



UNIVERSIDAD DE JÁEN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

**ESTRUCTURA Y
PROPIEDADES DE
MOLÉCULAS DE INTERÉS
ASTROQUÍMICO
APLICANDO TÉCNICAS
DE MODELIZACIÓN
MOLECULAR**

Alumno: ÁNGELA REDONDO REVERTE

Jaén. Junio, 2021



UNIVERSIDAD DE JAÉN
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES
GRADO EN QUÍMICA

Trabajo Fin de Grado

**ESTRUCTURA Y
PROPIEDADES DE
MOLÉCULAS DE INTERÉS
ASTROQUÍMICO
APLICANDO TÉCNICAS
DE MODELIZACIÓN
MOLECULAR**

Alumno: ÁNGELA REDONDO REVERTE

Jaén. Junio, 2021

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	3
1.1. Astroquímica	3
1.2. Moléculas de estudio: C₃O, HC₃O⁺ y C₃OH⁺	6
2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO	8
3. MÉTODOS	8
3.1. Introducción a la Química Cuántica	8
3.2. Metodología <i>ab initio</i>	9
3.3. Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP)	10
3.4. Teoría del clúster acoplado (Coupled-cluster, CCD)	11
3.5. Métodos semiempíricos	11
3.6. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	12
3.6.1. <i>Aproximación de la densidad local (LDA) y aproximación de la densidad local de espín (LSDA)</i>	14
3.6.2. <i>Funcionales basados en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) y metageneralizados (Meta-GGA)</i>	15
3.6.3. <i>Funcionales híbridos GGA (HGGA) e híbridos-meta-GGA (HMGGA)</i> ..	15
3.6.4. <i>Funcionales de rango separado</i>	16
3.7. Conjuntos de bases	17
3.7.1. <i>Funciones STO</i>	17
3.7.2. <i>Funciones GTO</i>	18
4. DETALLES COMPUTACIONALES	20
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
5.1. Análisis estructural	22
5.2. Momento dipolar y polarizabilidad	26
5.3. Análisis energético	30
5.4. Análisis espectroscópico	36
5.4.1. <i>Espectro rotacional</i>	36
5.4.2. <i>Espectro vibracional</i>	39
5.4.3. <i>Espectro Infrarrojo (IR)</i>	44
6. CONCLUSIONES	45
7. BIBLIOGRAFÍA	46

RESUMEN

En este estudio se ha empleado la rama de la Química Computacional para estudiar mediante modelos teóricos tres moléculas del medio interestelar, C_3O , HC_3O^+ y C_3OH^+ . Se ha trabajado con el programa Gaussian 16W, aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), con el uso de cuatro funcionales distintos (B3LYP, M06-2X, MN15 y ω B97X-D) y dos conjuntos de bases (6-31+G** y 6-311+G**) para cada funcional.

Se ha hecho un estudio y optimización de las estructuras, determinando sus propiedades estructurales (longitud de los enlaces y ángulos de enlace) y algunas de sus propiedades moleculares (momento dipolar, polarizabilidad, etc.). Se han analizado sus espectros IR teóricos para facilitar su identificación molecular. Los métodos han sido validados por comparación con datos experimentales y teóricos previos. Como las moléculas de C_3O y HC_3O^+ han sido detectadas en el medio interestelar mediante sus transiciones rotacionales, se buscará a lo largo del estudio una explicación a que la molécula de C_3OH^+ no se haya detectado todavía.

ABSTRACT

In this work, Computational Chemistry is used to study, by means of theoretical models, three molecules of the interstellar medium, C_3O , HC_3O^+ y C_3OH^+ . The Gaussian 16W computational program is used and calculations carried out within the Density Functional Theory (DFT). Four different functionals (B3LYP, M06-2X, MN15 y ω B97X-D) and two basis sets (6-31+G** y 6-311+G**) for each functional are applied in this study.

The study and optimization of the structures were done, and structural properties (bond lengths and bond angles) and some of their molecular properties (like the dipole moment, the polarizability, etc.) were obtained. Their IR spectra has been analysed to facilitate their molecular identification. The methods have been validated by comparison with experimental and theoretical data. As the C_3O y HC_3O^+ molecules have been identified through their rotational transitions in the interstellar medium, we have tried to answer the question of why C_3OH^+ hasn't be detected yet.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Astroquímica

La Astroquímica, como su propio nombre indica, es el estudio de la química en el espacio. Se basa en conocer cuál es la composición química de los sistemas astrales con el objetivo de saber más acerca del universo en el que existimos y de nuestro origen, relacionándose de manera intrínseca con la astrobiología. Principalmente, la finalidad de la astroquímica es aprovechar la tecnología para conseguir conocer de qué está compuesto el universo. Esto adquiere gran importancia si se piensa en la gran cantidad de materia química que se forma por las condiciones tan atípicas de los procesos interestelares.

Los átomos que conforman la Tabla periódica según sus números atómicos no siempre formaron parte del universo. Hace aproximadamente 15 billones de años, siguiendo la teoría del Big Bang, se formó el universo, y este contenía únicamente los elementos que se formaron al principio, H, D, Li y He. Cuando se produjo la combinación de la expansión del universo y la contracción gravitatoria, se formaron las galaxias como estructuras mayores. Algunos elementos de los que pesan más que el boro, como C, O y N, comenzaron a formar parte del medio en virtud del surgimiento de las estrellas y su combustión. Esto aumentó las posibilidades de que se dieran síntesis moleculares en el espacio (Smith *et al.*, 2013).

Se conocen ciertas regiones del medio interestelar, que son de poco volumen y alta densidad, donde se produce el nacimiento de estrellas y que se denominan comúnmente como “núcleos densos”¹. Estos tienen, entre otras características, bajas temperaturas, aproximadamente 10 K, en comparación con el medio que las rodea. Cerca de nosotros existen varias nubes moleculares que tienen este tipo de núcleos y que se llevan catalogando durante bastantes décadas (Smith *et al.*, 2013).

¹ Si no hay certeza de que se haya producido el nacimiento de una estrella todavía se les denomina “núcleos pre-estelares” y suelen ser mucho más fríos.

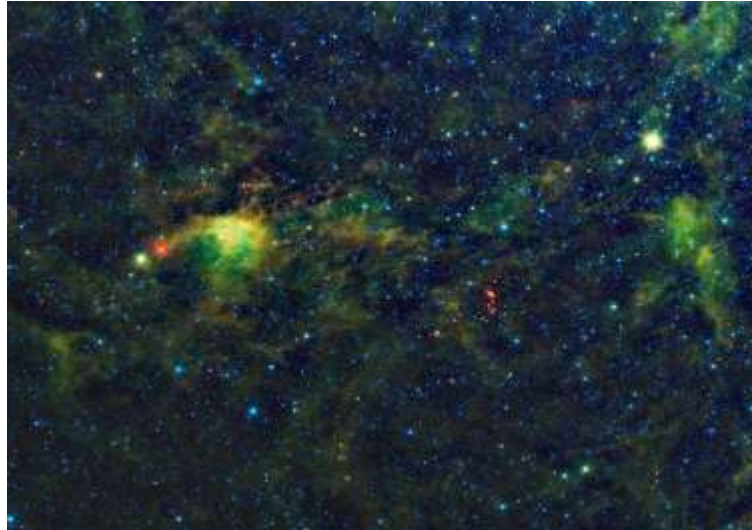


Figura 1.1.1. Formación de estrellas en la nube molecular de Circinus. Créditos: NASA/JPL-Caltech/UCLA National Aeronautics and Space Administration (NASA Oficial) Available at: https://www.nasa.gov/mission_pages/WISE/multimedia/gallery/pia13443.html

El medio interestelar o ISM se conoce como el entorno en el cual se puede encontrar un átomo o molécula en el espacio interestelar. TCM-1² es un ejemplo del mismo y se conoce como un entorno denso en el que se produce la formación de estrellas. Es una nube fría que tiene unos 100.000 años y cuya composición, al igual que en el resto de nubes moleculares, varía con el tiempo. En el medio interestelar comenzaron a detectarse las primeras moléculas en el año 1950. A partir de ese momento se han detectado en total, a día de hoy, unas 229 según “The Cologne Database”. Esa lista de moléculas la conforman únicamente 12 elementos de la tabla periódica, siendo C, H, O y N los más abundantes. Abarca isómeros, radicales, iones moleculares y especies neutras. Los compuestos con carbono destacan por tener un grado destacable de insaturaciones y pocas cadenas ramificadas, y también se tiene constancia de algunos compuestos cíclicos (Shaw, 2006).

² TCM-1 es la Nube molecular de Tauro 1, que es una nebulosa de formación de estrellas.

Tabla 1.1.1. Listado de moléculas localizadas en el espacio, según la base de datos de The Cologne Database for Molecular Spectroscopy <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules> [Base de datos] [consulta: 01/04/2021]

2 átomos	3 átomos	4 átomos	5 átomos	6 átomos	7 átomos	8 átomos	9 átomos
H ₂	C ₃ [*]	c-C ₃ H	C ₅ [*]	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H
AlF	C ₂ H	l-C ₃ H	C ₄ H	l-H ₂ C ₄	CH ₂ CHC	HC(O)OC	CH ₃ CH ₂ CN
AlCl	C ₂ O	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄ [*]	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COO	(CH ₃) ₂ O
C ₂ ^{**}	C ₂ S	C ₃ O	l-C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₅ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH
CH	CH ₂	C ₃ S	c-C ₃ H ₂	CH ₃ NC	CH ₃ CHO	C ₆ H ₂	HC ₇ N
CH ⁺	HCN	C ₂ H ₂ [*]	H ₂ CCN	CH ₃ OH	CH ₃ NH ₂	CH ₂ OHC	C ₈ H
CN	HCO	NH ₃	CH ₄ [*]	CH ₃ SH	c-C ₂ H ₄ O	l-HC ₆ H [*]	CH ₃ C(O)N
CO	HCO ⁺	HCCN	HC ₃ N	HC ₃ NH ⁺	H ₂ CCHO	CH ₂ CHC	C ₈ H ⁻
CO ⁺	HCS ⁺	HCNH ⁺	HC ₂ NC	HC ₂ CHO	C ₆ H ⁻	CH ₂ CCH	C ₃ H ₆
CP	HOC ⁺	HNCO	HCOOH	NH ₂ CHO	CH ₃ NCO	H ₂ NCH ₂ C	CH ₃ CH ₂ SH
SiC	H ₂ O	HNCS	H ₂ CNH	C ₅ N	HC ₅ O	CH ₃ CHN	CH ₃ NHCH
HCl	H ₂ S	HOCO ⁺	H ₂ C ₂ O	l-HC ₄ H [*]	HOCH ₂ C	CH ₃ SiH ₃	HC ₇ O
KCl	HNC	H ₂ CO	H ₂ NCN	l-HC ₄ N	HCCCHN	H ₂ NC(O)	HCCCHCH
NH	HNO	H ₂ CN	HNC ₃	c-H ₂ C ₃ O	HC ₄ NC	HCCCH ₂	H ₂ CCCHN
NO	MgCN	H ₂ CS	SiH ₄ [*]	H ₂ CCNH		HC ₅ NH ⁺	
NS	MgNC	H ₃ O ⁺	H ₂ COH ⁺	C ₅ N ⁻			
NaCl	N ₂ H ⁺	c-SiC ₃	C ₄ H ⁻	HNCHCN			
OH	N ₂ O	CH ₃ [*]	HC(O)CN	SiH ₃ CN			
PN	NaCN	C ₃ N-	HNCNH	C ₅ S			
SO	OCS	PH ₃	CH ₃ O	MgC ₄ H			
SO ⁺	SO ₂	HCNO	NH ₄ ⁺	CH ₃ CO ⁺			
SiN	c-SiC ₂	HOCN	H ₂ NCO ⁺				
SiO	CO ₂ [*]	HSCN	NCCNH ⁺				
SiS	NH ₂	H ₂ O ₂	CH ₃ Cl				
CS	H ₃ ^{**}	C ₃ H ⁺	MgC ₃ N				
HF	SiCN	HMgNC	NH ₂ OH				
HD	AlNC	HCCO	HC ₃ O ⁺				
FeO	SiNC	CNCN	HC ₃ S ⁺				
O ₂	HCP	HONO					
CF ⁺	CCP	MgC ₂ H					
SiH	AlOH						
PO	H ₂ O ⁺						
AlO	H ₂ Cl ⁺						
OH ⁺	KCN						
CN ⁻	FeCN						
			10 átomos	11 átomos	12 átomos	>12 átomos	
SH ⁺	HO ₂		CH ₃ C ₅ N	HC ₉ N	c-C ₆ H ₆ [*]	C ₆₀ [*]	
SH	TiO ₂		(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ C ₆ H	n-C ₃ H ₇ CN	C ₇₀ [*]	
HCl ⁺	C ₂ N		(CH ₂ OH) ₂	C ₂ H ₅ OCHO	i-C ₃ H ₇ CN	C ₆₀ ^{**}	
TiO	Si ₂ C		CH ₃ CH ₂ CHO	CH ₃ OC(O)CH ₃	C ₂ H ₅ OCH ₃	c-C ₆ H ₅ CN	
ArH ⁺	HS ₂		CH ₃ CHCH ₂ O	CH ₃ C(O)CH ₂ OH			
N ₂	HCS		CH ₃ OCH ₂ OH				
NO ⁺	HSC						
NS ⁺	NCO						
HeH ⁺	CaNC						

Gracias a las radiaciones que se observan en el universo se pueden detectar las moléculas, pero para ello se necesita el uso de telescopios (Hollas, 2004). Los telescopios van aumentando su tamaño para poder observar luz cada vez más lejana. Se busca mayoritariamente colocar los observatorios en lugares altos como montañas, para evitar problemas como las nubes y para conseguir imágenes nítidas,

en vista de que la atmósfera bloquea muchas de las radiaciones infrarrojas recibidas del espacio. Los satélites eliminan los problemas que se encuentran en la atmósfera. Por otra parte, la resolución espectral de la que disponga un telescopio es muy importante dado que permite distinguir entre líneas espectrales para la identificación de moléculas diferentes (Shaw, 2006; Miller, 2012).

La espectroscopía es el estudio de las interacciones que se producen entre la radiación electromagnética y las moléculas y átomos. En los sistemas moleculares, las diferencias de energía entre los distintos niveles se asocian con los movimientos que sufren las moléculas (rotaciones y vibraciones) (Smith *et al.*, 2013). Los distintos saltos energéticos que se producen en las moléculas debido al movimiento de las mismas, dan lugar a un espectro molecular con líneas únicas a diferentes longitudes de onda. La espectroscopía se utiliza en Astroquímica para identificaciones moleculares en el medio que se precise, proporcionando además una descripción de la estructura del sistema observable, ya que las transiciones contienen información específica del entorno atómico (Shaw, 2006; Miller, 2012).

1.2. Moléculas de estudio: C_3O , HC_3O^+ y C_3OH^+

Se tuvo constancia de la existencia de la molécula de monóxido de tricarbóno (C_3O) en el medio interestelar por primera vez cuando en 1984 Matthews *et al.* detectaron la molécula en TCM-1 a través de la transición rotacional $J = 2 \rightarrow 1$ de 19,2 GHz, haciendo de ella la primera molécula descubierta de cadena de carbono que contenía oxígeno en las nubes frías interestelares, y revolucionando con ello los esquemas propuestos de la química en estos lugares. Tiempo después, se observaron otras tres líneas de la molécula de C_3O en la misma nube molecular (Brown *et al.*, 1985). Con el telescopio del NRAO³ de Kitt Peak en Arizona se detectaron las transiciones $J = 8 \rightarrow 7$ a 77,0 GHz y $J = 9 \rightarrow 8$ a 86,6 GHz. La línea $J = 9 \rightarrow 8$ se volvió a

³ NRAO es el Observatorio de radioastronomía nacional de Estados Unidos fundado en 1959.

observar nuevamente en el FCRAO⁴ en Quabbin, Massachusetts, y la última transición $J = 5 \rightarrow 4$ a 48,1 GHz se detectó en el NRO⁵ en Tokio.

Con los radiotelescopios Yebes⁶ 40m e IRAM⁷ se detectaron una serie de líneas en TCM-1 que Cernicharo *et al.* (2020) adjudicaron a la molécula de HC_3O^+ . Se detectaron cuatro transiciones ($J = 4 \rightarrow 3$, $J = 5 \rightarrow 4$, $J = 10 \rightarrow 9$, y $J = 11 \rightarrow 10$) que se relacionaban de manera armónica con una frecuencia 4:5:10:11, que sugería que se trataba de una molécula lineal. Se realizaron cálculos *ab initio* de alto nivel con posibles candidatos a portadores de las líneas para obtener sus geometrías y los valores de sus parámetros espectroscópicos. La constante rotacional B_0 del HC_3O^+ se obtuvo usando un valor de B_e calculado con un nivel de teoría CCDF(T)-F12/cc-pCVTZ, al que después se añadió la contribución vibracional del punto cero y se escaló con una relación de los datos experimentales y calculados con los valores de la molécula de HC_3N ⁸ obteniendo una constante rotacional de 4460,502 MHz. Por otro lado, la dispersión centrífuga se realizó de la misma forma, pero usando un nivel de teoría MP2/cc-pVTZ, obteniéndose un valor D_0 de 0,469 kHz. Con los valores de constante rotacional y dispersión centrífuga se asignaron las líneas observadas a la molécula HC_3O^+ en TCM-1.

La molécula C_3OH^+ , al contrario que las otras dos moléculas, no se ha detectado en ninguna nube molecular ni ha habido por el momento ningún indicio de que en un futuro pueda hallarse en el medio interestelar, por lo que es interesante a nivel teórico estudiar su estructura y propiedades e intentar averiguar cuál es la razón por la cual no se ha detectado todavía.

La molécula C_3O va a estudiarse con multiplicidad singlete, es decir, considerando que no tiene electrones desapareados, y con multiplicidad triplete con dos electrones desapareados en la capa de valencia. Las moléculas HC_3O^+ y C_3OH^+ tienen multiplicidad singlete.

⁴ FCRAO, que era el observatorio de radioastronomía de Five College que se fundó en 1969 y se clausuró en 2011.

⁵ NRO es el Observatorio de Nobeyama en Japón.

⁶ Se encuentra en Yebes, Guadalajara, y es un radiotelescopio de Centro Astronómico de Yebes. Forma parte del Observatorio Astronómico Nacional de España.

⁷ Se encuentra a una altitud de 2850m, en el Pico Veleta en Sierra Nevada, España.

⁸ Los valores de la molécula de HC_3N se utilizaron del estudio de Thorwirth *et al.* del año 2000 (citado en Cernicharo *et al.*, 2020).

2. OBJETIVOS DEL ESTUDIO

Los objetivos de este estudio se recogen en los siguientes puntos:

- Introducción en las técnicas de Modelización Molecular y en la Química Computacional en el área de estudio de la Astroquímica.
- Aprendizaje del uso del programa *GaussView 6.0* y el programa *Gaussian 16W*.
- Estudio, optimización y caracterización de las estructuras de las moléculas C_3O , HC_3O^+ y C_3OH^+ (distancias de enlace, ángulos de enlace, etc.) mediante la realización de cálculos teóricos con la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).
- Estudio de diferentes propiedades moleculares (momento dipolar, polarizabilidad, constantes rotacionales, etc.) y el espectro infrarrojo de C_3O , HC_3O^+ y C_3OH^+ a partir de las estructuras optimizadas, mediante la realización de cálculos teóricos con la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).
- Estudio comparativo entre las causas de la detección de la molécula de HC_3O^+ y la ausencia de indicios de la existencia de C_3OH^+ en el medio interestelar hasta la fecha.

3. MÉTODOS

3.1. Introducción a la Química Cuántica

El comportamiento de partículas pequeñas, como son los electrones y los núcleos de los átomos, está regido por la Mecánica Cuántica. La Química Cuántica no es más que la aplicación de la Mecánica Cuántica al área de la Química, utilizando esta para calcular propiedades termodinámicas y moleculares de manera teórica, estudiar los enlaces e interpretar espectros moleculares, entre otras aplicaciones. Las partículas microscópicas tienen propiedades ondulatorias, lo que supone un problema a la hora de medir su posición y momento al mismo tiempo. Este límite se conoce

como el principio de incertidumbre de Werner Heisenberg. En Mecánica Cuántica se describe el estado del sistema con una función de onda, Ψ , que es función del tiempo y de las coordenadas del propio sistema. Para conocer el estado futuro de un sistema mecanocuántico se recurre a la ecuación de onda de Schrödinger (dependiente del tiempo), siendo la densidad de probabilidad, o la probabilidad de encontrar a la partícula en un tiempo t en una región del eje x , entre x y $x + dx$, el cuadrado de esa función de onda, ya que la mecánica cuántica es básicamente estadística y no puede predecir la posición del sistema de manera exacta (Levine, 2001).

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad [1]$$

En muchas aplicaciones de la química cuántica se recurre a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [1], que se trata de una ecuación más sencilla en la cual la densidad de probabilidad no varía con el tiempo, hablándose entonces de estados estacionarios. Sin embargo, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo solo puede resolverse para sistemas que sean monoeléctricos, es decir, átomos hidrogenoides o el propio átomo de hidrógeno. Resolver la ecuación para sistemas de tamaños mayores o de mayor complejidad implica recurrir a métodos que mediante aproximaciones proporcionen soluciones razonables (Levine, 2001).

3.2. Metodología *ab initio*

Es un método que se utiliza para realizar cálculos cuánticos mediante aproximaciones matemáticas puramente teóricas y que no contienen datos experimentales. Es una técnica en la cual se considera que un electrón tiene influencia sobre los demás electrones de la molécula en lo que se conoce como correlación electrónica, y cuyo efecto se puede llegar a comprender mediante la densidad electrónica. Esta correlación puede llegar a ser grande, debiéndose en gran medida a la repulsión que sufren los electrones entre sí, por lo que en el cálculo se sobreestiman las energías calculadas. Este método suele converger en una solución bastante exacta, pero consume demasiado tiempo en realizar las operaciones

computacionales. Aun así, destaca por ser bastante preciso con moléculas pequeñas (Cramer, 2004; Ramachandran *et al.*, 2008; Lewars, 2016).

El método *ab initio* más sencillo en Química Computacional es el de Hartree-Fock (HF). El fundamento de HF se basa por un lado en la aproximación de Born-Oppenheimer, en la que se separan movimientos electrónicos y nucleares. HF parte de una función de onda como un determinante de Slater de orbitales aproximados, lo cual asimetriza la propia función asegurando el principio de exclusión de Pauli. Se supone además que los electrones no interactúan entre sí, despreciando así la correlación y simplificando la función de onda, describiéndola como un conjunto de orbitales monoeléctricos.

HF es un método en el que el error asociado a las energías de correlación puede ignorarse en pos de predecir propiedades distintas a la energía mediante la resolución de la función de onda (Cramer, 2004; Ramachandran *et al.*, 2008).

3.3. Teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP)

Surgió en 1934, pero no se pudo aplicar hasta 1975. Siguiendo los pasos de las teorías de perturbación anteriores, usa la función de onda de HF. No obstante, este tipo de teorías tratan la correlación electrónica como una perturbación, es decir, como una desviación de lo que ya se conoce.

$$\hat{H}' = (\hat{H} - \hat{H}^0) \quad [2]$$

La perturbación es la diferencia que queda entre el Hamiltoniano electrónico verdadero y el hamiltoniano perturbado, quedando como la diferencia energética entre la repulsión electrónica y el potencial de Hartree-Fock interelectrónico (Ramachandran *et al.*, 2008; Levine 2001).

3.4. Teoría del clúster acoplado (Coupled-cluster, CCD)

Se introdujo en el año 1958 por Coester y Kümmel, como una forma de describir los sistemas electrónicos moleculares. Es una teoría matemática que trata la correlación electrónica como un clúster acoplado.

$$\psi = e^T \psi_{HF} \quad [3]$$

$$T = T_1 + T_2 + \dots + T_n \quad [4]$$

La primera es la ecuación general de la teoría coupled-cluster [3], donde la función de onda tiene el operador de excitación T, que se define con la ecuación 4 donde n es el número total de electrones que tiene el sistema molecular. El operador T_n aplicado a un determinante de Slater individual que contiene orbitales ocupados y virtuales, lo convierte en las combinaciones lineales posibles del mismo en ese estado excitado, dando orbitales ocupados. Al operar T con el determinante de Slater, surgen unos coeficientes o amplitudes. Si se conocen en cada operador de excitación, pueden determinar la función de onda, siendo esta una combinación lineal de los estados excitados (Cramer, 2004; Ramachandran *et al.*, 2008).

3.5. Métodos semiempíricos

Los métodos *ab initio*, como se ha indicado, funcionan bien para moléculas pequeñas, sin embargo, encuentran mucha dificultad a la hora de aplicarse a sistemas de mayor tamaño. A causa de este inconveniente surgieron los métodos semiempíricos. En estos métodos se elimina el problema de los métodos *ab initio* para moléculas más grandes. En ellos básicamente se adopta la teoría, pero añadiendo en las funciones parámetros que reproducen datos experimentales. Al depender de parámetros experimentales se mejora el cálculo y se hacen conclusiones más precisas (Cramer, 2004; Ramachandran *et al.*, 2008).

El método concluye que, por un lado, los electrones de capas internas no intervienen en el cálculo, simplificándose. Por otro lado, se usan exclusivamente

conjuntos de bases⁹ que sean mínimos con los electrones de la capa de valencia. Por último, el método trata de reducir el número total de integrales que contienen dos electrones fundamentándose en los datos experimentales. Los métodos acaban ajustando los parámetros para reproducir las propiedades moleculares. Estas tres aproximaciones que se utilizan sirven para simplificar enormemente las operaciones computacionales sin introducir errores importantes en las mismas. Asimismo, estas aproximaciones facilitan el cálculo de las derivadas presentes en la optimización de geometrías, disminuyendo el tiempo de uso computacional (Ramachandran *et al.*, 2008).

3.6. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad o DFT, se basa en el cálculo de las propiedades que tiene un sistema mediante la función de densidad electrónica en lugar de la función de onda, ya que la densidad electrónica es un observable que se puede intuir de manera relativamente sencilla, y que es función de las tres variables de posición (x , y , z), independientemente del tamaño que tenga el sistema. Principalmente, los cálculos de DFT se basan en dos teoremas deducidos por Hohenberg¹⁰ y Kohn¹¹ publicados en 1964. Por un lado, el primer teorema es un teorema existencial que dicta que, si se conoce la función de densidad electrónica de una molécula en estado fundamental, existirá una forma de poder determinar todas las propiedades de esa misma molécula en ese mismo estado. Es decir, debe existir un funcional¹² perfecto que sirva para este cometido, y aunque de momento se desconoce, el uso de funcionales aproximados pueden dar entretanto valores aproximados a los reales. Por otro lado, el segundo teorema dice que el uso de una función de la densidad aproximada del estado fundamental de una molécula dará una energía mayor a la energía verdadera de ese sistema. Esto último sería

⁹ Los conjuntos de bases se tratan en el apartado 3.7.

¹⁰ Pierre C. Hohenberg nació en 1934 y fue un físico teórico centrado en la mecánica estadística.

¹¹ Walter Kohn fue un físico teórico nacido en Viena. Fue Premio Nobel de Química en 1998 por su desarrollo de la teoría DFT.

¹² Como la densidad de probabilidad electrónica es además función de la función de onda, matemáticamente se le conoce como *funcional*.

completamente cierto si se tuviera un funcional exacto, pero al utilizar funcionales aproximados en DFT se pueden obtener energías por debajo de esa energía verdadera (Jensen, 2007; Lewars, 2006).

En el enfoque de Kohn-Sham¹³ de 1965 se concibe la idea de separar la energía electrónica de una molécula en un término que pueda ser calculable sin utilizar DFT, y otro término pequeño que requiera el uso de un funcional. Este enfoque propone un concepto en el cual los electrones no interactúan entre sí en el sistema, haciendo que la densidad electrónica del estado fundamental sea la misma que la de la molécula objeto de estudio, en la cual sí que se producen estas interacciones. Con esta condición los electrones se pueden tratar con exactitud y las desviaciones que surgen se pueden introducir en el término que hace uso del funcional. A modo de resumen, se adopta una densidad electrónica inicial en las diferentes ecuaciones de Kohn-Sham, para realizar una cuantificación previa de los orbitales y niveles de energía, y a partir de este cálculo preliminar se van perfilando estos valores hasta llegar a unos orbitales finales que cuantifiquen una densidad electrónica adecuada y con ella se determine finalmente la energía (Lewars, 2016).

$$E_0 = T[\rho_0] + E_{ne}[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \quad [5]$$

La energía electrónica de una molécula en estado fundamental es la suma de las energías potenciales de atracción entre núcleos y electrones $E_{ne}[\rho_0]$, la energía potencial de repulsión electrónica que se desconoce, $E_{ee}[\rho_0]$ y las energías cinéticas de los electrones que no interactúan $T[\rho_0]$. Kohn y Sham definieron un sistema representado por un determinante de Slater, cuyos elementos son funciones u orbitales. Los orbitales no corresponden a ningún sistema real, pero se usan como suplemento para poder determinar la energía cinética de los electrones y poder representar así la densidad electrónica, haciendo que una pequeña fracción de la energía total del sistema sea el funcional desconocido. Los orbitales satisfacen las ecuaciones de Kohn-Sham, que se resuelven de manera autoconsistente e iterativa (Lewars, 2016).

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] + J[\rho] \quad [6]$$

¹³ Lu Jeu Sham, fue un físico de origen chino que trabajó junto con Walter Kohn en las ecuaciones de Kohn-Sham de DFT.

La repulsión electrónica, $E_{ee}[\rho_0]$, además puede dividirse en un término de Coulomb y un término de intercambio incluyendo la energía de correlación en ambos términos. La ecuación [6] es la expresión de la energía DFT, que es la suma de la energía cinética, $T[\rho]$, la energía de atracción de núcleos y electrones $E_{ne}[\rho]$, el potencial $J[\rho]$, y el funcional para la energía de correlación de intercambio, $E_{xc}[\rho]$. La diferencia entre los distintos métodos que se utilizan en DFT es la elección del funcional $E_{xc}[\rho]$, y puesto que este es un funcional único y desconocido, cada método destaca del resto en la peculiaridad de utilizar distintas aproximaciones (Jensen, 2007; Lewars, 2016).

3.6.1. Aproximación de la densidad local (LDA) y aproximación de la densidad local de espín (LSDA)

La aproximación de la densidad local o LDA se fundamenta en un supuesto en el que cada punto de una molécula posee un valor de densidad de energía¹⁴, igual a la de un gas de electrones con densidad electrónica. Esta aproximación se define como local como forma de diferenciar los funcionales que dependen del gradiente y la densidad de los que solo dependen de la densidad, siendo este último el caso aquí expuesto. Los funcionales LDA se han ido abandonando y en consecuencia se han reemplazado por los funcionales con aproximación de densidad local de espín o LSDA. En estos funcionales se asigna electrones de espín contrario a diferentes orbitales de Kohn-Sham, pudiéndose así, manejar sistemas con electrones no apareados o que no se encuentren en sus geometrías de equilibrio óptimas (Lewars, 2016). La aproximación LSDA proporciona resultados similares a los métodos de Hartree-Fock aunque subestima la energía de intercambio y sobreestima la correlación electrónica (Jensen, 2007).

¹⁴ Recordar que la densidad de energía es la suma de la energía de intercambio y la de correlación.

3.6.2. Funcionales basados en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) y metageneralizados (Meta-GGA)

El siguiente paso para innovar sobre la aproximación LSDA es hacer los funcionales de intercambio y correlación dependientes de la densidad y del gradiente, que es la primera derivada de la densidad con respecto a la posición, dando paso a los funcionales de aproximación de gradiente generalizado o GGA que se considerarían no locales en comparación con los métodos anteriores. Si las correcciones de gradiente se aplican únicamente al término de intercambio energético, estos métodos suelen ser más efectivos. Los funcionales meta-generalizados o meta-GGA van un paso más allá y utilizan el laplaciano de la densidad siendo este la derivada segunda de la densidad electrónica. Estos funcionales suelen presentar errores de cálculo que se suelen evitar haciendo que los funcionales meta-GGA dependan de la densidad de energía cinética, τ . (Lewars, 2016).

3.6.3. Funcionales híbridos GGA (HGGA) e híbridos-meta-GGA (HMGGGA)

El modelo de conexión adiabática o ACM muestra que $E_{xc}[\rho]$ se puede interpretar como la suma de la energía de intercambio y correlación de DFT y la energía de intercambio de Hartree-Fock. A los funcionales que se conocen como híbridos son a los que se les ha incluido el intercambio de Hartree-Fock, que es la corrección a la repulsión coulombiana. Son funcionales muy populares debido a que dan resultados en conjunto generalmente buenos en Química Cuántica. (Lewars, 2016). Los funcionales híbridos GGA o HGGA son similares a los funcionales GGA, pero combinándolos con el uso del intercambio de Hartree-Fock de manera semiempírica ajustando los coeficientes a valores experimentales, permitiendo una mejora sobre los funcionales GGA en las propiedades moleculares, pasando a ser una opción muy popular en cálculos cuánticos. Los funcionales híbridos meta-GGA o HMGGGA son similares, pero partiendo de los meta-GGA, y dependen del intercambio de Hartree-Fock, del gradiente, y por tanto de la densidad de energía cinética, y de la densidad electrónica. Suponen una mejora con respecto a métodos anteriores y todavía se encuentran en desarrollo (Sousa *et al.*, 2007).

Como recogen Sousa *et al.* (2007), “La selección del funcional a utilizar va a depender (...) de la propiedad y del tipo de sistema sujeto a estudio, y la disponibilidad y gasto computacional asociado”. En este estudio se ha utilizado el funcional B3LYP, que es el híbrido GGA más popular debido a que, a pesar de que existen funcionales que lo superan en varios ámbitos, soluciona de manera eficiente la mayor parte de los problemas de la Química Cuántica (Sousa *et al.*, 2007). Sin embargo, el funcional B3LYP no es el funcional perfecto, ya que tiene varios problemas, como errores en los calores de formación, en las energías de enlace C-X, tendencia a subestimar las energías orbitales y errores describiendo las interacciones de Van der Waals, entre otros (Zhang *et al.*, 2010).

En este trabajo también se han utilizado funcionales híbridos meta-GGA, en concreto el M06-2X y el MN15. El funcional MN15 tiene un gran rendimiento en interacciones no covalentes, puede predecir las propiedades químicas con una gran precisión y ha llegado a mejorar respecto a otros funcionales en 28 bases de datos energéticas, siendo el funcional más universal y prometedor de los últimos años (Yu *et al.*, 2016). Dentro de los funcionales de Minnesota, el funcional M06-2X es el más popular, con una fracción de intercambio Hartree-Fock del 54%, el doble que su antecesor el M06. Para interacciones no covalentes e interacciones de enlace el M06-2X es un poco mejor, mientras que el MN15 es superior en altura de barrera y termoquímica (Mardirossian y Head-Gordon, 2017). Ambos proporcionan mayor rendimiento energético y un cálculo preciso de alturas de barrera, dando ambos funcionales buenos resultados en general (Mardirossian y Head-Gordon, 2016).

3.6.4. Funcionales de rango separado

Este tipo de funcionales separa las interacciones electrónicas en dos, de largo y corto alcance. El funcional ω B97X-D se ha utilizado en este estudio y es una mezcla de funcional híbridos GGA y de rango separado. Este funcional incluye la energía de dispersión de Van der Waals, contiene correcciones de dispersión empíricas y es bastante preciso en cuanto a termoquímica, cinética y, sobre todo, en interacciones que no son covalentes. Con respecto a otros funcionales que también contienen correcciones de dispersión, ω B97X-D da en comparación mejores resultados tanto en

interacciones de no enlace como de enlace, siendo en estas últimas un poco peor (Chai y Head-Gordon, 2008).

3.7. Conjuntos de bases

Cuando se habla de conjuntos de bases se habla de un conjunto de funciones de tipo matemático que, mediante combinaciones lineales, permite describir los orbitales presentes en un sistema molecular. Estas funciones de base no tienen que ser orbitales atómicos propiamente dichos, sino que, como escribió Lewars (2016) *“Pueden ser cualquier conjunto de funciones matemáticas que se puedan manipular a conveniencia y cuya combinación lineal proporcione representaciones útiles de los Orbitales Moleculares”*. La combinación de las funciones de tipo atómico consigue distribuir los electrones alrededor de todo el sistema molecular, y esto se puede representar generalmente con funciones matemáticas. Las funciones de Slater y las funciones Gaussianas son las más representativas de los conjuntos de bases (Ramachandran *et al.*, 2008; Lewars, 2016).

3.7.1. Funciones STO

John C. Slater calculó los algoritmos necesarios para describir orbitales atómicos y pasaron a llamarse Orbitales de tipo Slater o STOs. Estos orbitales definen la situación real de la densidad electrónica bastante bien si se trata de la capa de valencia, y tienen la forma:

$$\varphi_1(\alpha, n, l, m; r, \theta, \varphi) = Nr^{n-1}e^{-\alpha r}Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad [7]$$

Los STOs se describen en funciones con coordenadas esféricas r , θ y φ . $Y_{l,m}$ representa el momento angular, y n , l y m son los números cuánticos principal, del momento angular y del momento magnético. Estas funciones dan buenas aproximaciones a las funciones de onda atómicas y se han usado en cálculos semiempíricos mayormente para moléculas diatómicas. Sin embargo, su uso está en

declive debido a que tarda demasiado tiempo, desde un punto de vista matemático computacional, en resolver integrales de 2 electrones (Ramachandran *et al.*, 2008; Lewars, 2016).

3.7.2. Funciones GTO

En la década de 1950 se introdujo, mediante funciones Gaussianas, una modificación en la función de onda, cambiando el término $\exp(-\alpha r)$ de las funciones STO por el término $\exp(-\beta r^2)$, construyendo así unas funciones mucho más fáciles de evaluar, las GTO, donde el término del momento angular pasa a ser una función simple. Además, en las GTO se elimina el factor r^{n-1} , restringiendo las gaussianas a cada nivel cuántico principal. Aunque se llamen orbitales de tipo gaussiano, se trata de funciones que han sido sometidas a modificaciones y simplificaciones, y que reciben el nombre habitualmente de primitivas gaussianas. A diferencia de las funciones STO, las funciones GTO no representan bien la densidad electrónica real del sistema molecular en ninguna circunstancia. Esto se puede solventar añadiendo más orbitales de tipo gaussiano, y se suelen utilizar ordinariamente seis para el cálculo (Ramachandran *et al.*, 2008).

$$g_{orbital} = N e^{-\beta r^2} \quad [8]$$

Cuando se selecciona una función para cada orbital, tenemos un *conjunto de bases mínimo*. La elección de la simetría facilita una resolución del cálculo más ligera debido a que se evita la solución de integrales no necesarias. Asimismo, las GTO pueden calcular más rápidamente las integrales a causa del uso de gaussianas contraídas, pese a la existencia de un número más notable de integrales en comparación con las STO. La base más utilizada aquí es la STO-3G, aunque está en desuso debido a su poca precisión, dando sencillamente una visión general de la molécula (Ramachandran *et al.*, 2008; Lewars, 2016).

Entre las bases más utilizadas actualmente encontramos las de John Pople¹⁵, entre las que destacan los conjuntos de bases de doble y triple zeta y de valencia dividida. La notación es sencilla de analizar. Por ejemplo, en la base 6-31G la función interna contiene tres gaussianos y la externa uno, y los orbitales internos están compuestos por una combinación de seis gaussianos. Cuando estas bases presentan un asterisco o dos, por ejemplo, 6-31G*, este indica que se han añadido funciones de polarización. Estas funciones son de tipo p o d, y suponen un incremento en el momento angular respecto al estado fundamental del átomo, mejorando la flexibilidad de la base en la capa de valencia. La base 6-31G* añade estas funciones a átomos más pesados que el Helio, mientras que la 6-31G** las añadirá a cada átomo de H y He. En pocas palabras, estas funciones se utilizan para trazar adecuadamente la distorsión/polarización de los orbitales s y p que se produce en los átomos al formarse los enlaces, e implican una mejora respecto a la base normal ya que permite a la función de onda distorsionarse con respecto a la simetría de cada átomo individual (Ramachandran *et al.*, 2008; Lewars, 2016).

Las funciones difusas, a la par, se utilizan para simular el comportamiento de especies heteroatómicas, aniónicas o excitadas electrónicamente. Su función consiste en describir el comportamiento de los electrones que no participan en ningún enlace, y por tanto se encuentran más separados de los núcleos y enlaces. Estas funciones agrandan los conjuntos de bases y se añaden figurando como un símbolo "+", como por ejemplo 3-21+G. Suelen utilizarse de manera rutinaria en los cálculos teóricos con las especies citadas anteriormente (Lewars, 2016).

En este estudio, se han utilizado únicamente dos conjuntos de bases, 6-31+G** y 6-311+G** (o 6-31+G(d,p) y 6-311+G(d,p)), que son conjuntos de doble-zeta y triple-zeta respectivamente. En ambas se incluyen funciones difusas y de polarización.

¹⁵ John Pople fue un químico y matemático de origen inglés premiado con el Premio Nobel de Química en 1998. Desarrolló métodos computacionales de química cuántica para la investigación de propiedades moleculares.

4. DETALLES COMPUTACIONALES

En este estudio se hace uso de los programas Gaussian 16W para realizar los cálculos teóricos referentes a las moléculas de C_3O , HC_3O^+ y C_3OH^+ , y Gaussview, en su versión 6.0, para el modelaje de las moléculas y para examinar los resultados. Gaussian 16, es la última versión disponible que se conoce del programa Gaussian y sirve para realizar cálculos teóricos cuánticos de estructuras electrónicas en sistemas de distintos tamaños, incluyendo además muchas opciones de modelaje molecular.

La configuración del programa es bastante intuitiva y dispone de técnicas complejas de cálculos teóricos. Los resultados se representan con una disposición simple en Gaussview, o en el archivo de texto que genera el propio programa. Sendos programas se han utilizado para la predicción de propiedades de las moléculas de estudio, como las energías estructurales, frecuencias vibracionales, constantes rotacionales, espectros IR, polarizabilidades, momentos dipolares, etc. Se han seguido los siguientes pasos con el programa Gaussian:

- Para realizar un cálculo primero hay que crear un fichero de entrada con el formato *Gaussian Job File* (.gjf), con la molécula modelada mediante Gaussview. A continuación, en la herramienta "Tools", seleccionando la opción "Point group" se elige la simetría para facilitar el cálculo.
- Después, se introducen las condiciones del cálculo teórico seleccionando "Calculate" seguido de "Gaussian Calculation Setup". Una vez ahí, se introduce el tipo de cálculo que se desea hacer. En el caso de este estudio, se desea hacer inicialmente una optimización de la geometría y hallar las frecuencias vibracionales de la misma. En el apartado "Method" se inserta el método de cálculo, y el funcional y conjunto de base con el que se desea hacer el mismo. También se puede cambiar la carga y la multiplicidad de espín.
- Se le pone un título al fichero de entrada, y se seleccionan algunos ajustes relacionados con los resultados como, por ejemplo, el tipo de coordenadas, en este caso cartesianas.

```

%chk=C:\Users\angy1\Documents\GAUSSIAN CÁLCULOS\C3O\n-B3LYP-
631-Cinfv.chk
#p opt freq b3lyp/6-31+g(d,p)

neutra-B3LYP-631-Cinfv

0 1
C          0.00000000    0.00000000   -0.80418462
C          0.00000000    0.00000000   -2.15938462
C          0.00000000    0.00000000    0.55101538
O          0.00000000    0.00000000    1.80941538

```

Figura 4.1. Formato del archivo de entrada de un cálculo. Se pueden observar por orden: La ubicación del archivo, el tipo de cálculo (B3LYP/6-31+G**), el nombre del archivo, la carga molecular y la multiplicidad, y tres columnas de coordenadas cartesianas correspondientes a cada átomo.

- Se guarda el archivo de entrada, y se manda automáticamente el cálculo. Se generan con ello dos archivos; uno con formato *.log* y otro con formato *.chk*

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

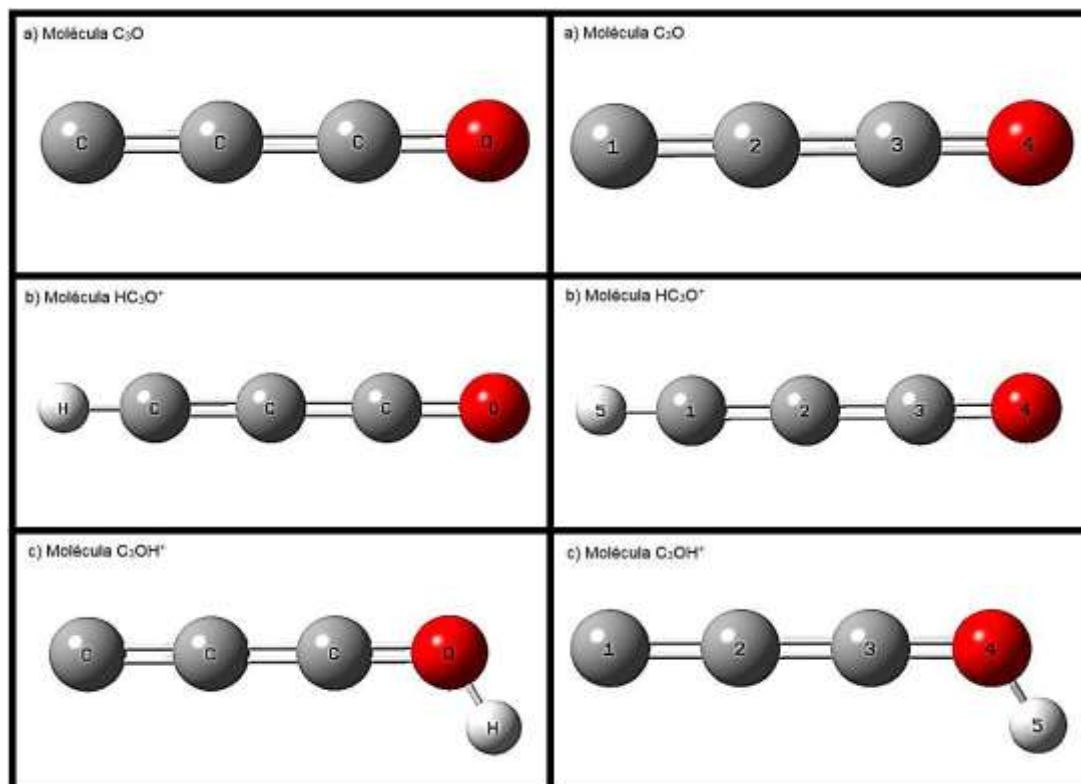


Figura 5.1. Numeración de las moléculas objeto de estudio.

5.1. Análisis estructural

La superficie de energía potencial o PES es un concepto muy importante a nivel computacional. Es un conjunto de representaciones matemáticas entre las distintas geometrías en las que se puede encontrar un sistema molecular, y la energía que tienen esas disposiciones espaciales. Las PES pueden tener varios mínimos, pero únicamente tienen un mínimo absoluto, que representa la geometría de mínima energía, y por tanto la más estable y la más probable. Cuando se estudia la PES de una molécula se realiza una optimización geométrica. Para ello se debe introducir una estructura de entrada (*input*) en el programa computacional elegido para realizar el cálculo, y este será el que se encargue de caracterizar la estructura cambiando los parámetros hasta encontrar el de mínima energía. Como es prácticamente imposible pasar del *input* a la estructura optimizada en un paso, el programa usa algoritmos que van refinando los parámetros geométricos hasta llegar a la estructura de mínima energía. Para asegurar que la estructura optimizada es la correcta, se mira que el número de frecuencias imaginarias sea igual a cero (Lewars, 2016).

Tabla 5.1.1. Estructura de la molécula C_3O $^1\Sigma$ (multiplicidad singlete). Valores de las longitudes de enlace “r” en Angstrom, y los ángulos de enlace “ α ” para la molécula optimizada.

Parámetro	B3LYP		M06-2X	
	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Simetría	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$
r (C ₁ -C ₂)	1,277	1,270	1,272	1,266
r (C ₂ -C ₃)	1,301	1,295	1,305	1,300
r (C ₃ -O)	1,160	1,150	1,149	1,140
α (C ₁ -C ₂ -C ₃)	180,0	180,0	180,0	180,0
α (C ₂ -C ₃ -O)	180,0	180,0	180,0	180,0
Parámetro	MN15		ω B97X-D	
	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Simetría	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$
r (C ₁ -C ₂)	1,276	1,270	1,272	1,266
r (C ₂ -C ₃)	1,305	1,230	1,301	1,296
r (C ₃ -O)	1,158	1,148	1,153	1,143
α (C ₁ -C ₂ -C ₃)	180,0	180,0	180,0	180,0
α (C ₂ -C ₃ -O)	180,0	180,0	180,0	180,0

Los parámetros de la estructura optimizada de C_3O (con los átomos numerados según la Fig. 5.1) con multiplicidad de singlete se puede visualizar en la tabla 5.1.1. Tiene una simetría molecular $C_{\infty v}$, según la notación de Schoenflies. En la tabla 5.1.1 también se pueden observar las distancias de enlace “r” que se han calculado con los distintos funcionales y bases. Por un lado, las distancias C_1-C_2 son muy similares con todos los funcionales siendo los valores de B3LYP y MN15 muy parecidos entre sí, diferenciándose en 0,001 Å con la base 6-31+G** y siendo iguales con el conjunto de base 6-311+G**, mientras que los valores de ω B97X-D y M06-2X son exactamente iguales en ambos conjuntos bases. Por otro lado, las distancias C_2-C_3 son muy similares entre todos los funcionales, salvo el valor de MN15/6-311+G** que disminuye del orden de 0,07 Å en relación con el resto que se diferencian entre 0,001 Å y 0,005 Å en cada base. Por último, en las distancias C_3-O el valor más bajo observable en ambas bases es el M06-2X seguido de los de ω B97X-D. En general, se puede observar una tendencia común a disminuir las distancias de enlace al pasar del conjunto de bases pequeño, 6-31+G**, al conjunto de bases mayor, 6-311+G**.

Tabla 5.1.2. Estructura de la molécula C_3O $^3A'$ (multiplicidad triplete). Valores de las longitudes de enlace “r” en Angstrom, y los ángulos de enlace “ α ” para la molécula optimizada.

Parámetro	B3LYP		M06-2X	
	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Simetría	Cs	Cs	Cs	Cs
r (C ₁ -C ₂)	1,267	1,253	1,238	1,233
r (C ₂ -C ₃)	1,397	1,383	1,391	1,375
r (C ₃ -O)	1,187	1,177	1,177	1,168
α (C ₂ -C ₃ -O)	136,6	142,4	142,9	146,6
α (C ₁ -C ₂ -C ₃)	189,1	187,1	189,7	187,9
Parámetro	MN15		ω B97X-D	
	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Simetría	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$	Cs	Cs
r (C ₁ -C ₂)	1,258	1,251	1,247	1,241
r (C ₂ -C ₃)	1,310	1,304	1,387	1,371
r (C ₃ -O)	1,182	1,172	1,180	1,170
α (C ₂ -C ₃ -O)	180,0	180,0	143,0	146,8
α (C ₁ -C ₂ -C ₃)	180,0	180,0	187,2	185,6

Los parámetros de la estructura optimizada de C_3O con multiplicidad de triplete, con sus átomos numerados según la Fig. 5.1, se pueden observar en la tabla 5.1.2. La molécula optimizada se ha obtenido con una simetría molecular C_s , salvo con el funcional MN15 que se ha obtenido con una simetría $C_{\infty v}$. Observando las distancias de enlace, destacan los mayores valores de la longitud de enlace C_1-C_2 en los funcionales MN15 y B3LYP, al igual que ocurriría con la estructura optimizada con multiplicidad singlete. Con las longitudes del enlace C_2-C_3 se observan valores bastante parecidos con los cálculos de los funcionales B3LYP, M06-2X y ω B97X-D para ambos conjuntos de bases, mientras que el funcional MN15 da valores menores, del orden de 0,8 Å más pequeños. En las longitudes C_3-O calculadas, los valores del funcional MN15 y ω B97X-D son bastante similares con 6-31+G** y 6-311+G**, mientras que con el funcional M06-2X se advierten los resultados más bajos. Al igual que en la molécula anterior, se sigue observando un acortamiento de las distancias de enlace al pasar al conjunto de bases 6-311+G**, lo cual se seguirá observando en las demás moléculas en el análisis estructural.

La molécula de HC_3O^+ optimizada (con los átomos que la conforman ordenados según la Fig. 5.1) es una molécula lineal de simetría molecular $C_{\infty v}$, como se puede observar en la tabla 5.1.3. También se puede ver, en primer lugar, que las distancias H- C_1 optimizadas tienen prácticamente el mismo valor con todos los funcionales, con una diferencia máxima de 0,02 Å. En segundo lugar, las longitudes C_1-C_2 también se encuentran en el mismo rango de valores en todos los casos, aunque los valores de los funcionales B3LYP y MN15 se parecen más entre sí, al igual que los de M06-2X y ω B97X-D. En tercer lugar, las longitudes de C_2-C_3 se continúan viendo en el mismo rango de valores en todos los funcionales, destacando que ambos valores de M06-2X y MN15 son prácticamente iguales. Con la distancia C_3-O el valor más alto lo proporciona el funcional M06-2X seguido del ω B97X-D, aunque se continúa con la tendencia de los funcionales a proporcionar resultados similares en todas las longitudes de enlace. Comparando los valores de las longitudes de enlace con los de la molécula de monóxido de tricarbono con multiplicidad singlete y triplete vemos que la distancia C_1-C_2 se ha acortado al incorporar el hidrógeno al C_1 . En la distancia C_2-C_3 , los valores de la molécula HC_3O^+ son similares a los del C_3O con multiplicidad triplete, pero el enlace se ha alargado en comparación con el singlete. La distancia C_3-O en la molécula HC_3O^+ se ha acortado.

Tabla 5.1.3. Estructura de la molécula HC_3O^+ (multiplicidad singlete). Valores de las longitudes de enlace “r” en Angstrom, y los ángulos de enlace “ α ” para la molécula optimizada.

Parámetro	B3LYP		M06-2X	
	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Simetría	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$
r (H-C₁)	1,080	1,076	1,081	1,078
r (C₁-C₂)	1,218	1,211	1,212	1,206
r (C₂-C₃)	1,339	1,334	1,348	1,344
r (C₃-O)	1,135	1,124	1,124	1,114
α (H-C₁-C₂)	180,0	180,0	180,0	180,0
α (C₁-C₂-C₃)	180,0	180,0	180,0	180,0
α (C₂-C₃-O)	180,0	180,0	180,0	180,0
Parámetro	MN15		ω B97X-D	
	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Simetría	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$	$C_{\infty v}$
r (H-C₁)	1,081	1,076	1,079	1,076
r (C₁-C₂)	1,218	1,210	1,213	1,206
r (C₂-C₃)	1,348	1,343	1,342	1,338
r (C₃-O)	1,132	1,122	1,128	1,118
α (H-C₁-C₂)	180,0	180,0	180,0	180,0
α (C₁-C₂-C₃)	180,0	180,0	180,0	180,0
α (C₂-C₃-O)	180,0	180,0	180,0	180,0

La tabla 5.1.4 contiene los datos calculados de la molécula C_3OH^+ optimizada. Los átomos de la molécula están numerados según la Fig. 5.1. En la tabla 5.1.4 se puede observar cómo los distintos valores calculados para el enlace O-H son parecidos con todos los funcionales, dando el funcional ω B97X-D el valor más bajo disminuyendo en 0,04-0,06 Å. En la distancia C₁-C₂ los resultados son iguales en los funcionales B3LYP y M06-2X, y se observa que los valores mayores los proporciona el funcional MN15. Del enlace O-C₃ puede verse que se han obtenido resultados análogos entre el funcional M06-2X y el ω B97X-D. En el enlace C₂-C₃ destacan los resultados iguales obtenidos de los funcionales MN15 y B3LYP, lo que ocurre también en la distancia C₁-C₂. En ambas distancias, el resto de funcionales proporcionan resultados en un intervalo de valores similar a estos dos funcionales. Además, la molécula optimizada se ha obtenido con una simetría C_s con los ángulos

correspondientes de la tabla, por lo cual la molécula no es lineal. Comparando esta molécula con las anteriores, observamos que la distancia C₁-C₂ es la de mayor longitud, al igual que ocurre con el enlace C₃-O. El enlace C₂-C₃ se acorta al incorporarse el hidrógeno al oxígeno molecular.

Tabla 5.1.4. Estructura de la molécula C₃OH⁺ (multiplicidad singlete). Valores de las longitudes de enlace “r” en Angstrom, y los ángulos de enlace “α” para la molécula optimizada.

Parámetro	B3LYP		M06-2X	
	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Simetría	Cs	Cs	Cs	Cs
r (H-O)	0,988	0,987	0,988	0,986
r (O-C₃)	1,229	1,221	1,224	1,217
r (C₂-C₃)	1,253	1,245	1,249	1,242
r (C₁-C₂)	1,322	1,317	1,322	1,317
α (H-O-C₃)	121,4	121,3	121,2	120,8
α (C₂-C₃-O)	185,6	185,3	185,0	184,6
α (C₁-C₂-C₃)	180,3	179,1	180,4	179,5
Parámetro	MN15		ωB97X-D	
	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Simetría	Cs	Cs	Cs	Cs
r (H-O)	0,988	0,985	0,982	0,981
r (O-C₃)	1,227	1,219	1,224	1,217
r (C₂-C₃)	1,253	1,245	1,248	1,241
r (C₁-C₂)	1,324	1,319	1,319	1,315
α (H-O-C₃)	123,6	123,3	121,0	120,7
α (C₂-C₃-O)	184,9	184,4	185,1	184,8
α (C₁-C₂-C₃)	180,5	179,8	180,4	179,5

5.2. Momento dipolar y polarizabilidad

En un dipolo eléctrico, la distribución de las cargas se representa mediante el vector μ , que suele presentarse con unidades de C·m o Debyes. Las moléculas polares son las que tienen un momento dipolar eléctrico permanente, lo que depende de las características de enlace y la electronegatividad de la molécula. Con los programas computacionales actuales se puede calcular el momento dipolar eléctrico

mediante el cálculo de la densidad electrónica. Al aplicar un campo eléctrico sobre una molécula se distorsiona la misma y se alinea su momento dipolar, haciendo que el momento inducido μ^* sea proporcional a la intensidad del campo aplicado según la ecuación $\mu^* = \alpha \cdot E$. La constante α se denomina polarizabilidad y cuanto mayor sea, mayor es el momento dipolar inducido de la molécula. Tiene unidades de $C^2 \cdot m^2 \cdot J^{-1}$, pero se suele expresar en dimensiones de volumen como α' (con unidades de \AA^3) (Atkins, 2006).

Los momentos dipolares obtenidos en los cálculos para la molécula singlete monóxido de tricarbono se visualizan en la tabla 5.2.1. El menor valor lo dan los funcionales MN15 y B3LYP, mientras que los mayores valores los proporcionan los funcionales M06-2X y ω B97X-D. Se observa un aumento en el valor del momento dipolar al aumentar el tamaño de la base utilizada (6-311+G**). Con las polarizabilidades ocurre lo contrario, disminuye el valor de la misma al aumentar el tamaño de base utilizada. El valor más grande se observa con el funcional B3LYP, seguido del funcional MN15, mientras el más pequeño de todos se observa con el funcional M06-2X.

Para asegurar que el método de cálculo se ha efectuado correctamente y representa adecuadamente los resultados, hay que validarlo. Una manera de llevar esto a cabo se trata de recurrir a datos obtenidos con niveles teóricos superiores o con datos experimentales obtenidos en el laboratorio. Aparte de la validación del método, hay que asegurar que los valores obtenidos son reproducibles, lo cual se comprueba comparando estos con otros cálculos realizados con los mismos funcionales y conjuntos bases. En este estudio se han empleado datos teóricos disponibles de la base de datos del NIST para la molécula C_3O singlete con B3LYP, M06-2X y ω B97X-D y el conjunto de bases 6-31+G** y se ha comparado el método con otros como CCD y MP2 para dar validez a los resultados.

Al comparar los momentos dipolares y las polarizabilidades calculadas con los valores teóricos disponibles en el NIST en la tabla 5.2.1, se observa que los valores calculados concuerdan con el rango de valores obtenidos en este estudio por lo cual son reproducibles, y que además no desentonan con los valores que se obtienen teóricamente en el método MP2, que es un nivel de cálculo superior, lo cual ayuda en la validación del método utilizado.

Para la molécula C_3O triplete, como quedan recogidos los valores calculados en la tabla 5.2.2, los valores más pequeños se observan con el funcional B3LYP, con una diferencia mínima 0,4 D y una diferencia máxima de 0,8 D a comparación con los resultados de los demás funcionales. Aquí, al contrario que en el caso anterior, se observa una disminución del valor del momento dipolar con el aumento de la base, salvo para el funcional B3LYP que aumenta. Con las polarizabilidades ocurre un aumento del valor calculado al aumentar el tamaño de base utilizada para el funcional MN15, mientras el mismo disminuye para el resto de funcionales. El resultado más grande observado es de $7,1339 \text{ \AA}^3$ con el cálculo B3LYP/6-31+G**. Al realizar una comparativa con los valores calculados para la molécula con multiplicidad singlete de la tabla 5.2.1, se observa que los valores del momento dipolar del singlete son mayores que los calculados para el triplete, y que los valores de la polarizabilidad son menores en el singlete que en el triplete.

Los parámetros del momento dipolar y la polarizabilidad para la molécula de HC_3O^+ , quedan recogidos en la tabla 5.2.3. Para el momento dipolar los valores se mueven en el mismo intervalo, entre 3,4275-3,6505 D para la base 6-31+G**, y 3,3567-3,5361 D para la base 6-311+G**. Las polarizabilidades también son bastante parecidas para los funcionales y tienen valores entre $4,1121$ - $4,1959 \text{ \AA}^3$ para los cálculos con 6-31+G** y $4,1218$ - $4,1933 \text{ \AA}^3$ para los cálculos con 6-311+G**. Los mayores valores en ambos parámetros los da el funcional B3LYP, y los menores, para el momento dipolar el M06-2X, y para las polarizabilidades los funcionales M06-2X y el ω B97X-D. En comparación con la molécula C_3O de las tablas 5.2.1 y 5.2.2, la molécula HC_3O^+ aumenta el momento dipolar al incorporar el hidrógeno a la estructura molecular y su polarizabilidad disminuye.

Para el catión propinol, se observan los resultados de la tabla 5.2.4 en cuanto a momento dipolar y polarizabilidad. Respecto al momento dipolar, con ambas bases los valores mayores los proporciona el funcional B3LYP, mientras que los menores se observan con el funcional M06-2X. Todos los valores de momento dipolar aumentan al utilizar la base 6-311+G**. En relación a las polarizabilidades, el funcional B3LYP da los resultados mayores para ambas bases, mientras que los menores resultados se pueden ver en el funcional M06-2X. En las polarizabilidades de esta molécula, los valores también aumentan al aumentar la base hasta 6-311+G**.

Tabla 5.2.1. Estudio de algunas propiedades moleculares de la molécula $C_3O\ ^1\Sigma$, el momento dipolar “ μ ” en Debyes y la polarizabilidad en Å^3 , y comparativa con datos teóricos del NIST [consulta: 02/04/2021].

Valores calculados	B3LYP		M06-2X		MN15		ω B97X-D	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
μ (D)	2,0943	2,2116	2,2221	2,3051	2,0786	2,1963	2,1936	2,3319
Polarizabilidad (Å^3)	5,2767	5,2274	5,1547	5,1213	5,2517	5,2050	5,2310	5,1992
Valores calculados	B3LYP ^a		M06-2X ^a		ω B97X-D ^a		MP2 ^b	
Parámetro	6-31+G**		6-31+G**		6-31+G**		6-31+G**	
μ (D)	2,093		2,218		2,193		2,458	
Polarizabilidad (Å^3)	5,277		5,147		5,233		5,594	

a) Cálculos previos disponibles en la base de datos del NIST; b) Cálculos teóricos con un nivel teórico superior MP2 disponibles en la base de datos del NIST.

Tabla 5.2.2. Estudio de algunas propiedades moleculares de la molécula $C_3O\ ^3A'$, el momento dipolar “ μ ” en Debyes y la polarizabilidad en Å^3 .

	B3LYP		M06-2X		MN15		ω B97X-D	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
μ (D)	0,9537	1,1825	1,7108	1,7080	1,7690	1,6832	1,6347	1,6165
Polarizabilidad (Å^3)	7,1339	6,8011	5,4429	5,3542	4,9751	4,9819	5,9337	5,7213

Tabla 5.2.3. Estudio de algunas propiedades moleculares de la molécula HC_3O^+ , el momento dipolar “ μ ” en Debyes y la polarizabilidad en \AA^3 .

	B3LYP		M06-2X	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
μ (D)	3,6505	3,5361	3,4275	3,3567
Polarizabilidad (\AA^3)	4,1959	4,1933	4,1121	4,1218
	MN15		ωB97X-D	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
μ (D)	3,5323	3,4148	3,508	3,3917
Polarizabilidad (\AA^3)	4,1685	4,1704	4,1387	4,1448

Tabla 5.2.4. Estudio de algunas propiedades moleculares de la molécula C_3OH^+ , el momento dipolar “ μ ” en Debyes y la polarizabilidad en \AA^3 .

	B3LYP		M06-2X	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
μ (D)	3,6546	3,6714	3,4423	3,4527
Polarizabilidad (\AA^3)	4,8147	4,8346	4,7708	4,7968
	MN15		ωB97X-D	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
μ (D)	3,5690	3,5700	3,5419	3,5681
Polarizabilidad (\AA^3)	4,7855	4,8134	4,7728	4,8051

5.3. Análisis energético

Una mayor diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO implica que se encuentran más separados, lo que se traduce en una mayor anchura de la banda y una mayor estabilidad en la molécula, ya que se dificulta la movilidad electrónica entre los distintos niveles. Las energías proporcionadas por el programa Gaussian vienen en unidades de Hartree. Las diferencias de energía entre ambos orbitales se han pasado a unidades de eV.

Al estudiar la diferencia energética HOMO-LUMO en la molécula de monóxido de tricarbono singlete observamos en la tabla 5.3.1 valores en rangos similares con los funcionales MN15, M06-2X y ω B97X-D, estando estos escritos de menor a mayor, y presentando diferencias mínimas de 0,01-0,03 eV entre los conjuntos de bases de

cada funcional. El valor que proporciona el funcional B3LYP es el más bajo, ya que como se indicó anteriormente, este funcional tiende a subestimar las energías orbitales. Esto se observará más adelante con el resto de moléculas, ya que es una característica que presenta siempre este funcional en concreto.

Al estudiar la molécula de monóxido de tricarbóno triplete se llegan a los valores calculados de la tabla 5.3.2, y se observa que el funcional B3LYP sigue subestimando las energías orbitales. El resto de funcionales continúa dando valores superiores, siendo el funcional ω B97X-D el que continúa proporcionando el resultado calculado mayor en comparación al resto de funcionales. Al realizar una comparación entre el singlete y el triplete, se observa que el triplete posee menor diferencia energética HOMO-LUMO lo que implica que existe una menor separación entre niveles. Esto hace que sea una molécula menos estable con multiplicidad triplete y, por tanto, en principio más reactiva.

Para el catión HC_3O^+ , se ve en la tabla 5.3.3 que los valores más grandes se continúan observando con el funcional ω B97X-D, mientras que el funcional B3LYP sigue proporcionando los valores de energía más bajos. Además, se observa que la diferencia energética HOMO-LUMO es mayor que en el resto de moléculas, lo que implica que es la molécula más estable que todas las de este estudio.

Tabla 5.3.1. Valores de las energías de los orbitales HOMO y LUMO, y valor del gap de la molécula C_3O $^1\Sigma$ y valores teóricos recogidos en el NIST.

Valores calculados		B3LYP		M06-2X		MN15		ω B97X-D	
Parámetro	Simetría	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
HOMO (Hartree)	Σ	-0,32221	-0,32174	-0,38021	-0,38142	-0,36080	-0,36076	-0,40478	-0,40437
LUMO (Hartree)	π	-0,12214	-0,12196	-0,07670	-0,07678	-0,08796	-0,08782	-0,04790	-0,04718
Energía gap (eV)		5,44	5,44	8,26	8,29	7,42	7,43	9,71	9,72
Valores NIST		B3LYP ^a		M06-2X ^a		ω B97X-D ^a		CCD ^b	
Parámetro		6-31+G**		6-31+G**		6-31+G**		6-31+G**	
Energía gap (eV)		5,44		8,26		9,71		12,64	

a) Cálculos teóricos previos disponibles en el NIST; b) Cálculo teórico a nivel superior CCD disponible en el NIST.

Tabla 5.3.2. Valores de las energías de los orbitales HOMO y LUMO, y valor del gap de la molécula C_3O $^3A'$.

		B3LYP		M06-2X		MN15		ω B97X-D	
Parámetro	Simetría	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
HOMO (Hartree)	A'	-0,23897	-0,23094	-0,27402	-0,26845	-0,22426*	-0,22482*	-0,30265	-0,29541
LUMO (Hartree)	A''	-0,11901	-0,11904	-0,0706	-0,0726	-0,09636*	-0,09626*	-0,04335	-0,04402
Energía gap (eV)		3,26	3,04	5,54	5,33	3,48	3,50	7,06	6,84

(*Con el funcional MN15, el orbital HOMO tiene simetría A'' y el LUMO simetría A').

Tabla 5.3.3. Valores de las energías de los orbitales HOMO y LUMO, y valor del gap de la molécula HC₃O⁺.

		B3LYP		M06-2X	
Parámetro	Simetría	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
HOMO (Hartree)	π	-0,60272	-0,60566	-0,6559	-0,6590
LUMO (Hartree)	π	-0,36865	-0,36801	-0,31968	-0,31895
Energía gap (eV)		6,37	6,47	9,15	9,25
		MN15		ωB97X-D	
Parámetro	Simetría	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
HOMO (Hartree)	π	-0,6343	-0,63759	-0,6788	-0,68111
LUMO (Hartree)	π	-0,33323	-0,33252	-0,29161	-0,29022
Energía gap (eV)		8,19	8,30	10,54	10,64

En la tabla 5.3.4 se observan los valores para el catión propinol. Si se compara esta molécula con la molécula HC₃O⁺, se ve que las diferencias energéticas calculadas para el catión propinol son menores que las que se observan en el radical HC₃O⁺, lo que implica que esta última molécula tiene menor tendencia a perder un electrón. La distancia entre los orbitales será mayor por lo que también se disminuirá la facilidad de movilidad electrónica entre los niveles. El catión propinol tiene, por tanto, mayor tendencia a ceder un electrón, lo que le proporciona en comparación una menor estabilidad molecular que la molécula HC₃O⁺.

Tabla 5.3.4. Valores de las energías de los orbitales HOMO y LUMO, y valor del gap de la molécula C₃OH⁺.

		B3LYP		M06-2X	
Parámetro	Simetría	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
HOMO (Hartree)	A'	-0,56297	-0,5632	-0,6302	-0,63114
LUMO (Hartree)	A'	-0,39689	-0,39806	-0,35409	-0,35534
Energía gap (eV)		4,52	4,49	7,51	7,50
		MN15		ωB97X-D	
Parámetro	Simetría	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
HOMO (Hartree)	A'	-0,60452	-0,60532	-0,64965	-0,6497
LUMO (Hartree)	A'	-0,36239	-0,36361	-0,32273	-0,32305
Energía gap (eV)		6,59	6,58	8,90	8,89

Las moléculas a una temperatura de 0 K se consideran inmóviles. Sin embargo, aún en el cero absoluto, las moléculas vibran y tienen una energía residual de vibración ZPE, o energía del punto cero. La energía corregida es la energía electrónica con la corrección del punto cero. Las energías se han obtenido en unidades de Hartree/Partícula y se han pasado a unidades de kJ/mol.

Tabla 5.3.5. Valores de la energía electrónica, “Ee”, la corrección del punto cero, “ZPE” y la energía total a 0K, “E₀”, en la molécula C₃O ¹Σ.

Parámetro	B3LYP		M06-2X	
	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Ee (kJ/mol)	-497278,9706	-497403,5769	-497064,1496	-497193,9701
ZPE (kJ/mol)	41,6798	40,9972	42,2972	41,6457
E₀ (kJ/mol)	-497237,2882	-497362,5771	-497021,8554	-497152,3244
Parámetro	MN15		ωB97X-D	
	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Ee (kJ/mol)	-496718,2846	-496830,9422	-497068,9595	-497188,9291
ZPE (kJ/mol)	42,0290	41,5984	42,2259	41,6194
E₀ (kJ/mol)	-496676,2530	-496789,3438	-497026,7336	-497147,3097

En la tabla 5.3.5 se observan los valores de la molécula C₃O singlete. Los valores más altos en energía son los del funcional MN15, siendo el valor del conjunto de bases 6-31+G** (-496676,2530 kJ/mol) mayor que el que se ha determinado con el conjunto de bases 6-311+G** (-496789,3438 kJ/mol). La diferencia entre las bases es algo que se observa también en el resto de las moléculas.

Se puede observar en la tabla 5.3.6 las energías para la molécula C₃O con multiplicidad triplete. El valor más alto se advierte con el funcional MN15. Si se realiza una comparación con la molécula con multiplicidad singlete se observa una diferencia en el valor más alto de todos de unos 289 kJ/mol, siendo el valor del singlete de menor energía. Con respecto al valor menor hay una diferencia de unos 279 kJ/mol. Estos valores indican que la molécula singlete tiene menor energía que la que se encuentra en el triplete y, por tanto, es más estable (sería la más abundante en condiciones de equilibrio térmico, condiciones que, debemos recordar, no se dan en el ISM).

Tabla 5.3.6. Valores de la energía electrónica, “Ee”, la corrección del punto cero, “ZPE” y la energía total a 0K, “E₀”, en la molécula C₃O^{3A'}.

	B3LYP		M06-2X	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Ee (kJ/mol)	-496996,7556	-497115,1893	-496782,2707	-496908,8697
ZPE (kJ/mol)	31,4797	31,6924	34,2601	33,8243
E₀ (kJ/mol)	-496965,2759	-497083,4969	-496748,0105	-496875,0453
	MN15		ωB97X-D	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Ee (kJ/mol)	-496427,6523	-496539,916	-496787,9286	-496902,5842
ZPE (kJ/mol)	36,8069	36,8751	33,4489	33,2598
E₀ (kJ/mol)	-496390,8454	-496503,0409	-496754,4798	-496869,3270

En la tabla 5.3.7 se observan los valores obtenidos para el radical HC₃O⁺. El valor más alto en energía es de -497511,3458 kJ/mol con MN15/6-31+G**, mientras que el valor más bajo es de -498206,7121 kJ/mol con B3LYP/6-311+G**.

Tabla 5.3.7. Valores de la energía electrónica, “Ee”, la corrección del punto cero, “ZPE” y la energía total a 0K, “E₀”, en la molécula HC₃O⁺.

	B3LYP		M06-2X	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Ee (kJ/mol)	-498150,2638	-498279,4017	-497929,6982	-498061,3119
ZPE (kJ/mol)	74,0338	72,6896	75,2810	73,8291
E₀ (kJ/mol)	-498076,2300	-498206,7121	-497854,4172	-497987,4828
	MN15		ωB97X-D	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Ee (kJ/mol)	-497585,8522	-497702,1487	-497949,1479	-498073,7699
ZPE (kJ/mol)	74,5064	73,9026	75,0027	73,7188
E₀ (kJ/mol)	-497511,3458	-497628,2462	-497874,1452	-498000,0511

Tabla 5.3.8. Valores de la energía electrónica, “Ee”, la corrección del punto cero, “ZPE” y la energía total a 0K, “E₀”, en la molécula C₃OH⁺.

	B3LYP		M06-2X	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Ee (kJ/mol)	-497828,1544	-497944,6977	-497604,5248	-497725,6470
ZPE (kJ/mol)	65,5981	64,9496	66,1757	65,5902
E₀ (kJ/mol)	-497762,5562	-497879,7481	-497538,349	-497660,0593
	MN15		ωB97X-D	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
Ee (kJ/mol)	-497276,0196	-497380,2546	-497621,9213	-497734,1457
ZPE (kJ/mol)	66,1153	65,7977	66,7665	66,2046
E₀ (kJ/mol)	-497209,9016	-497314,4569	-497555,1549	-497667,9411

En la tabla 5.3.8 se observan los valores para el catión propinol. El valor más alto es el de -497209,9016 kJ/mol con MN15/6-31+G** y el más bajo de -497879,7481 kJ/mol con B3LYP/6-311+G**. Si se realiza una comparativa con el radical HC₃O⁺ se encuentran unos 302 kJ/mol de diferencia de más en la molécula de C₃OH⁺ en los valores más altos, y unos 327 kJ/mol en los valores más bajos calculados, por lo que las energías de la molécula HC₃O⁺ son más bajas y, por tanto, esta es más estable y sería la más abundante en condiciones de equilibrio térmico.

5.4. Análisis espectroscópico

5.4.1. Espectro rotacional

El estudio del espectro rotacional proporciona una manera de clasificar las moléculas en función del momento de inercia. Para ello hay que tener en cuenta los tres ejes perpendiculares a, b y c, en cada uno de los cuales se encuentran los momentos de inercia principales, I_a, I_b e I_c. Dependiendo de la relación de estos valores, se pueden clasificar las moléculas si se supone que son como rotores rígidos, es decir, que no distorsionan su forma con la rotación. En la ecuación 9 se definen las

constantes de rotación, donde se puede observar que son inversamente proporcionales al momento de inercia.

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cI} \quad [9]$$

Los espectros rotacionales se localizan en la región microondas del espectro electromagnético. Las transiciones rotacionales se producen principalmente entre los niveles rotacionales del mismo estado vibracional. De acuerdo con la mecánica clásica, las moléculas se pueden clasificar respecto al valor de su momento de inercia (Hollas, 2004).

Para la molécula de monóxido de tricarbono singlete, como se ve en la tabla 5.4.1.1, se obtiene un valor de constante rotacional, B. Según la espectroscopía rotacional, se cumple que $I_c = I_b > I_a = 0$, comprobándose entonces que se trata de una molécula lineal. El valor de la constante C no sale reflejado al ser el mismo que el de la constante B, ya que se trata de una molécula poliatómica lineal. En la tabla 5.4.1.1 se pueden observar además valores teóricos disponibles en el NIST para la constante rotacional de la molécula C_3O , que concuerdan con los obtenidos en los cálculos realizados en este estudio, lo cual aporta aún más validez a los resultados de este estudio.

Para la molécula de monóxido de tricarbono triplete, se han obtenido los valores A, B y C recogidos en la tabla 5.4.1.2. Según se observa, los valores de B y C son prácticamente el mismo con una variación que ronda entre 0 y $0,002 \text{ cm}^{-1}$, debida a errores numéricos durante el cálculo, mientras que el valor de la constante A es mayor. Como la constante rotacional se relaciona con el momento de inercia de manera inversamente proporcional, se cumple que $I_c = I_b > I_a \neq 0$, por lo que esta molécula se clasifica como prolato¹⁶. El funcional MN15 predice la molécula lineal, por lo cual solo existe una constante de rotación, B.

¹⁶ El término prolato se corresponde a una forma alargada.

Tabla 5.4.1.1. Valor de la constante rotacional de la molécula $C_3O\ ^1\Sigma$ y valores teóricos recogidos en el NIST.

Valor calculado	B3LYP		M06-2X		MN15		ω B97X-D	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
B (cm⁻¹)	0,158	0,160	0,159	0,161	0,158	0,160	0,159	0,161
Valores NIST	B3LYP ^a		M06-2X ^a		ω B97X-D ^a		CCD ^b	
Parámetro	6-31+G**		6-31+G**		6-31+G**		6-31+G**	
B (cm⁻¹)	0,158		0,159		0,159		0,158	

a) Cálculos teóricos previos disponibles en la base de datos del NIST; b) Cálculo CCD disponible en la base de datos del NIST.

Tabla 5.4.1.2. Valor de las constantes rotacionales de la molécula $C_3O\ ^3A'$.

	B3LYP		M06-2X		MN15		ω B97X-D	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
A (cm⁻¹)	9,669	11,778	12,178	15,204	-	-	12,121	15,126
B (cm⁻¹)	0,163	0,164	0,164	0,164	0,157	0,159	0,163	0,164
C (cm⁻¹)	0,161	0,162	0,161	0,162	-	-	0,161	0,162

Tabla 5.4.1.3. Valor de la constante rotacional de la molécula HC_3O^+ .

	B3LYP		M06-2X	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
B (cm⁻¹)	0,148	0,149	0,148	0,149

	MN15		ωB97X-D	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
B (cm⁻¹)	0,147	0,149	0,148	0,150

En la molécula de HC_3O^+ se observa un caso similar al de la molécula de monóxido de tricarbóno singlete, ya que se predice lineal, como puede observarse en la tabla 5.4.1.3.

Tabla 5.4.1.4. Valor de las constantes rotacionales de la molécula C_3OH^+ .

	B3LYP		M06-2X	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
A (cm⁻¹)	26,841	27,000	26,760	26,718
B (cm⁻¹)	0,148	0,149	0,148	0,150
C (cm⁻¹)	0,147	0,148	0,147	0,149

	MN15		ωB97X-D	
Parámetro	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
A (cm⁻¹)	28,399	28,425	26,866	26,924
B (cm⁻¹)	0,147	0,149	0,149	0,150
C (cm⁻¹)	0,147	0,148	0,148	0,149

Con el catión de propinol se observa un caso parecido al del monóxido de tricarbóno triplete, y se cumple según se advierte en la tabla 5.4.1.4 que $l_c = l_b > l_a \neq 0$, por lo cual, se encuentra que esta molécula es un prolato.

5.4.2. Espectro vibracional

Respecto al espectro vibracional, para moléculas poliatómicas se necesita conocer la ubicación de N átomos, y se han de usar 3N coordenadas, ya que cada átomo cambia su posición cambiando una o varias de sus tres coordenadas espaciales. Por ello los desplazamientos disponibles totales son 3N. De esos

desplazamientos, tres corresponden a movimientos traslacionales moleculares, tres a movimientos rotacionales y los restantes a movimientos vibracionales. En moléculas poliatómicas, para hablar de orientación espacial se necesitan establecer dos ángulos en moléculas lineales (latitud y longitud de la dirección) y tres ángulos en el caso de moléculas no lineales (incluyendo además la orientación respecto a la dirección), por lo cual $3N-3$ serán desplazamientos rotacionales internos, quedando $3N-5$ y $3N-6$ desplazamientos atómicos en moléculas lineales y no lineales respectivamente, que corresponden a los modos vibracionales de la molécula (Atkins, 2006).

En total la molécula C_3O singlete tendría 7 frecuencias y al constar su estructura de 4 átomos se cumpliría la condición de las moléculas poliatómicas $3N-5$ que corresponde a las moléculas lineales. Al analizar las frecuencias vibracionales de la tabla 5.4.2.1, se observan 5 frecuencias debido a que al tener simetría molecular $C_{\infty v}$, las últimas frecuencias tienen simetría Π , siendo estas últimas doblemente degeneradas.

De los sistemas moleculares analizados en el estudio, el único del cual se disponen de datos experimentales es el monóxido de tricarbóno. Esto no supone realmente un problema, debido a que, validando esta molécula, al ser el método común para el resto de sistemas, se puede aventurar que los cálculos del resto de moléculas son correctos. Los datos experimentales de los que se tiene constancia son de las frecuencias vibracionales. Al hacer una comparación entre los datos experimentales y los obtenidos en los cálculos que quedaron recogidos en la tabla 5.4.2.1, se puede ver que se tiene el número correcto de frecuencias y la misma simetría. También se puede apreciar que se han obtenido rangos de frecuencias muy similares para todos los funcionales y conjuntos de bases, lo que contribuye a la validez del método que se ha empleado para caracterizar las moléculas. Para aportar mayor validez aún al método, se puede realizar una comparativa con datos disponibles en la base de datos del NIST para método CCD, observándose semejanzas entre los valores obtenidos en este estudio y los valores disponibles.

Tabla 5.4.2.1. Valores de las frecuencias vibracionales calculados y su simetría en la molécula C_3O $^1\Sigma$, valores experimentales del estado fundamental de la molécula de C_3O recogidas en la base de datos del NIST y valores teóricos disponibles del singlete de la molécula de C_3O en la base de datos del NIST.

Parámetro	Simetría	B3LYP		M06-2X		MN15		ω B97X-D		Experimental	CCD ^c
		6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	-	6-31+G**
ν_1	Σ	2338	2344	2379	2385	2363	2369	2379	2384	2243 ^a	2373
ν_2		1972	1975	2029	2028	2001	2003	2015	2015	1907 ^a	2029
ν_3		968	966	982	978	976	973	982	978	939,1 ^a	982
ν_4, ν_5	Π	638	622	649	639	642	642	644	634	580 ^a	583
ν_6, ν_7		208	163	191	147	201	163	198	157	190 ^b	120

a) Las frecuencias $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ y ν_5 se han sacado de Botschwina, P., & Reisenauer, H.P., 1991; b) ν_6, ν_7 corresponde a Garand E., Yacovitch T.I., & Neumark, D.M, 2009; c) Los datos del método CCD se han sacado de la base de datos del NIST.

Tabla 5.4.2.2. Valores de las frecuencias vibracionales y su simetría en la molécula C_3O $^3A'$.

Parámetro	Simetría	B3LYP		M06-2X		MN15		ω B97X-D	
		6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
ν_1	A'	1920	1962	2078	2103	2276	2284	2045	2079
ν_2		1586	1962	1931	1909	1854	1850	1836	1838
ν_3		840	839	870	878	976	974	866	873
ν_4		474	416	411	360	649	642	404	352
ν_5		233	231	220	218	256	236	232	210
ν_6	A''	210	209	217	188	142	179	208	209

En el análisis de la estructura de la molécula de monóxido de tricarbono triplete de la tabla 5.4.2.2, se pueden observar 6 frecuencias vibracionales, con simetría A' y A'', lo que está en consonancia con la expresión 3N-6 de los modos normales de vibración de las moléculas poliatómicas no lineales y que, además, concuerda con su geometría optimizada Cs.

Analizando las frecuencias vibracionales de la tabla 5.4.2.3 para el catión HC₃O⁺, se aprecia que se tienen 7 frecuencias vibracionales. Aquí ocurre lo mismo que se observaba en la molécula de monóxido de tricarbono singlete, porque al disponer de una simetría molecular C_{∞v}, las frecuencias tienen simetría Σ y Π, y cada valor con simetría Π corresponde a una degeneración doble. En consecuencia, se aprecian 10 frecuencias vibracionales, coincidiendo con las de una molécula lineal.

Tabla 5.4.2.3. Valores de las frecuencias vibracionales y su simetría en la molécula HC₃O⁺.

Parámetro	Simetría	B3LYP		M06-2X	
		6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
ν₁	Σ	3370	3366	3381	3375
ν₂		2405	2415	2481	2491
ν₃		2159	2159	2215	2209
ν₄		947	944	945	942
ν₅, ν₆	Π	836	822	872	850
ν₇, ν₈		657	606	659	615
ν₉, ν₁₀		256	206	251	198
Parámetro	Simetría	MN15		ωB97X-D	
		6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
ν₁	Σ	3403	3403	3388	3382
ν₂		2440	2452	2458	2467
ν₃		2179	2178	2199	2196
ν₄		940	938	949	946
ν₅, ν₆	Π	848	853	863	847
ν₇, ν₈		651	627	660	618
ν₉, ν₁₀		248	211	250	203

Para el catión propinol, en los resultados incluidos en la tabla 5.4.2.4, se observan 9 frecuencias vibracionales, con simetrías A' y A''. Esto coincide con una molécula no lineal, concordando con su simetría molecular Cs.

Adicionalmente, las frecuencias vibracionales son las que indican si la estructura optimizada se trata de un mínimo en la superficie de energía potencial. Para ello todos sus valores deben ser positivos, de lo contrario se tendrían frecuencias imaginarias. Como se puede comprobar en las tablas 5.4.2.1, 5.4.2.2, 5.4.2.3 y 5.4.2.4, todas las frecuencias halladas con los funcionales B3LYP, M06-2X, MN15 y ω B97X-D con los conjuntos de bases 6-31+G** y 6-311+G** en todas las moléculas son positivas.

Tabla 5.4.2.4. Valores de las frecuencias vibracionales y su simetría en la molécula C₃OH⁺.

Parámetro	Simetría	B3LYP		M06-2X	
		6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
ν_1	A'	3549	3534	3586	3575
ν_2		2327	2329	2350	2347
ν_3		1721	1720	1753	1751
ν_4		984	994	983	989
ν_5		931	929	949	945
ν_6		517	506	524	519
ν_7		177	140	164	130
ν_8	A''	581	566	591	584
ν_9		180	141	162	127
Parámetro	Simetría	MN15		ω B97X-D	
		6-31+G**	6-311+G**	6-31+G**	6-311+G**
ν_1	A'	3640	3638	3640	3622
ν_2		2345	2344	2364	2362
ν_3		1748	1747	1754	1751
ν_4		947	944	997	1004
ν_5		913	924	950	946
ν_6		524	527	523	518
ν_7		174	143	174	143
ν_8	A''	588	592	590	583
ν_9		174	142	171	139

5.4.3. Espectro Infrarrojo (IR)

Las absorciones en IR se consideran fundamentales, es decir, son características de cada grupo funcional, encontrándose esto tabulado. La intensidad de las señales representa la probabilidad de que se dé un proceso y depende de que se produzcan vibraciones que modifiquen el momento dipolar. Los espectros IR se han representado utilizando el programa Gaussian con el método MN15/6-311+G**. Se observa la absorción molar ϵ (En unidades de $M^{-1} cm^{-1}$) frente a la frecuencia (en cm^{-1}).

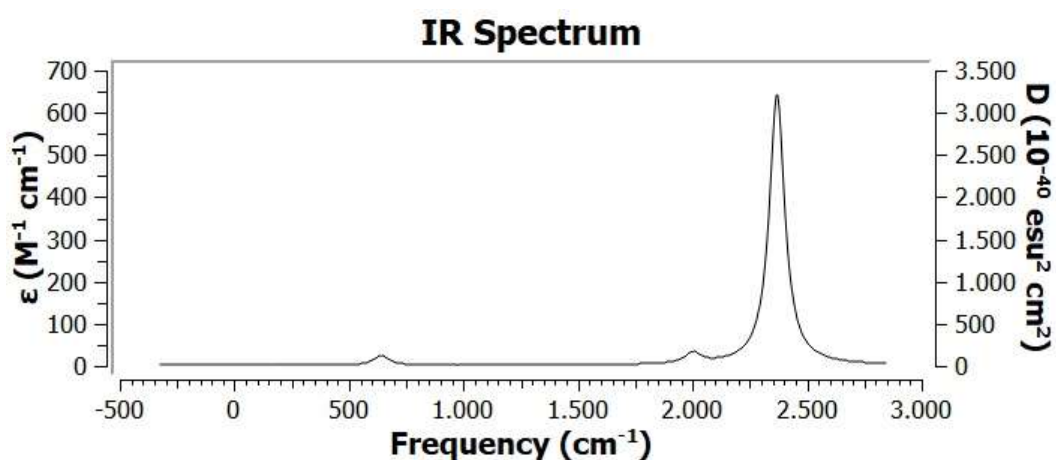


Figura 5.4.3.1. Espectro infrarrojo de la molécula de monóxido de tricarbono singlete.

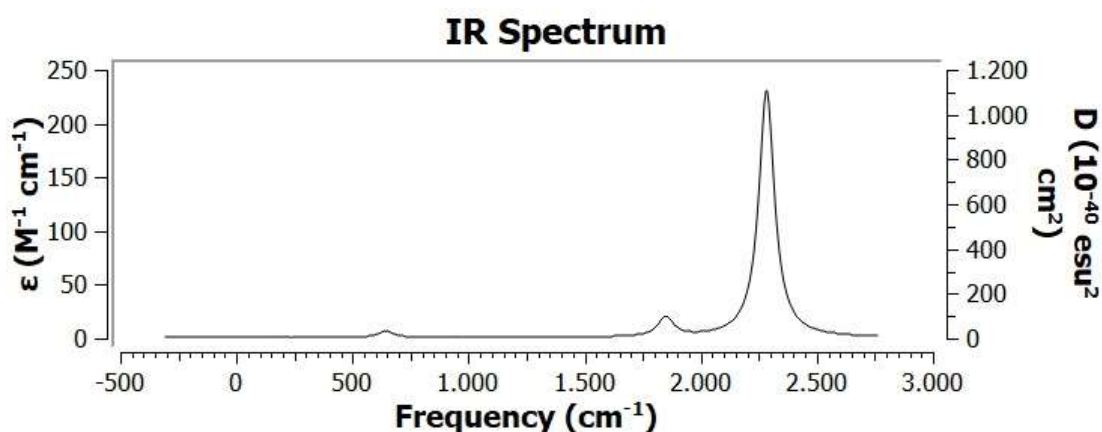


Figura 5.4.3.2. Espectro infrarrojo de la molécula de monóxido de tricarbono triplete.

Tanto en multiplicidad singlete (Fig. 5.4.3.1) como triplete (Fig. 5.4.3.2), se observa en la molécula C_3O una banda muy intensa entre 2000-2500 cm^{-1} que correspondería al enlace C-O, y otra débil sobre 1900 cm^{-1} del enlace C-C.

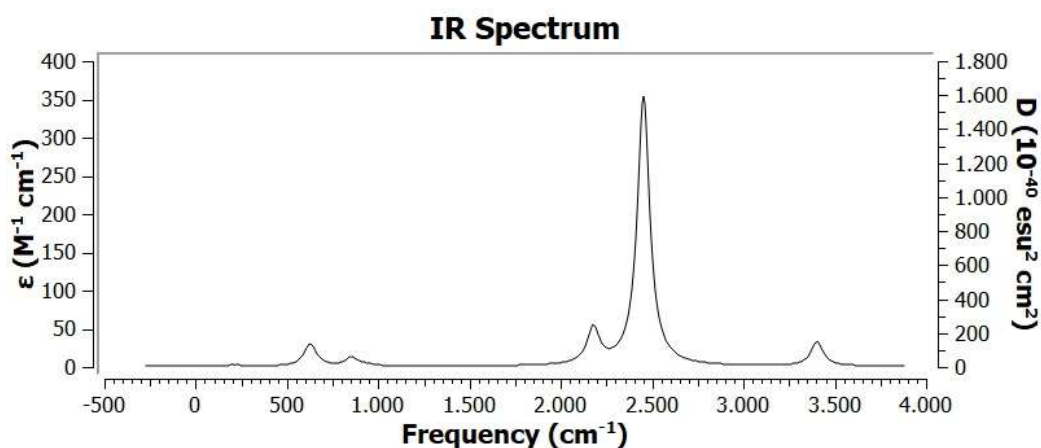


Figura 5.4.3.3. Espectro infrarrojo de la molécula HC_3O^+ .

En el espectro IR (Fig. 5.4.3.3) de la molécula HC_3O^+ se observa una señal fuerte sobre 2500 cm^{-1} que correspondería al enlace C-O, otra señal débil sobre 2100 cm^{-1} que la correspondiente al enlace C-C y una débil sobre 3400 cm^{-1} del C-H.

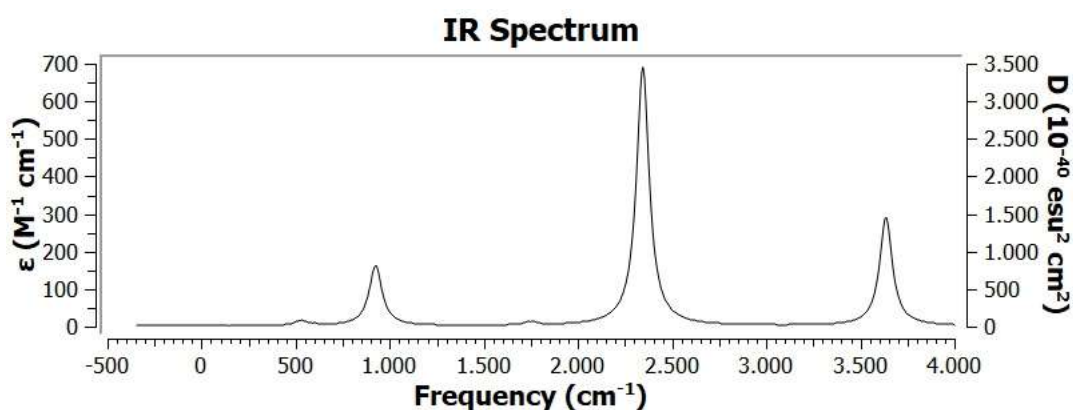


Figura 5.4.3.4. Espectro infrarrojo de la molécula C_3OH^+ .

En el espectro IR de la molécula C_3OH^+ de la Fig. 5.4.3.4 se puede observar una señal media sobre 3600 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace O-H, otra señal a 2300 cm^{-1} que correspondería al C-O y otra débil sobre 1000 cm^{-1} del C=C fuera del plano.

6. CONCLUSIONES

Como conclusiones a este trabajo, podemos destacar:

- 1) En el análisis estructural se observa que la molécula C_3O tiene longitudes intermedias de enlaces entre todos sus átomos, mientras que la molécula C_3OH^+ tiene las mayores distancias de enlace de todas las moléculas entre los átomos C_3-O y C_1-C_2 , y la menor distancia de enlace entre el C_2-C_3 , justo al contrario que la molécula de HC_3O^+ . Estos alargamientos y acortamientos de enlace se explican por el sitio de unión del H.
- 2) El análisis energético indica que la molécula C_3O con multiplicidad singlete es más estable que la de multiplicidad triplete, y la HC_3O^+ más estable que C_3OH^+ .
- 3) La diferencia energética HOMO-LUMO indica que la molécula HC_3O^+ es más estable, desde un punto de vista de la reactividad química, que la molécula C_3OH^+ , lo que puede constituir una de las razones de por qué no se ha detectado esta última.
- 4) Se ha llevado a cabo una predicción de diferentes propiedades moleculares, como el momento dipolar y la polarizabilidad, importantes desde un punto de vista de la detección espectroscópica.
- 5) Se ha predicho el espectro vibracional de las moléculas en estudio y las constantes rotacionales y el tipo de rotor en todos los casos.
- 6) Se han interpretado los espectros IR para facilitar la identificación molecular.

7. BIBLIOGRAFÍA

ATKINS, P.W. (2006), *Química Física (8th edition)*, Omega.

BOTSCHWINA, P., y REISENAUER, H.P., (1991): " C_3O : ab initio calculations and matrix IR spectra", *Chem. Phys. Lett.*, 183, pp. 217.

BROWN, R.D., GODFREY, P.D., CRAGG, D.M., RICE, E.H.N., IRVINE, W.M., FRIBERG, P., SUZUKI, H., OHISHI, M., KAIFU, N. y MARIMOTO, M. (1985): "Tricarbon Monoxide in TCM-1", *The ApJ*, 297, pp. 302-303.

CERNICHARO, J., MARCELINO, N., AGÚNDEZ, M., ENDO, Y., CABEZAS, C., BERMÚDEZ, C., TERCERO, B. y DE VICENTE, P. (2020): "Discovery of HC_3O^+ in space: The chemistry of O-bearing species in TMC-1", *Astron. Astrophys.*, 642, pp. 1-4.

CHAI, J. y HEAD-GORDON, M. (2008): "Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections", *Phys. Chem. Chem. Phys. (PCCP)*, 10, pp. 6615-6616 y 6619.

CRAMER, CHRISTOPHER J. (2004): *Essentials of computational chemistry (2nd edition)*, John Wiley & Sons, Ltd.

FRISCH, M. J, TRUCKS, G. W., SCHLEGEL, H. B., SCUSERIA, G. E., ROBB, M. A., CHEESEMAN, J. R., SCALMANI, G., BARONE, V., PETERSSON, G. A., NAKATSUJI, H., LI, X., CARICATO, M., MARENICH, A. V., BLOINO, J., JANESKO, B. G., GOMPERTS, R., MENNUCCI, B., HRATCHIAN, H. P., ORTIZ, J. V., IZMAYLOV, A. F., SONNENBERG, J. L., WILLIAMS-YOUNG, D., DING, F., LIPPARINI, F., EGIDI, F., GOINGS, J., PENG, B., PETRONE, A., HENDERSON, T., RANASINGHE, D., ZAKRZEWSKI, V. G., GAO, J., REGA, N., ZHENG, G., LIANG, W., HADA, M., EHARA, M., TOYOTA, K., FUKUDA, R., HASEGAWA, J., ISHIDA, M., NAKAJIMA, T., HONDA, Y., KITAO, O., NAKAI, H., VREVEN, T., THOSSELL, K., MONTGOMERY, Jr., J. A., PERALTA, J. E., OGLIARO, F., BEARPARK, M. J., HEYD, J. J., BROTHERS, E. N., KUDIN, K. N., STAROVEROV, V. N., KEITH, T. A., KOBAYASHI, R., NORMAND, J., RAGHAVACHARI, K., RENDELL, A. P., BURANT, J. C., IYENGAR, S. S., TOMASI, J. COSSI, J. M. MILLAM, M. KLENE, C. ADAMO, R. CAMMI, J. W. OCHTERSKI, R. L. MARTIN, M. MOROKUMA, K., FARKAS, O., FORESMAN, J. B. y FOX, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2016): *Gaussian 16, Revision A.03 [Software]*.
<https://gaussian.com/g16main>

GARAND E., YACOVITCH T.I., y NEUMARK, D.M, (2009): "Slow photoelectron velocity-map imaging spectroscopy of C_3O^- and C_3S^- ", *J. Chem. Phys.*, 131, pp. 5.

HOLLAS, J. MICHAEL. (2004): *Modern spectroscopy (4th edition)*, John Wiley & Sons Ltd.

JENSEN, F. (2007): *Introduction to Computational Chemistry (2nd edition)*, John Wiley & Sons Ltd.

LEVINE, I.N. (2001): *Química Cuántica (5th edition)*, Prentice Hall.

LEWARS, ERROL G. (2016): *Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics (3rd edition)*, Springer.

LOVAS, F.J., y DRAGOSET R.A., (2004): *National Institute of Standards and Technology*. Available at: <https://cccbdb.nist.gov/alldata1x.asp> [Base de datos; consulta: 31/03/2021]

MARDIROSSIAN, N. y HEAD-GORDON, M. (2016): "How Accurate Are the Minnesota Density Functionals for Noncovalent Interactions, Isomerization Energies, Thermochemistry, and Barrier Heights Involving Molecules Composed of Main-Group Elements?", *J. Chem. Theory Comput.*, 12, pp. 4307-4308, 4320-4321.

MARDIROSSIAN y HEAD-GORDON. (2017): "Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals", *Mol. Phys.*, 115, pp. 2341, 2365-2367.

MATTHEWS, H.E., IRVINE, W.M., FRIBERG, P., BROWN, R.D. y GODFREY, P.D. (1984): "A new interstellar molecule: Tricarbon Monoxide", *Letters to Nature*, 310, pp. 125-126.

MILLER, STEVE. (2012): *The chemical cosmos (1st edition)*, Springer.

RAMACHANDRAN, K.I., DEEPA, G. y NAMBOORI, K. (2008): *Computational chemistry and molecular modelling: Principles and applications (1st edition)*, Springer-Verlag.

SHAW, A.M. (2006): *Astrochemistry: from astronomy to astrobiology (1st edition)*, John Wiley & Sons.

SMITH, I.W.M., COCKELL, C.S. y LEACH, S. (2013): *Astrochemistry and Astrobiology (1st edition)*, Springer.

SOUSA, S.F., FERNANDES, P.A. y RAMOS, M.J. (2007): "General Performance of Density Functionals", *J. Phys. Chem.*, 111, pp. 10439, 10442, 10451.

WOON, DAVID E. (2007): *The Astrochymist*. Available at: http://astrochymist.org/astrochymist_ism.html [Base de datos; consulta: 03/04/2021]

YU, H.S., HE, X., LI, S.L. Y TRUHLAR, D.G. (2016): "MN15: A Kohn–Sham global-hybrid exchange–correlation density functional with broad accuracy for multi-reference and single-reference systems and noncovalent interactions", *R. Soc. Chem (RSC)*, pp. 5032-5033 y 5048.

ZHANG, I.Y., WU, J. & XU, X. (2010): "Extending the reliability and applicability of B3LYP", *Chem. Commun.*, 46, pp. 3058.