



UNIVERSIDAD DE JAÉN  
*Facultad de Ciencias Experimentales*

Trabajo Fin de Grado

# **Estructura y propiedades de moléculas de interés astroquímico aplicando técnicas de Modelización Molecular**

**Alumno: Antonio Espinosa Martínez**

**Julio, 2020**



UNIVERSIDAD DE JAÉN



Trabajo Fin de Grado

# Estructura y propiedades de moléculas de interés astroquímico aplicando técnicas de Modelización Molecular

Alumno: Antonio Espinosa Martínez



Julio, 2020

## ÍNDICE

1. RESUMEN/ABSTRACT.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	2
2.1. Astroquímica .....	2
2.2. Moléculas y reacciones a estudiar .....	5
3. OBJETIVOS .....	8
4. METODOLOGÍA.....	9
4.1. Detalles computacionales .....	9
4.2. Cálculos mecanocuánticos.....	11
4.2.1. Hartree-Fock .....	12
4.2.2. Teoría del Funcional de la Densidad.....	13
4.2.3. Conjuntos de bases .....	15
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	18
5.1. Primera reacción: $C_5H + c-C_3H_2^+ \rightarrow H_2 + C_8H^+$ .....	20
5.1.1. $C_5H$ doblete.....	20
5.1.2. $c-C_3H_2^+$ doblete .....	21
5.1.3. $H_2$ singlete.....	23
5.1.4. $C_8H^+$ singlete.....	23
5.2. Segunda reacción: $C_5H + c-C_3H_2^+ \rightarrow H + C_8H_2^+$ .....	26
5.2.1. $H$ doblete.....	26
5.2.2. $C_8H_2^+$ doblete .....	27
5.3. Tercera reacción: $C_5H + l-C_3H_2^+ \rightarrow H_2 + C_8H^+$ .....	30
5.3.1. $l-C_3H_2^+$ doblete .....	30
5.4. Cuarta reacción: $C_5H + l-C_3H_2^+ \rightarrow H + C_8H_2^+$ .....	32
5.5. Quinta reacción: $C_5H + HCO^+ \rightarrow CO + C_5H_2^+$ .....	34
5.5.1. $HCO^+$ singlete .....	34
5.5.2. $CO$ singlete .....	35

5.5.3. $C_5H_2^+$ doblete .....	36
5.6. Sexta reacción: $C_2H_2^+ + C_5H \rightarrow H_2 + C_7H^+$ .....	39
5.6.1. $C_2H_2^+$ doblete .....	40
5.6.2. $C_7H^+$ singlete .....	40
5.7. Séptima reacción: $C_2H_2^+ + C_5H \rightarrow H + C_7H_2^+$ .....	44
5.7.1. $C_7H_2^+$ doblete .....	45
6. CONCLUSIONES .....	47
7. BIBLIOGRAFÍA .....	48

## 1. RESUMEN/ABSTRACT

El presente trabajo aborda el estudio teórico de la molécula  $C_5H$  y su correspondiente catión  $C_5H^+$  mediante el uso de distintas metodologías de cálculo de la Química Computacional. Con dichos métodos se obtendrá una predicción de los valores de diversos parámetros químicos de las moléculas citadas así como de aquellas que participan en algunas reacciones es las que estos compuestos toman partido, dentro del contexto del medio interestelar.

Este estudio se ha llevado a cabo mediante el uso del método Hartree-Fock (HF) y de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), recogidos dentro del programa de cálculo Gaussian 16W. Se emplearon los conjuntos de base 6-31+G\*\* y 6-311+G\*\*, así como 2 funcionales cuánticos híbridos para el DFT como son M06-2X y MN12-SX. Los parámetros predichos para las moléculas y reacciones estudiadas fueron distintas propiedades químicas de las moléculas implicadas tales como momento dipolar, polarizabilidad, constante rotacional, y su entalpía de formación tanto a 0K como a 298K. También se estudiaron características estructurales como distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros. Para las reacciones permitidas por el espín, se ha estudiado su termodinámica y su cinética.

Todos los datos obtenidos servirán para compararlos con los datos existentes en la bibliografía, pudiendo así comprobar que método de cálculo se aproxima más a los datos bibliográficos.

The present work deals with the theoretical study of the  $C_5H$  molecule and its corresponding  $C_5H^+$  cation by means of different methodologies of the Computational Chemistry. A prediction of diverse chemical parameters will be obtained employing these methods. In addition, parameters of all molecules that participate in the reactions involving the cited molecules will be predicted also, within the context of the interstellar medium.

This study has been carried out using the Hartree-Fock method (HF) and the Density Functional Theory (DFT), collected within the Gaussian 16W calculation program. The base sets 6-31+G\*\* and 6-311+G\*\* were used, as well as 2 quantum DFT functionals such as M06-2X and MN12-SX. The parameters predicted for the

molecules studied are: different chemical properties such as dipole moment, polarizability, rotational constant, and their enthalpy of formation at both 0K and 298K; structural features such as bond distances, bond angles, and dihedral angles. In the case of the spin-allowed reactions, their thermodynamics and kinetics are studied.

A comparison is done between our data and data found in the bibliography, in order to verify which method of calculation is closest to the bibliographic data.

## **2. INTRODUCCIÓN**

### **2.1. Astroquímica**

La astronomía es la ciencia que estudia los cuerpos celestes, la materia interestelar y la formación y el desarrollo del Universo en su conjunto. Se relaciona con la física mediante la astrofísica y la cosmología, con la química mediante la astroquímica y con la biología a través de la astrobiología.

La astroquímica es la ciencia que se ocupa del estudio de la composición química de los cuerpos celestes, y de la abundancia y reactividad de las especies químicas del medio interestelar. [Harvard, 2006]

La incorporación de la química a la astronomía es relativamente reciente, en torno a los años 30 del siglo pasado se empezaron a descubrir las primeras moléculas en el espacio.

En esos años, se conocía que algunas moléculas tales como CH, CN, C<sub>2</sub>, y TiO estaban presentes en la atmósfera del Sol y en otras estrellas mediante la identificación de características de absorción de éstas en el espectro visible. Algunos de estos espectros estelares también mostraron características de absorción que se pueden relacionar con la presencia de átomos ionizados como Ca<sup>2+</sup> o Na<sup>+</sup>, mientras que otros fueron posteriormente asignados a las moléculas CH o CN. A partir de los años 40 existían ya evidencias suficientes de la presencia en el medio interestelar de, al menos, 3 moléculas: CH, CN, y CH<sup>+</sup>.

A pesar de ello, no fue hasta los años 60 y principios de los 70 que, con el desarrollo de la radioastronomía, se produjo un “boom” en las detecciones de moléculas interestelares (siendo las primeras OH, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>CO, y CO), lo cual sentó las bases del nacimiento de una nueva disciplina, la astroquímica. [Agúndez, 2013]

Las conocidas como “nubes densas frías”, o “nubes oscuras”, se observaron por primera vez como agujeros en los cielos dejados por las estrellas y, más tarde, identificadas como cuerpos oscuros entre las estrellas de fondo y nosotros. En su mayoría, están compuestas de material molecular en fase gaseosa, aunque su apariencia opaca se debe a una población de pequeñas partículas de polvo presentes y que se corresponde con el 1% de su masa. Son frías (~10 K), densas (10<sup>3</sup>-10<sup>6</sup> partículas/cm<sup>3</sup>) y son opacas a radiación visible y UV. Las nubes oscuras presentan diferentes formas, aunque generalmente aparecen con una estructura filamentaria a escalas grandes, mientras que a escalas pequeñas muestran una estructura no homogénea con núcleos más densos que son los sitios del nacimiento de las estrellas.

La definición exacta de nubes frías y densas con respecto a sus parámetros físicos y su estado dinámico es un tema de debate, probablemente porque son etapas intermedias en el proceso evolutivo que convierte la materia interestelar difusa en estrellas. Debido a la turbulencia y la gravitación, las nubes difusas a gran escala evolucionarán hacia nubes moleculares gigantes, y dentro de esas nubes, se pueden identificar nubes densas. Esas nubes densas eventualmente sufrirán un colapso gravitacional para formar protoestrellas (que albergan núcleos calientes) y luego estrellas rodeadas de sistemas planetarios. [Agúndez, 2013]

Desde la detección de las primeras moléculas interestelares, las observaciones de éstas han jugado un papel fundamental en un rango amplio de aplicaciones, desde ampliar nuestra comprensión de la química de la evolución interestelar y de la formación de planetas, hasta proporcionar excepcionales pruebas astrofísicas de condiciones físicas y procesos de dicho medio.

La gran mayoría de las nuevas detecciones de moléculas (~80%) se han realizado utilizando técnicas de radioastronomía en rangos de longitud de onda centimétricas, milimétricas y submilimétricas. Las observaciones radioastronómicas se consiguen gracias a aquellos “stretching” (vibraciones de los enlaces de una molécula por

“estiramiento”) cuyas longitudes de onda van desde los centímetros hasta el infrarrojo (IR) lejano (del orden de los micrómetros) dentro del espectro electromagnético. [McGuire, 2018]

El tamaño de estas moléculas abarca un rango amplio, desde aquellas compuestas por 2 átomos hasta algunas formadas por 70 átomos, siendo detectadas a lo largo del espectro electromagnético, desde longitudes de onda de unos centímetros hasta el ultravioleta.

Hasta la fecha, se han detectado en el medio interestelar y circunestelar 220 especies moleculares compuestas por 19 elementos diferentes, gracias a observaciones astronómicas. [McGuire, 2020]

En la figura 1 se puede comprobar las moléculas halladas en el espacio interestelar, [CDMS, 2020] clasificadas por el número de átomos (datos actualizados hasta el año 2020):

H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> <sup>*</sup>	c-C <sub>3</sub> H	C <sub>5</sub> <sup>*</sup>	C <sub>5</sub> H	C <sub>6</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N	HC <sub>9</sub> N	c-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>*</sup>	C <sub>60</sub> <sup>*</sup>
AlF	C <sub>2</sub> H	I-C <sub>3</sub> H	C <sub>4</sub> H	I-H <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> CHCN	HC(O)OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN	C <sub>70</sub> <sup>*</sup>
AlCl	C <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> N	C <sub>4</sub> Si	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>*</sup>	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H	CH <sub>3</sub> COOH	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCHO	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN	C <sub>60</sub> <sup>**</sup>
C <sub>2</sub> <sup>**</sup>	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> O	I-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	HC <sub>5</sub> N	C <sub>7</sub> H	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> OC(O)CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN
CH	CH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NC	CH <sub>3</sub> CHO	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	HC <sub>7</sub> N	CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> O			
CH <sup>+</sup>	HCN	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>*</sup>	H <sub>2</sub> CCN	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> OHCHO	C <sub>8</sub> H	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OH			
CN	HCO	NH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub> <sup>*</sup>	CH <sub>3</sub> SH	c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	I-HC <sub>6</sub> H <sup>*</sup>	CH <sub>3</sub> C(O)NH <sub>2</sub>				
CO	HCO <sup>+</sup>	HCCN	HC <sub>3</sub> N	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CCHOH (?)	CH <sub>2</sub> CHCHO(?)	C <sub>8</sub> H <sup>+</sup>				
CO <sup>+</sup>	HCS <sup>+</sup>	HCNH <sup>+</sup>	HC <sub>2</sub> NC	HC <sub>2</sub> CHO	C <sub>6</sub> H <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub> CCHCN	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>				
CP	HOC <sup>+</sup>	HNCO	HCOOH	NH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>3</sub> NCO	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CN	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH(?)				
SiC	H <sub>2</sub> O	HNCS	H <sub>2</sub> CNH	C <sub>5</sub> N	HC <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub> CHNH	CH <sub>3</sub> NHCHO				
HCl	H <sub>2</sub> S	HOCO <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O	I-HC <sub>4</sub> H <sup>*</sup>	HOCH <sub>2</sub> CN (2019)	CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	HC <sub>7</sub> O				
KCl	HNC	H <sub>2</sub> CO	H <sub>2</sub> NCN	I-HC <sub>4</sub> N		H <sub>2</sub> NC(O)NH <sub>2</sub> (2019)					
NH	HNO	H <sub>2</sub> CN	HNC <sub>3</sub>	c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O							
NO	MgCN	H <sub>2</sub> CS	SiH <sub>4</sub> <sup>*</sup>	H <sub>2</sub> CCNH (?)							

**Figura 1. A fecha de 2/2020, una muestra de algunas moléculas detectadas en el medio interestelar desde los 2 átomos hasta aquellas con 12 y más. Aquellas con “?” indican que han sido detecciones por tanteo, es decir, que aún no han sido confirmadas al 100%.**



La molécula más abundante del medio interestelar es el  $H_2$  y a continuación el  $CO$ . Sin embargo, entre ambas existe una relación de abundancia de 10000/1. [Agúndez, 2013]

## 2.2. Moléculas y reacciones a estudiar

En el presente TFG se focaliza el estudio en la molécula  $C_5H$  (y su respectivo catión  $C_5H^+$ ) así como la realización de predicciones sobre diferentes parámetros físico-químicos y estructurales mediante el empleo del programa Gaussian 16W. Con los datos obtenidos, se puede llevar a cabo el estudio de la termodinámica de las reacciones permitidas y la cinética en algunas reacciones en las cuales intervienen las moléculas optimizadas.

En cuanto a la molécula principal estudiada, el radical pentinilidino es una molécula lineal cuya fórmula molecular es  $C_5H$ . Se informó por primera vez de su existencia por tanteo de su detección (no fue una detección confirmada al 100%) en 1986 gracias a las observaciones realizadas con el telescopio IRAM 30m en IRC+10216. [Cernicharo, 1986] [McGuire, 2018]

IRAM 30m es un telescopio que se encuentra en el pico Veleta en Sierra Nevada (Granada) a una altitud de 2850 m. Este telescopio trabaja en longitudes de ondas de radio milimétricas, es uno de los telescopios más grandes y de alta resolución de los más sensibles. [IRAM]

IRC+10216 se conoce también como CW Leonis, la estrella de carbono más conocida y estudiada, ubicada en la constelación de Leo. Es el segundo objeto extrasolar más brillante del cielo. Se encuentra aproximadamente a 490 años luz del Sistema Solar. CW Leonis muestra una relación entre los contenidos de carbono y oxígeno de 1,4. Tiene una temperatura superficial de tan sólo 1915 K y es una supergigante cuyo radio es 826 veces más grande que el radio solar. [Bergeat, 2004] [De Beck, 2010]

Desde los descubrimientos de los radicales de cadena carbonada  $C_2H$ ,  $C_3N$  y  $C_4H$  en el espacio, todos de número par de átomos que no sean hidrógeno, existía la duda de si se podrían detectar radicales lineales con un número impar de átomos pesados. Los radicales pares se obtienen de quitar un átomo de hidrógeno de cadenas estables de cianopolininos y acetilénicos. Por el contrario, los radicales

impares no tienen una estructura de enlace estándar y no se pueden formar de moléculas de estructura cerrada sin un reordenamiento completo. Es de esperar que los radicales impares sean más reactivos que los pares y su abundancia mucho más pequeña. La primera identificación de un radical impar, el  $C_3H$ , fue la primera prueba de que los radicales impares podían ser detectados en el medio interestelar.

El  $C_5H$  fue así el segundo radical carbonado impar en ser detectado, con la característica de ser la molécula lineal más grande con momento angular orbital electrónico distinto de cero observado hasta la fecha en la que se detectó, en 1986. A dicha fecha, nunca se había observado en el laboratorio sus constantes espectroscópicas, no habían sido medidas ni tampoco se reportaron cálculos mecanocuánticos “ab-initio” de la estructura del radical. [Cernicharo, 1986]. Todos los cálculos que se conocen hasta la fecha de dicho radical se encuentran en [Woon, 2009]

Se estimó una constante rotacional para este compuesto de, aproximadamente, 2375 MHz a partir de la consideración de longitudes de enlaces estándar. A esta tentativa de detección se concluyó que sí se trataba del  $C_5H$  al comparar que dicho valor se asemejaba bastante con el observado, 2387 MHz. Dicho cálculo lo realizaron los investigadores J. Cernicharo, C. Kahane, J. Gómez-González y M. Guélin. [Cernicharo, 1986] [McGuire, 2018]

Las reacciones químicas que se dan en fase gas en el medio interestelar se clasifican en:

- Reacciones molécula neutra-molécula neutra

Debido a las temperaturas de las nubes moleculares (en torno a 10 K), solo podría darse la reacción hacia los productos si es exotérmica.

Estas reacciones poseen frecuentemente barreras de activación considerables debido a la rotura necesaria de enlace asociada con el reordenamiento molecular.

- Reacciones ión-molécula neutra

Las reacciones ión-molécula son exotérmicas, como norma general y ocurren con bastante rapidez, porque el fuerte potencial de interacción inducida por polarización puede ser usado para superar cualquier energía de activación presente.

- Reacciones de transferencia de carga

La transferencia de carga que se produce entre dos especies químicas resulta de mucha importancia en el balance de ionización de las reacciones químicas en el medio interestelar, como en el caso de la transferencia de carga entre O y H<sup>+</sup>, ya que dicha transferencia al oxígeno le permite participar fácilmente en los procesos de la química interestelar.

- Reacciones de asociación radiativa

En estas reacciones el producto de la colisión de las especies reactivas se estabiliza a través de la emisión de un fotón. La eficiencia de la asociación radiativa se verá incrementada si la colisión forma un complejo activado de vida larga que se estabilice a través de la emisión de un fotón. La reacción modelo sería:



Siendo A y B los reactivos y AB\* el complejo activado.

- Reacciones de recombinación electrónica disociativa

La recombinación disociativa involucra la captura de un electrón por un ión para formar una especie neutra en un estado electrónico excitado que puede disociarse.

- Reacciones de asociación y disociación colisionales



Este tipo de reacciones tienen generalmente poca importancia en ambientes astrofísicos, excepto para gases densos cerca de protosferas estelares o en discos circunestelares densos.

- Reacciones de separación asociativa

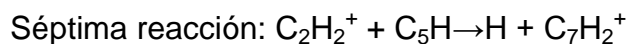
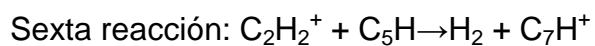
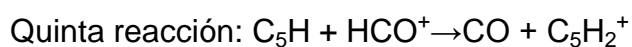
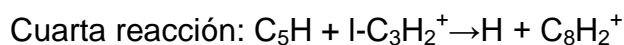
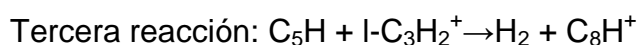
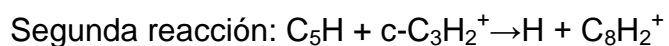
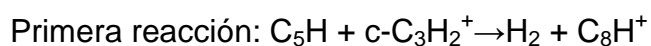
Un anión y un átomo colisionan y el producto neutro se estabiliza a través de la emisión electrónica [Tielens, 2005]:



De todas las reacciones posibles, en el presente TFG se analizarán concretamente las reacciones del tipo “ión + molécula neutra” de la molécula C<sub>5</sub>H y su catión y se compararán los datos obtenidos con los datos de la bibliografía.

Las reacciones con las que se trabajan están sacadas de la página web del KIDA (Kinetic Database for Astrochemistry). Ésta es una base de datos cinéticos de interés para estudios de carácter astroquímico (medio interestelar y atmósferas planetarias).

Así pues, las siguientes reacciones son las que ocuparán la atención del presente TFG: [KIDA]



### 3. OBJETIVOS

Los objetivos que se pretenden conseguir con la ejecución de este Trabajo de Fin de Grado son los siguientes:

- Introducción en el manejo de técnicas de Modelización Molecular y Química Computacional al campo de la astroquímica.
- Estudio de distintas moléculas y reacciones dentro de la gran variedad que se han detectado en el medio interestelar, mediante el uso del programa Gaussian 16W.

- Observar los cambios entre los distintos parámetros estudiados de las moléculas seleccionadas dependiendo del método de cálculo y base empleados.
- Analizar, de las reacciones seleccionadas, cuáles son las permitidas según la multiplicidad de espín de los reactivos y productos, así como cuáles son termodinámicamente favorables o no y su cinética.
- Comparación de los datos obtenidos con aquellos encontrados en la bibliografía disponible.

## **4. METODOLOGÍA**

### **4.1. Detalles computacionales**

Los cálculos teóricos se han llevado a cabo utilizando el programa Gaussian 16W. [Gaussian 16]

El tipo de trabajo seleccionado en Gaussian es el de “opt + freq”, es decir, optimización + frecuencia.

La optimización se selecciona porque estamos interesados en los diversos parámetros comentados anteriormente para el estado geométrico más estable de la molécula cuya energía conformacional sea la más baja, ajustándose hasta que se encuentre un punto estacionario en la superficie potencial.

Por otro lado, la frecuencia calcula las constantes de fuerza y las frecuencias vibracionales resultantes. Estas frecuencias se calculan determinando las segundas derivadas de la energía con respecto a las coordenadas nucleares cartesianas y luego transformándolas en coordenadas ponderadas en masa. Esta transformación solo es válida en un punto estacionario. Por lo tanto, no tiene sentido calcular frecuencias en cualquier geometría que no sea un punto estacionario para el método utilizado para la determinación de la frecuencia. Por ello, se recomienda calcular las frecuencias tras haber realizado una optimización de geometría previa utilizando el mismo método.

Mediante nuestros cálculos podemos predecir numerosas propiedades moleculares, como distancias de enlace, momentos dipolares, constantes rotacionales, polarizabilidades, espectros IR, etc.

Para elaborar un fichero de entrada con las instrucciones del trabajo que queremos llevar a cabo para la molécula deseada y analizar los resultados en un fichero de salida, utilizamos el visor GaussView 6.0 [GaussView] desarrollado como complemento al programa Gaussian.

Estos cálculos pueden llevarse a cabo simulando que la molécula está en fase gas o en disolución y podemos estudiar tanto el estado fundamental como diferentes estados excitados.

Mediante GaussView 6.0 se dibujaron las moléculas y se guardaron en un formato de archivo de entrada que pueda ser leído por Gaussian 16W, con la extensión .gjf (Gaussian Job File).

En la figura 2 se muestra el ejemplo de un fichero de entrada:

```

Título
%chk=C:\Users\ANTONIO\Desktop\Gaussian TFG\C5H_doblete_6_31G+_dp_m062x_SIM.chk
# opt freq/6-31+g(d,p) m062x

C5H_doblete_6_31G+_dp_m062x_SIM

0 2
C      -0.00000000    0.00000000   -1.38971613
C      -0.00000000    0.00000000   -0.18851613
C       0.00000000   -0.00000000    1.35148387
C       0.00000000   -0.00000000    2.55268387
H       0.00000000   -0.00000000    3.62268387
C      -0.00000000    0.00000000   -2.92971613

Sección de ruta
Coordenadas cartesianas
Carga y multiplicidad

```

El título es una descripción breve por parte del operario para identificar de un vistazo el tipo de cálculo programado. Es necesario incluirlo en el fichero de entrada, pero el programa Gaussian 16W no lo interpreta.

La sección de Link 0 especifica parámetros muy variados como la localización de los ficheros, la memoria a utilizar, el número de procesadores, etc.

En la sección de ruta se recoge el tipo de trabajo a realizar, así como el método y las bases elegidas para el cálculo.

La parte de especificación molecular indica conjuntamente la carga eléctrica de la molécula y la multiplicidad de espín, además de las coordenadas cartesianas de su estructura molecular. [GaussView]

Una vez que Gaussian 16W finaliza el cálculo, se genera un fichero de texto de salida con la extensión “.log”, que contiene la información detallada de todos los procedimientos y rutas que han sido necesarios para ejecutar el trabajo especificado en el fichero de entrada, además de los resultados de dichos cálculos. A este fichero puede accederse tanto mediante un procesador de textos estándar como a través de GaussView.

#### **4.2. Cálculos mecanocuánticos**

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo permite describir el estado estacionario de un sistema a través de una función de onda  $\Psi$ , cuyo valor se obtiene a partir de dicha ecuación

$$H\Psi = E\Psi$$

donde H es el operador Hamiltoniano asociado a la energía del sistema, E es la energía total del sistema y  $\Psi$  es la función correspondiente que contiene toda la información del sistema.

El inconveniente de esta ecuación es que sólo puede resolverse con solución exacta para el átomo de hidrógeno o para sistemas hidrogenoides unielectrónicos, como  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ,  $\text{H}_2^+$ .

Para el resto de sistemas polielectrónicos, es necesario emplear métodos aproximados que sean capaces de resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y así obtener la función de onda exacta. [Hollas, 2004]

En el presente TFG se emplean uno de los métodos aproximados comentados anteriormente, además de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), que se describen en los siguientes subapartados.

#### 4.2.1. Hartree-Fock

Para resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo existen los siguientes métodos aproximados:

- **Ab initio:** Significa “desde el principio”. Este método usa un Hamiltoniano correcto, sólo emplea los valores de las constantes físicas fundamentales y ningún otro dato experimental. Este método resuelve la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo haciendo aproximaciones matemáticas, siendo capaz de proporcionar predicciones de tipo cuantitativa de forma bastante precisa aunque no del todo exacta. Dentro de este tipo de métodos encontramos el método de Hartree-Fock (HF), cuyo proceso de cálculo se puede observar en la figura 3, o método del campo autoconsistente (SCF). Este método resuelve un hamiltoniano exacto de forma aproximada, considerando a la función de onda como un determinante de Slater o función de onda antisimétrica.



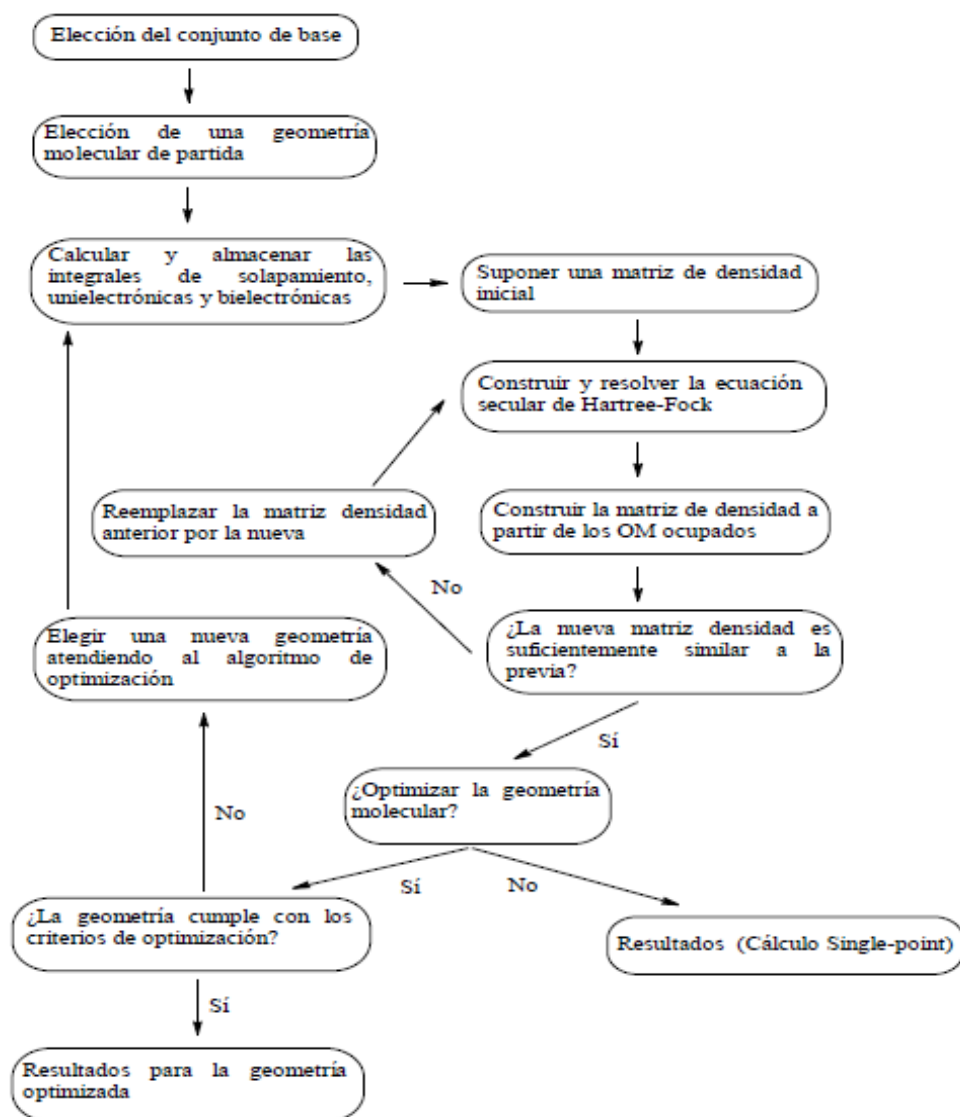


Figura 3. Proceso del cálculo del método HF

- Métodos semiempíricos: Son aquellos que utilizan un Hamiltoniano más simple que el Hamiltoniano molecular correcto y emplean parámetros cuyos valores se ajustan para coincidir con los datos experimentales o con los cálculos en ab initio.

#### 4.2.2. Teoría del Funcional de la Densidad

A diferencia de otros métodos, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) no intenta calcular la función de onda molecular, sino que parte de la densidad electrónica para hallar la energía electrónica molecular de un sistema polielectrónico en su estado fundamental. [Lewars, 2011] [Levine, 2001]

En términos computacionales, los métodos basados en la DFT proporcionan resultados sustancialmente mejores que el método HF.

Los funcionales son un tipo de funciones matemáticas complejas que emplea DFT para calcular de forma aproximada la solución de la ecuación de Schrödinger. Existen varios tipos de funcionales dentro de DFT, entre los cuales se incluyen los funcionales puros, híbridos o híbridos dobles. En el presente TFG, se procederá a explicar los híbridos, que son los que se usan en ese trabajo.

Los funcionales llamados híbridos son aquellos que incluyen una mezcla de una parte de la energía de intercambio obtenida en Hartree-Fock con el intercambio y la correlación obtenidos a partir de otros métodos. Dicho concepto se expresa a través de la siguiente relación:

$$E_{xc} = C_{HF}E_{xc}^{HF} + C_{DFT}E_{xc}^{DFT}$$

Donde el primer término hace referencia al término de intercambio HF y el segundo a un funcional puro DFT.

En este TFG se usaron los siguientes funcionales híbridos:

- M06-2X: Es un funcional híbrido con una alta no-localidad, con el doble de intercambio no local (2X) y estando sólo parametrizado para no metales. La parte local de éste funcional depende de 3 variables: densidad de espín ( $\rho_\sigma$ ), gradiente de densidad de espín reducida ( $\chi_\sigma$ ), y densidad de energía cinética de espín ( $\tau_\sigma$ ). El funcional M06-2X es del tipo híbrido meta-GGA, que significa aproximaciones de gradiente meta-generalizadas híbridas.

La localidad se refiere a que el funcional incluye el gradiente de densidad de espín, la densidad de energía cinética de espín, pero excluye el intercambio con Hartree-Fock, al contrario de la no localidad, que sí lo tiene en cuenta. Además, los funcionales locales usan unos algoritmos que requieren mucha menos computación que los mejores algoritmos de funcionales no locales. [Zhao, 2007]

- MN12-SX: Es un funcional híbrido que depende de la densidad, del gradiente de densidad y la densidad de la energía cinética. Incluye una pequeña porción de intercambio de Hartree-Fock en el corto alcance (máximo de un 25%), minimizando así algunas de las desventajas del intercambio en

Hartree-Fock, ya que en largo alcance este intercambio se encuentra apantallado (SX). Tiene un rendimiento bastante bueno tanto para la predicción de energías como de estructuras. El funcional MN12-SX es del tipo híbrido separado por rango meta-NGA, que significa aproximación de gradiente no separable. [Peverati, 2012]

#### 4.2.3. Conjuntos de bases

Para poder resolver la ecuación de Schrödinger se requieren un conjunto de funciones que sean capaces de definir los orbitales moleculares como una combinación lineal de estos. Dichas funciones representan a los orbitales y sustituyen las expresiones de los átomos hidrogenoides.

En la descripción de los conjuntos de bases usados, doble z y triple z (2 o 3 funciones gaussianas en los orbitales) representan a aquellas bases que indican que existen múltiples funciones de base correspondientes a cada orbital atómico, incluyendo tanto orbitales de valencia y orbitales internos. El símbolo “+” simplemente indica que se añaden funciones de carácter difuso al conjunto de las funciones de base. Son importantes para describir estados excitados, interacciones de tipo Van der Waals y aniones. [Zhao, 2007] [Ramachandran, 2008]

En este TFG se han empleado las siguientes bases: 6-31+G\*\* y 6-311+G\*\*. Sin embargo, éstas parten de las bases 6-31G y 6-311G. Así, aunque se hayan utilizado esas 2 bases, es conveniente explicar el resto de bases de su “familia” para entenderlas mejor:

- 6-31G: Es una base doble z polarizada, cuyos conjuntos de base están parcialmente aumentados. Poseen 2 funciones de tipo gaussiana en los orbitales.
- 6-31G\*: El símbolo \* indica que se añaden funciones de polarización para los llamados átomos pesados (aquellos más allá del He). Está relacionado también con la densidad de carga de la molécula.
- 6-31G\*\*: Añade funciones de polarización también para los átomos de H, es decir, conocida como una base 6-31G\* con 3 funciones 2p en cada átomo de

H y He (adicionalmente a sus funciones 1s' y 1s''). Por tanto, esta base es igual a la anterior, salvo que en esta cada H y He tiene 5, en vez de 2 funciones.

- 6-311G: Cada orbital de valencia en este caso es triple-zeta por lo que consta de tres funciones.
- 6-311G\*: A la base anterior se añaden funciones de polarización a los átomos que no son H ni He.
- 6-311G\*\*: Es un conjunto de bases triple z con unas funciones de polarización doble z.

En el presente TFG se han analizado distintos parámetros calculados mediante Gaussian 16W de algunas reacciones en las que participan  $C_5H$  o  $C_5H^+$ , tanto para cada molécula individual (teniendo en cuenta las multiplicidades de espín posibles) como para la reacción en su conjunto.

Con respecto a las moléculas individuales se han obtenido los datos estructurales, el momento dipolar y la polarizabilidad media en volumen para el estado fundamental.

En el caso de las posibles reacciones químicas que podrían sufrir estas moléculas, dependiendo de las multiplicidades de espín de los reactivos y productos, se ha determinado cuáles estarían permitidas. El resultado de la combinación de las multiplicidades de las especies separadas se puede apreciar en la tabla 1. [Chem, 1953]

<b>Especies separadas</b>	<b>Multiplicidades de la molécula resultante</b>
Singlete + singlete	Singlete
Singlete + doblete	Doblete
Singlete + triplete	Triplete
Doblete + doblete	Singlete, triplete
Doblete + triplete	Doblete, cuartete
Doblete + cuartete	Triplete, quintuplete
Triplete + triplete	Singlete, triplete, quintuplete
Triplete + cuartete	Doblete, cuartete, sextete
Cuartete + cuartete	Singlete, triplete, quintuplete, septete

Tabla 1. Correlación de las multiplicidades de los reactivos y/o productos separados y las multiplicidades resultantes de cada combinación.

En cuanto al aspecto cinético, se estudiarán dos constantes cinéticas.

La constante o factor de Langevin es la aproximación más precisa para hallar la constante cinética en las reacciones de tipo “ión + molécula neutra” donde la neutra es no polar, y se calcula con la siguiente fórmula. [Wakelam, 2015] [Woon, 2009]

$$K_L = 2,34 \times 10^{-9} q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}$$

siendo “q” la carga electrónica (sería +1 en todas ya que los iones son cationes monopositivos), “α” la polarizabilidad del reactivo neutro en angstroms<sup>3</sup> y “μ” la masa reducida en una ( $1/\mu = 1/m_{\text{ión}} + 1/m_{\text{neutro}}$ ).

Cuando la molécula neutra presenta un momento dipolar permanente, para hallar la constante cinética se emplea la aproximación de Su-Chesnavich. [Woon, 2009]

Con el uso de la fórmula

$$x = \frac{\mu D}{\sqrt{2\alpha k_B T}}$$

se asigna el valor de 2 la “x” para hallar la T a la cual se divide en 2 rangos (por encima y debajo de ese valor de T). Comparando con los datos bibliográficos para dicha reacción, se determina si el rango bibliográfico queda por encima o debajo de la T hallada, y se asigna un valor a T dentro de dicho rango para hallar “x”; siendo “μ<sub>D</sub>” el momento dipolar del reactivo neutro en culombio\*metro, “α” la polarizabilidad del reactivo neutro en culombio\*metro<sup>2</sup>/voltio, k<sub>B</sub> la constante de Boltzmann (1,3806488E-23 J/K) y “T” la temperatura en Kelvin (todas en unidades SI).

Dependiendo del valor de “x” obtenido, se usará una u otra fórmula para calcular la constante cinética [Wakelam, 2015] [Woon, 2009]:

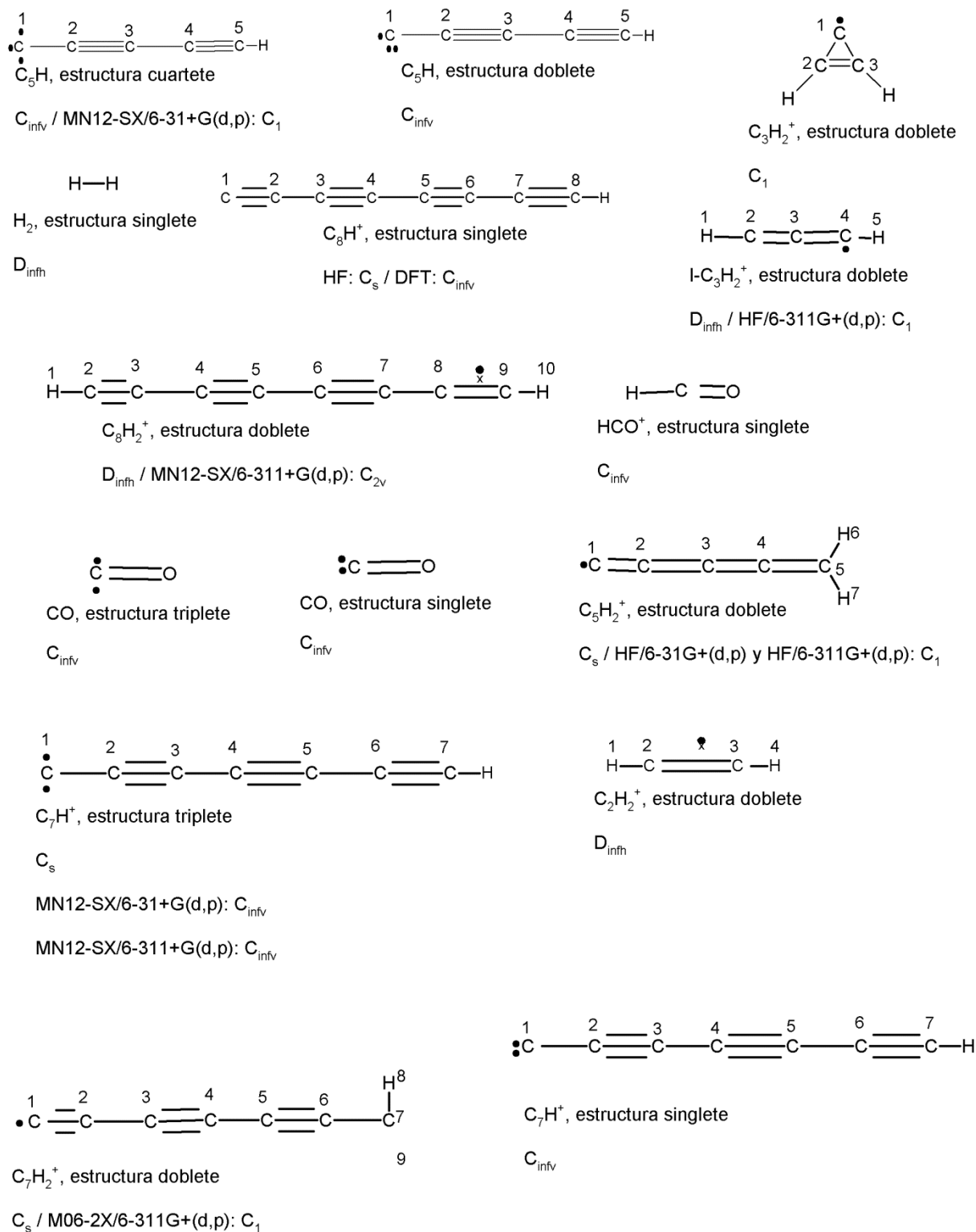
$$\frac{k}{k_L} = 0,4767x + 0,62 \text{ si } x \geq 2$$

$$\frac{k}{k_L} = \frac{(x+0,5090)^2}{10,526} + 0,9754 \text{ si } x \leq 2$$

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para todas las moléculas, las estructuras de partida tomadas son las estructuras de Lewis que presenten la máxima saturación de enlaces, es decir, la valencia de los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno, que sería 4, 1 y 2 respectivamente. Según la estructura electrónica resultante de cada átomo dentro de la molécula, se obtendrán las posibles multiplicidades de espín a tener en cuenta a la hora de hacer los cálculos.

En la figura 4 quedan representadas todas las estructuras de Lewis posibles para todas las moléculas estudiadas.



**Figura 4. Estructuras de Lewis y grupos puntuales de simetría de las moléculas estudiadas. El método de cálculo aparece en aquellos casos en los que para dicho método, el grupo puntual de simetría fue diferente al del resto de métodos.**

### 5.1. Primera reacción: $C_5H + c-C_3H_2^+ \rightarrow H_2 + C_8H^+$

En cuanto a la estructura de Lewis, para la molécula  $C_5H$  tenemos dos posibilidades, una estructura con multiplicidad cuartete (3  $e^-$  desapareados) y una con multiplicidad doblete (2  $e^-$  apareados y 1 desapareado).

Para la molécula  $c-C_3H_2^+$  tenemos una posibilidad, una estructura con multiplicidad doblete (1  $e^-$  desapareado).

Para la molécula  $H_2$  tenemos una posibilidad, una estructura con multiplicidad singlete (ningún  $e^-$  desapareado).

Para la molécula  $C_8H^+$  tenemos una posibilidad, una estructura con multiplicidad singlete (ningún  $e^-$  desapareado).

#### 5.1.1. $C_5H$ doblete:

Dato	HF/6-31G+(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311G+(d,p)	MN12-SX/6-311G+(d,p)	[Woon, 2009]
r (C1,C2)	1,322	1,318	1,315	1,313	1,311	1,322
r (C2,C3)	1,278	1,265	1,270	1,260	1,265	1,267
r (C3,C4)	1,327	1,341	1,324	1,336	1,320	1,344
r (C4,C5)	1,237	1,222	1,228	1,216	1,222	1,226
r (C5,H)	1,059	1,069	1,072	1,065	1,068	1,066
$\alpha$ (C1,C2,C3)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ (C2,C3,C4)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ (C3,C4,C5)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ (C4,C5,H)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ di. (C1 a C4)	180	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C2 a C5)	180	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C3 a H)	180	180	180	180	180	180
$\mu$	4,545	4,854	5,064	4,872	5,023	4,835
$\alpha$	54,284	64,473	67,065	64,657	67,796	70,883

Tabla 2. Parámetros estructurales de la molécula  $C_5H$  doblete. Distancia de enlace "r" en Armstrongs, ángulo de enlace " $\alpha$ " y diedro " $\alpha$  di." en grados, momento dipolar " $\mu$ " en Debye y polarizabilidad " $\alpha$ " en a.u. (Bohr<sup>3</sup>). Referencia datos bibliográficos: [Woon, 2009]



Los resultados obtenidos para la molécula  $C_5H$  se encuentran recogidos en la tabla 2, donde también se incluyeron datos previos recogidos en la bibliografía para poder llevar a cabo una comparación con los datos presentados en la presente memoria.

Como podemos observar, para HF/6-311G+(d,p) no convergió el cálculo, ya que el primer cálculo resultaba una frecuencia imaginaria, es decir, un “punto de silla” donde la estructura no estaba optimizada a su estado más estable de mínima energía. En sucesivos cálculos con el mismo método, se probó a aumentar el número de ciclos de HF y a bajar de simetría a la molécula, sin embargo, esas ocasiones ni se completó el cálculo porque el método “contamina” el valor de expectación de espín debido a que este método mezcla las funciones de onda de las distintas multiplicidades de espín para  $C_5H$  (cuartete y doblete), quedando por encima de su valor de 0,75 ( $S = 1/2$ :  $\langle S_2 \rangle = 2/4$ ;  $S(S + 1) = 0,75$ ).

Las distancias de enlace calculadas son en general bastante próximas a las bibliográficas, tanto con el HF como el DFT. El error relativo varía desde el 1,49% para el  $r(C3, C4)$  MN12-SX/6-31+G(d,p) hasta el 0% del  $r(C1, C2)$  HF/6-31G+(d,p).

Los ángulos de enlace y diedros nos indican que, tal y como se recoge experimentalmente, se trata de una molécula lineal.

Los momentos dipolares varían poco entre sí y con el valor bibliográfico, con un error desde el 6% para el HF/6-31G+(d,p) y el 0,39% del M06-2X/6-31+G(d,p).

Las polarizabilidades quedan todas subestimadas respecto al valor bibliográfico, siendo algo más exacto con DFT, en concreto con la base 6-311G+d,p con ambos funcionales híbridos, cuyo error va desde el 23,42% del HF/6-31G+(d,p) y el 4,36% del MN12-SX/6-311G+(d,p).

### 5.1.2. $c-C_3H_2^+$ doblete:

Dato	HF/6-31G+(d,p)	HF/6-311G+(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311G+(d,p)	MN12-SX/6-311G+(d,p)	[Asvany, 2020]
$r(C1,C2)$	1,340	1,340	1,353	1,354	1,350	1,352	1,350
$r(C1,C3)$	1,340	1,340	1,353	1,354	1,350	1,352	1,350
$r(C2,C3)$	1,372	1,372	1,389	1,394	1,387	1,393	1,392
$r(C2,H)$	1,074	1,073	1,086	1,093	1,084	1,091	1,080
$r(C3,H)$	1,074	1,073	1,086	1,093	1,084	1,091	1,080
$\alpha(C1,C2,C3)$	59,2	59,2	59,1	59,0	59,1	59,0	-

$\alpha$ (C2,C3,C1)	59,2	59,2	59,1	59,0	59,1	59,0	-
$\alpha$ (C3,C1,C2)	61,5	61,6	61,8	61,9	61,8	62,0	-
$\alpha$ (C1,C2,H)	152,5	152,5	153,7	154,1	153,6	154,1	-
$\alpha$ (C1,C3,H)	152,5	152,5	153,7	154,1	153,6	154,1	-
$\alpha$ (H,C2,C3)	148,2	148,2	147,2	146,8	147,2	146,8	146,6
$\alpha$ (C2,C3,H)	148,2	148,2	147,2	146,8	147,2	146,8	146,6
$\alpha$ di. (C1,C2,C3, H)	-179	-179	-179	179	179	-179	-
$\alpha$ di. (C3,C1,C2, H)	179	179	179	179	-179	179	-
$\alpha$ di. (H,C2,C3,H )	0	0	0	0	0	0	-
$\alpha$ di. (H,C2,C1,C 3)	179	179	179	179	-179	179	-
$\mu$	1,096	1,090	1,283	1,391	1,259	1,384	1,600
$\alpha$	20,261	20,634	21,308	21,922	21,586	22,345	-

**Tabla 3. Parámetros estructurales de la molécula  $c\text{-C}_3\text{H}_2^+$  doblete. Distancia de enlace “r” en Armstrongs, ángulo de enlace “ $\alpha$ ” y diedro “ $\alpha$  di.” en grados, momento dipolar “ $\mu$ ” en Debye y polarizabilidad “ $\alpha$ ” en a.u. (Bohr<sup>3</sup>). Referencia datos bibliográficos: [Asvany, 2020]**

Los resultados obtenidos para la molécula  $c\text{-C}_3\text{H}_2^+$  se encuentran recogidos en la tabla 3, donde también se incluyeron datos previos recogidos en la bibliografía para poder llevar a cabo una comparación con los datos presentados en la presente memoria.

Como podemos observar, de esta molécula cíclica apenas se han podido encontrar datos bibliográficos, sobre todo respecto a los ángulos tanto de enlace como diedros.

Las distancias de enlace calculadas han sido variadas aunque muy cercanas: mientras que el HF siempre ha considerado estas distancias menores de las bibliográficas, cuyo error relativo máximo fue de un 1,44% para r (C2, C3) en ambas bases del HF; el DFT ha quedado tanto por encima como por debajo del valor real, aunque al final este método ha sido más preciso en su predicción, cuyo menor error ha sido de un 0,072% para r (C2, C3) en MN12-SX/6-311G+(d,p).

Los momentos dipolares se alejan más del valor bibliográfico para el HF que para el DFT, aunque todos ellos con un valor inferior, el más cercano se consiguió con el MN12-SX/6-31+G(d,p) con un error relativo de 13,06%.

De la polarizabilidad se puede comentar que ambos HF están bastante próximos entre sí, así como en el DFT si los dividimos según el funcional híbrido empelado.

### 5.1.3. $H_2$ singlete:

Dato	HF/6-31G+(d,p)	HF/6-311G+(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311G+(d,p)	MN12-SX/6-311G+(d,p)	[Woon, 2009]
r (H,H)	0,733	0,735	0,737	0,747	0,741	0,746	0,743
$\mu$	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$	2,482	2,912	3,153	2,653	2,653	3,094	5,216

**Tabla 4.** Parámetros estructurales de la molécula  $H_2$  singlete. Distancia de enlace “r” en Armstrongs, momento dipolar “ $\mu$ ” en Debye y polarizabilidad “ $\alpha$ ” en a.u. (Bohr<sup>3</sup>). Referencia datos bibliográficos: [Woon, 2009]

Los resultados obtenidos para la molécula  $H_2$  se encuentran recogidos en la tabla 4, donde también se incluyeron datos previos recogidos en la bibliografía para poder llevar a cabo una comparación con los datos presentados en la presente memoria.

Como podemos observar, las distancias de enlace calculadas quedaron próximas a la de la bibliografía, con un error relativo que varía entre el 1,35% en HF/6-31G+(d,p) y el 0,27% en M06-2X/6-311G+(d,p).

Al ser una molécula diatómica homogénea, carece de momento dipolar.

En cuanto a las polarizabilidades, en este caso, se han quedado algo alejadas del valor bibliográfico, con un rango de error que va desde un 52,42% para HF/6-31G+(d,p) hasta un 39,55% para M06-2X/6-31+G(d,p).

### 5.1.4. $C_8H^+$ singlete:

Dato	HF/6-31G+(d,p)	HF/6-311G+(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311G+(d,p)	MN12-SX/6-311G+(d,p)
r (C1,C2)	1,310	1,307	1,321	1,325	1,317	1,321
r (C2,C3)	1,268	1,265	1,283	1,281	1,278	1,275
r (C3,C4)	1,269	1,265	1,280	1,279	1,275	1,274
r (C4,C5)	1,293	1,290	1,296	1,288	1,291	1,283
r (C5,C6)	1,234	1,231	1,254	1,259	1,249	1,253
r (C6,C7)	1,342	1,338	1,333	1,319	1,328	1,314
r (C7,C8)	1,201	1,197	1,223	1,228	1,217	1,223
r (C8,H)	1,064	1,062	1,076	1,080	1,072	1,077
$\alpha$ (C1,C2,C3)	177,9	179,4	180,0	180,0	180,0	179,5
$\alpha$ (C2,C3,C4)	179,1	179,6	180,0	180,0	180,0	179,2

)						
$\alpha$ (C3,C4,C5)	178,9	178,7	180,0	180,0	180,0	178,5
$\alpha$ (C4,C5,C6)	179,5	179,8	180,0	180,0	180,0	179,3
$\alpha$ (C5,C6,C7)	179,9	179,5	180,0	180,0	180,0	179,5
$\alpha$ (C6,C7,C8)	179,9	179,8	180,0	180,0	180,0	179,8
$\alpha$ (C7,C8,H)	179,9	179,9	180,0	180,0	180,0	179,9
$\alpha$ di. (C1 a C4)	180	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C2 a C5)	180	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C3 a C6)	180	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C4 a C7)	0	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C5 a C8)	0	0	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C6 a H)	0	0	180	180	180	180
$\mu$	3,734	3,742	5,603	5,863	5,590	5,805
$\alpha$	140,063	141,039	140,195	144,115	140,593	144,971

**Tabla 5. Parámetros estructurales de la molécula  $C_8H^+$  singlete. Distancia de enlace “r” en Armstrongs, ángulo de enlace “ $\alpha$ ” y diedro “ $\alpha$  di.” en grados, momento dipolar “ $\mu$ ” en Debye y polarizabilidad “ $\alpha$ ” en a.u. (Bohr<sup>3</sup>)**

Los resultados obtenidos para la molécula  $C_8H^+$  se encuentran recogidos en la tabla 5.

Como podemos observar, no se encontraron datos bibliográficos de ningún parámetro estudiado.

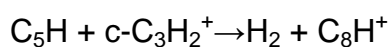
Para cada distancia de enlace, no existen grandes diferencias entre ambos métodos.

La información de los ángulos sí que difiere. Mientras que según el DFT, se trata de una molécula 100% lineal, para HF no lo es, tal y como se puede apreciar en la diferencia del grupo puntual de simetría: para HF hubo que reducir la simetría a  $C_s$  para que convergiese el método, mientras que para DFT sí presenta su máxima simetría de  $C_{\text{infv}}$ .

Los momentos dipolares hallados para HF son muy cercanos entre sí, así como los valores del DFT agrupados según los funcionales híbridos empleados.

Para las polarizabilidades ocurre el mismo patrón que para los momentos dipolares.

En cuanto a las multiplicidades de espín de la reacción 1, para los reactivos serían cuartete/doblete + doblete; mientras que para los productos serían singlete + singlete



Según la tabla 1, habría una combinación permitida: D + D → S + S

Con respecto a la termodinámica de la reacción 1, los resultados numéricos vienen recogidos en la tabla 6:

$\Delta H$	HF/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
	-				
$\Delta H$ productos	190723,113 1	-191850,5459	-191806,7788	-191892,4787	-191841,5399
	-				
$\Delta H$ reactivos	190736,637 0	-191816,7203	-191758,2301	-191856,8786	-191791,1069
<b><math>\Delta H</math> reacción (<math>\Delta H_p - \Delta H_r</math>)</b>	<b>13,5239</b>	<b>-33,8255</b>	<b>-48,5487</b>	<b>-35,6001</b>	<b>-50,4330</b>

Tabla 6. Termodinámica de la reacción 1 para su única combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

Esta reacción es exotérmica según DFT aunque no coincide con HF, que resulta endotérmica.

Con respecto a la cinética de la reacción 1, los resultados numéricos vienen recogidos en la tabla 7:

Ctes velocidad	HF/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
Langevin	1,37E-09	1,49E-09	1,52E-09	1,50E-09	1,53E-09
T	2328,37	2235,83	2339,34	2246,32	2276,50
$x_1$ (T<)	9,65	9,46	9,67	9,48	9,54
$x_2$ (T>)	-	-	-	-	-
$k_1$ (x>2)	7,16E-09	7,67E-09	7,98E-09	7,69E-09	7,92E-09
$k_2$ (x<2)	-	-	-	-	-
$\gamma$ (x a T = 300 K)	5,57	5,46	5,58	5,47	5,51

Tabla 7. Cinética de la reacción 1 para su única combinación posible. Constantes de Langevin “ $k_L$ ” y “ $k$ ” cinética en  $cm^3/s$ , temperatura “T” en Kelvin, “x” y “ $\gamma$ ” adimensionales.

La nomenclatura “ $x_1$ ” indica el valor de “x” para una T menor a la calculada (para x = 2), “ $x_2$ ” indica el valor de “x” para una T mayor a la calculada (para x = 2), “ $k_1$ ” es el valor de la constante cinética si x>2, y “ $k_2$ ” es el valor de la constante cinética si x<2 (esta nomenclatura se aplica a todas las reacciones).

A continuación se recogen los datos cinéticos bibliográficos [KIDA]:

Rango de temperaturas bibliográfico: 10-800 K.

$\beta = k_L$  bibliográfica =  $1,57E-9 \text{ cm}^3/\text{s}$

$\gamma =$  valor de “x” a una  $T = 300 \text{ K} = 5,18$

El valor de la constante de Langevin de bibliografía resulta ser bastante cercano a los calculados con HF y DFT, sin embargo, ofrece unos mejores resultados este último. El error relativo oscila entre el 12,74% para HF/6-31+G(d,p) y el 2,55% para MN12-SX/6-311+G(d,p).

“ $\gamma$ ” resulta un valor bibliográfico bastante cercano a los predichos por los métodos, con un error relativo entre el 7,72% para MN12-SX/6-31+G(d,p) y el 5,41% para M06-2X/6-31+G(d,p).

## 5.2. Segunda reacción: $\text{C}_5\text{H} + \text{c-C}_3\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{C}_8\text{H}_2^+$

En cuanto a la estructura de Lewis, para el átomo H, tenemos una posibilidad, una estructura con multiplicidad doblete (un  $e^-$  desapareado).

Para la molécula  $\text{C}_8\text{H}_2^+$ , tenemos una posibilidad, una estructura con multiplicidad doblete (un  $e^-$  desapareado). Aquí, al estar en su forma catiónica, posee un  $e^-$  menos en su estructura, por lo que en un enlace quedaría un  $e^-$  desapareado.

$\text{C}_5\text{H}$  y  $\text{c-C}_3\text{H}_2^+$  explicados en la primera reacción.

Los parámetros estructurales de  $\text{C}_5\text{H}$  y  $\text{c-C}_3\text{H}_2^+$  vienen ya recogidos en las tablas 2 y 3.

### 5.2.1. H doblete:

Da to	HF/6-31G+(d,p)	HF/6-311G+(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311G+(d,p)	MN12-SX/6-311G+(d,p)	[Lide, 2001]
$\mu$	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$	0,257	0,257	0,260	0,256	0,570	0,597	4,499

Tabla 8. Parámetros estructurales del átomo H doblete. Momento dipolar “ $\mu$ ” en Debye y polarizabilidad “ $\alpha$ ” en a.u. (Bohr<sup>3</sup>). Referencia datos bibliográficos: [Lide, 2001]

Los resultados obtenidos para el átomo H se encuentran recogidos en la tabla 8, donde también se incluyeron datos previos recogidos en la bibliografía para poder llevar a cabo una comparación con los datos presentados en la presente memoria.

Como podemos observar, ambos métodos de cálculo no ofrecieron unas predicciones de polarizabilidad demasiado fiables, ya que se alejan bastante del valor bibliográfico, desde un 94,31% de error en MN12-SX/6-31+G(d,p) hasta un 86,73% en MN12-SX/6-311G+(d,p).

### 5.2.2. $C_8H_2^+$ doblete:

Dato	HF/6-311G+(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311G+(d,p)	MN12-SX/6-311G+(d,p)
r (H1,C2)	1,061	1,074	1,078	1,071	1,075
r (C2,C3)	1,213	1,221	1,225	1,216	1,219
r (C3,C4)	1,335	1,340	1,328	1,336	1,323
r (C4,C5)	1,224	1,242	1,245	1,237	1,239
r (C5,C6)	1,320	1,324	1,313	1,319	1,309
r (C6,C7)	1,224	1,242	1,245	1,237	1,239
r (C7,C8)	1,335	1,340	1,328	1,336	1,323
r (C8,C9)	1,213	1,221	1,225	1,216	1,219
r (C9,H10)	1,061	1,074	1,078	1,071	1,075
$\alpha$ (H1,C2,C3)	180,0	180,0	180,0	180,0	179,9
$\alpha$ (C2,C3,C4)	180,0	180,0	180,0	180,0	179,7
$\alpha$ (C3,C4,C5)	180,0	180,0	180,0	180,0	179,5
$\alpha$ (C4,C5,C6)	180,0	180,0	180,0	180,0	179,1
$\alpha$ (C5,C6,C7)	180,0	180,0	180,0	180,0	179,1
$\alpha$ (C6,C7,C8)	180,0	180,0	180,0	180,0	179,5
$\alpha$ (C7,C8,C9)	180,0	180,0	180,0	180,0	179,5
$\alpha$ (C8,C9,H10)	180,0	180,0	180,0	180,0	179,9
$\alpha$ di. (H1 a C4)	180	180	180	180	0
$\alpha$ di. (C2 a C5)	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C3 a C6)	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C4 a C7)	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C5 a C8)	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C6 a C9)	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C7 a H10)	180	180	180	180	0
$\mu$	0	0	0	0	0
$\alpha$	132,360	146,569	145,118	146,658	145,963

**Tabla 9. Parámetros estructurales de la molécula C<sub>8</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> doblete. Distancia de enlace “r” en Armstrongs, ángulo de enlace “α” y diedro “α di.” en grados, momento dipolar “μ” en Debye y polarizabilidad “α” en a.u. (Bohr<sup>3</sup>)**

Los resultados obtenidos para la molécula C<sub>8</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> se encuentran recogidos en la tabla 9.

Como podemos observar, para HF/6-31G+(d,p) no convergió el cálculo, ya que el primer cálculo resultaba una frecuencia imaginaria, es decir, un “punto de silla” donde la estructura no estaba optimizada a su estado más estable de mínima energía. En sucesivos cálculos con el mismo método, se probó a aumentar el número de ciclos de HF, a bajar de simetría a la molécula, a realizar el cálculo para un paso intermedio... Sin embargo, en ninguna ocasión completó el cálculo porque el método “contamina” el valor de expectación de espín, debido a que este método mezcla las funciones de onda de más de una multiplicidad de espín para C<sub>8</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, quedando por encima de su valor de 0,75 ( $S = 1/2$ :  $\langle S^2 \rangle = 2/4$ ;  $S(S + 1) = 0,75$ ).

De nuevo aparece una molécula de la que no se puede comparar los resultados de los métodos de cálculo con valores bibliográficos.

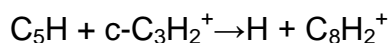
Las distancias de enlace son todas bastante cercanas entre sí, existe muy poca diferencia tanto para HF como para DFT.

Exceptuando el método MN12-SX/6-311G+(d,p), el resto coincide en predecir que se trata de una molécula lineal, tal y como se puede apreciar en los grupos puntuales de simetría: mientras que para MN12-SX/6-311G+(d,p) es C<sub>2v</sub>, para el resto es D<sub>infh</sub>.

Al ser una molécula lineal y tener cada hidrógeno en los extremos de la cadena carbonada, se cancela su momento dipolar tal y como predicen todos los métodos.

Para las polarizabilidades sí que difiere la predicha por HF respecto al DFT, siendo estas últimas bastante cercanas entre sí.

En cuanto a las multiplicidades de espín de la reacción 2, para los reactivos serían cuartete/doblete + doblete; mientras que para los productos serían doblete + doblete.



Según la tabla 1, habría dos combinaciones permitidas:





Con respecto a la termodinámica de la reacción 2, los resultados numéricos vienen recogidos en las tablas 10 y 11:

Para  $C + D \rightarrow D + D$ :

$\Delta H$	HF/6-311+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
$\Delta H$ productos	190810,3392	-191882,7995	-191827,1256	-191927,3227	-191865,3129
$\Delta H$ reactivos	190773,5085	-191791,703	-191730,2366	-191832,5183	-191762,5932
<b><math>\Delta H</math> reacción (<math>\Delta H_p - \Delta H_r</math>)</b>	<b>-36,8307</b>	<b>-91,0965</b>	<b>-96,8890</b>	<b>-94,8044</b>	<b>-102,7197</b>

Tabla 10. Termodinámica de la reacción 2 para esta combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

Para  $D + D \rightarrow D + D$ :

$\Delta H$	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
$\Delta H$ productos	-191882,7995	-191827,1256	-191927,3227	-191865,3129
$\Delta H$ reactivos	-191816,7203	-191758,2301	-191856,8786	-191791,1069
<b><math>\Delta H</math> reacción (<math>\Delta H_p - \Delta H_r</math>)</b>	<b>-66,0792</b>	<b>-68,8954</b>	<b>-70,4441</b>	<b>-74,2060</b>

Tabla 11. Termodinámica de la reacción 2 para esta combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

En ambos casos de reacciones permitidas, los resultados arrojan que se trata de una reacción espontánea.

Con respecto a la cinética de la reacción 2, puesto que los reactivos de esta reacción son los mismos que la anterior, y sabiendo que para la cinética sólo se debe tener en cuenta a los reactivos de la reacción, los resultados de ésta serán los mismos que los recogidos en la tabla 7 para la combinación  $D + D \rightarrow D + D$ .

Para  $C + D \rightarrow D + D$ , los resultados varían al cambiar la polarizabilidad y momento dipolar para el  $C_5H$  cuartete, cuyos resultados numéricos vienen recogidos en la tabla 12:

Ctes velocidad	HF/6-31+G(d,p)	HF/6-311+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
Langevin	1,29E-09	1,31E-09	1,44E-09	1,47E-09	1,45E-09	1,48E-09
T	80,60	73,25	73,64	66,44	67,48	57,04
$x_1 (T <)$	2,54	2,42	2,43	2,31	2,32	2,14
$x_2 (T >)$	1,80	1,71	1,72	1,63	1,64	1,51
$k_1 (x > 2)$	2,37E-09	2,33E-09	2,57E-09	2,53E-09	2,50E-09	2,43E-09
$k_2 (x < 2)$	1,92E-09	1,89E-09	2,09E-09	2,07E-09	2,05E-09	2,02E-09

$\gamma$ (x a T = 300 K)	1,04	0,99	0,99	0,94	0,95	0,87
--------------------------	------	------	------	------	------	------

**Tabla 12. Cinética de la reacción 2 para esta combinación posible. Constantes de Langevin “ $k_L$ ” y “ $k$ ” cinética en  $\text{cm}^3/\text{s}$ , temperatura “ $T$ ” en Kelvin, “ $x$ ” y “ $\gamma$ ” adimensionales.**

A continuación se recogen los datos cinéticos bibliográficos [KIDA]:

Rango de temperaturas bibliográfico: 10-800 K.

$$\beta = k_L \text{ bibliográfica} = 1,57\text{E-}9 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$\gamma = \text{valor de “}x\text{” a una } T = 300 \text{ K} = 5,18$$

Los datos calculados de la constante de Langevin son bastantes cercanos al dato bibliográfico, aunque eran más exactos para la primera reacción donde se consideraba al  $\text{C}_5\text{H}$  como doblete. Aquí el error relativo oscila entre un 17,83% en HF/6-31+G(d,p) y un 5,73% en MN12-SX/6-311+G(d,p).

Sin embargo, “ $\gamma$ ” resulta un valor bibliográfico bastante lejano a los predichos por los métodos, con un error de entre 83,20% en MN12-SX/6-311+G(d,p) y 79,92% en HF/6-31+G(d,p).

### 5.3. Tercera reacción: $\text{C}_5\text{H} + \text{I-C}_3\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_8\text{H}^+$

En cuanto a la estructura de Lewis, para la molécula  $\text{I-C}_3\text{H}_2^+$  tenemos una posibilidad, una estructura con multiplicidad doblete (un  $e^-$  desapareado).

$\text{C}_5\text{H}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{C}_8\text{H}^+$  explicados en la primera reacción.

Los parámetros estructurales de  $\text{C}_5\text{H}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{C}_8\text{H}^+$  vienen ya recogidos en las tablas 2, 4 y 5.

#### 5.3.1. $\text{I-C}_3\text{H}_2^+$ doblete:

Dato	HF/6-31G+(d,p)	HF/6-311G+(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311G+(d,p)	MN12-SX/6-311G+(d,p)
r (H1,C2)	1,069	1,058	1,081	1,087	1,078	1,084
r (C2,C3)	1,260	1,256	1,265	1,264	1,259	1,259
r (C3,C4)	1,260	1,256	1,265	1,264	1,259	1,259
r (C4,H5)	1,069	1,068	1,081	1,087	1,078	1,084
$\alpha$ (H1,C2,C3)	180,0	179,9	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ (C2,C3,C4)	180,0	179,7	180,0	180,0	180,0	180,0

$\alpha$ (C3,C4,H5)	180,0	179,6	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ di. (H1 a C4)	180	40	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C2 a H5)	180	89	180	180	180	180
$\mu$	0	0,012	0	0	0	0
$\alpha$	22,841	23,651	25,157	25,580	25,647	26,091

**Tabla 13. Parámetros estructurales de la molécula I-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> doblete. Distancia de enlace “r” en Armstrongs, ángulo de enlace “ $\alpha$ ” y diedro “ $\alpha$  di.” en grados, momento dipolar “ $\mu$ ” en Debye y polarizabilidad “ $\alpha$ ” en a.u. (Bohr<sup>3</sup>)**

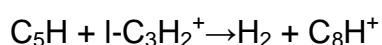
Los resultados obtenidos para la molécula I-C<sub>3</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> se encuentran recogidos en la tabla 13.

Como puede observarse, no se pudo encontrar ningún dato estructural ni de momento dipolar ni polarizabilidad en la bibliografía.

Las distancias de enlace que nos ofrecen los métodos son similares entre sí si las separamos según se hayan predicho por HF o DFT.

Excepto HF/6-311G+(d,p), la molécula era de esperar que fuera lineal como lo reflejan los otros cálculos. Para dicho cálculo, el grupo puntual de simetría de la molécula es C<sub>1</sub> ya que no convergía para una simetría mayor; para el resto su grupo puntual de simetría es D<sub>infh</sub>.

En cuanto a las multiplicidades de espín de la reacción 3, para los reactivos serían cuartete/doblete + doblete; mientras que para los productos serían singlete + singlete.



Según la tabla 1, habría una combinación permitida: D + D → S + S

Con respecto a la termodinámica de la reacción 3, los resultados numéricos vienen recogidos en la tabla 14:

$\Delta\text{H}$	HF/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
	-				
$\Delta\text{H}$ productos	190723,113	-191850,5459	-191806,7788	-191892,4787	-191841,5399
$\Delta\text{H}$ reactivos	-	-191801,5862	-191749,1615	-191843,2932	-191783,4576

	190726,438 2				
<b>ΔH reacción (ΔH<sub>p</sub>-ΔH<sub>r</sub>)</b>	<b>3,3251</b>	<b>-48,9597</b>	<b>-57,6173</b>	<b>-49,1856</b>	<b>-58,0823</b>

Tabla 14. Termodinámica de la reacción 3 para la única combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

Para el DFT la reacción es espontánea con resultados bastante parecidos para el mismo funcional híbrido, mientras que el método HF predice que será una reacción endotérmica y no espontánea.

Con respecto a la cinética de la reacción 3, a pesar de no ser los mismos reactivos, ya que el ión cambia de ser cíclico a lineal, el hecho de que se trata de 2 iones con la misma fórmula y peso molecular, hace que los resultados sean los mismos que los expuestos en la tabla 7.

Esto es debido a que del ión es necesario para los cálculos sólo su peso molecular para hallar la masa reducida, y si éste dato no varía, puesto que el reactivo neutro sí es el mismo, los resultados finales de la cinética tampoco cambiarán ya que además se trata de las mismas multiplicidades de espín de los reactivos.

A continuación se recogen los datos cinéticos bibliográficos [KIDA]:

Rango de temperaturas bibliográfico: 10-800 K.

$\beta = k_L$  bibliográfica = 1,57E-9 cm<sup>3</sup>/s

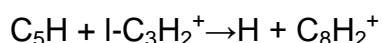
$\gamma$  = valor de "x" a una T = 300 K = 5,18

#### 5.4. Cuarta reacción: $C_5H + I-C_3H_2^+ \rightarrow H + C_8H_2^+$

$C_5H$  explicado en la primera reacción,  $I-C_3H_2^+$  en la tercera, H y  $C_8H_2^+$  en la segunda.

Los parámetros estructurales de  $C_5H$ ,  $I-C_3H_2^+$ , H y  $C_8H_2^+$  vienen ya recogidos en las tablas 2, 13, 8 y 9.

En cuanto a las multiplicidades de espín de la reacción 4, para los reactivos serían cuartete/doblete + doblete; mientras que para los productos serían doblete + doblete.



Según la tabla 1, habría dos combinaciones permitidas:



Con respecto a la termodinámica de la reacción 4, los resultados numéricos vienen recogidos en las tablas 15 y 16:

Para  $C + D \rightarrow D + D$ :

$\Delta H$	HF/6-311+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
$\Delta H$ productos	-	-191882,7995	-191827,1256	-191927,3227	-191865,3129
$\Delta H$ reactivos	190765,0485	-191776,5689	-191721,1679	-191818,9329	-191754,9439
<b><math>\Delta H</math> reacción (<math>\Delta H_p - \Delta H_r</math>)</b>	<b>-45,2907</b>	<b>-106,2306</b>	<b>-105,9576</b>	<b>-108,3898</b>	<b>-110,3690</b>

Tabla 15. Termodinámica de la reacción 4 para esta combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

Para  $D + D \rightarrow D + D$ :

$\Delta H$	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
$\Delta H$ productos	-191882,7995	-191827,1256	-191927,3227	-191865,3129
$\Delta H$ reactivos	-191801,5862	-191749,1615	-191843,2932	-191783,4576
<b><math>\Delta H</math> reacción (<math>\Delta H_p - \Delta H_r</math>)</b>	<b>-81,2133</b>	<b>-77,9641</b>	<b>-84,0296</b>	<b>-81,8553</b>

Tabla 16. Termodinámica de la reacción 4 para esta combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

A continuación se recogen los datos cinéticos bibliográficos [KIDA]:

Rango de temperaturas bibliográfico: 10-800 K.

$$\beta = k_L \text{ bibliográfica} = 1,57E-9 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$\gamma = \text{valor de "x" a una } T = 300 \text{ K} = 5,18$$

Para ambas reacciones permitidas, todos los cálculos coinciden en que es exotérmica y espontánea. La gran diferencia de valores en las tablas se debe sólo a considerar el  $C_5H$  como cuartete o doblete.

Con respecto a la cinética de la reacción 4, los resultados para ambas combinaciones coinciden con las dos tablas explicadas anteriormente, una para  $C_5H$  cuartete (tabla 12) y otra para el  $C_5H$  doblete (tabla 7).

## 5.5. Quinta reacción: $C_5H + HCO^+ \rightarrow CO + C_5H_2^+$

En cuanto a la estructura de Lewis, para la molécula  $HCO^+$  tenemos una posibilidad, una estructura con multiplicidad singlete (ningún  $e^-$  desapareado).

Para la molécula  $CO$ , tenemos dos posibilidades, una estructura con multiplicidad singlete (dos  $e^-$  apareados y ninguno desapareado) y otra estructura con multiplicidad triplete (dos  $e^-$  desapareados).

Para la molécula  $C_5H_2^+$ , tenemos una posibilidad, una estructura con multiplicidad doblete (un  $e^-$  desapareado).

$C_5H$  explicado en la primera reacción.

Los parámetros estructurales de  $C_5H$  vienen ya recogidos en la tabla 2.

### 5.5.1. $HCO^+$ singlete:

Dato	HF/6-31G+(d,p)	HF/6-311G+(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311G+(d,p)	MN12-SX/6-311G+(d,p)	[NIST] [Ma, 1992]
r (H,C)	1,088	1,086	1,101	1,109	1,098	1,106	1,097
r (C,O)	1,087	1,078	1,106	1,107	1,097	1,098	1,105
$\alpha$ (H,C, O)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\mu$	4,163	4,093	3,871	4,031	3,834	3,941	3,878
$\alpha$	8,150	8,090	8,498	8,750	8,468	8,693	8,665

Tabla 17. Parámetros estructurales de la molécula  $HCO^+$  singlete. Distancia de enlace "r" en Armstrongs, ángulo de enlace " $\alpha$ " en grados, momento dipolar " $\mu$ " en Debye y polarizabilidad " $\alpha$ " en a.u. (Bohr<sup>3</sup>).

Referencia datos bibliográficos: [NIST] [Ma, 1992]

Los resultados obtenidos para la molécula  $HCO^+$  se encuentran recogidos en la tabla 17, donde también se incluyeron datos previos recogidos en la bibliografía para poder llevar a cabo una comparación con los datos presentados en la presente memoria.

Como podemos observar, las distancias de enlace han sido predichas de forma bastante aproximada a las bibliográficas, algo más DFT. El error relativo va desde un 2,44% para r (C, O) en HF/6-311G+(d,p) hasta un 0,091% para r (H1, C2) en M06-2X/6-311G+(d,p).

Todos los cálculos coinciden en que se trata de una molécula lineal, como estaba reflejado en la bibliografía.

Los momentos dipolares calculados han quedado sobreestimados casi todos respecto al momento dipolar bibliográfico, sin embargo, M06-2X/6-31+G(d,p) ha logrado una predicción muy cercana con un error de apenas un 0,18%.

Para las polarizabilidades, DFT ha arrojado valores más precisos respecto a la polarizabilidad bibliográfica que el HF, especialmente MN12-SX/6-311G+(d,p) con un error relativo de 0,32%.

### 5.5.2. CO singlete:

Dato	HF/6-31G+(d,p)	HF/6-311G+(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311G+(d,p)	MN12-SX/6-311G+(d,p)	[Woon, 2009]
r (C,O)	1,113	1,105	1,131	1,134	1,122	1,125	1,136
$\mu$	0,248	0,185	0,00660	0,153	0,0157	0,0852	0,101
$\alpha$	10,777	10,708	11,480	11,807	11,375	11,753	13,166

**Tabla 18. Parámetros estructurales de la molécula CO singlete. Distancia de enlace “r” en Armstrongs, momento dipolar “ $\mu$ ” en Debye y polarizabilidad “ $\alpha$ ” en a.u. (Bohr<sup>3</sup>). Referencia datos bibliográficos: [Woon, 2009]**

Los resultados obtenidos para la molécula CO se encuentran recogidos en la tabla 18, donde también se incluyeron datos previos recogidos en la bibliografía para poder llevar a cabo una comparación con los datos presentados en la presente memoria.

Como podemos observar, todas las predicciones de distancia de enlace han sido bastante cercanas respecto a la distancia bibliográfica, sobre todo M06-2X/6-31+G(d,p) y MN12-SX/6-31+G(d,p), cuyos errores relativos fueron de 0,44% y 0,18% respectivamente.

Los momentos dipolares calculados por HF han quedado a un nivel superior al bibliográfico así como el de MN12-SX/6-31+G(d,p), el resto un valor inferior. El más cercano se puede observar que se trata del MN12-SX/6-311G+(d,p), cuyo error es del 15,64%, y el más lejano HF/6-31G+(d,p) con un error del 145,54%.

Las polarizabilidades tampoco se han aproximado mucho a la bibliográfica en general, todas ellas subestimando su valor. El error relativo ha oscilado entre el 18,67% en HF/6-311G+(d,p) y el 10,32% en MN12-SX/6-31+G(d,p).

### 5.5.3. $C_5H_2^+$ doblete:

Dato	HF/6-31G+(d,p)	HF/6-311G+(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311G+(d,p)	MN12-SX/6-311G+(d,p)
r (C1,C2)	1,319	1,316	1,331	1,333	1,327	1,329
r (C2,C3)	1,274	1,271	1,277	1,275	1,271	1,270
r (C3,C4)	1,277	1,273	1,290	1,287	1,285	1,282
r (C4,C5)	1,337	1,334	1,312	1,310	1,308	1,305
r (C5,H6)	1,078	1,078	1,092	1,099	1,091	1,098
r (C5,H7)	1,078	1,078	1,092	1,099	1,091	1,098
$\alpha$ (C1,C2,C3)	170,2	172,8	179,9	179,9	179,9	179,9
$\alpha$ (C2,C3,C4)	178,8	178,9	179,9	179,9	179,9	179,9
$\alpha$ (C3,C4,C5)	179,4	179,4	179,9	179,9	179,9	179,9
$\alpha$ (C4,C5,H6)	120,1	120,1	120,5	120,8	120,5	120,9
$\alpha$ (C4,C5,H7)	120,1	120,1	120,5	120,8	120,5	120,9
$\alpha$ di. (C1 a C4)	179	-177	0	0	0	0
$\alpha$ di. (C2 a C5)	172	-174	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C3 a H6)	110	82	0	0	0	0
$\alpha$ di. (C3,C4,C5,H7)	-70	-97	180	180	180	180
$\mu$	2,506	2,680	4,342	4,480	4,361	4,456
$\alpha$	75,484	75,735	62,487	63,748	62,894	64,169

Tabla 19. Parámetros estructurales de la molécula  $C_5H_2^+$  doblete. Distancia de enlace “r” en Armstrongs, ángulo de enlace “ $\alpha$ ” y diedro “ $\alpha$  di.” en grados, momento dipolar “ $\mu$ ” en Debye y polarizabilidad “ $\alpha$ ” en a.u. (Bohr<sup>3</sup>)

Los resultados obtenidos para la molécula  $C_5H_2^+$  se encuentran recogidos en la tabla 19.

Como podemos observar, no se ha podido encontrar datos estructurales en bibliografía.

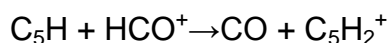
En general, se observan unas distancias de enlace bastante cercanas entre sí, incluso para ambos métodos.

Los ángulos de enlace y diedros indican que no estamos ante una molécula 100% lineal, sino que se rompe dicha linealidad probablemente por los dos-hidrógenos finales unidos al último carbono de la cadena. La simetría de la molécula varía según el método empleado,  $C_1$  para HF y  $C_s$  para DFT (ambos con reducción de simetría, ya que ninguno pudo ejecutarse para su máxima simetría).

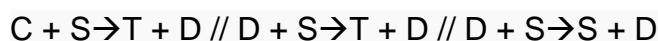


Tanto para los momentos dipolares como para las polarizabilidades predichas, los valores obtenidos son más similares entre cálculos con el mismo método.

En cuanto a las multiplicidades de espín de la reacción 5, para los reactivos serían cuartete/doblete + singlete; mientras que para los productos serían triplete/singlete + doblete.



Según la tabla 1, habría tres combinaciones permitidas:



Con respecto a la termodinámica de la reacción 5, los resultados numéricos vienen recogidos en las tablas 20, 21 y 22:

Para  $\text{C} + \text{S} \rightarrow \text{T} + \text{D}$ :

$\Delta\text{H}$	HF/6- 31+G(d,p)	HF/6- 311+G(d,p)	M06-2X/6- 31+G(d,p)	MN12-SX/6- 31+G(d,p)	M06-2X/6- 311+G(d,p)	MN12-SX/6- 311+G(d,p)
	-	-				
$\Delta\text{H}$ productos	189818,98 36	189856,443 6	-190811,3156	-190756,5816	-190855,2885	-190793,3633
	-	-				
$\Delta\text{H}$ reactivos	189891,92 45	189932,428 6	-190875,1326	-190815,9114	-190923,279	-190856,3671
<b><math>\Delta\text{H}</math> reacción (<math>\Delta\text{H}_p - \Delta\text{H}_r</math>)</b>	<b>72,9409</b>	<b>75,9850</b>	<b>63,8171</b>	<b>59,3298</b>	<b>67,9906</b>	<b>63,0038</b>

Tabla 20. Termodinámica de la reacción 5 para esta combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

Para  $\text{D} + \text{S} \rightarrow \text{T} + \text{D}$ :

$\Delta\text{H}$	HF/6- 31+G(d,p)	M06-2X/6- 31+G(d,p)	MN12-SX/6- 31+G(d,p)	M06-2X/6- 311+G(d,p)	MN12-SX/6- 311+G(d,p)
	-				
$\Delta\text{H}$ productos	189818,983 6	-190811,3156	-190756,5816	-190855,2885	-190793,3633
	-				
$\Delta\text{H}$ reactivos	189887,525 7	-190900,1499	-190843,9049	-190947,6393	-190884,8809
<b><math>\Delta\text{H}</math> reacción (<math>\Delta\text{H}_p - \Delta\text{H}_r</math>)</b>	<b>68,5422</b>	<b>88,8343</b>	<b>87,3233</b>	<b>92,3509</b>	<b>91,5175</b>

Tabla 21. Termodinámica de la reacción 5 para esta combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

Para  $\text{D} + \text{S} \rightarrow \text{S} + \text{D}$ :

$\Delta H$	HF/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
	-				
$\Delta H$ productos	189937,242 8	-190948,3082	-190893,4463	-190992,7116	-190931,638
	-				
$\Delta H$ reactivos	189887,525 7	-190900,1499	-190843,9049	-190947,6393	-190884,8809
<b><math>\Delta H</math> reacción (<math>\Delta H_p - \Delta H_r</math>)</b>	<b>-49,7171</b>	<b>-48,1583</b>	<b>-49,5414</b>	<b>-45,0723</b>	<b>-46,7571</b>

Tabla 22. Termodinámica de la reacción 5 para esta combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

De las tres combinaciones, sólo para una de ellas se presenta a la reacción como exotérmica y espontánea para todos los métodos. Las otras dos combinaciones predicen que la reacción será termodinámicamente endotérmica y no espontánea. A destacar que la combinación para la cual la reacción es exotérmica, es para el estado fundamental de cada molécula.

Con respecto a la cinética de la reacción 5, los resultados numéricos vienen recogidos en las tablas 23 y 24:

Para  $C + S \rightarrow T + D$ :

Ctes velocidad	HF/6-31+G(d,p)	HF/6-311+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
Langevin	1,41E-09	1,43E-09	1,58E-09	1,60E-09	1,58E-09	1,62E-09
T	80,60	73,25	73,64	66,44	67,48	57,04
$x_1$ (T<)	2,54	2,42	2,43	2,31	2,32	2,14
$x_2$ (T>)	1,80	1,71	1,72	1,63	1,64	1,51
$k_1$ (x>2)	2,59E-09	2,54E-09	2,80E-09	2,76E-09	2,73E-09	2,65E-09
$k_2$ (x<2)	2,09E-09	2,07E-09	2,28E-09	2,26E-09	2,24E-09	2,21E-09
$\gamma$ (x a T = 300 K)	1,04	0,99	0,99	0,94	0,95	0,87

Tabla 23. Cinética de la reacción 5 para esta combinación posible. Constantes de Langevin " $k_L$ " y " $k$ " cinética en  $\text{cm}^3/\text{s}$ , temperatura "T" en Kelvin, "x" y " $\gamma$ " adimensionales.

Para  $D + S \rightarrow T + D$  y  $D + S \rightarrow S + D$  los datos cinéticos serán equivalentes ya que la multiplicidad del reactivo neutro es la misma (y por tanto sus valores de polarizabilidad y momento dipolar para las fórmulas utilizadas serán iguales) y el ión es el mismo en ambos casos:

Ctes velocidad	HF/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
Langevin	1,50E-09	1,63E-09	1,66E-09	1,63E-09	1,67E-09
T	2328,37	2235,83	2339,34	2246,32	2276,50
$x_1$ (T<)	9,65	9,46	9,67	9,48	9,54
$x_2$ (T>)	-	-	-	-	-
$k_1$ (x>2)	7,81E-09	8,37E-09	8,70E-09	8,40E-09	8,65E-09

$k_2 (x < 2)$	-	-	-	-	-
$\gamma (x \text{ a } T = 300 \text{ K})$	5,57	5,46	5,58	5,47	5,51

**Tabla 24. Cinética de la reacción 5 para estas 2 combinaciones posibles. Constantes de Langevin “ $k_L$ ” y “ $k$ ” cinética en  $\text{cm}^3/\text{s}$ , temperatura “ $T$ ” en Kelvin, “ $x$ ” y “ $\gamma$ ” adimensionales.**

A continuación se recogen los datos cinéticos bibliográficos [KIDA]:

Rango de temperaturas bibliográfico: 10-800 K.

$$\beta = k_L \text{ bibliográfica} = 1,71\text{E-}9 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$\gamma = \text{valor de “}x\text{” a una } T = 300 \text{ K} = 5,18$$

En ambas tablas se puede apreciar que los valores de Langevin calculados son bastantes similares al dato bibliográfico, siendo más precisos aquellos del DFT que del HF. Los errores relativos oscilan entre el 17,54% en HF/6-31+G(d,p) (tabla 23) y el 2,34% en MN12-SX/6-311+G(d,p) (tabla 24).

Para “ $\gamma$ ”, los valores de los métodos de la tabla 24 son bastantes más cercanos (con un error mínimo del 5,41% en M06-2X/6-31+G(d,p)) al dato bibliográfico que los de la tabla 23 (cuyo error alcanza un máximo de 83,20% en MN12-SX/6-311+G(d,p)).

### 5.6. Sexta reacción: $\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{C}_5\text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_7\text{H}^+$

En cuanto a la estructura de Lewis, para la molécula  $\text{C}_2\text{H}_2^+$  tenemos una posibilidad, una estructura con multiplicidad doblete (un  $e^-$  desapareado). Aquí, al estar en su forma catiónica, posee un  $e^-$  menos en su estructura, por lo que en un enlace quedaría un  $e^-$  desapareado.

Para la molécula  $\text{C}_7\text{H}^+$  tenemos dos posibilidades, una estructura con multiplicidad singlete (dos  $e^-$  apareados y ninguno desapareado) y otro con estructura triplete (dos  $e^-$  desapareados).

$\text{C}_5\text{H}$  y  $\text{H}_2$  explicados en la primera reacción

Los parámetros estructurales de  $\text{C}_5\text{H}$  y  $\text{H}_2$  vienen ya recogidos en las tablas 2 y 4 respectivamente.

### 5.6.1. $C_2H_2^+$ doblete:

Dato	HF/6-31G+(d,p)	HF/6-311G+(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311G+(d,p)	MN12-SX/6-311G+(d,p)	[NIST] [Peric, 1998]
r (H1,C2)	1,072	1,071	1,083	1,090	1,081	1,087	1,080
r (C2,C3)	1,230	1,226	1,249	1,250	1,243	1,244	1,254
r (C3,H4)	1,072	1,071	1,083	1,090	1,081	1,087	1,080
$\alpha$ (H1,C2,C3)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ (C2,C3,H4)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ di. (H1 a H4)	180	180	180	180	180	180	180
$\mu$	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha$	13,614	13,984	13,697	14,344	14,103	14,674	13,719

**Tabla 25. Parámetros estructurales de la molécula  $C_2H_2^+$  doblete. Distancia de enlace “r” en Armstrongs, ángulo de enlace “ $\alpha$ ” y diedro “ $\alpha$  di.” en grados, momento dipolar “ $\mu$ ” en Debye y polarizabilidad “ $\alpha$ ” en a.u. (Bohr<sup>3</sup>). Referencia datos bibliográficos: [NIST] [Peric, 1998]**

Los resultados obtenidos para la molécula  $C_2H_2^+$  se encuentran recogidos en la tabla 25, donde también se incluyeron datos previos recogidos en la bibliografía para poder llevar a cabo una comparación con los datos presentados en la presente memoria.

Como podemos observar, las distancias de enlace determinadas se encuentran en un rango de valores muy cercano a los bibliográficos, especialmente aquellos de DFT. El error relativo en este parámetro oscila entre un 2,23% para r (C2, C3) en HF/6-311G+(d,p) y un 0,093% para r (H1, C2) y r (C3, H4) en M06-2X/6-311G+(d,p).

Tal y como se encontró en la bibliografía, las predicciones elaboradas por los métodos coincidieron en que se trataba de una molécula lineal.

Debido al orden en que se disponen los átomos secuencialmente y a su linealidad, los momentos dipolares calculados y el bibliográfico coinciden en ser nulo.

Las polarizabilidades halladas por HF han sido más precisas respecto a las del DFT si observamos el dato bibliográfico, salvo en el caso de M06-2X/6-31+G(d,p), cuyo error relativo es de un 0,16%.

### 5.6.2. $C_7H^+$ singlete:

Dato	HF/6-31G+(d,p)	HF/6-311G+(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311G+(d,p)	MN12-SX/6-311G+(d,p)	[Aoki, 2014]
r (C1,C2)	1,311	1,308	1,319	1,322	1,315	1,318	1,310
r (C2,C3)	1,235	1,231	1,260	1,262	1,254	1,257	1,258
r (C3,C4)	1,326	1,322	1,316	1,305	1,311	1,300	1,300
r (C4,C5)	1,210	1,206	1,237	1,242	1,232	1,236	1,237
r (C5,C6)	1,358	1,354	1,344	1,329	1,339	1,325	1,326
r (C6,C7)	1,194	1,190	1,217	1,221	1,211	1,215	1,215
r (C7,H)	1,064	1,062	1,076	1,081	1,073	1,077	1,070
$\alpha$ (C1,C2,C3)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ (C2,C3,C4)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ (C3,C4,C5)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ (C4,C5,C6)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ (C5,C6,C7)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ (C6,C7,H)	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0	180,0
$\alpha$ di. (C1 a C4)	180	180	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C2 a C5)	180	180	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C3 a C6)	180	180	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C4 a C7)	180	180	180	180	180	180	180
$\alpha$ di. (C5 a H)	180	180	180	180	180	180	180
$\mu$	1,330	1,348	3,563	4,396	3,575	4,329	4,850
$\alpha$	98,161	98,612	104,922	107,807	105,188	108,106	-

**Tabla 26. Parámetros estructurales de la molécula C<sub>7</sub>H<sup>+</sup> singlete. Distancia de enlace “r” en Armstrongs, ángulo de enlace “ $\alpha$ ” y diedro “ $\alpha$  di.” en grados, momento dipolar “ $\mu$ ” en Debye y polarizabilidad “ $\alpha$ ” en a.u. (Bohr<sup>3</sup>). Referencia datos bibliográficos: [Aoki, 2014]**

Los resultados obtenidos para la molécula C<sub>7</sub>H<sup>+</sup> se encuentran recogidos en la tabla 26, donde también se incluyeron datos previos recogidos en la bibliografía para poder llevar a cabo una comparación con los datos presentados en la presente memoria.

Como podemos observar, las distancias de enlace predichas por DFT han conseguido ser más exactas que las predichas por HF respecto a las bibliográficas, con algún caso en el que el valor calculado y el bibliográfico coinciden, en cuyos

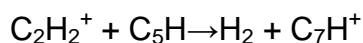
casos su error relativo sería de un 0%, llegando a un valor de un 2,51% para r (C4, C5) en HF/6-311G+(d,p).

Todos los métodos concuerdan en que esta molécula es totalmente lineal, tal y como se esperaba viendo los datos bibliográficos de ángulos de enlace y diedros.

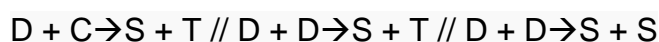
Los momentos dipolares calculados por el método HF han subestimado en gran medida el valor bibliográfico, sin embargo, DFT ha conseguido acercarse más a dicho valor, principalmente los cálculos realizados con MN12-SX/6-31+G(d,p) y con MN12-SX/6-311G+(d,p), con unos errores relativos de 9,36% y 10,74% respectivamente.

Para la polarizabilidad no se pudo encontrar ningún dato en bibliografía, por lo que sólo se puede concluir que los valores de HF son muy similares entre ellos así como para el DFT entre el mismo funcional.

En cuanto a las multiplicidades de espín de la reacción 6, para los reactivos serían doblete + cuartete/doblete; mientras que para los productos serían singlete + triplete/singlete.



Según la tabla 1, habría tres combinaciones permitidas:



Con respecto a la termodinámica de la reacción 6, los resultados numéricos vienen recogidos en las tablas 27, 28 y 29:

Para  $\text{D} + \text{C} \rightarrow \text{S} + \text{T}$ :

$\Delta\text{H}$	HF/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
$\Delta\text{H}$ productos	-166992,783 8	-167958,024	-167916,659	-167998,9221	-167947,5366
$\Delta\text{H}$ reactivos	-166980,767 8	-167891,5099	-167837,6677	-167928,2069	-167867,2739
<b><math>\Delta\text{H}</math> reacción (<math>\Delta\text{H}_p - \Delta\text{H}_r</math>)</b>	<b>-12,0161</b>	<b>-66,5141</b>	<b>-78,9913</b>	<b>-70,7152</b>	<b>-80,2627</b>

Tabla 27. Termodinámica de la reacción 6 para esta combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

Para  $D + D \rightarrow S + T$ :

$\Delta H$	HF/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
	-				
$\Delta H$ productos	166992,783 8	-167958,024	-167916,659	-167998,9221	-167947,5366
$\Delta H$ reactivos	-166976,369	-167916,5272	-167865,6612	-167952,5672	-167895,7876
<b><math>\Delta H</math> reacción (<math>\Delta H_p - \Delta H_r</math>)</b>	<b>-16,4149</b>	<b>-41,4968</b>	<b>-50,9978</b>	<b>-46,3549</b>	<b>-51,7489</b>

Tabla 28. Termodinámica de la reacción 6 para esta combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

Para  $D + D \rightarrow S + S$ :

$\Delta H$	HF/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
	-				
$\Delta H$ productos	166999,409 6	-167989,9551	-167950,1426	-168026,5373	-167981,1412
$\Delta H$ reactivos	-166976,369	-167916,5272	-167865,6612	-167952,5672	-167895,7876
<b><math>\Delta H</math> reacción (<math>\Delta H_p - \Delta H_r</math>)</b>	<b>-23,0407</b>	<b>-73,4279</b>	<b>-84,4814</b>	<b>-73,9701</b>	<b>-85,3536</b>

Tabla 29. Termodinámica de la reacción 6 para esta combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

Todas las combinaciones de esta reacción muestran que se comporta como exotérmica.

Con respecto a la cinética de la reacción 6, los resultados numéricos vienen recogidos en las tablas 30 y 31:

Para  $D + C \rightarrow S + T$ :

Ctes velocidad	HF/6-31+G(d,p)	HF/6-311+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
Langevin	1,47E-09	1,49E-09	1,64E-09	1,67E-09	1,64E-09	1,68E-09
T	80,60	73,25	73,64	66,44	67,48	57,04
$x_1$ (T<)	2,54	2,42	2,43	2,31	2,32	2,14
$x_2$ (T>)	1,80	1,71	1,72	1,63	1,64	1,51
$k_1$ (x>2)	2,68E-09	2,64E-09	2,91E-09	2,86E-09	2,83E-09	2,75E-09
$k_2$ (x<2)	2,17E-09	2,14E-09	2,37E-09	2,35E-09	2,32E-09	2,29E-09
$\gamma$ (x a T = 300 K)	1,04	0,99	0,99	0,94	0,95	0,87

Tabla 30. Cinética de la reacción 6 para esta combinación posible. Constantes de Langevin " $k_L$ " y " $k$ " cinética en  $\text{cm}^3/\text{s}$ , temperatura "T" en Kelvin, "x" y " $\gamma$ " adimensionales.

Para  $D + D \rightarrow S + T$  y  $D + D \rightarrow S + S$ , puesto que la multiplicidad de espín para el reactivo neutro es la misma, los datos necesarios para los cálculos pertinentes no variarán:

Ctes velocidad	HF/6-31+G(d,p)	HF/6-311+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
Langevin	1,55E-09	-	1,69E-09	1,73E-09	1,70E-09	1,74E-09
T	2328,37	-	2235,83	2339,34	2246,32	2276,50
x <sub>1</sub> (T<)	9,65	-	9,46	9,67	9,48	9,54
x <sub>2</sub> (T>)	-	-	-	-	-	-
k <sub>1</sub> (x>2)	8,11E-09	-	8,69E-09	9,04E-09	8,72E-09	8,98E-09
k <sub>2</sub> (x<2)	-	-	-	-	-	-
γ (x a T = 300 K)	5,57	-	5,46	5,58	5,47	5,51

Tabla 31. Cinética de la reacción 6 para estas 2 combinaciones posibles. Constantes de Langevin “k<sub>L</sub>” y “k” cinética en cm<sup>3</sup>/s, temperatura “T” en Kelvin, “x” y “γ” adimensionales.

A continuación se recogen los datos cinéticos bibliográficos [KIDA]:

Rango de temperaturas bibliográfico: 10-800 K.

$$\beta = k_L \text{ bibliográfica} = 1,78E-9 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$\gamma = \text{valor de "x" a una T} = 300 \text{ K} = 5,18$$

Los cálculos de la constante de Langevin resultaron bastantes buenos al asemejarse en gran medida al dato encontrado en la bibliografía, sobre todo partiendo de los datos proporcionados por DFT. Los errores relativos varían entre el 17,42% en HF/6-31+G(d,p) (tabla 30) y el 2,25% en MN12-SX/6-311+G(d,p) (tabla 31).

Para el valor de “γ”, los resultados obtenidos llegaron a ser bastante precisos comparándolos con el dato bibliográfico en la tabla 31 (C<sub>5</sub>H doblete), al contrario que en la tabla 30 (C<sub>5</sub>H cuartete), con unos errores comprendidos entre el 83,20% en MN12-SX/6-311+G(d,p) (tabla 30) y el 5,41% en M06-2X/6-31+G(d,p) (tabla 31).

### 5.7. Séptima reacción: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> + C<sub>5</sub>H → H + C<sub>7</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>

En cuanto a la estructura de Lewis, para la molécula C<sub>7</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> tenemos una posibilidad, una estructura con multiplicidad doblete (un e<sup>-</sup> desapareado).

C<sub>5</sub>H explicado en la primera reacción, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> en la sexta y H en la segunda.

Los parámetros estructurales de C<sub>5</sub>H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup> y H vienen ya recogidos en las tablas 2, 25 y 8 respectivamente.



### 5.7.1. $C_7H_2^+$ doblete:

Dato	HF/6-311G+(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311G+(d,p)	MN12-SX/6-311G+(d,p)
r (C1,C2)	1,291	1,222	1,323	1,216	1,319
r (C2,C3)	1,293	1,346	1,274	1,341	1,269
r (C3,C4)	1,257	1,237	1,287	1,231	1,282
r (C4,C5)	1,288	1,323	1,272	1,318	1,267
r (C5,C6)	1,258	1,253	1,282	1,247	1,277
r (C6,C7)	1,315	1,331	1,310	1,326	1,305
r (C7,H8)	1,078	1,089	1,097	1,088	1,095
r (C7,H9)	1,078	1,089	1,096	1,088	1,095
$\alpha$ (C1,C2,C3)	168,6	179,9	179,9	179,9	179,9
$\alpha$ (C2,C3,C4)	178,8	179,9	179,9	179,9	179,9
$\alpha$ (C3,C4,C5)	179,5	179,9	179,9	179,9	179,9
$\alpha$ (C4,C5,C6)	179,8	179,9	179,9	179,9	179,9
$\alpha$ (C5,C6,C7)	179,9	179,9	179,9	179,9	179,9
$\alpha$ (C6,C7,H8)	120,6	120,6	120,9	120,6	120,9
$\alpha$ (H8,C7,H9)	118,8	120,6	118,2	120,6	118,1
$\alpha$ di. (C1 a C4)	180	180	180	14	180
$\alpha$ di. (C2 a C5)	180	180	180	-173	180
$\alpha$ di. (C3 a C6)	180	0	180	179	180
$\alpha$ di. (C4 a C7)	180	180	180	-164	180
$\alpha$ di. (C5 a H8)	0	0	0	-117	0
$\alpha$ di. (C5,C6,C7,H9)	180	180	180	62	180
$\mu$	5,807	3,118	5,808	3,128	5,776
$\alpha$	119,775	108,557	117,722	108,338	118,149

**Tabla 32. Parámetros estructurales de la molécula  $C_7H_2^+$  doblete. Distancia de enlace “r” en Armstrongs, ángulo de enlace “ $\alpha$ ” y diedro “ $\alpha$  di.” en grados, momento dipolar “ $\mu$ ” en Debye y polarizabilidad “ $\alpha$ ” en a.u. (Bohr<sup>3</sup>)**

Los resultados obtenidos para la molécula  $C_7H_2^+$  se encuentran recogidos en la tabla 32.

Como podemos observar, para HF/6-31G+(d,p) no convergió el primer cálculo. En sucesivos cálculos con el mismo método, se probó a aumentar el número de ciclos de HF, a bajar de simetría a la molécula e incluso a no tener en cuenta la simetría para su optimización geométrica, sin embargo, tampoco completó el cálculo porque el método “contamina” el valor de expectación de espín, debido a que este método mezcla las funciones de onda de más de una multiplicidad de espín para  $C_7H_2^+$  que quedaba por encima de su valor de 0,75 ( $S = 1/2$ :  $\langle S_2 \rangle = 2/4$ ;  $S(S + 1) = 0,75$ ) y no convergía el método.

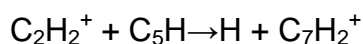
De esta molécula no pudo encontrarse ningún dato bibliográfico con los que se puedan comparar los datos calculados.

Para las distancias de enlace, se observa que los datos aportados en el DFT por cada funcional híbrido son los que más se asemejan entre sí.

Por los ángulos predichos, la molécula no es del todo lineal, aunque casi lo es en su esqueleto carbonado. Los ángulos de la unión del último carbono con los hidrógenos muestran una clara rotura de la linealidad. Además, su grupo puntual de simetría varía, siendo  $C_1$  para M06-2X/6-311G+(d,p) y  $C_s$  para el resto, aunque en ningún caso se pudo hacer los cálculos con su máxima simetría.

Tanto para las polarizabilidades como para los momentos dipolares, se observa el mismo patrón de comportamiento que para las distancias de enlace, es decir, que los datos más similares entre sí son los calculados con el mismo funcional híbrido.

En cuanto a las multiplicidades de espín de la reacción 7, para los reactivos serían doblete + cuartete/doblete; mientras que para los productos serían doblete + doblete.



Según la tabla 1, habría dos combinaciones permitidas:



Con respecto a la termodinámica de la reacción 7, los resultados numéricos vienen recogidos en las tablas 33 y 34:

Para  $D + C \rightarrow D + D$ :

$\Delta H$	HF/6-311+G(d,p)	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
$\Delta H$ productos	167019,7112	-167946,4729	-167913,0295	-167982,8286	-167943,4433
$\Delta H$ reactivos	167010,2617	-167891,5099	-167837,6677	-167928,2069	-167867,2739
<b><math>\Delta H</math> reacción (<math>\Delta H_p - \Delta H_r</math>)</b>	<b>-9,4496</b>	<b>-54,9630</b>	<b>-75,3619</b>	<b>-54,6216</b>	<b>-76,1695</b>

Tabla 33. Termodinámica de la reacción 7 para esta combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

Para  $D + D \rightarrow D + D$ :

$\Delta H$	M06-2X/6-31+G(d,p)	MN12-SX/6-31+G(d,p)	M06-2X/6-311+G(d,p)	MN12-SX/6-311+G(d,p)
$\Delta H$ productos	-167946,4729	-167913,0295	-167982,8286	-167943,4433
$\Delta H$ reactivos	-167916,5272	-167865,6612	-167952,5672	-167895,7876
$\Delta H$ reacción ( $\Delta H_p - \Delta H_r$ )	<b>-29,9457</b>	<b>-47,3683</b>	<b>-30,2613</b>	<b>-47,656</b>

Tabla 34. Termodinámica de la reacción 7 para esta combinación posible. Todos los datos en kcal/mol

Para ambas combinaciones de espín se muestra que la reacción es exotérmica y espontánea, con valores aún más grandes (en valor absoluto) para todos los métodos en la primera combinación.

Con respecto a la cinética de la reacción 7, puesto que tenemos los mismos reactivos que en la reacción anterior, los datos cinéticos serán exactamente iguales (tablas 30 y 31).

## 6. CONCLUSIONES

Los resultados y detalles más destacados del presente TFG se detallan a continuación:

- Con DFT, se pudieron realizar todos los cálculos de datos estructurales, momentos dipolares y polarizabilidades de cada molécula, tanto para el estado fundamental (los que aparecen en este TFG) como para otros estados excitados.
- Con HF, no todos los cálculos fueron posibles debido a la explicación dada en cada molécula afectada en el capítulo de “resultados y discusión”. En consecuencia, los resultados termodinámicos y cinéticos que implicaban el uso de los resultados de dichos cálculos no se pudieron llevar a cabo.
- En general, los resultados aportados por DFT han sido más cercanos a los datos de la bibliografía, por lo que este método es más fiable a la hora de predecir diversos parámetros a la hora de la optimización geométrica de una molécula. Por el contrario, DFT consume bastante más tiempo para realizar el mismo tipo de trabajo y cálculo que HF.
- La mayoría de las reacciones permitidas han resultado ser exotérmicas, principalmente para DFT. En HF sí que se ha reflejado una proporción más equilibrada entre exotérmicas y endotérmicas. Salvo en algún caso, el patrón

más repetido ha sido la conclusión de carácter endotérmico para HF y exotérmico para DFT para la misma reacción permitida.

- En cuanto a la cinética, se puede reafirmar que DFT es más fiable ya que las constantes de Langevin calculadas son, en general, bastante más próximas a su respectivo dato bibliográfico. El valor de “ $\gamma$ ”, sin embargo, está dentro de un rango cercano para ambos métodos en cada reacción permitida respecto al valor bibliográfico, aunque existe una menor precisión en aquellos casos donde Langevin está algo más distanciada de su valor bibliográfico.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

[Agúndez, 2013] - Agúndez, M.; Wakelam, V.; Chemistry of Dark Clouds: Databases, Networks, and Models; 2013

[Aoki, 2014] - Aoki, K.; Advances in Space Research; 2014; Volume 54, Issue 8, 1651-1658

[Asvany, 2020] - Asvany, O., et al.; Journal of Molecular Structure; 2020; Volume 1214, 128023

[Bergeat, 2004] – Bergeat, J.; Chevallier, L.; Astronomy and Astrophysics; 2004; Volume 429, Number 1, 235-246

[CDMS, 2020] - <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules>

[Cernicharo, 1986] - Cernicharo, J.; et al.; Tentative detection of the C<sub>5</sub>H radical; 1986; 164, L1-L4

[Chem, 1953] - Chem, J.; The Journal of Chemical Physics; 1953; Volume 21, Issue 4, 624

[De Beck, 2010] – De Beck, E.; et al.; Astronomy and Astrophysics; 2010; Volume 523, A18

[Gaussian] - Gaussian 16, Revision A.03,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,

M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone,

G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich,  
J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian,  
J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young,  
F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone,  
T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega,  
G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda,  
J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai,  
T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta,  
F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin,  
V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand,  
K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar,  
J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi,  
J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas,  
J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016

[GaussView]

[Harvard, 2006] - Astrochemistry | [www.cfa.harvard.edu/](http://www.cfa.harvard.edu/)

[Hollas, 2004] - Hollas, J., M.; Modern Spectroscopy; Fourth edition; 2004

[IRAM] - <https://www.iram-institute.org/EN/content-page-55-7-55-0-0-0.html>

[KIDA] – <http://kida.astrophy.u-bordeaux.fr>

[Levine, 2001] - Levine, I., N.; Química Cuántica; Quinta edición; 2001

[Lewars, 2011] - Lewars, E., G.; Computational Chemistry; Second edition; 2011

[Lide, 2001] - Lide, D., R.; 2001

[Ma, 1992] - Ma, N., L., et al.; Chemical Physics Letters; 1992; Volume 197, Issue 6, 573-580

[McGuire, 2018] - McGuire, B., A.; The Astrophysical Journal Supplement Series; 2018; Volume 239, Number 2

[McGuire, 2020] - The 2020 census of interstellar, circumstellar, extragalactic, protoplanetary disk and exoplanetary molecules

[NIST] - <https://cccbdb.nist.gov/>

[Peric, 1998] - Peric, M., et al.; Chemical Physics; 1998; Volume 238, Issue 1, 33-46

[Peverati, 2012] - Peverati, R.; Truhlar, D., G.; Physical Chemistry Chemical Physics; 2012

[Ramachandran, 2008] - Ramachandran, et al.; Computational Chemistry and Molecular Modeling Principles and Applications, 1<sup>st</sup> Edition, Ed. Springer, 2008.

[Tielens, 2005] – Tielens, A., G., M.; The Physics and chemistry of the interstellar médium; 2005

[Wakelam, 2015] - Wakelam, V.; Calculation of rate coefficients for ion-polar systems; 2015

[Woon, 2009] - Woon, D., E., et al; Astrophysical Journal Supplement Series; 2009; 185, 273-288

[Zhao, 2007] - Zhao, Y.; Truhlar, D., G.; The M06 suite of density functional; 2007; 120, 215-241