$. Los cálculos se realizaron con la base DZVP en combinación de funcional PBE.

4.4. Puntos críticos de densidad

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los puntos críticos empleando el campo escalar de la densidad (ρ) para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ y los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, cuando $n=1-6$. Estos cálculos se realizaron para obtener mayor información acerca de los enlaces que se forman en los cúmulos neutros y aniónicos entre el cobre y las moléculas de agua y así entender en más detalle la evolución estructural de estos sistemas. Estos fueron obtenidos considerando las estructuras que resultaron ser las más estables para los sistemas neutros y aniónicos, respectivamente.

Los puntos críticos obtenidos se ilustran en las figuras 4.14 y 4.15 para los sistemas neutros y aniónicos bajo estudio, respectivamente.

Los puntos críticos de densidad muestran gradientes de densidad electrónica en un espacio dado, particularmente para el interés de este trabajo de tesis se graficaron los puntos críticos de enlace para obtener información más detallada acerca de los enlaces y las interacciones presentes en las moléculas.

En las Fig. 4.14 y Fig. 4.15, los puntos críticos de la densidad son simbolizados con esferas azules, las líneas blancas que unen al punto crítico a los átomos de los sistemas en estudio, son las líneas de interacción entre los átomos involucrados.

4.4.1. Puntos críticos de los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ ($n=1-6$)

En la Fig. 4.14 podemos observar la formación de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua presentes y de un enlace O-Cu⁰ por sistema. Podemos ver también la formación de un enlace H-Cu⁰ a partir del cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ y la formación de anillos de tres moléculas de agua a partir del cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^0$. Estos anillos son similares a los que se observan en cúmulos de agua, específicamente en el cúmulo $(\text{H}_2\text{O})_3$ [40–42]. En el cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^0$ se forma un segundo enlace H-Cu.

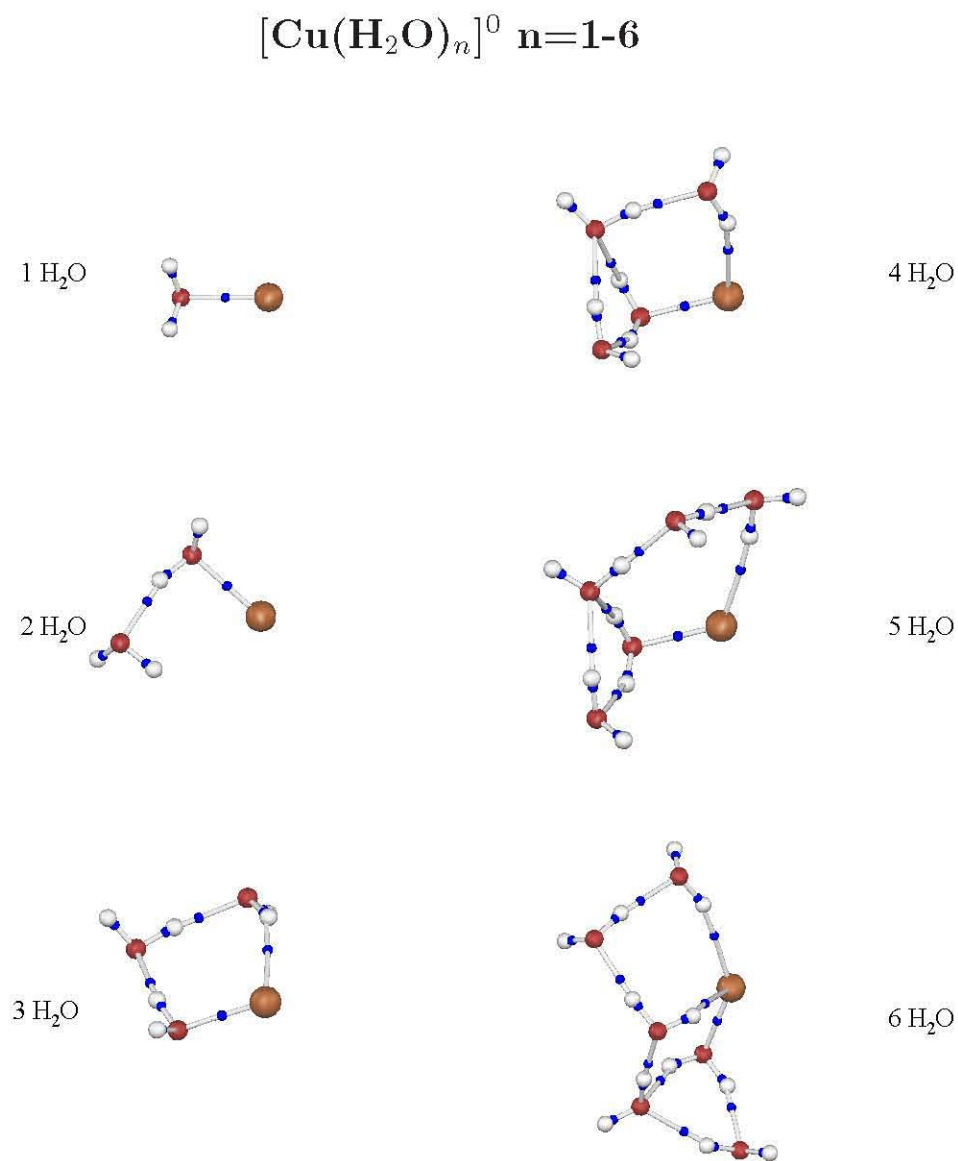


Figura 4.14: Puntos críticos (PC) de tipo (3,-1) de ρ para cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$, $n=1-6$. Los cálculos se realizaron con la base DZVP en combinación con el funcional PBE. Los PCs están representados por esferas azules.

4.4.2. Puntos críticos de los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ ($n=1-6$)

En la Fig. 4.15, donde se presentan ahora los puntos críticos de la densidad para los sistemas aniónicos conteniendo hasta seis moléculas de agua, podemos notar un comportamiento diferente a lo observado en los cúmulos del cobre neutro. Esta diferencia básicamente está en que todas las moléculas de agua existentes en los cúmulos de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, cuando $n=1-6$, presentan enlaces o interacciones de tipo H-Cu. En el cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ la sexta molécula de agua no presenta este enlace.

Al igual que lo observado en los sistemas neutros también se observa la formación de un anillo de tres moléculas de agua en los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^-$. Conforme crece el sistema observamos la formación de un anillo de cuatro moléculas de agua, que también tiene cierta similitud a los observados en los cúmulos de agua $(\text{H}_2\text{O})_4$ [40-42]. Por ejemplo el cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$ presenta dos anillos de cuatro moléculas de agua, donde dos moléculas provenientes del primer ciclo forman parte del segundo anillo.

Como podemos observar en general las moléculas de agua en ambos, sistemas neutros y aniónicos tienden a evolucionar como si no estuviera presente el cobre, aunque si hay interacciones presentes de tipo H-Cu.

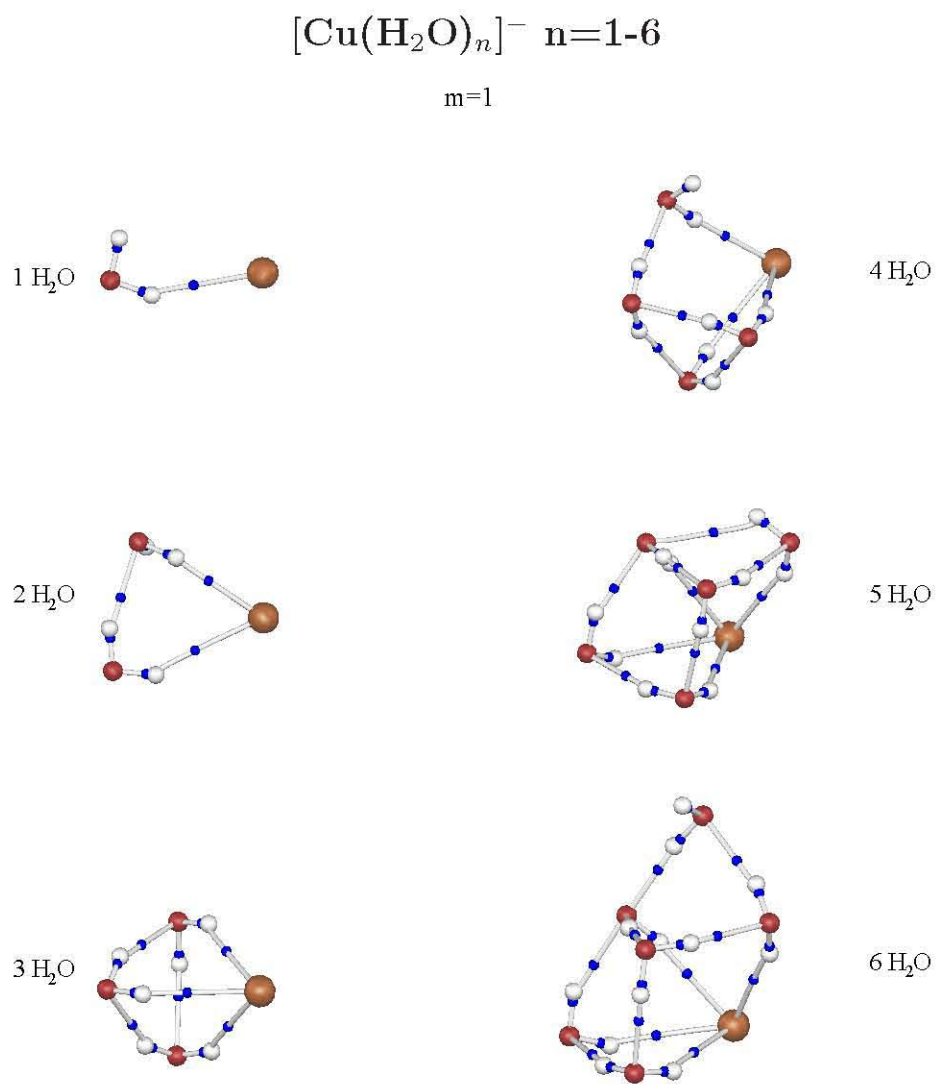


Figura 4.15: Puntos críticos (PC) de tipo (3,-1) de ρ para cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, $n=1-6$. Los cálculos se realizaron con la base DZVP en combinación con el funcional PBE. Los PCs están representados por esferas azules.

4.5. Propiedades Energéticas

En esta sección se presentan las propiedades energéticas calculadas de los sistemas estudiados en este trabajo de tesis. Esta sección contiene las afinidades electrónicas adiabáticas para todos los sistemas. También se calcularon las afinidades electrónicas verticales y las energías de disociación para los sistemas con hasta dos moléculas de agua $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}]^-$.

4.5.1. Afinidad Electrónica

En esta sección se presentan las afinidades electrónicas adiabáticas del átomo de cobre y de los sistemas $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n$ cuando $n=1-10$. El cálculo de la afinidad electrónica adiabática se realizó a partir de la siguiente fórmula y considerando las geometrías optimizadas.

$$AEA = E^0 - E^-$$

donde:

AEA es la afinidad electrónica adiabática;

E^- es la energía de cúmulo aniónico en unidades atómicas;

E^0 es la energía del cúmulo neutro en unidades atómicas.

La Tabla 9 presenta las afinidades electrónicas adiabáticas calculadas para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ cuando $n=1-10$ y el cobre atómico. Los resultados se reportan en electrón volts. Además se presentan los valores reportados en la literatura para el Cu y el cúmulo $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1$ para compararlos con los valores correspondientes obtenidos en este trabajo de tesis.

Al observar el valor reportado en la Tabla 9 para el átomo de cobre se puede ver que el valor de afinidad electrónica adiabática calculado usando la base DZVP (1.25 eV) concuerda con el valor reportado experimentalmente (1.24 eV) [8,12]. También el valor de AEA obtenido para el sistema $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1$ de 1.43 eV está en buen acuerdo con el valor experimental de 1.48 eV (ver tabla 9) [8]. Estos resultados nos indican que el método usado, el funcional PBE en combinación con la base DZVP es confiable para el cálculo de la AEA de estos sistemas.

La diferencia entre los valores de AEA obtenidos en esta tesis y los obtenidos con otros métodos teóricos es un poco más marcado. Por otro lado los valores obtenidos con otros métodos teóricos tienen mayores discrepancias con los valores reportados experimentalmente.

Como se observa en la Tabla 9 hay un incremento en las afinidades electrónicas adiabáticas AEA en los sistemas estudiados al aumentar el número de moléculas de agua hasta llegar al cúmulo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5]$.

TABLA 9: Afinidad electrónica adiabática (eV) del Cu y de los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]$ con $n=1-10$. Los cálculos se realizaron con las bases DZVP y RECP en combinación con el funcional PBE.

MOLÉCULAS	DZVP	RECP	EXPERIMENTAL	TEÓRICOS
Cu	1.25	1.36	1.24 [12] [8]	MP2 0.90 [11] CCSD(T) 1.20 [11]
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1$	1.43	1.55	1.48 [8]	
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2$	1.61	1.69		
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3$	1.85	1.91		
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$	1.97	2.03		
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5$	2.22	2.25		
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$	2.33	2.35		
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_7$	2.39	2.42		
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_8$	2.35	2.39		
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_9$	2.36	2.43		
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}$	2.66	2.44		

También se realizaron cálculos de afinidad electrónica vertical AEV para los sistemas aniónicos conteniendo una y dos moléculas de agua. Los resultados se reportan en la tabla 10 y se comparan con los valores obtenidos experimentalmente disponibles en la literatura. Todos los valores están reportados en eV.

Estos cálculos se realizaron considerando la fórmula que se presenta a continuación y la energía de geometría optimizada del cúmulo aniónico y la energía del cúmulo neutro en la geometría del cúmulo aniónico optimizado.

$$AEV = E^0 - E^-$$

donde:

AEV es la afinidad electrónica vertical;

E^- es la energía de cumulo aniónicos con geometría optimizada en unidades atómicas,
 E^0 es la energía del cumulo neutro en la geometría del cúmulo aniónico optimizado.

TABLA 10: Afinidad electrónica vertical (eV) para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}]^-$. Los cálculos se realizaron con las bases DZVP y RECP en combinación con el funcional PBE.

MOLÉCULAS	DZVP	RECP	Experimental	
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1$	1.775	1.820	1.6 [10]	1.637 [8]
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2$	2.213	2.260	2.003 [8]	

Al observar la Tabla 10 podemos notar que la base DZVP se acerca más a los valores experimentales de AEA que la base RECP.

4.5.2. Energías de Disociación

En la Tabla 11 se reportan las energía de disociación (ED) para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}]^-$ más estables, calculadas usando la base DZVP y base RECP en combinación con el funcional PBE en la superficie de energía potencial de singulete. Se calcularon las ED con las siguiente fórmula [9]:

$$ED[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^- = \text{AEV}[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^- - \text{AEA}[\text{Cu}]$$

donde:

ED es la energía de disociación;

AEV es la afinidad electrónica vertical;

AEA es la afinidad electrónica adiábatca.

TABLA 11: Energías de disociación (eV) para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1]^-$. Los cálculos se realizaron con las bases DZVP y RECP en combinación con el funcional PBE.

MOLÉCULAS	DZVP	RECP	Experimental	Teóricos	
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_1$	0.52	0.46	0.42(2) [8]	MP2 0.53 [10]	CCSD(T) 0.46 [10]

Considerando los resultados obtenidos para el cálculo de las ED hay mejor concordancia entre los resultados obtenidos por la base RECP y los resultados

experimentales reportados en la literatura que con la base DZVP. También podemos observar que tenemos en general menos discrepancia con los datos teóricos reportados en la literatura. Lo que podemos concluir es que los resultados obtenidos en este trabajo de tesis describen adecuadamente las tendencias generales de los sistemas estudiados.

Conclusiones

Se realizó un estudio teórico muy detallado basado en la Teoría de los Funcionales de la densidad de los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ con $n=1-10$. Los cúmulos neutros se estudiaron en la superficie de energía potencial de doblete y los cúmulos aniónicos en la superficie de energía potencial de singulete y triplete, respectivamente. Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y la bases: DZVP empleada para todo el sistema y RECP para el átomo de cobre y la base DZVP para las moléculas de agua.

Se obtuvieron las geometrías optimizadas para los sistemas estudiados. Las geometrías presentan arreglos similares a los observados en agregados de moléculas de agua sola. Los resultados estructurales muestran que no existe el fenómeno de la nucleación a diferencia de lo que se observó previamente en los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ pero hay interacciones entre las moléculas de agua y el metal.

Se lograron discriminar los estados de mínima energía de los estados de transición en las superficies de energía potencial estudiadas. Las frecuencias armónicas calculadas son todas positivas por lo que las estructuras optimizadas para los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ con $n=1-10$ son mínimos en las superficies de energía potencial estudiadas.

Se calcularon las afinidades electrónicas y las energías de disociación, estas concuerdan en gran medida con los valores reportados en la literatura, por lo que la teoría empleada en este trabajo es adecuada para estudiar estos sistemas.

Se obtuvo el análisis de poblaciones de Mulliken para las geometrías optimizadas. El análisis demuestra que se localiza una parcial de carga negativa

sobre el átomo de cobre para ambos grupos de sistemas que al aumentar el número de moléculas de agua aumenta para los sistemas neutros y disminuye para los sistemas aniónicos.

Perspectivas

En el futuro para continuar con el estudio de los sistemas estudiados en esta tesis y así lograr obtener mayor conocimiento sobre los fenómenos de solvatación se plantea realizar un estudio amplio de forma dinámica que incluyan los efectos de temperatura.

También se ha proyectado seguir realizando investigaciones sobre los fenómenos de nucleación-solvatación de iones metálicos en agua con interacciones débiles de tipo puentes de hidrógeno con diferentes iones metálicos como por ejemplo un metal alcalino con moléculas de agua u otro metal transición más pesado.

Referencias

- [1] C.T.R. Wilson, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **189**, 265 (1897).
- [2] J.U Reveles, P. Calaminici, M.R. Beltrán, A.M. Köster, S.N. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15565-15571 (2007)
- [3] N.F. Dalleska, B.L. Tjelta, P.B. Armetrout, *Phys. Chem.*, **98**, 14191 (1994).
- [4] P. Oropeza, P. Calaminici, por publicarse.
- [5] L. Poisson, F. Lepetit, J.M. Mestdagh, J.P. Visticot, *J. Chem. A*, **106**, 5455 (2002).
- [6] M. Juarez, Tesis de licenciatura, CINVESTAV (2009)
- [7] M. Juarez, P. Calaminici, por publicarse.
- [8] G.J. Rathbone, T. Sanford, D. Andrews, W.C. Lineberger, *Chem. Phys Lett*, **401**, 570 (2005).
- [9] T. Sanford, D. Andrews, G.J. Rathbone, M.S. Taylor, F. Muntean, M. Thompson, A.B. McCoy, W. C. Lineberger, *Faraday Discussions*, **127**, 383 (2004).
- [10] F. Muntean, M.S. Taylor, A.B. McCoy, W.C. Lineberger, *J. Chem. Phys*, **121**, 5676 (2004).
- [11] M.S. Taylor, F. Muntean, W.C. Lineberger, A.B. McCoy, *J. Chem. Phys*, **121**, 5694 (2004).
- [12] R.C. Bilodeau, M. Scheer, H.K. Haugen, *J. Phys.*, **B31**, 3885 (1998)

-
- [13] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al., GAUSSIAN 98, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA(1998).
- [14] X.B. Wang, L.S. Wang, R. Brown, P. Schwerdtfeger, D. Schröder, H. Schwatz, *J. Chem. Phys*, **114**, 7388 (2001).
- [15] M. Dolg, U. Wedig, H. Preuss, *J. Chem. Phys*, **86**, 866 (1987).
- [16] T.H Dunning, Jr., *J. Chem. Phys*, **90**, 1007 (1989).
- [17] R.E. Stratmann, G.E. Scuseria, M.J. Frisch, *J. Chem Phys*, **109**, 8218 (1998).
- [18] M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, *J. Chem Phys*, **108**, 4439 (1998).
- [19] J. Guan, M.E. Casida, D.R. Salahub, *J. Mol. Struct.:Theochem*, **527**, 229 (2000).
- [20] E. Chigo, J. Rivas-Silva, *Rev. Colb. Fís.*, **37**, 406 (2005).
- [21] E. Chigo, J. Rivas-Silva, *Rev. Mex. Fís.*, **50**, 89 (2004).
- [22] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [23] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **33**, 8800 (1986).
- [24] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986).
- [25] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **34**, 7406E (1986)
- [26] A.B Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988)
- [27] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **45**, 12344 (1992). ...
- [28] C. Lee, W. Yang *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
- [29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [30] A.M. Köster, P. Calaminici, M.E. Casida, R. Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, S. Patchkovskii, J.M. del Campo, J.U. Reveles, A. Vela and D.R. Salahub, The deMon developers, CINVESTAV, México (2009).

-
- [31] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.*, **70**, 560 (1992).
- [32] P. Calaminici, R. Flores-Moreno, A.M. Köster, *Computing Letters*, **1**, 5 (2005).
- [33] P. Calaminici, F. Janetzko, A.M. Köster, R. Mejia-Olvera, B. Zuñiga-Gutierrez, *J. Chem. Phys.*, **126**, 044108 (2007).
- [34] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W.H.E. Schwarz, G.A. Bowmaker, P.D.W. Boyd, *J. Chem. Phys.*, **91**, 1762 (1989).
- [35] Schakal, <http://www.krist.uni-freiburg.de/ki/Mitarbeiter/Keller/schakal.html>.
- [36] Xfig, <http://www.xfig.org/>.
- [37] Molden, <http://www.cmbi.ru.nl/molden/molden.html>.
- [38] VuChem, <http://www.invisu.ca/e/vuchem.php>.
- [39] H. Kabreda, R. Hentschke, *J. Phys. Chem.*, **107**, 16 (2003).
- [40] H. Cybulski, J. Sadlej, *Chemical Phys.*, **323**, 218 (2006).
- [41] H. Cybulski, J. Sadlej, *Chemical Phys.*, **343**, 163 (2007).
- [42] A. Datta, S.K. Pati, *Quantum Chem*, **106**, 1697 (2006).

Apéndice A

Energías Totales

En este apéndice se reportan las energías para los sistemas neutros y aniónicos más estables obtenidas a través de los cálculos realizados en este trabajo de tesis.

TABLA A.1: Energías para los sistemas $[Cu(H_2O)_n]^0$ (n=1-10). Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y la base DZVP.

MOLÉCULAS	ENERGÍA (u.a.)
$[Cu(H_2O)_1]^0$	-1716.284160
$[Cu(H_2O)_2]^0$	-1792.677713
$[Cu(H_2O)_3]^0$	-1869.073931
$[Cu(H_2O)_4]^0$	-1945.467028
$[Cu(H_2O)_5]^0$	-2021.860111
$[Cu(H_2O)_6]^0$	-2098.253990
$[Cu(H_2O)_7]^0$	-2174.649606
$[Cu(H_2O)_8]^0$	-2251.049827
$[Cu(H_2O)_9]^0$	-2327.446568
$[Cu(H_2O)_{10}]^0$	-2403.834918

TABLA A.2: Energías para los sistemas $[Cu(H_2O)_n]^0$ (n=1-10). Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y la base RECP.

MOLÉCULAS	ENERGÍA (u.a.)
$[Cu(H_2O)_1]^0$	-273.689327
$[Cu(H_2O)_2]^0$	-350.083271
$[Cu(H_2O)_3]^0$	-426.479849
$[Cu(H_2O)_4]^0$	-502.873443
$[Cu(H_2O)_5]^0$	-579.266944
$[Cu(H_2O)_6]^0$	-655.661160
$[Cu(H_2O)_7]^0$	-732.056683

TABLA A.2: Continuación

MOLÉCULAS	ENERGÍA (u.a.)
$[Cu(H_2O)_8]^0$	-808.455949
$[Cu(H_2O)_9]^0$	-884.852689
$[Cu(H_2O)_{10}]^0$	-961.249691

TABLA A.3: Energías para los sistemas $[Cu(H_2O)_n]^-$ (n=1-10). Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y la base DZVP.

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	ENERGÍA (u.a.)
$[Cu(H_2O)_1]^-$	1	-1716.336857
	3	-1716.206002
$[Cu(H_2O)_2]^-$	1	-1792.736831
	3	-1792.616971
$[Cu(H_2O)_3]^-$	1	-1869.142058
	3	-1869.026527
$[Cu(H_2O)_4]^-$	1	-1945.539318
	3	-1945.429411
$[Cu(H_2O)_5]^-$	1	-2021.941706
	3	-2021.830845
$[Cu(H_2O)_6]^-$	1	-2098.339598
	3	-2098.233369
$[Cu(H_2O)_7]^-$	1	-2174.737484
	3	-2174.633876
$[Cu(H_2O)_8]^-$	1	-2251.136222
	3	-2251.031334
$[Cu(H_2O)_9]^-$	1	-2327.533213
	3	-2327.432911
$[Cu(H_2O)_{10}]^-$	1	-2403.932730
	3	-2403.831173

TABLA A.4: Energías para los sistemas $[Cu(H_2O)_n]^-$ (n=1-10). Los cálculos se realizaron con el funcional PBE y la base RECP.

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	ENERGÍA (u.a.)
$[Cu(H_2O)_1]^-$	1	-273.746344
	3	-273.694859
$[Cu(H_2O)_2]^-$	1	-350.145548
	3	-350.088808
$[Cu(H_2O)_3]^-$	1	-426.550127
	3	-426.493792
$[Cu(H_2O)_4]^-$	1	-502.948046
	3	-502.890023

TABLA A.4: Continuación

MOLÉCULAS	MULTIPLICIDAD	ENERGÍA (u.a.)
$[Cu(H_2O)_5]^-$	1	-579.349761
	3	-579.283215
$[Cu(H_2O)_6]^-$	1	-655.747659
	3	-655.683560
$[Cu(H_2O)_7]^-$	1	-732.145567
	3	-732.081934
$[Cu(H_2O)_8]^-$	1	-808.543735
	3	-808.480788
$[Cu(H_2O)_9]^-$	1	-884.941834
	3	-884.878953
$[Cu(H_2O)_{10}]^-$	1	-961.339316
	3	-961.278585

Apéndice B

Poblaciones de Mulliken

En esta sección se presentan los resultados del análisis de las Poblaciones de Mulliken para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ y $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=1-10$, con la base DZVP en todo el sistema y RECP para el átomo de cobre.

B.1. Poblaciones de Mulliken para los sistemas neutros

En las Fig. B.1 y B.2 se presenta el análisis de Poblaciones de Mulliken para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ cuando $n=1-10$, calculadas con el funcional PBE y la base DZVP para todo el sistema con una multiplicidad en la superficie de energía potencial de doblete.

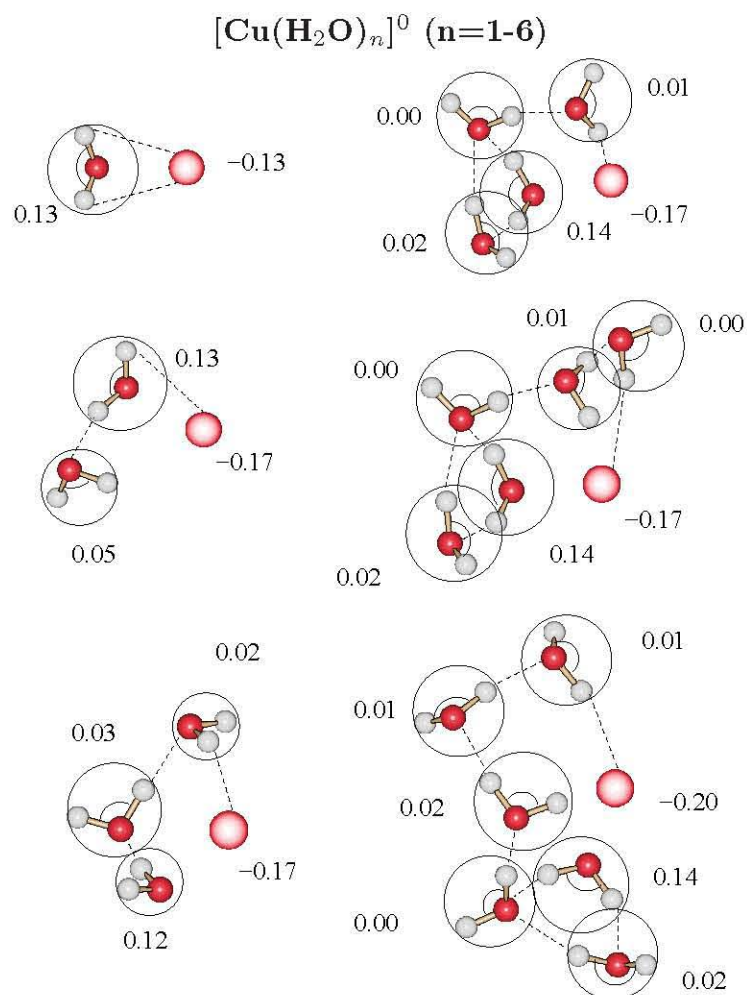


Figura B.1: Poblaciones de Mulliken para los sistemas del cobre neutro con agua correspondientes a los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ cuando $n=1-6$. Los cálculos se realizaron con la base DZVP en combinación con el funcional PBE.

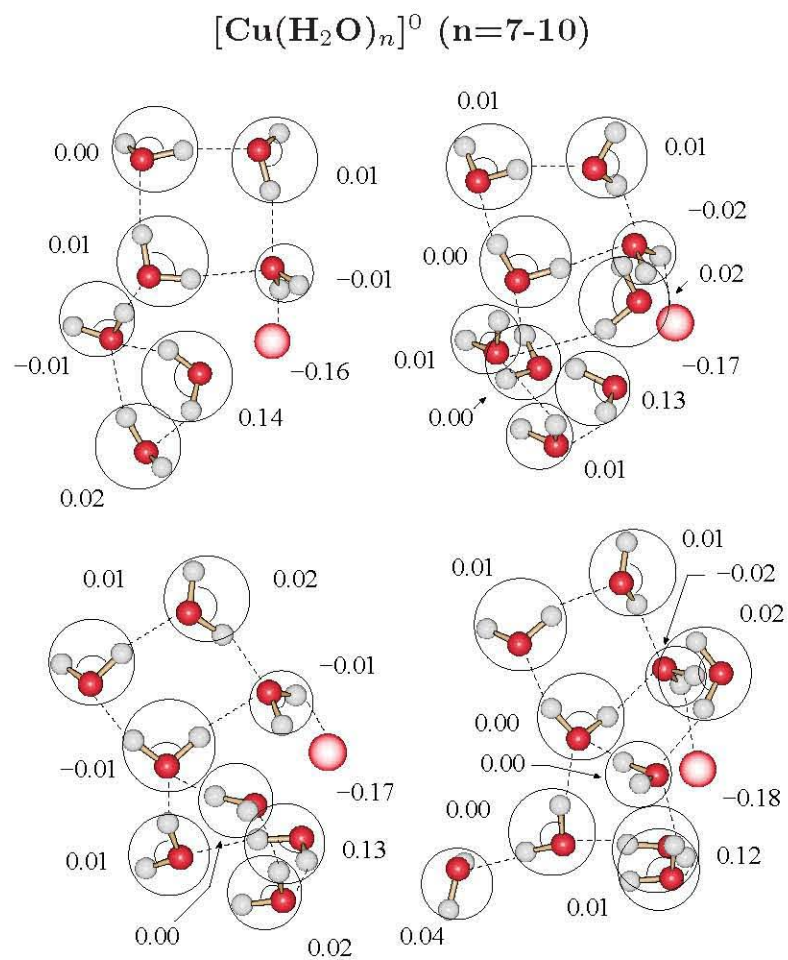


Figura B.2: Poblaciones de Mulliken para los sistemas del cobre neutro con agua correspondientes a los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ cuando $n=7-10$. Los cálculos se realizaron con la base DZVP en combinación con el funcional PBE.

En las Fig B.3 y B.4 se presentan el análisis de Poblaciones de Mulliken para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ cuando $n=1-10$, calculadas con la base RECP para el átomo de cobre y DZVP sobre las moléculas de agua con una multiplicidad en la superficie de energía potencial de doblete.

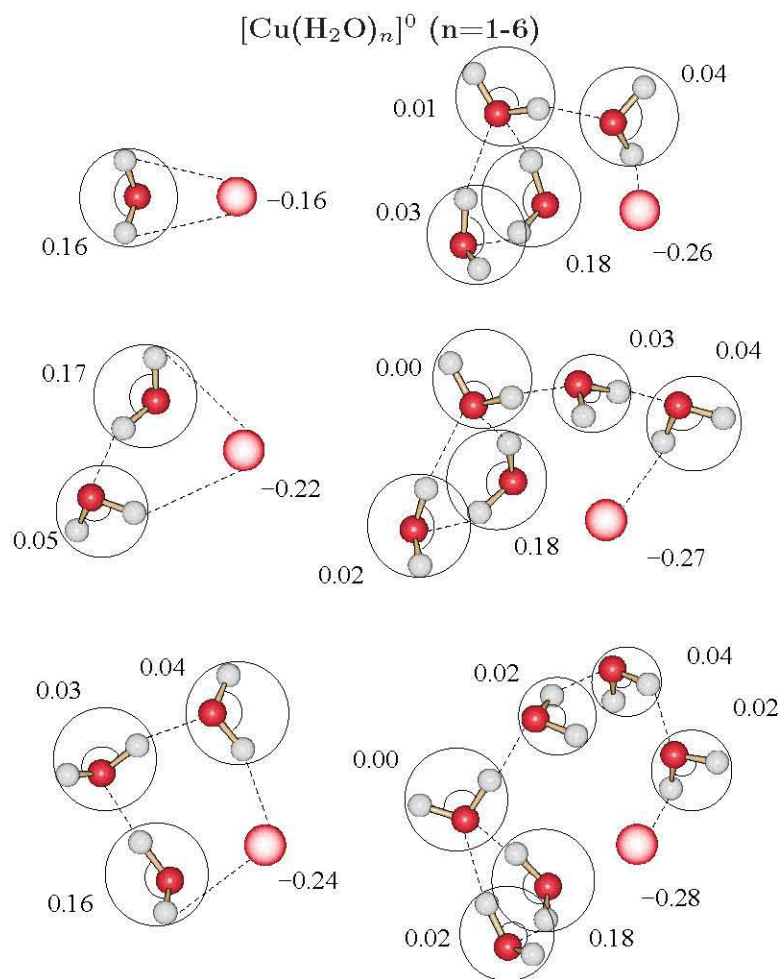


Figura B.3: Poblaciones de Mulliken para los sistemas del cobre neutro con agua correspondientes los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ cuando $n=1-6$. Los cálculos se realizaron con la base RECP en combinación con el funcional PBE.

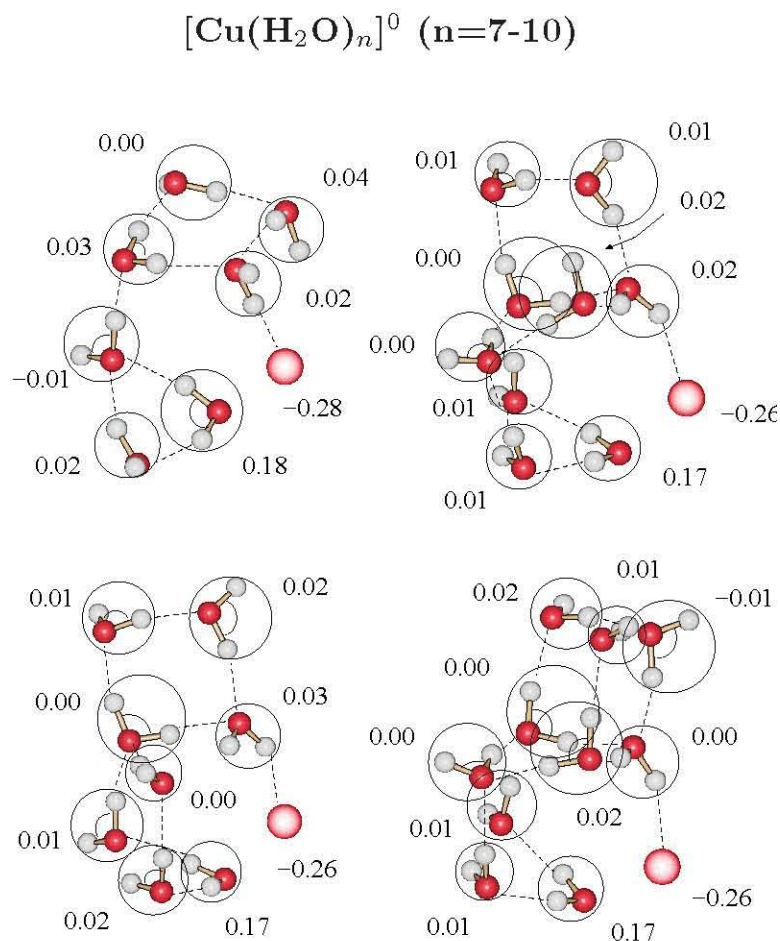


Figura B.4: Poblaciones de Mulliken para los sistemas del cobre neutro con agua correspondientes a los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^0$ cuando $n=7-10$. Los cálculos se realizaron con la base RECP en combinación con el funcional PBE.

Al observar las Fig. B.1-B.4 se nota que la carga negativa se ubica en el átomo de cobre neutro y la carga positiva en las moléculas de agua.

B.2. Poblaciones de Mulliken para los sistemas aniónicos

En las Fig B.4-B.8 se presentan el análisis de poblaciones de Mulliken para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=1-10$, calculadas con el funcional PBE y la base DZVP. Los cálculos se realizaron considerando la superficie de energía potencial de singlete a) para los mínimos mas estables y de triplete b) para los mínimos de alta energía.

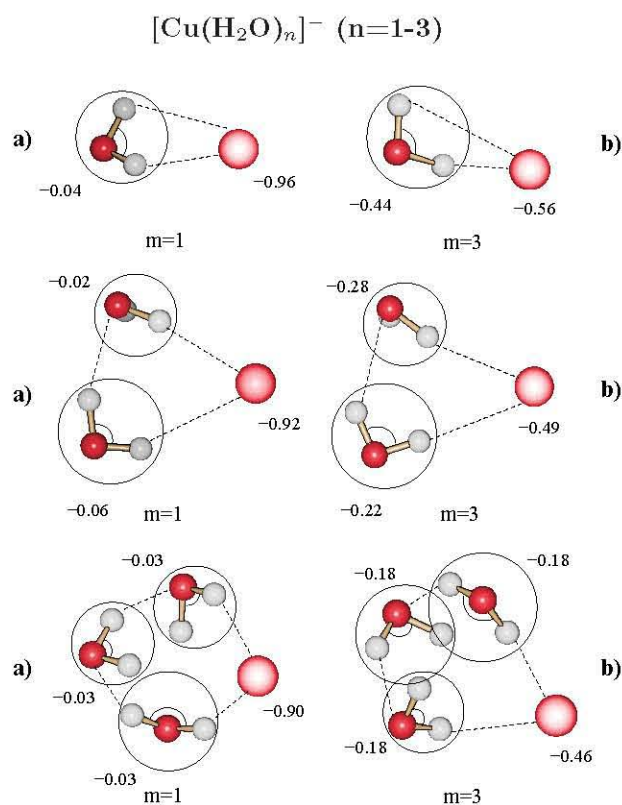


Figura B.5: Poblaciones de Mulliken para los sistemas del cobre aniónico con agua correspondientes a los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=1-3$. Los cálculos se realizaron con la base DZVP en combinación con el funcional PBE. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas en la multiplicidad de singlete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial.

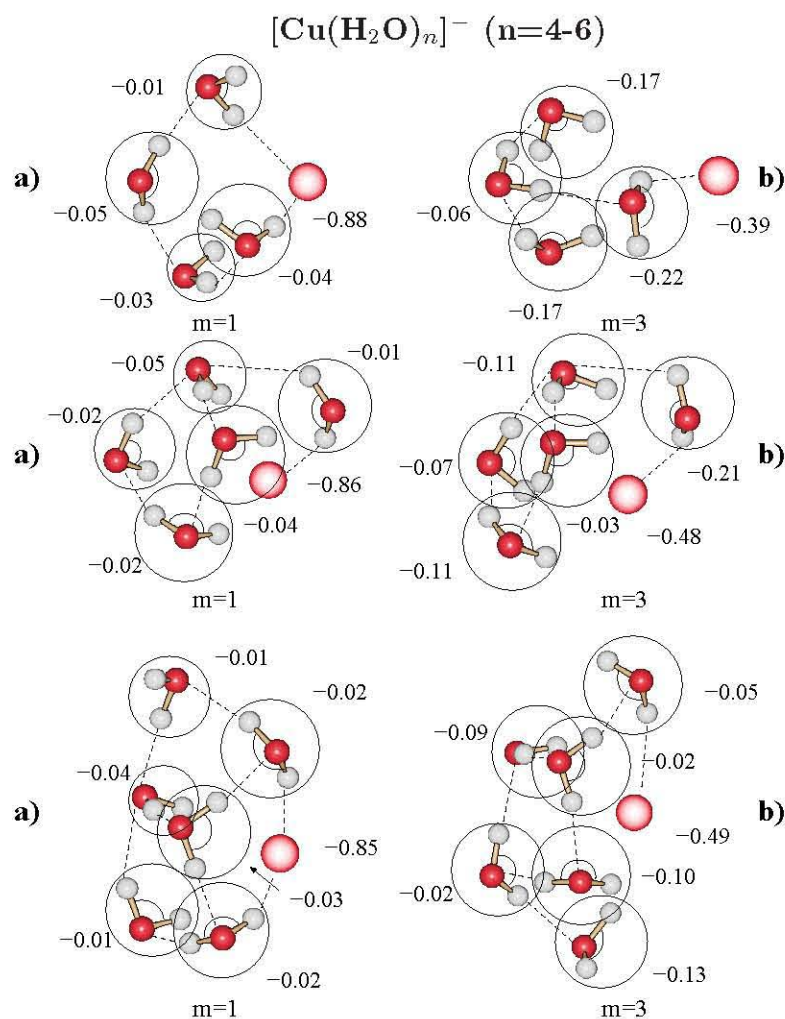


Figura B.6: Poblaciones de Mulliken para los sistemas del cobre aniónico con agua correspondientes a los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=4-6$. Los cálculos se realizaron con la base DZVP en combinación con el funcional PBE. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas en la multiplicidad de singlete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial.

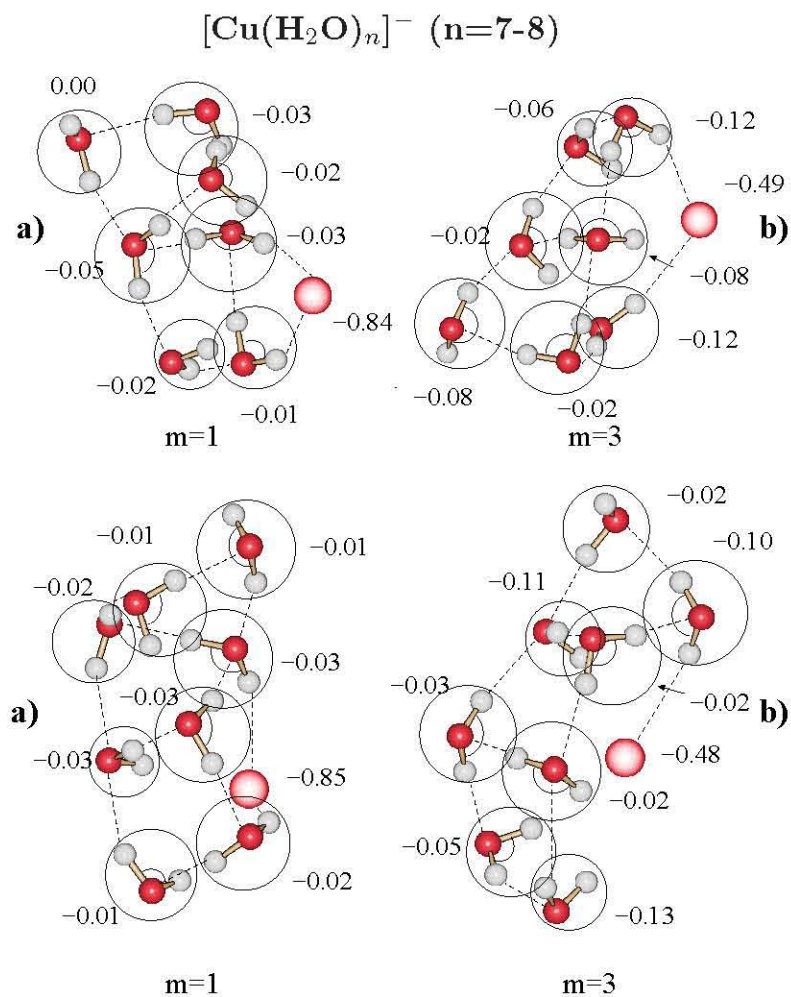


Figura B.7: Poblaciones de Mulliken para los sistemas del cobre aniónico con agua correspondientes a los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=7-8$. Los cálculos se realizaron con la base DZVP en combinación con el funcional PBE. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas en la multiplicidad de singlete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial.

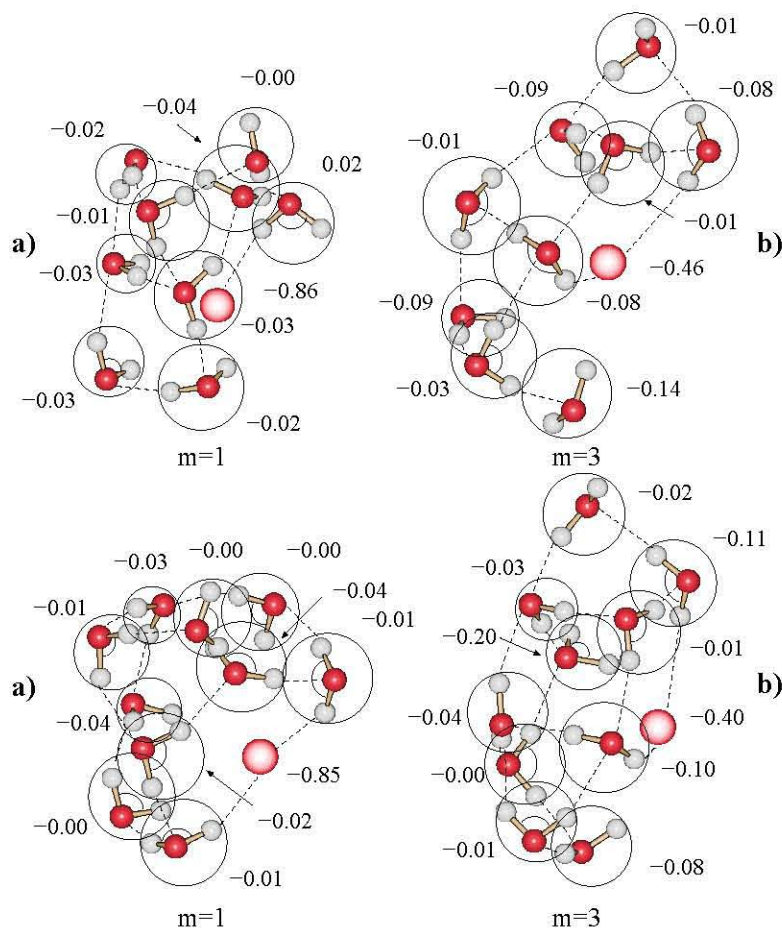
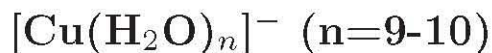


Figura B.8: Poblaciones de Mulliken para los sistemas del cobre aniónico con agua correspondientes a los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=9-10$. Los cálculos se realizaron con la base DZVP en combinación con el funcional PBE. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas en la multiplicidad de singlete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial.

Como podemos observar en las Fig. B.4-B.8 hay carga negativa en el átomo de cobre y también las moléculas de agua.

En las Fig B.9-B.12 se presentan el análisis de las poblaciones de Mulliken para los sistemas $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=1-10$, calculadas con el funcional PBE y la base RECP. Los cálculos se realizaron considerando la superficie de energía potencial de singlete para los mínimos mas estables y de triplete para los mínimos de alta energía.

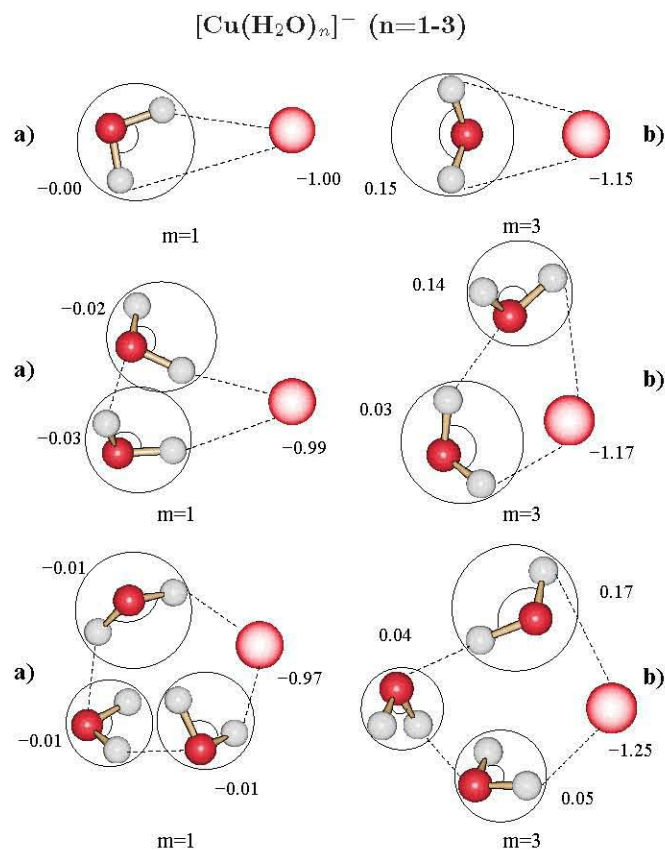


Figura B.9: Poblaciones de Mulliken para los sistemas del cobre aniónico con agua correspondientes a los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=1-3$. Los cálculos se realizaron con la base RECP en combinación con el funcional PBE. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas en la multiplicidad de singlete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial.

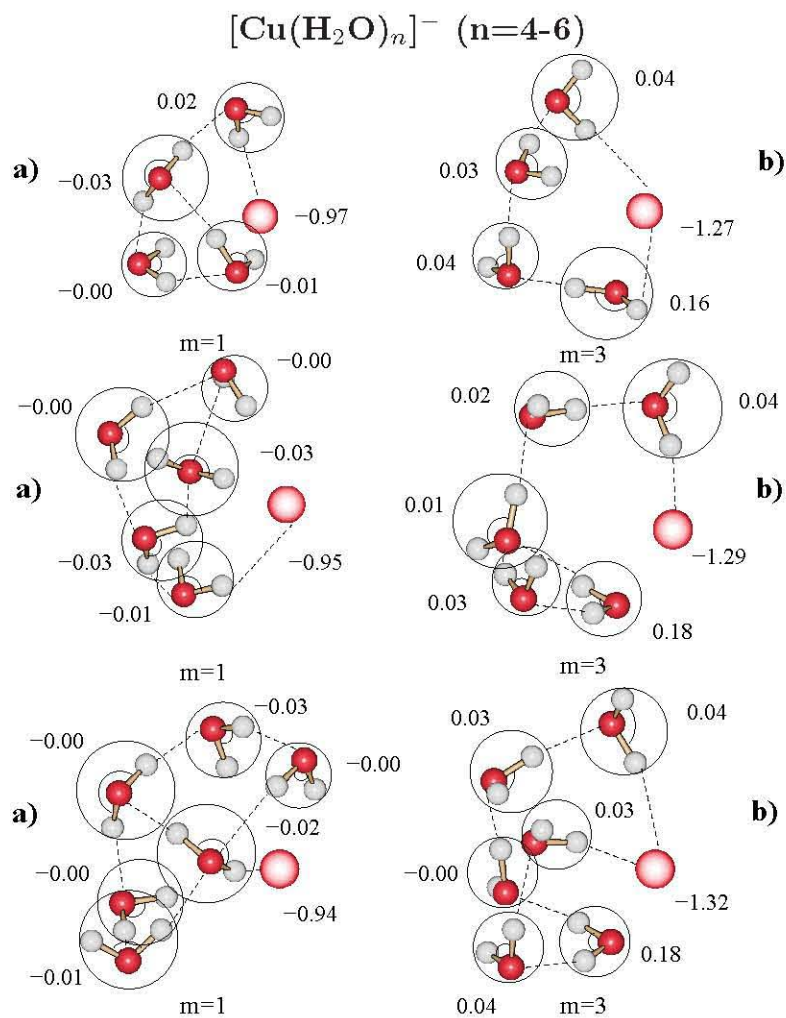


Figura B.10: Poblaciones de Mulliken para los sistemas del cobre aniónico con agua correspondientes a los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=4-6$. Los cálculos se realizaron con la base RECP en combinación con el funcional PBE. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas en la multiplicidad de singlete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial.

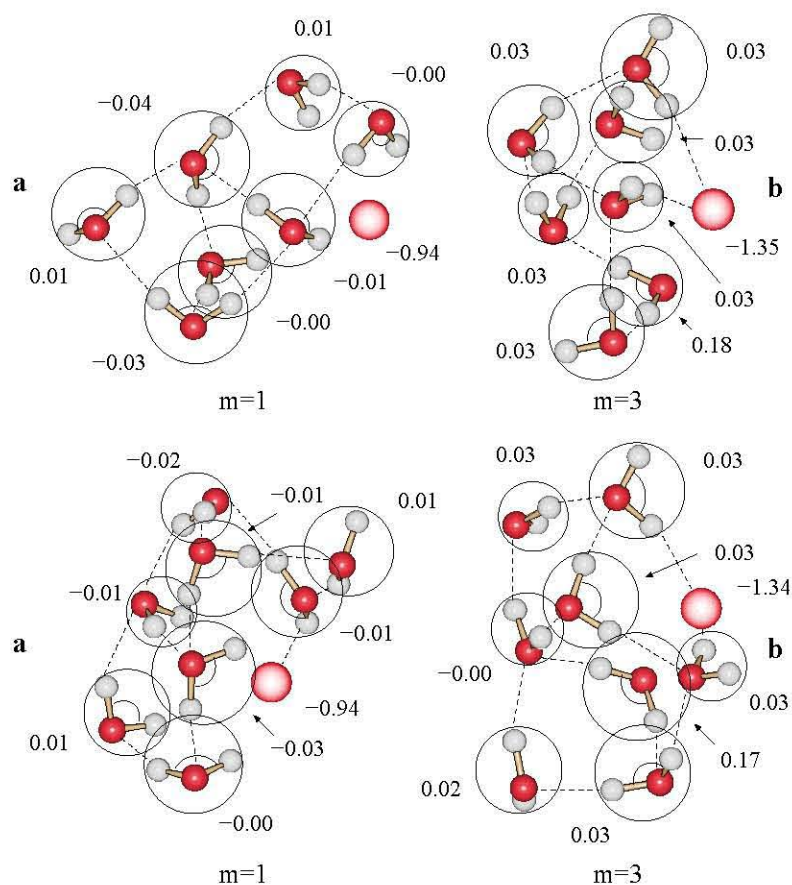
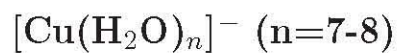


Figura B.11: Poblaciones de Mulliken para los sistemas del cobre aniónico con agua correspondientes a los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=7-8$. Los cálculos se realizaron con la base RECP en combinación con el funcional PBE. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas en la multiplicidad de singlete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial.

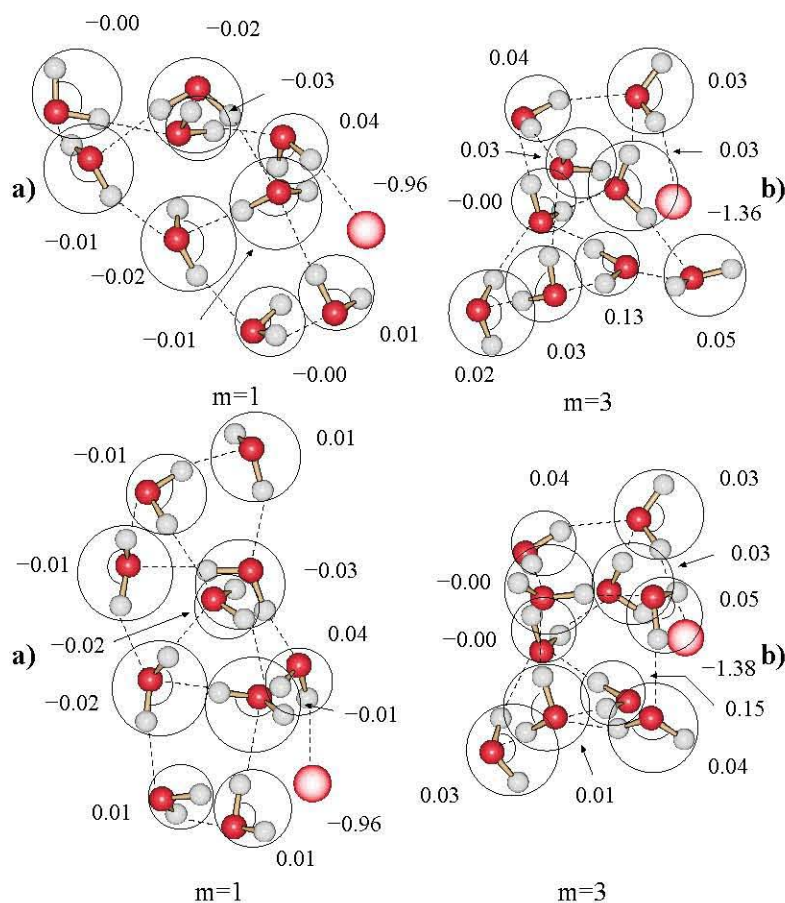
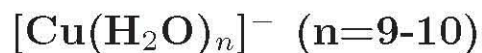


Figura B.12: Poblaciones de Mulliken para los sistemas del cobre aniónico con agua correspondientes a los cúmulos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ cuando $n=9-10$. Los cálculos se realizaron con la base RECP en combinación con el funcional PBE. Las estructuras señaladas como a) son las estructuras obtenidas en la multiplicidad de singlete en la superficie de energía potencial y las estructuras b) son las estructuras correspondientes a la multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial.

Como podemos ver en las Fig. B.9-B.12 las estructuras con multiplicidad de triplete en la superficie de energía potencial presentan carga negativa en el átomo de cobre y positiva en las moléculas de agua contrario a lo que observamos en las estructuras con multiplicidad de singlete.

