



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**DETERMINACIÓN TEÓRICA DE PARÁMETROS ESTRUCTURALES:  
ESTUDIO DE LOS ISÓMEROS [Al,C,C,C] Y [Al,C,C,Si]**

*Autor: M<sup>a</sup> Esmeralda García Vivas*

*Tutores: Pilar Redondo y Carmen Barrientos*

# Índice

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Resumen/Abstract .....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>2. Introducción .....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>3. Objetivos y Plan de trabajo.....</b>                                | <b>12</b> |
| 3.1    Objetivos .....  | 12        |
| 3.2    Plan de trabajo.....   | 13        |
| <b>4. Metodología .....</b>   | <b>14</b> |
| 4.1    Aproximación de Born-Oppenheimer .....                             | 14        |
| 4.2    Superficies de Energía Potencial .....                             | 16        |
| 4.3    Métodos de la Química Cuántica .....                               | 19        |
| 4.4    Funciones de base.....   | 25        |
| 4.4.1    Funciones de base tipo Slater .....                              | 25        |
| 4.4.2    Funciones de base tipo gaussiana.....                            | 27        |
| 4.5    Análisis de la densidad electrónica. Método de Bader (QTAIM) ..... | 29        |
| <b>5. Discusión y Resultados.....</b>                                     | <b>32</b> |
| <b>5.1    Isómeros [Al,C,C,C] .....</b>                                   | <b>32</b> |
| 5.1.1    Estructura y estabilidad de los isómeros .....                   | 33        |
| 5.1.2    Parámetros espectroscópicos.....                                 | 37        |
| 5.1.1    Análisis del enlace.....   | 40        |
| <b>5.2    Isómeros [Al,C,C,Si].....</b>                                   | <b>45</b> |
| 5.2.1    Estructura y estabilidad de los isómeros .....                   | 45        |
| 5.2.2    Parámetros espectroscópicos.....                                 | 50        |
| 5.2.3    Análisis del enlace.....   | 53        |
| 5.3    Efecto de la sustitución.....                                      | 60        |
| <b>6. Conclusiones .....</b>  | <b>62</b> |
| <b>7. Bibliografía.....</b>   | <b>64</b> |
| <b>8. Listado de tablas y figuras .....</b>                               | <b>67</b> |

## Resumen/Abstract

### 1.1 Resumen

Se ha llevado a cabo un estudio teórico-computacional sobre distintos isómeros [Al,C,C,C] y [Al,C,C,Si]. El estudio se ha realizado dentro del contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) empleando el funcional B3LYP y la base aug-cc-pVTZ. Para cada uno de los sistemas estudiados hemos caracterizado estructuras lineales (o cuasi-lineales), cíclicas bien romboidales o de tipo “fan” y estructuras que contienen un anillo de tres miembros. Hemos realizado predicciones de propiedades moleculares tales como parámetros estructurales, momentos de inercia, constantes de rotación y frecuencias de vibración que pueden ayudar a su posible detección experimental. Para el sistema [Al,C,C,C] el mínimo global es el isómero lineal, AlCCC, con estado electrónico  $^2\Pi$ , en el que el heteroátomo se encuentra en posición terminal. Le siguen en estabilidad, un isómero con estructura rómbica de estado electrónico  $^2A_1$  y un isómero de tipo “fan” con estado electrónico  $^2B_2$  situados a 2.5 kcal/mol y 8.5 kcal/mol respectivamente de la estructura lineal. Para el sistema [Al,C,C,Si] el mínimo global corresponde al isómero lineal con los átomos de aluminio y silicio en posición terminal AlCCSi ( $^2\Pi$ ). Le siguen en estabilidad dos isómeros cuasi-cíclicos (bent), AlCSiC-ciclo-*cis* ( $^2A'$ ) y AlCSiC-ciclo-*trans* ( $^2A'$ ) situados a 8.3 y 10.3 kcal/mol del isómero lineal y un isómero rómbico AlSiCC-rombico ( $^2A'$ ) que se encuentra a 12.1 kcal/mol respecto del isómero lineal. Asimismo, hemos llevado a cabo un análisis detallado del esquema de enlace en términos de la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas que nos ha permitido caracterizar las distintas interacciones de enlace. Además se ha analizado el efecto que produce la sustitución de un átomo de carbono por uno de silicio. En base a los resultados que presentamos podemos concluir que los siete isómeros anteriormente mencionados son relativamente estables y pueden ser de interés para futuros estudios experimentales.

## 1.2 Abstract

A computational-theoretical study of the [Al,C,C,C] and [Al,C,C,Si] isomers has been carried out. The study has been performed in the framework of the Density Functional Theory (DFT) with the B3LYP functional using the aug-cc-pVTZ basis sets. We have characterized lineal (or quasi-linear) isomers, cyclic either rhombic or fan-type structures and finally structures with a three-membered ring. Predictions have been made for some of the molecular properties (geometries, dipole moments rotational constants, and harmonic vibrational frequencies) which could help in their possible experimental detection. For [Al,C,C,C] isomers, the global ground state is predicted to be a linear AlCCC species with  $^2\Pi$  electronic state, but both a rhombic four-membered ring ( $^2A_1$ ) and a fan-type isomer ( $^2B_2$ ) lie close in energy (2.5 kcal/mol and 8.5 kcal/mol, respectively). In the [Al,C,C,C] compounds, the global minimum corresponds to a linear structure with aluminium and silicon in terminal positions AlCCSi ( $^2\Pi$ ). Following in stability are two cyclic isomers including a *quasi*-three-membered ring AlCSiC-ciclo-*cis* ( $^2A'$ ) and AlCSiC-ciclo-*trans* ( $^2A'$ ) lying 8.3 and 10.3 kcal/mol higher in energy respectively, and a rhombic structure AlSiCC-rómbico ( $^2A'$ ) which is situated 12.1 kcal/mol higher in energy with respect to the global minimum. Substitution effect of a carbon atom by a silicon one is also analyzed. In addition, a topological analysis of the electronic density in the framework of the Bader's Quantum Theory of Atoms in Molecules has been carried out to characterize the different interactions between atoms. On the basis of these results we may conclude that the seven isomers above mentioned are relatively stable and therefore they might be of interest for experimentalists.

## 2. Introducción

El estudio teórico y experimental de compuestos binarios policarbonados  $C_nX$ , también denominados clusters de carbono dopados con heteroátomos, está recibiendo una gran atención en los últimos años. La razón de este interés es doble, por una parte algunos de estos compuestos han sido detectados en el espacio interestelar, por lo que son relevantes en Astroquímica. Por otro lado este tipo de compuestos binarios carbonados tienen grandes aplicaciones en la física del estado sólido, ya que constituyen las unidades estructurales básicas de materiales con interesantes propiedades. Además de su interés en Astroquímica y en la ciencia de materiales, desde el punto de vista de la química teórica y computacional estos sistemas despiertan gran atracción por sus peculiaridades estructurales.

La obtención de datos estructurales precisos sobre este tipo de compuestos a partir de determinaciones experimentales no es sencilla, debido a las dificultades que entraña la generación y estudio de estas especies. De ahí que la información experimental, obtenida, bien a partir de espectroscopía de infrarrojo en matrices inertes o por espectroscopía de microondas con transformada de Fourier, sea muy escasa y esté limitada sólo a algunas especies. Debido a estas dificultades los estudios teóricos son especialmente valiosos en este campo, y en muchas ocasiones las posteriores detecciones en el espacio u observaciones experimentales en el laboratorio se han visto enormemente facilitadas por la información teórica.

El medio interestelar, conocido también como ISM (Interstellar Medium), no es más que gas y polvo existente entre las estrellas dentro de una galaxia (Herbst 1995). La materia interestelar, que es una mezcla de gas (átomos, moléculas, iones y electrones) y polvo (diminutas partículas sólidas), se manifiesta principalmente por oscurecimiento, enrojecimiento y polarización de la luz de las estrellas, así como por la formación de líneas de absorción en los espectros estelares y por varios mecanismos de emisión.

Hasta los años 30, se ignoraba totalmente la existencia de moléculas interestelares, y sólo se habían detectado las líneas de resonancia de átomos como Ca, K, Na, Fe y Ti. Además, a pesar de conocerse la existencia del H, se ignoraba su abundancia. En 1934 se observaron unas líneas difusas en el espectro visible debidas a la existencia de materia en estado molecular presente en el medio interestelar. Posteriormente, entre 1937 y 1941 se detectaron las primeras especies moleculares  $CH^+$  (Douglas 1941), CH (Swings 1937) y CN

(McKellar 1940), y se pensó que eran el resultado de la destrucción de moléculas mayores procedentes de la evaporación desde la superficie de partículas en estrellas calientes próximas.

La introducción en los años cincuenta de la radioastronomía supuso un gran avance para la observación del gas interestelar. La detección radioastronómica en el espacio de amoníaco (Cheung et al. 1968), agua (Cheung et al. 1969), formaldehído (Snyder et al. 1969) y metanol (Ball, et al. 1970) demostró la existencia en el medio interestelar de moléculas complejas, comunes en la Tierra.

El número de moléculas detectadas, así como su variedad y complejidad crece constantemente. En la Tabla 2.1 se recogen las moléculas detectadas hasta el momento.

| 2 átomos         |                  | 3 átomos                      |                                | 4 átomos                        |                                 | 5 átomos                          |  | 6 átomos   |  | 7 átomos |  | 8 átomos |  |
|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--|--|--|----------|--|----------|--|
| H <sub>2</sub>   | SiO              | H <sub>3</sub> <sup>+</sup>   | OCS                            | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>4</sub>                 | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>     | CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>              | CH <sub>2</sub> CHCHO                            |  |          |  |          |  |
| LiH ?            | PN               | CH <sub>2</sub>               | SO <sub>2</sub>                | NH <sub>3</sub>                 | CH <sub>2</sub> NH              | CH <sub>3</sub> OH                | CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H             | NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN               |  |          |  |          |  |
| CH               | NS               | NH <sub>2</sub>               | c-SiC <sub>2</sub>             | H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>   | SiH <sub>4</sub>                | CH <sub>3</sub> CN                | CH <sub>3</sub> CHO                          | CH <sub>3</sub> COOH                             |  |          |  |          |  |
| CH <sup>+</sup>  | AlF              | H <sub>2</sub> O              | SiCN                           | C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>   | H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup> | CH <sub>3</sub> NC ?              | c-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O            | CH <sub>2</sub> OHCHO                            |  |          |  |          |  |
| NH               | PO               | C <sub>2</sub> H              | C <sub>2</sub> P               | H <sub>2</sub> CN               | c-C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> CNH               | CH <sub>2</sub> CHOH                         | HCOOCH <sub>3</sub>                              |  |          |  |          |  |
| OH               | SO               | HCN                           | AlNC                           | HCNH <sup>+</sup>               | H <sub>2</sub> C <sub>3</sub>   | NH <sub>2</sub> CHO               | CH <sub>2</sub> CHCN                         | CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N                 |  |          |  |          |  |
| HF               | SO <sup>+</sup>  | HNC                           | AlOH                           | H <sub>2</sub> CO               | CH <sub>2</sub> CN              | CH <sub>3</sub> SH                | C <sub>6</sub> H                             | CH <sub>2</sub> CCHCN                            |  |          |  |          |  |
| C <sub>2</sub>   | NaCl             | HCO                           | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>  | PH <sub>3</sub> ?               | H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O | CH <sub>3</sub> SH                | C <sub>6</sub> H <sup>·</sup>                | C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>                    |  |          |  |          |  |
| CN               | SiS              | HCO <sup>+</sup>              | H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> | C <sub>3</sub> H                | NH <sub>2</sub> CN              | C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>     | HC <sub>3</sub> N                            | H <sub>2</sub> C <sub>6</sub>                    |  |          |  |          |  |
| CO               | AlCl             | HOC <sup>+</sup>              | KCN                            | c-C <sub>3</sub> H              | HCOOH                           | H <sub>2</sub> C <sub>4</sub>     |  | C <sub>7</sub> H                                 |  |          |  |          |  |
| CO <sup>+</sup>  | FeO ?            | N <sub>2</sub> H <sup>+</sup> | TiO <sub>2</sub>               | HC <sub>2</sub> N               | C <sub>4</sub> H                | HC <sub>4</sub> N                 | <b>9 átomos</b>                              | (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO               |  |          |  |          |  |
| N <sub>2</sub>   | KCl              | HNO                           | HO <sub>2</sub>                | HNCO                            | C <sub>4</sub> H <sup>·</sup>   | HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>   | CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>            | CH <sub>3</sub> CHNH                             |  |          |  |          |  |
| NO               | CN <sup>·</sup>  | H <sub>2</sub> S              | H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> | HCNO                            | HC <sub>3</sub> N               | HC <sub>2</sub> CHO               | CH <sub>3</sub> OCH <sup>·</sup>             | <b>10 átomos</b>                                 |  |          |  |          |  |
| CF <sup>+</sup>  | OH <sup>+</sup>  | HCP                           |                                | HNCN ?                          | HC <sub>2</sub> NC              | c-H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN           | CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>                |  |          |  |          |  |
| SiH ?            | NO <sup>+</sup>  | CO <sub>2</sub>               |                                | HCO <sub>2</sub> <sup>+</sup>   | HNC <sub>3</sub>                | C <sub>5</sub> H                  | CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>            | OHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH             |  |          |  |          |  |
| O <sub>2</sub>   | TiO              | HCS <sup>+</sup>              |                                | H <sub>2</sub> CS               | CNCHO                           | C <sub>5</sub> N                  | CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>            | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO              |  |          |  |          |  |
| SH               | SH <sup>+</sup>  | C <sub>2</sub> O              |                                | C <sub>3</sub> N                | C <sub>5</sub>                  | C <sub>5</sub> N <sup>·</sup>     | CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H             | CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N                 |  |          |  |          |  |
| HCl              | HCl <sup>+</sup> | C <sub>3</sub>                |                                | C <sub>3</sub> N <sup>·</sup>   | NC <sub>2</sub> P               | SiH <sub>3</sub> CN               | C <sub>5</sub> H                             | <b>11 átomos</b>                                 |  |          |  |          |  |
| SiC              |                  | MgNC                          |                                | C <sub>3</sub> O                | MgC <sub>2</sub> H              | C <sub>5</sub> S                  | C <sub>5</sub> H <sup>·</sup>                | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCHO               |  |          |  |          |  |
| SiN              |                  | MgNC                          |                                | HNCS                            | H <sub>2</sub> NCO <sup>+</sup> |                                   | HC <sub>7</sub> N                            | CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H                 |  |          |  |          |  |
| CP               |                  | N <sub>2</sub> O              |                                | c-SiC <sub>3</sub>              | NH <sub>3</sub> D <sup>+</sup>  |                                   | CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SN           | HC <sub>9</sub> N                                |  |          |  |          |  |
| AlO              |                  | NaCN                          |                                | C <sub>3</sub> S                | CH <sub>3</sub> O               | <b>13 átomos</b>                  | <b>24 átomos</b>                             | CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>               |  |          |  |          |  |
| CS               |                  | C <sub>2</sub> S              |                                | HC <sub>2</sub> O               |                                 | HC <sub>11</sub> N                | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup> | <b>12 átomos</b>                                 |  |          |  |          |  |
| SH <sup>+</sup>  |                  | C <sub>2</sub> N              |                                | SiC <sub>4</sub>                |                                 | <b>60 átomos</b>                  | <b>70 átomos</b>                             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> ? |  |          |  |          |  |
| ArH <sup>+</sup> |                  | Si <sub>2</sub> C             |                                | HMgNC                           |                                 | C <sub>80</sub> <sup>+</sup>      | C <sub>70</sub>                              | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN                 |  |          |  |          |  |
| O <sub>2</sub>   |                  | FeCN                          |                                | l-C <sub>3</sub> H <sup>+</sup> |                                 | C <sub>80</sub>                   |  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                    |  |          |  |          |  |

Tabla 2.1: Moléculas detectadas en el medio interestelar y circunestelar. Incluye distintos isómeros (e.g. HCN y HNC) aunque no distintos isótopomeros (e.g. H<sub>2</sub>O y HDO). La tabla ha sido construida a partir de la información recogida en Cologne Database for Molecular Spectroscopy (<http://www.ph1.uni-koeln.de/cdms/>) y The Astrochymist (<http://www.astrochymist.org/>)

Hasta el año 2007 en que se detectó el primer anión,  $C_6H^-$ , la mayoría de sistemas detectados correspondían a especies neutras junto algunos cationes. Los aniones moleculares juegan un papel fundamental en la química interestelar (Herbst 1981). En particular, los aniones moleculares parece que portan una fracción importante de la carga negativa en las nubes densas, lo cual afecta a los procesos de recombinación de los iones positivos, y en última instancia a la formación de moléculas neutras.

A medida que la complejidad de las moléculas detectadas iba creciendo, comienzan a elaborarse modelos químicos que tratan de explicar no sólo cómo se produce la formación de dichas especies, sino que se intenta explicar también sus estados y las características del medio que las contienen. Es entonces cuando surge una nueva rama de la ciencia conocida como Astroquímica, que es la encargada de estudiar el medio interestelar, con las herramientas de la Química.



**Figura 2.1:** Medio interestelar claramente visible en la galaxia del sombrero

En 1987 fueron detectadas en el espacio en las capas circunestelares de estrellas ricas en carbono las primeras moléculas que contenían elementos metálicos: NaCl, AlCl, and KCl (Cernicharo y Guélin 1987). Desde entonces el número de moléculas con elementos metálicos detectadas en el medio interestelar ha aumentado considerablemente.

Hasta ahora la lista de moléculas interestelares que contienen elementos metálicos incluye especies con Na, K, Mg, Al e incluso metales de transición como Fe o Ti. Entre estas especies, las que contienen aluminio son especialmente abundantes según los últimos estudios (Agúndez et al. 2012). La lista de moléculas interestelares que contienen aluminio incluye haluros de aluminio, AlF (Cernicharo y Guélin 1987; Ziurys et al. 1994) y AlCl (Cernicharo & Guélin, 1987), óxidos e hidróxidos de aluminio, AlO (Tenenbaum y Ziurys 2009) , Al(OH) (Tenenbaum y Ziurys 2010) así como el isocianuro de aluminio AlNC (Ziurys et al. 2002).

El carbono es el elemento orgánico más abundante en el medio interestelar. Entre los compuestos interestelares que contienen carbono los compuestos binarios policarbonados de formula general  $C_nX$  constituyen una de las familias de mayor interés interestelar. Hasta el momento han sido detectados en el espacio mediante observaciones radioastronómicas compuestos binarios policarbonados que contienen silicio y azufre:  $SiC_2$  (Thaddeus et al., 1984),  $SiC_3$  (Apponi et al. 1999),  $SiC_4$  (Ohishi et al. 1989),  $SC_2$  (Saito et al. 1987) y  $SC_3$  (Yamamoto et al. 1987). De esta forma, cabe esperar, que a medida que se vaya obteniendo nueva información estructural, otros integrantes de esta familia de compuestos sean identificados en el espacio. Conviene destacar que este mismo año ha sido detectado en el medio interestelar la molécula de  $Si_2C$  (Cernicharo et al. 2015) que resulta de la sustitución de un átomo de carbono por un átomo de silicio en la molécula de  $SiC_2$ . Puesto que, como hemos mencionado anteriormente, las especies que contienen aluminio son relativamente abundantes en el medio interestelar, y la molécula de  $SiC_2$  ha sido detectada en el espacio, en el presente trabajo de fin de grado hemos llevado a cabo un estudio teórico-computacional sobre los distintos isómeros del tricarburo de aluminio  $C_3Al$  (compuestos  $[Al,C,C,C]$ ). Asimismo, nos ha parecido interesante analizar las modificaciones estructurales, espectroscópicas y de enlace que surgen de la sustitución de uno de los átomos de carbono por un átomo de silicio. De esta forma nuestro estudio incluye también los isómeros  $[Al,C,C,Si]$ . Ambos compuestos son potenciales moléculas a detectar en medio interestelar, puesto que el Al es uno de los metales presentes en el medio interestelar y las moléculas  $C_3$  y  $SiC_2$  también están presentes. Además, en el medio interestelar se han detectado varios sistemas donde un elemento del segundo periodo ha sido sustituido por su correspondiente del tercer periodo (ver tabla 2.1). El efecto de la sustitución de un átomo de carbono por uno de silicio ha sido previamente estudiado por Boldyrev et al. (1999). En este caso estudian las moléculas  $AlC_3$  y  $AlCCSi$ , comprobando que



la  $\pi$ -coordinación del Al es más favorable para  $\text{AlC}_3$ , mientras que una  $\sigma$ -coordinación se favorece para  $\text{AlCCSi}$ .

Es importante resaltar que la investigación en Astroquímica relaciona la observación, la experimentación en el laboratorio y los resultados teóricos constantemente. Para observar espectroscópicamente un objeto en el medio interestelar es necesario obtener unos espectros que seguidamente se asignarán a unas moléculas determinadas. Esto se realiza comparando con los resultados de los espectros moleculares obtenidos en el laboratorio que pueden ser tanto de moléculas terrestres o de moléculas inestables y que por tanto es necesario sintetizar, o bien predecir sus espectros mediante la realización de cálculos mecánico cuánticos.

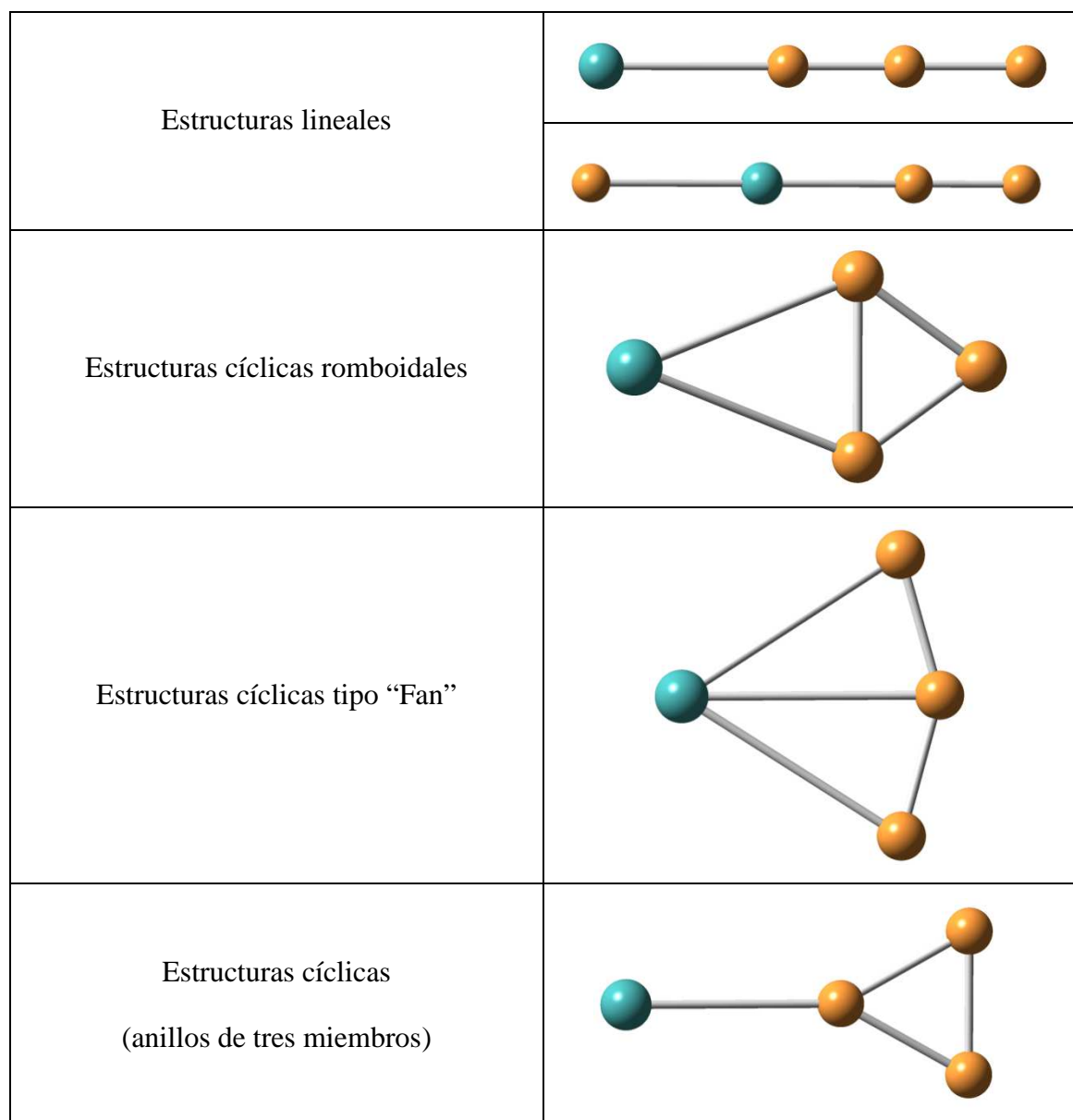
En estado sólido el dopado de compuestos carbonados con metales confiere a éstos unas propiedades (eléctricas y estructurales) interesantes. Los clusters de carbono que contienen heteroátomos están atrayendo una gran atención en los últimos años. Ello se debe a que los carburos de pequeño tamaño que incluyen heteroátomos constituyen las unidades básicas para la formación de carburos metálicos y metalocarbohedrenos (metcars) (Largo et al. 2004).

Además de su indudable interés en Astroquímica y en la ciencia de materiales, desde el punto de vista de la química teórica y computacional los compuestos metálicos policarbonados son de gran interés por sus peculiaridades estructurales.

En este tipo de compuestos, existe un número relativamente alto de posibles estructuras que representan isómeros muy próximos en energía. En los compuestos binarios con tres átomos de carbono,  $\text{C}_3\text{X}$ , se pueden caracterizar como mínimos auténticos estructuras lineales (o cuasi-lineales en algunos casos), con el heteroátomo en posición terminal o central, respectivamente, de la cadena. También se encuentran diferentes estructuras cíclicas, entre las cuales se observan especies romboidales que provienen de la interacción del heteroátomo con uno de los lados de una unidad  $\text{C}_3$  cíclica. Otra estructura también cíclica (fan), aunque claramente diferenciada de la anterior, se puede visualizar como el resultado de la interacción lateral con una unidad  $\text{C}_3$  lineal. Finalmente podemos encontrar estructuras que contienen un anillo de tres miembros y uno de los átomos (bien el heteroátomo o uno de los carbonos) está en posición exocíclica (ver figura 2.2).

Debido a la gran variedad de estructuras que presentan la caracterización detallada del enlace en estos compuestos, utilizando las herramientas de la química teórica, es de enorme interés para poder entender la estructura de clusters más complejos.

A este número de posibles isómeros estructurales hay que añadir la posibilidad de que se encuentren asimismo en diferente estado de multiplicidad dependiendo de la naturaleza del heteroátomo. Para átomos como Al, por ejemplo, podemos tener para cada isómero los correspondientes estados doblete y cuadruplete que pueden ser competitivos en energía.



**Figura 2.2:** Principales estructuras de los isómeros  $C_3X$

Este interés ha motivado que en los últimos años hayan aparecido un gran número de estudios teóricos sobre los primeros clusters de carbono dopados con aluminio, (Barrientos et al. 2000; 2001; Redondo et al. 2001; 2004; Largo et al. 2002; Malik et al. 2013; Villanueva et

al. A. 2012, Li et al. 2007; Karamanis, et al. 2010; Tam et al. 2013). A pesar de ello, la información sobre este tipo de compuestos es todavía escasa y se limita generalmente a los compuestos más sencillos.

En consecuencia en este trabajo de investigación hemos llevado a cabo un estudio teórico-computacional explorando de forma exhaustiva las superficies de energía potencial doblete y cuadruplete de los isómeros  $[Al,C,C,C]$  y  $[Al,C,C,Si]$ . Caracterizamos diferentes especies correspondientes a las estructuras de cadena abierta (bien lineales o angulares), romboidales donde el cuarto átomo se enlaza a través de uno de los lados de un triángulo, cíclicas (fan) resultantes de la interacción de un átomo con una estructura cuasi-lineal de tres miembros, y finalmente estructuras conteniendo anillos de tres miembros. Es importante destacar que un isómero con estructura de ciclo de tres miembros puede corresponder a un auténtico anillo o a una estructura en forma de T, de esta forma los estudios teóricos pueden ayudar a entender no solo la estructura molecular de estos compuestos sino también entender las interacciones de enlace. Para estas diferentes estructuras se consideraron todas las posibles combinaciones de átomos. De esta manera analizamos un total de 15 isómeros.

En el presente Proyecto de Investigación, además de analizar la estructura y proporcionar distinta información espectroscópica sobre los distintos isómeros estudiados (incluyendo constantes de rotación, frecuencias de vibración, intensidades de infrarrojo y momentos dipolares) pretendemos llevar a cabo un análisis detallado del esquema de enlace que tiene lugar en cada uno de los isómeros. Para ello llevaremos a cabo un análisis topológico de la densidad electrónica aplicando la teoría de Bader (Bader 1990).

Finalmente para cada una de las estructuras consideradas hemos realizado un estudio comparativo entre los sistemas  $[Al,C,C,C]$  y  $[Al,C,C,Si]$  con el objeto de analizar las repercusiones que tiene la sustitución de un átomo de carbono por un átomo de silicio en el tricarburo de aluminio.

A través de estos estudios pretendemos no solo proporcionar información estructural, energética, espectroscópica y del enlace sobre los distintos isómeros de los compuestos  $[Al,C,C,C]$  y  $[Al,C,C,Si]$  sino también demostrar que utilizando de forma conjunta distintas herramientas mecanocuánticas se puede no sólo caracterizar el enlace químico en estas moléculas sino que además es posible racionalizar la preferencia estructural.

### 3. Objetivos y Plan de trabajo

#### 3.1 Objetivos

Los objetivos que hemos pretendido alcanzar con este Trabajo Fin de Grado son:

1. Determinar la estabilidad de los isómeros del sistema [Al,C,C,C].
2. Determinar los parámetros espectroscópicos para los isómeros más estables del sistema [Al,C,C,C] con el objeto de que puedan ayudar a detección experimental.
3. Analizar el enlace químico en los isómeros del sistema [Al,C,C,C] que nos permite determinar el tipo de estructuras que presentan.
4. Determinar la estabilidad de los isómeros del sistema [Al,C,C,Si].
5. Determinar los parámetros espectroscópicos para los isómeros más estables del sistema [Al,C,C,Si] que puedan ayudar a detección experimental.
6. Analizar el enlace químico en los isómeros del sistema [Al,C,C,Si] que nos permite determinar el tipo de estructuras que presentan.
7. Analizar el efecto de la sustitución de un átomo de carbono por uno de silicio. Esto se realiza desde dos puntos de vista:
  - Estructural
  - Energético

## 3.2 Plan de trabajo

Para poder alcanzar los objetivos descritos en el apartado anterior se han seguido las siguientes etapas en la realización de este trabajo:

1. Revisión bibliográfica. A partir de ella hemos decidido los sistemas a estudiar.
2. Optimización de geometrías y análisis vibracional de los diferentes isómeros del sistema [Al,C,C,C].
3. Determinación de la estabilidad relativa de los diferentes isómeros del sistema [Al,C,C,C].
4. Análisis del enlace de los isómeros [Al,C,C,C].
5. Optimización de geometrías y análisis vibracional de los diferentes isómeros del sistema [Al,C,C,Si].
6. Determinación de la estabilidad relativa de los diferentes isómeros del sistema [Al,C,C,C].
7. Análisis del enlace de los sistemas [Al,C,C,Si].
8. Comparación de los compuestos [Al,C,C,C] y [Al,C,C,C] para analizar el efecto de la sustitución de un átomo de carbono por uno de silicio.
9. Obtención de conclusiones.
10. Elaboración de la memoria.

## 4. Metodología

En este capítulo introduciremos, los distintos conceptos y métodos de la química cuántica que se han empleado en este trabajo. Es fundamental el conocimiento de las distintas metodologías que ofrece actualmente la química cuántica, ya que el nivel de cálculo elegido a la hora de abordar un problema químico concreto, puede condicionar los resultados obtenidos, pudiendo ser estos erróneos o incompletos en función de las limitaciones de la metodología empleada.

El punto de partida de los métodos de la química cuántica y computacional aplicados a sistemas moleculares es la aproximación de Born-Oppenheimer

### 4.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

Un sistema aislado y sin perturbar, se encuentra en un estado estacionario que puede abordarse a través de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. El Hamiltoniano total, independiente del tiempo, se puede expresar como la suma del Hamiltoniano cinético de los núcleos y del Hamiltoniano electrónico, que contiene los términos cinéticos de los electrones y los términos potenciales correspondientes a interacciones entre electrones y núcleos, entre los electrones entre sí y entre los núcleos entre sí.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^M \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (1)$$

donde los subíndices  $\alpha$  y  $\beta$  se refieren a los núcleos y los subíndices  $i$  y  $j$  a los electrones.  $N$  es el número de electrones de la molécula,  $M$  el número de núcleos,  $m_{\alpha}$  la masa del núcleo  $Z_{\alpha}$  y  $Z_{\beta}$  es el número atómico correspondiente.

El término cruzado de la ecuación (1):

$$\sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} \quad (2)$$

impide separar las coordenadas electrónicas y nucleares y, por tanto, escribir la función de

onda total como  $\Psi(r,R) = \Psi_e(r)\Psi_n(R)$  donde  $r$  representa el conjunto de las coordenadas electrónicas y  $R$  todas las coordenadas nucleares. La aproximación de Born-Oppenheimer asume esta separación entre coordenadas electrónicas y nucleares (Simons et al. 1983; Simons y Nichols 1997; Bertrán et al. 2000).

De forma cualitativa la aproximación de Born-Oppenheimer se basa en que la masa de los núcleos es al menos del orden de 1836 mayor que la de los electrones y, en consecuencia, los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos. Esto nos permite decir que los núcleos están casi fijos con respecto al movimiento de los electrones. Los electrones van a experimentar un potencial estático debido a los núcleos, el cual varía dependiendo de la posición de los núcleos en cada instante de tiempo y a su vez los núcleos están sujetos a un potencial promedio creado por los electrones. Podemos fijar  $R$ , la configuración nuclear, en un valor  $R_\alpha$  y solucionar  $\Psi_e(r, R_\alpha)$ ; la función de onda electrónica depende sólo paramétricamente de  $R$ . Si hacemos esto para un intervalo de  $R$  obtendremos la superficie de energía potencial sobre la cual se mueven los núcleos del sistema (Simons y Nichols 1997). El concepto de superficie de energía potencial (SEP), como un mapa topográfico que describe el terreno sobre el que se mueven los núcleos, nace, de la aproximación de Born-Oppenheimer.

El Hamiltoniano molecular (1) lo podemos escribir de forma abreviada como:

$$\hat{H} = \hat{T}_n(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{ne}(r;R) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{nn}(R) \quad (3)$$

donde los subíndices  $e$  y  $n$  se refieren a los electrones y núcleos respectivamente.

La gran diferencia en las masas relativas de los electrones y el núcleo nos permite separar de forma aproximada la función de onda como un producto de términos nucleares y electrónicos. La función de onda electrónica  $\phi_e(r;R)$  se resuelve para unas coordenadas nucleares dadas:

$$\hat{H}_e \phi_e(r,R) = \left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{j=i}^M \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\} \phi_e(r,R) = E_e(R) \phi_e(r,R) \quad (4)$$

y la energía electrónica que se obtiene constituye el término potencial para el movimiento del núcleo descrito por la función de onda nuclear  $\phi_n(R)$ , calculada en:

$$\hat{H}_n \phi_n(R) = \left\{ -\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + E_e(R) + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right\} \phi_n(R) = E_{total} \phi_n(R) \quad (5)$$

El término de energía potencial en esta ecuación es la suma de la energía potencial nuclear  $\hat{V}_m(R)$  y de la energía electrónica obtenida de la solución de la ecuación de Schrödinger electrónica  $E_e(R)$ . Esta suma  $\hat{V}_n(R) + E_e(R)$ , generalmente se conoce como función de energía potencial o superficie de potencial (Hirst 1990).

## 4.2 Superficies de Energía Potencial

El concepto de SEP se deriva directamente de la aproximación de Born-Oppenheimer. Al resolver la ecuación electrónica (4) se halla la energía para una determinada configuración nuclear. El valor de esta energía (energía potencial) para todas las configuraciones nucleares posibles es lo que se conoce como SEP. La SEP puede ser aplicada a la solución de problemas químicos en campos tales como la Espectroscopía, la Cinética Química y la Termodinámica Química.

El principal problema para obtener la SEP radica en la elevada dimensionalidad de la misma, lo cual implica que para calcular la superficie completa se precisa un número enorme de cálculos electrónicos, ya que no existe ninguna forma de hallar una expresión analítica de la SEP. Así para estudiar una SEP se pueden emplear dos aproximaciones. La primera de ellas consiste en forzar a algunas variables a permanecer constantes a lo largo de la reacción y optimizar el resto (método de coordenada de reacción), pero esto en general puede resultar computacionalmente muy caro. La segunda aproximación considera todos los grados de libertad del sistema pero únicamente estudia los puntos de la SEP que corresponden a estructuras químicamente significativas, es decir, los puntos críticos o estacionarios de la SEP (método de búsqueda directa). Esta segunda aproximación es la que hemos seguido en este trabajo.

Los puntos críticos o estacionarios de la SEP se definen como aquellos puntos tales que las derivadas primeras de la energía respecto a las coordenadas  $R$  son todas nulas, es decir, tienen el gradiente nulo. Los puntos estacionarios se dividen en:



- **Mínimos**, son puntos estacionarios tales que al diagonalizar la matriz de derivadas segundas de la energía se obtienen los valores propios positivos. Estos mínimos se corresponden con estructuras de equilibrio, reactivos, productos e intermedios de reacción.
- **Puntos de silla (estado de transición)**, de orden  $n$  son puntos estacionarios, al igual que los mínimos, pero al diagonalizar la matriz de derivadas segundas se obtienen  $n$  valores propios negativos. Los puntos de silla más importantes en el análisis de una reacción química son los de primer orden ( $n=1$ ), que se identifican con los estados de transición del proceso.

Existen varios tipos de sistemas de coordenadas útiles para estudiar las SEPs, las más utilizadas son las coordenadas cartesianas y las coordenadas internas. Si se consideran coordenadas cartesianas la dimensión de un determinado sistema molecular de  $N$  átomos es  $3N$ . El sistema de coordenadas cartesianas es el más simple de los sistemas y tiene un carácter global. El inconveniente que presenta es que contiene configuraciones nucleares sin significado químico y un gran acoplamiento entre variables.

Dentro de las coordenadas internas tenemos las obtenidas mediante el método de la matriz  $Z$  y las coordenadas redundantes o naturales. El método de la matriz  $Z$  (Hehre et al. 1986; Schlegel et al. 1989) consiste en definir  $3N - 6$  coordenadas internas necesarias para especificar la geometría del sistema molecular en términos de  $N-1$  distancias interatómicas,  $N-2$  ángulos de enlace y  $N-3$  ángulos diedros. Estas coordenadas son útiles en sistemas de cadena abierta presentando inconvenientes en sistemas cíclicos.

Las coordenadas internas redundantes (Fogarasi et al. 1992) se basan en el uso de coordenadas localmente simétricas, habitualmente usadas en espectroscopía para describir los movimientos nucleares de los enlaces químicos, grupos funcionales y estructuras cíclicas. Es eficaz para sistemas cíclicos, a pesar de un pequeño aumento en el coste computacional debido a la redundancia en los grados de libertad. Pueden presentar inconvenientes a la hora de localizar estructuras intermedias y estados de transición y en su conversión a coordenadas cartesianas. El uso de coordenadas internas permite eliminar las traslaciones y las rotaciones globales del sistema. Con estas coordenadas se minimizan los acoplamientos (armónicos y anarmónicos) funcionando mejor en la optimización de geometría que las coordenadas cartesianas.

Dado que habitualmente no se dispone de una forma analítica de la SEP, la localización de puntos críticos o estacionarios debe hacerse mediante procedimientos numéricos. Existen multitud de algoritmos genéricos para encontrar los puntos críticos. A continuación analizamos los métodos usados en la localización de puntos críticos, mínimos y estados de transición, para posteriormente pasar a discutir su caracterización.

La localización de un mínimo puede basarse exclusivamente en cálculos de energía. En este procedimiento se fundamentan los métodos de localización directa. Son métodos que no suelen utilizarse en cálculos ab initio debido a su lenta convergencia y, por tanto, el gran número de pasos que requieren para su completa ejecución. La mayoría de las técnicas usadas actualmente incluyen el cálculo del gradiente que proporciona la dirección de mayor disminución energética, son los métodos descendentes. Estos métodos necesitan al menos una estimación aproximada de la segunda derivada de la energía (Hessiano). Con estos métodos el número de pasos para la convergencia va a ser menor que en los métodos de localización directa, aunque suponga mayor gasto computacional en cada paso.

La diagonalización de la matriz de derivadas segundas permite, además de caracterizar los puntos estacionarios, un análisis teórico del espectro de vibración de una molécula. Para ello el Hessiano debe obtenerse usando coordenadas cartesianas ponderadas que se definen por

$$X_i = x_i \sqrt{m_i} \quad (6)$$

donde  $x_i$  se refiere a una coordenada cartesiana ( $x, y, z$ ) del átomo  $i$  y  $m_i$  a su masa. Las columnas de la matriz unitaria que diagonaliza el Hessiano en coordenadas cartesianas ponderadas indican las componentes de los vectores propios que se denominan modos normales de vibración, mientras que los correspondientes valores propios,  $k_i$ , son las constantes de fuerza de cada modo normal. Suponiendo que las vibraciones de la molécula se comportan como osciladores armónicos, las frecuencias de los modos normales de vibración vienen dadas por:

$$\nu_i = (1/2\pi) \sqrt{k_i} \quad (7)$$

Para un mínimo los valores propios del Hessiano son todos positivos, por lo tanto poseerá todas las frecuencias positivas, mientras que un estado de transición posee una

frecuencia negativa o imaginaria debido a que presenta un valor propio del Hessiano negativo y el resto positivo.

### 4.3 Métodos de la Química Cuántica

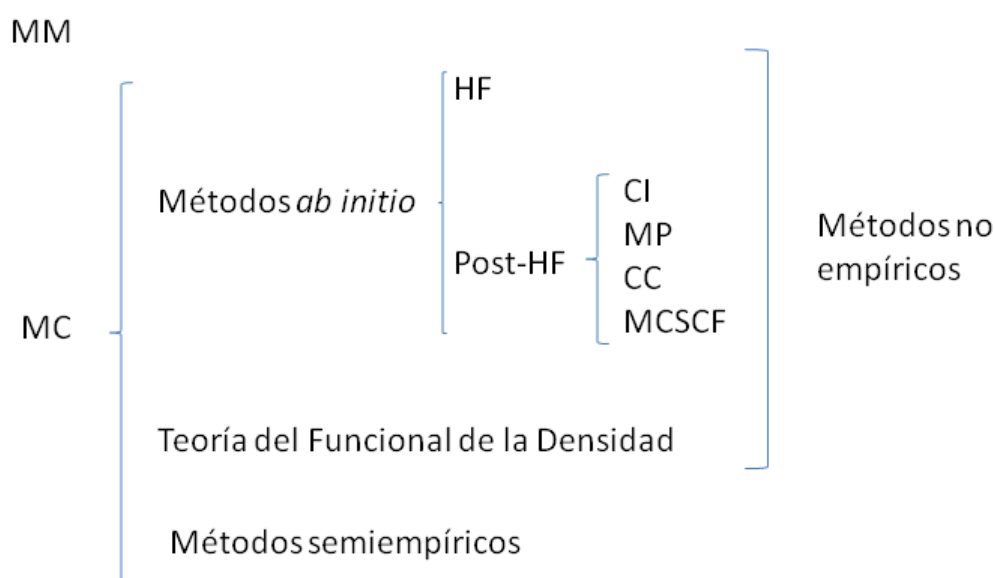
Los métodos computacionales están basados en el cálculo de las Superficies de Energía Potencial, las cuales se describen cómo las fuerzas de interacción entre sus átomos, y es así como los métodos computacionales difieren en la manera de calcularla. La química computacional abarca un amplio rango de métodos matemáticos que pueden dividirse en dos grandes categorías:

- **Mecánica Molecular (MM):** Aplica las leyes de la física clásica al núcleo molecular sin considerar explícitamente a los electrones.
- **Mecánica Cuántica (MC):** Se basa en la ecuación de Schrödinger para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica y que se subdivide a su vez en tres grandes grupos según el tratamiento realizado, métodos *ab initio*, métodos semiempíricos y métodos basados en la teoría del funcional de la densidad. Las diferentes metodologías de la Química Cuántica difieren en cómo abordan el planteamiento del Hamiltoniano y/o en el cálculo de los elementos del determinante secular. Podemos distinguir en general las siguientes metodologías:
  - a) **Métodos semiempíricos.** En ellos se pueden desprestigiar algunos términos del Hamiltoniano o simplificar algunas integrales, desprestigíandolas u obteniéndolas a partir de información experimental. Podemos distinguir:
    - Métodos monoelectrónicos. Se desprestigia la repulsión interelectrónica  $V_{ee}$  en el Hamiltoniano y las integrales se obtienen a partir de información experimental. Hückel (HMO, Hückel Molecular Orbital) para moléculas con sistema de electrones  $\pi$  conjugados y Extended Hückel (EHMO) para tratar moléculas generales.
    - Simplificación de integrales y uso de información experimental. Aproximación ZDO (zero differential overlap) y derivados: CNDO, INDO, MNDO, AM1, PM3.

b) **Métodos *ab initio*** (a partir de primeros principios). Se plantea un Hamiltoniano efectivo y las integrales se evalúan haciendo uso únicamente de los valores de constantes universales, no haciendo uso de información experimental.

- Hartree-Fock (HF) o método de Campo Autoconsistente (SCF, self consistent field): la repulsión interelectrónica se considera de forma promediada.
- Métodos post-HF. Incorporación de correlación electrónica a través de procedimientos variacionales (CI, MCSCF), perturbativos (MP), o agregados acoplados (CC).

c) **Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)**. Aplica una metodología alternativa, centrándose en la densidad electrónica. Puede formularse no obstante de manera parecida a Hartree-Fock (formulación de Kohn-Sham).



### 4.3.1 Teoría del Funcional de la Densidad

La base de la teoría del funcional de la densidad en los teoremas de Hohenberg-Kohn, (Hohenberg y Kohn 1964), el primero afirma que la energía del estado electrónico fundamental de un sistema puede determinarse si se conoce su densidad electrónica  $\rho(r)$ . Dicho de este modo, existe una correspondencia biunívoca entre la densidad electrónica del sistema y su energía. Mientras que la complejidad de la función de onda aumenta con el número de electrones la densidad electrónica tiene el mismo número de variables,

independiente del tamaño del sistema. El único problema es que, aunque ha sido demostrado que a cada densidad diferente le corresponde una energía fundamental distinta, el funcional que relaciona estas dos cantidades no es conocido. El segundo teorema de Hohenberg y Kohn nos permite utilizar el principio variacional, dado que para un determinado funcional la densidad electrónica real es aquella que minimiza la energía. Es decir, la energía es un funcional de la densidad y se expresa de la siguiente forma:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (8)$$

Donde  $T(\rho)$  representa la energía cinética,  $E_{en}(\rho)$  la energía de interacción electrón-núcleo y  $E_{ee}(\rho)$  la interacción electrón-electrón. Sin embargo, el teorema no dice cuál es la forma exacta del funcional o cómo construirlo. El gran paso que permitió aplicar este formalismo a la química cuántica fue dado por Kohn y Sham (1965) al considerar un sistema de  $2N$  electrones sin interactuar descrito por unos orbitales  $\phi_i$  de forma que la densidad electrónica de este sistema,  $\rho_s(\mathbf{r})$ , coincida con la del sistema real,  $\rho(\mathbf{r})$ , en el que sí hay interacciones.

$$\rho_s(r) = 2 \sum_{i=1}^N |\phi_i|^2 = \rho(r) \quad (9)$$

Así, la ecuación (8) puede reescribirse de la siguiente forma:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{en}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (10)$$

Donde  $T_s(\rho)$  es una aproximación a la energía cinética real  $T(\rho)$ , ya que corresponde a la de un sistema de  $N$  electrones sin interactuar:

$$T_s(\rho) = \sum_{l=1}^n \left\langle \phi_l \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_l \right\rangle \quad (11)$$

$J(\rho)$  es la energía de interacción de Coulomb electrón-electrón clásica y  $E_{xc}(\rho)$  es el denominado término de correlación e intercambio:

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + E_{ee}(\rho) - J(\rho) \quad (12)$$

Puede observarse que  $E_{xc}(\rho)$  engloba el resto de la energía cinética, que no se tenía en cuenta en  $T_s(\rho)$  por asumir un sistema de partículas independientes, además de la energía de interacción no clásica electrón-electrón.

La dificultad fundamental en la teoría del funcional de la densidad reside en encontrar expresiones adecuadas para  $E_{xc}(\rho)$ . Pero asumiendo que se conoce dicho funcional el problema a resolver es muy parecido al del método de Hartree-Fock. Es decir, se debe determinar el conjunto de orbitales  $\phi_i$  que minimicen la energía con el requerimiento de que éstos sean ortogonales. Las ecuaciones que resultan son las denominadas ecuaciones de Khon-Sham:

$$\hat{h}_{KS}(\mathbf{1})\phi_i = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2(\mathbf{1}) + \hat{V}_{ef}(\mathbf{1}) \right] \phi_i = E_i \phi_i \quad (13)$$

donde

$$\hat{V}_{ef}(\mathbf{1}) = \hat{V}_{ne}(\mathbf{1}) + 2 \sum_{i=1}^n \hat{J}_i(\mathbf{1}) + \hat{V}_{xc}(\mathbf{1}) \quad (14)$$

es un potencial efectivo que incluye el potencial de atracción electrón-núcleo  $V_{ne}$  el de repulsión electrón-electrón clásico y el potencial de correlación e intercambio:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (15)$$

Dado que  $V_{ef}(\mathbf{1})$  depende de la densidad electrónica total, la determinación de los orbitales  $\phi_i$  debe realizarse de forma iterativa. Si se conociera exactamente  $E_{xc}(\rho)$ , la resolución de estas ecuaciones daría la energía exacta del estado fundamental de un sistema, incluyendo, por tanto, toda la correlación electrónica. Así pues, a diferencia del método de Hartree-Fock, los métodos del funcional de la densidad incluyen la correlación electrónica, aunque de forma aproximada porque el funcional no es el exacto, pero el coste es similar al de un cálculo de Hartree-Fock.

Las ecuaciones de Khon-Sham se convierten en las ecuaciones de Hartree-Fock si

$$\hat{V}_{XC}(\rho) = - \sum_{I=1}^N \hat{K}_I(\mathbf{1}) \quad (16)$$

Se han desarrollado distintos tipos de funcionales, los cuales pueden agruparse en los siguientes tipos, según las aproximaciones que se realizan para estimar  $E_{xc}(\rho)$ .

### a) Aproximación de la densidad local de espín

En la aproximación de la densidad local de espín o LSDA (*Local Spin Density Approximation*) se asume que el funcional sólo depende de la densidad, tratada como la de un gas uniforme de electrones. La energía de intercambio calculada para un gas uniforme de electrones viene dada por la fórmula de Dirac:

$$E_x^{LSDA}(\rho) = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (17)$$

Si se considera que  $E_{xc}(\rho) = E_x^{LSDA}(\rho)$ , es decir, se desprecia el término de correlación, tenemos el método aproximado  $X_\alpha$  propuesto por Slater en el año 1951, que se puede considerar como el precedente de los métodos DFT.

### b) Aproximación de gradiente generalizado

Para un sistema molecular el modelo de gas uniforme de electrones es una referencia muy simplificada para su uso en dicho sistema. Una primera mejora, a la aproximación anterior, se obtiene haciendo que las energías de correlación e intercambio dependan no sólo de la densidad  $\rho$ , sino también del módulo del gradiente de la densidad  $|\nabla\rho|$ . La incorporación de estas correcciones de gradiente da lugar a las llamadas aproximaciones de gradiente generalizado o GGA (*Generalized Gradient Approximations*).

En general, estos métodos parten del funcional LSDA al que se le añaden términos de corrección de gradiente. Para el intercambio cabe destacar el funcional propuesto por Becke en 1988, B88, (Becke 1988) y para el funcional de correlación el Perdew y Wang del año 1991, PW91, (Perdew y Wang 1992). Otro funcional de gradiente generalizado para el cálculo de la energía de correlación es el desarrollado por Lee, Yang y Parr o LYP (Lee et al. 1988). La combinación del funcional de intercambio de Becke con los de correlación PW91 ó LYP da lugar a los métodos BPW91 y BLYP, respectivamente.

### c) Aproximación meta-gradiente generalizado

Además de la densidad y de su gradiente los funcionales meta-GGAs incorporan la densidad de la energía cinética y/o la laplaciana de la densidad:

$$Z(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\nabla \chi_i(r)|^2 \quad (18)$$

$$E_{xc}^{meta-GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho) dr \quad (19)$$

Las expresiones analíticas de estos funcionales se vuelven cada vez más complejos.

### d) Funcionales híbridos

Otro tipo de funcionales, denominados híbridos, se obtienen incorporando parte de la energía de intercambio HF. Esta aproximación se justifica por la llamada “conexión adiabática” como mezcla de HF y DFT. Definen  $E_{xc}$  como:

$$E_{xc} = C_{HF} E_x^{HF} + C_{DFT} E_{xc}^{DFT} \quad (20)$$

donde el primero es un término de intercambio HF y el segundo un funcional puro DFT.

El funcional híbrido más popular es el B3LYP. En él, se define el potencial de correlación-intercambio como (Becke 1993):

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0 (E_x^{exact.} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{LYP} \quad (21)$$

donde  $E_{xc}^{LSDA}$  es la LSDA que engloba la energía de correlación-intercambio,  $E_x^{exact.}$  es la energía de intercambio HF,  $\Delta E_x^{B88}$  es la corrección del gradiente para la LSDA y  $\Delta E_c^{LYP}$  es el funcional de correlación Lee, Yang y Parr que incluye los términos locales y no locales. Los coeficientes de la ecuación se han determinado por ajuste lineal de mínimos cuadrados utilizando datos experimentales termodinámicos de 56 energías de atomización, 42 potenciales de ionización, 8 afinidades protónicas y 10 energías atómicas del primer periodo. Los valores óptimos resultantes son:  $a_0 = 0.20$ ,  $a_x = 0.72$  y  $a_c = 0.81$ .



En muchos casos, con los funcionales GGA ó híbridos se pueden conseguir resultados de precisión similar a los obtenidos con métodos post-Hartree-Fock, pero con un coste computacional significativamente menor. Por ello constituyen una alternativa para estudiar sistemas con un número elevado de electrones.

Para este estudio hemos seleccionado el funcional híbrido B3LYP por dos razones. En primer lugar, se trata de un estudio preliminar donde se han considerado 15 isómeros diferentes y realizar el estudio para todos ello usando un método que incluya energía de correlación a nivel ab initio resultaría muy costos tanto desde el punto de vista computacional como del tiempo necesario. Por otro lado, estudios previos realizados por nuestro grupo de investigación han revelado que para este tipo de sistemas el funcional B3LYP da lugar a resultados muy próximos y conclusiones análogas a los obtenidos a niveles como CCSD(T) (Barrientos et al. 2000; 2001; Redondo et al. 2001; 2004; Largo et al. 2002; Villanueva et al. A. 2012)

## **4.4 Funciones de base**

Antes de iniciar el proceso de resolución de la ecuación de Schrödinger es necesario elegir cuáles son las funciones de base que se van a usar. Esta cuestión tiene dos aspectos: qué tipo de funciones y cuántas funciones. Ambos aspectos y sobre todo el segundo introducen una dependencia no conceptual en la calidad de los resultados y suelen realizarse teniendo en cuenta consideraciones computacionales.

Las funciones de base que vamos a considerar son de dos tipos: funciones de tipo Slater y las Gaussianas. En cuanto al número de funciones de base ( $m$ ), a medida que aumenta su número, la descripción molecular es mejor y la energía total disminuye.

### **4.4.1 Funciones de base tipo Slater**

Según las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan, o la aproximación de Kohn y Sham en la teoría del funcional de la densidad, cada orbital molecular se puede poner como combinación lineal de un conjunto de funciones de base. A raíz de lo cual podemos expresar los orbitales moleculares como combinación lineal de los orbitales atómicos, aproximación LCAO (Linear Combination Atomic Orbitals), y estos a su vez describirles por funciones hidrogenoides. Ahora bien, la utilización de estas funciones presenta problemas debido a la enorme dificultad que representa la resolución de integrales bielectrónicas. Slater propone uso

los denominados "orbitales tipo Slater" o STO (Slater Type Orbitals) (Slater 1930):

$$\chi_{\alpha,n,l,m} = N(n,\alpha)r^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{l,m}(\theta,\varphi) \quad (22)$$

donde  $n$  y  $\alpha$  son parámetros variacionales, en cálculos ab initio al parámetro  $n$  se le da el valor fijo del número cuántico principal y  $\alpha$  se obtiene por minimización de la energía SCF del átomo, para el cálculo de moléculas se suelen utilizar los exponentes  $\alpha$  optimizados en átomos;  $\zeta$  se trata de una constante relativa a la carga nuclear efectiva;  $l$ ,  $m$  son los números cuánticos; orbital y magnético  $Y_{l,m}$  son los armónicos esféricos, y  $N(n,\alpha)$  es una constante de normalización.

Es importante observar en estas ecuaciones que la parte radial de las funciones STO es independiente de la subespecie de simetría, es decir, depende sólo del número cuántico principal  $n$ , y sigue dependiendo exponencialmente de  $r$ , con lo que los orbitales atómicos correspondientes a los distintos subniveles de simetría tendrán la misma parte radial y únicamente se distinguirán en la parte angular  $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ .

Cuando se asigna un STO a cada uno de los orbitales atómicos la base se denomina **simple zeta (SZ) o base mínima**. Las bases mínimas proporcionan una representación muy pobre, sobre todo en átomos con un número atómico elevado. Si cada orbital atómico está descrito por dos STO se denomina base **doble zeta (DZ)**, las cuales dan una buena representación para la mayoría de los propósitos. Si se utiliza más de dos STO para cada orbital atómico se denominan **base multi-zeta (MZ) o extendidas**. Las bases extendidas producen resultados muy cercanos a los suministrados por las funciones HF. Estas últimas bases se utilizan menos ya que el tiempo de cálculo necesario para la realización de un cálculo molecular depende muy estrechamente del número de funciones de base utilizadas ( $m$ ). Dicha dependencia es aproximadamente del orden de  $m^4$  y, por tanto, cálculos moleculares utilizando bases extendidas pueden resultar generalmente prohibitivos desde el punto de vista computacional.

El cálculo de integrales moleculares de tres o cuatro centros exige un elevadísimo tiempo de cálculo cuando se utilizan funciones de base STO. Estas bases han sido ampliamente utilizadas en moléculas diatómicas pero no para moléculas mayores. Este problema hace que se hayan desarrollado otro tipo de funciones de base.

## 4.4.2 Funciones de base tipo gaussiana

Las funciones de base tipo Gaussiana o GTO (Gaussian Type Orbitals) (Boys 1930), están definidas por

$$\chi_{\alpha,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = N(n,\alpha)r^{n+1}e^{-\alpha r^2}Y_{l,m}(\theta,\varphi) \quad (23)$$

$$N(n,\alpha) = \frac{2^{2n+3/2}}{(2n-1)!\sqrt{\pi}}\alpha^{2n+1/4} \quad (24)$$

donde los armónicos esféricos  $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$  se han supuesto normalizados.

Como puede verse la dependencia de la función con  $r$  es de tipo Gaussiana. Los exponentes de las funciones Gaussianas se optimizan minimizando la energía SCF en cálculos atómicos, o ajustando combinaciones lineales de Gaussianas a funciones de tipo Slater, usando el método variacional o el de mínimos cuadrados.

Las bases GTO tienen la propiedad de que el producto de dos de estas funciones GTO, centradas en dos puntos diferentes del espacio, se reduce a una combinación lineal de GTO centradas en un punto del espacio perteneciente al segmento que los unía. Por lo tanto, el cálculo de las integrales moleculares que involucran a tres o más centros puede reducirse al cálculo de integrales moleculares de tan sólo dos centros. Esta propiedad ha hecho que sean las funciones más utilizadas en los cálculos moleculares.

Estas funciones no describen bien el comportamiento de las funciones HF, ni en las regiones próximas al núcleo ni en las regiones más alejadas del mismo, debido a su forma funcional. Esto hace que el número de funciones de base GTO para obtener resultados similares a los obtenidos con STO tiene que ser más del doble. Así pues, una sola función Gaussiana da una representación muy pobre de un orbital atómico. Para intentar resolver este problema, se usan las denominadas **funciones Gaussianas contraídas** o CGTO, que se expresan como combinación lineal de funciones Gaussianas con distintos exponentes, denominadas funciones Gaussianas primitivas o PGTO, siendo el número de funciones contraídas menor que el de primitivas. Los coeficientes de esta combinación lineal o contracción se determinan para cálculos atómicos y sus valores se mantienen fijos en los cálculos moleculares. Las funciones contraídas están formadas por funciones de base primitivas del mismo tipo de simetría y centradas en el mismo núcleo.

Hay dos tipos diferentes de contracción de funciones primitivas a funciones contraídas: contracción segmentada y general (Jensen 1999). La contracción segmentada, se establece que dada una serie de funciones primitivas de partida éstas son contraídas por coeficientes determinados convenientemente, de forma que cada función primitiva se usa sólo en una función contraída. En algunos casos puede ser necesario duplicar una base primitiva en dos bases contraídas adyacentes. Los coeficientes pueden ser determinados por una optimización variacional, por ejemplo por un cálculo HF atómico. En una contracción general todas las funciones primitivas entran a formar parte de todas las funciones contraídas pero con diferentes coeficientes de contracción.

Hay una gran variedad de funciones de base contraídas disponibles pudiendo seleccionar en cada caso aquellas que sean aptas para nuestros cálculos.

### **Bases extendidas mediante funciones de polarización y difusas**

Las funciones de base que hemos descrito han sido optimizadas sobre átomos y, por lo general, son inadecuadas para la descripción del enlace químico. Cuando un átomo entra a formar parte de una molécula el resto de átomos produce sobre él un campo eléctrico polarizándose la carga (su distribución de carga no es simétrica). Por ello, introducimos las **funciones de polarización** que permiten describir los desplazamientos del centro de densidad de carga. Esto se consigue introduciendo funciones de mayor número cuántico, es decir, funciones *d* o *f* en átomos pesados y funciones *p* en átomos de hidrógeno.

Las **funciones difusas** son Gaussianas con bajos exponentes de tipo *s* y *p* que se añaden al conjunto de funciones de base. Los exponentes se optimizan a nivel Hartree-Fock y Møller-Plesset. Estas funciones son importantes para describir estados excitados, aniones o interacciones tipo van der Waals.

### **Funciones de base de Contracción General**

Dentro de estas funciones de base de contracción general las que hemos usado en este trabajo son las bases consistentes en correlación (correlation consistent, cc). Son bases tipo gaussianas. Estas funciones de base se han generado partiendo de un conjunto de funciones de base HF, a las que se añaden nuevas funciones (incluidas funciones de polarización) optimizando sus coeficientes y exponentes a nivel CISD. El nombre de correlación consistente se refiere al hecho de que las funciones de base se toman de manera que funciones

que contribuyan de manera similar en la energía de correlación sean incluidas al mismo nivel, independiente del tipo de funciones. Un rasgo de las funciones de base *cc* es que el error de energía de las bases *sp* puede ser comparable al error de correlación debido a que el espacio de polarización es incompleto.

Se dispone de varios tamaños de funciones de base *cc* en términos del número final de funciones contraídas. Estas funciones de base *cc* se denominan: *cc-pVDZ*, *cc-pVTZ*, *cc-pVQZ*, *cc-pV5Z* y *cc-pV6Z* (correlation consistent polarized Valence Doble/ Triple/ Cuadruple/ Quintuple/ Sextuple Zeta). Un aumento en calidad incrementa cada tipo de función de base en uno y añade un nuevo tipo de función de polarización de orden más alto (Dunning 1989). Para determinar el número de funciones que incluye cada base *cc-pVXZ* se considera el espacio activo y se toman las *X* funciones para cada orbital atómico de valencia con el mayor valor del número cuántico *l*. A partir de aquí se forma un conjunto de funciones menos conforme aumenta el número cuántico *l* y una función disminuye el número cuántico *l*. Así por ejemplo, la base *cc-pVTZ* incluye un conjunto de funciones [4s3p2d1f] para los átomos Li-Ne lo que supone 30 funciones; y un conjunto [3s2p1d] que implica 14 funciones para los átomos de hidrógeno y helio. Las funciones de base *cc* pueden ser aumentadas con funciones difusas adicionales, añadiendo el prefijo *aug-* al acrónimo (Kendall et al. 1992). En este caso se añade una función más para cada tipo de función “*l*” que tengamos. La base *aug-cc-pVTZ* incluye un conjunto de funciones [5s4p3d2f] lo que suponen 46 funciones para los átomos Li-Ne y un conjunto [4s3p2d] es decir 29 funciones para los átomos de hidrógeno y helio.

#### 4.5 Análisis de la densidad electrónica. Método de Bader (QTAIM)

La teoría de la estructura molecular de Bader (1990) es un formalismo que permite definir de manera matemática el concepto de átomo en una molécula, el enlace químico, la estructura y la estabilidad molecular. Además permite describir los distintos tipos de enlaces e interacciones entre átomos, relacionándolos con los conceptos que habitualmente se maneja en química.

La teoría de Bader gira en torno al análisis de la densidad de carga electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ . Las propiedades topológicas de  $\rho(\mathbf{r})$  vienen resumidas por el número y clase de los **puntos críticos**, es decir de aquellos puntos en los cuales se anula su gradiente ( $\nabla\rho(\mathbf{r})=0$ ). Los puntos críticos se clasifican por el par  $(\omega,\sigma)$ , donde  $\omega$  es el rango (número de valores propios del

Hessiano o curvaturas de  $\rho(r)$  no nulas en el punto crítico), y  $\sigma$  es la signatura (diferencia entre el número de curvaturas positivas y negativas). Hay distintos tipos de puntos críticos que van a ser importantes para la descripción estructural de un sistema molecular:

- a) (3,-3). Corresponden a máximos locales de  $\rho(r)$  y se asocian a las posiciones de los núcleos.
- b) (3,-1). Máximos en dos direcciones y mínimos en la tercera. Corresponden a puntos críticos de enlace.
- c) (3,+1). Máximos en una dirección y mínimos en las otras dos. Corresponden a puntos críticos de anillo en estructuras cíclicas.
- d) (3,+3). Mínimo local de  $\rho(r)$ . Corresponden a puntos críticos de caja.

De todos ellos son particularmente importantes los puntos (3,-1), ya que caracterizan matemáticamente la existencia de enlace químico entre dos átomos. Además el valor de  $\rho(r)$  en el punto crítico de enlace permite definir el correspondiente orden de enlace. También son muy importantes los puntos críticos de anillo (3,+1), ya que igualmente permiten caracterizar matemáticamente la existencia de una estructura cíclica.

Otra magnitud también fundamental en la teoría de Bader es la **Laplaciana de  $\rho(r)$** , ya que entre otras cosas permite clasificar las interacciones entre los átomos. La Laplaciana de la densidad de carga determina dónde se encuentra concentrada la carga electrónica ( $\nabla^2 \rho(r) < 0$ ) y dónde disminuye la densidad de carga ( $\nabla^2 \rho(r) > 0$ ). El análisis de la Laplaciana de  $\rho(r)$  permite identificar distintos tipos de interacciones entre átomos:

- a) Cuando  $\rho(r)$  toma un valor alto y  $\nabla^2 \rho(r) < 0$  la carga electrónica se concentra en la región internuclear, y se dice que se trata de una *interacción compartida* (covalente).
- b) Cuando  $\rho(r)$  es pequeña y  $\nabla^2 \rho(r) > 0$  se habla de *interacción de capa cerrada*, característica de enlaces iónicos, enlaces de hidrógeno o moléculas de van der Waals.
- c) Se dan diversas interacciones intermedias, cuando no se pueden clasificar categóricamente en una de las anteriores.

Una propiedad interesante es la **densidad de energía total  $H(\mathbf{r})$**  es la suma de las densidades de energía cinética  $G(\mathbf{r})$  y potencial  $K(\mathbf{r})$  en el punto crítico. La densidad de energía total es útil para caracterizar el grado de covalencia de un enlace. Si  $H(\mathbf{r})$  es negativa, el sistema se estabiliza por la acumulación de densidad de carga electrónica en la región internuclear, característica típica de interacciones covalentes. Si  $H(\mathbf{r})$  es positivo la acumulación de densidad de carga en la región entre los núcleos conduce a una desestabilización del sistema que es el comportamiento observado en interacciones iónicas y sistemas de Van der Waals. Junto a esto se puede analizar de forma cuantitativa el carácter covalente de una interacción teniendo en cuenta la relación  $|K(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ . Este cociente toma valores mayores que 2 para interacciones covalentes, menores que 1 para interacciones no covalentes y entre 1 y 2 para enlaces covalentes parciales.

## 5. Discusión y Resultados

En este Trabajo Fin de Grado hemos realizado un estudio teórico de los sistemas  $[Al,C,C,C]$  y  $[Al,C,C,Si]$ . Para cada tipo de compuesto en primer lugar, localizaremos los diferentes isómeros estructurales, analizaremos su estabilidad relativa así como los parámetros geométricos, a continuación para los isómeros más estables, que son los que presentan interés desde el punto de vista experimental, proporcionaremos los parámetros espectroscópicos que sirvan de ayuda en su detección experimental. Por último, haremos un análisis de la densidad electrónica para ver el tipo de enlaces que presentan los diferentes isómeros. Una vez caracterizados los dos sistemas, con los resultados obtenidos podremos analizar los efectos que se producen tanto estructurales como energéticos cuando un átomo de carbono perteneciente al segundo periodo es sustituido por su análogo del tercero, silicio. El estudio lo vamos a realizar a nivel DFT utilizando el funcional híbrido B3LYP (Becke 1993) junto con el conjunto de funciones de bases de contracción generalizada aug-cc-pVTZ (Dunning 1989; Kendall et al. 1992) que es de tipo triple-zeta e incluye funciones de polarización y difusas.

### 5.1 Isómeros $[Al,C,C,C]$

Este tipo de sistemas como hemos indicado en la Introducción pueden adoptar gran variedad de geometrías que además suelen estar muy próximos en energía. Por ello se han buscado isómeros de cadena abierta (con el aluminio en posición terminal y central), tipo fan, rómbicos y cíclicos con anillos de tres miembros (con el aluminio exocíclico y ocupando una posición interior dentro del ciclo). El sistema  $[Al,C,C,C]$  posee un total de 31 electrones, 18 electrones por los tres átomos de carbono y 13 electrones del átomo de aluminio, por ello los diferentes isómeros van a presentar estados de multiplicidad doblete, cuadruplete, etc.. En este estudio hemos estudiado para cada uno de los isómeros los estados electrónicos doblete y cuadruplete, estados sextupletes o de mayor multiplicidad no se han considerado, pues están muy altos en energía y por tanto, no son competitivos. En la memoria sólo vamos a presentar para cada isómero los resultados correspondientes al estado electrónico más estable.



### 5.1.1 Estructura y estabilidad de los isómeros

En la Figura 5.1 se recogen las geometrías optimizadas de los diferentes isómeros localizados para el sistema [Al,C,C,C]. Las correspondientes energías relativas se presentan en la Tabla 5.1. En la tabla se incluyen diferencias de energía electrónica con y sin la energía de vibración en el punto (ZPVE), diferencias de entalpía y energía libre de Gibbs. Las funciones termodinámicas entalpía y la función de Gibbs se han calculado haciendo uso de la termodinámica molecular considerando las aproximaciones de gas ideal, rotor rígido y oscilador armónico a una temperatura de 298K y una presión de 1 atm.

Hay que reseñar, que en el medio interestelar las temperaturas son próximas a los 0 K y en esas condiciones  $\Delta H$  y  $\Delta G$  son prácticamente iguales a  $\Delta E$ . Por tanto este valor es el útil a la hora de discutir las estabildades en ese contexto. Incluimos también las diferencias de  $\Delta H$  y  $\Delta G$  a 298 K pues estos valores pueden ser de utilidad para estudios experimentales.

Todas las estructuras que se presentan en la Figura 5.1 corresponde a auténticos mínimos en su correspondiente superficie de energía potencial, es decir todas las frecuencias son reales. Como puede verse se han localizado dos estructuras lineales, una fan, una rómbica y una cíclica. Hay que señalar que la estructura cíclica con el aluminio exocíclico se ha localizado, pero presenta una frecuencia imaginaria, lo que significa que no es un mínimo sino que se trata de un estado de transición. El análisis del modo normal asociado a la frecuencia imaginaria indica que se trata del estado de transición para la interconversión del isómero rómbico.



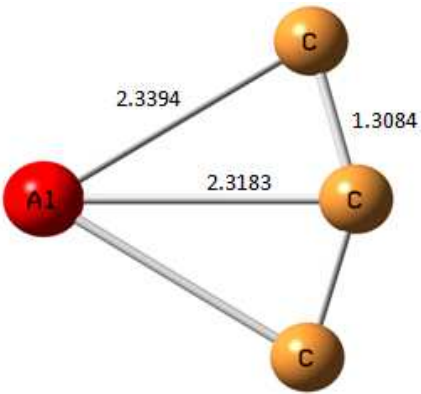
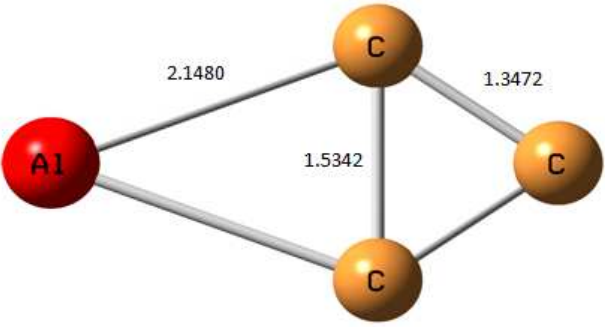
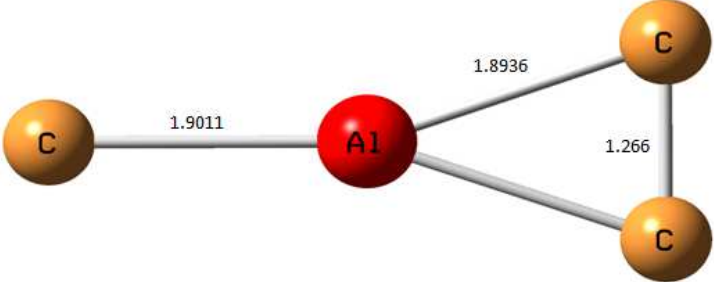
| Isómero                   | Estado                      | $\Delta E$ | $\Delta(E+ZPVE)$ | $\Delta H$ | $\Delta G$ |
|---------------------------|-----------------------------|------------|------------------|------------|------------|
| AlC <sub>3</sub> -lineal  | <sup>2</sup> Π              | 0,0        | 0,0              | 0,0        | 0,0        |
| CAICC-lineal              | <sup>4</sup> Σ              | 80,0       | 79,0             | 79,3       | 78,2       |
| AlC <sub>3</sub> -fan     | <sup>2</sup> B <sub>2</sub> | 9,1        | 8,5              | 8,4        | 8,0        |
| AlC <sub>3</sub> -rómbica | <sup>2</sup> A <sub>1</sub> | 2,3        | 2,5              | 2,0        | 2,8        |
| CAICC-ciclo               | <sup>4</sup> A <sub>2</sub> | 65,8       | 65,3             | 65,0       | 65,1       |

**Tabla 5.1.** Energías entalpías y energía libre de Gibbs relativas en kcal/mol para los distintos isómeros [Al,C,C,C]. Las energías se han calculado respecto al isómero lineal.

Si analizamos las energías de los diferentes isómeros, que se muestran en la Tabla 5.1, vemos que el isómero más estable corresponde a la geometría lineal con el átomo de aluminio en posición terminal. El siguiente isómero en estabilidad es el rómbico, que se sitúa a sólo 2,5 kcal/mol del lineal. El isómero de estructura fan le sigue en estabilidad a 8,5 kcal/mol de la estructura lineal. Los menos estables corresponden a la estructura cíclica y la lineal con el átomo de aluminio no terminal que se sitúan a 65,3 y 79,0 kcal/mol, respectivamente, es decir los isómeros en los cuales el Al no ocupa una posición terminal son mucho más inestables. La diferencia de energía entre los tres isómeros más estables es menor de 10 kcal/mol, lo que indica que los isómeros  $\text{AlC}_3$ -lineal,  $\text{AlC}_3$ -fan y  $\text{AlC}_3$ -rómbica pueden ser relevantes desde un punto vista experimental.

Si analizamos la estabilidad considerando los valores de  $\Delta H$  y  $\Delta G$  a 298 K la estabilidad encontrada es muy similar.

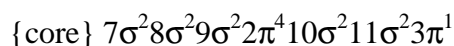
A continuación se tratarán las distintas geometrías que se muestran en la Figura 5.1, en las cuales se detallarán sus parámetros geométricos, los cuales se han obtenidos por una optimización a nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ.

|   |  |
|---|--|
| <p>Estructura lineal:<br/>AlC<sub>3</sub>-lineal</p>                          |    |
| <p>Estructura lineal:<br/>CAICC-lineal</p>                                    |    |
| <p>Estructura cíclica<br/>tipo "Fan":<br/>AlC<sub>3</sub>-fan</p>             |   |
| <p>Estructura cíclica<br/>róbica:<br/>AlC<sub>3</sub>-róbica</p>              |  |
| <p>Estructura cíclica<br/>(anillos de tres<br/>miembros):<br/>CAICC-ciclo</p> |  |

**Figura 5.1** Geometrías optimizadas de los isómeros [Al, C, C, C]. Distancias en Å.

**a) Estructura AlC<sub>3</sub>-lineal:**

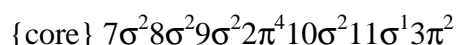
Esta estructura presenta una geometría lineal con el átomo de aluminio en un extremo, (Figura 5.1). Puede considerarse que se forma por la interacción del átomo de aluminio con un carbono terminal de una unidad C<sub>3</sub> lineal. Este isómero presenta un estado electrónico fundamental <sup>2</sup>Π, que corresponde a la siguiente configuración electrónica:



Como puede verse los valores de las distancias de los enlaces C-C están entre las características de un doble y triple enlace (1,34 y 1,20 respectivamente).

**b) Estructura CAICC-lineal:**

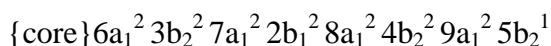
Como puede verse en la Figura 5.1, esta estructura presenta una geometría lineal con el átomo de aluminio situado en posición central de una unidad C<sub>3</sub> lineal. El estado fundamental de este isómero es <sup>4</sup>Σ y corresponde a la siguiente configuración electrónica:



Para esta geometría el estado cuadruplete es más estable que el estado doblete. Este isómero es el menos estable de todas las posibles estructuras del isómero [Al,C,C,C]. La distancia C-C está entre triple y doble y las distancias Al-C son más cortas que el isómero AlC<sub>3</sub>-lineal.

**c) Estructura AlC<sub>3</sub>-fan:**

Este tipo de estructura se la suele denominar como fan debido a que presenta una geometría con una forma similar a un abanico. En ella el átomo de aluminio está situado a un extremo unido a los tres carbonos simulando la forma de un abanico, Figura 5.1. Se puede considerar que se origina por la interacción perpendicular del Al con una cadena lineal C<sub>3</sub>. El estado electrónico fundamental de este isómero es un doblete, <sup>2</sup>B<sub>2</sub>, que corresponde con la siguiente configuración electrónica:



Las distancias de enlace C-C son cercanas a un enlace de carácter doble y la distancia del aluminio con los tres átomos de carbono es muy similar y mayor que las encontradas en los isómeros lineales.

#### d) Estructura AlC<sub>3</sub>-r6mbica:

Esta estructura presenta una geometr3a de tipo r6mbica, con el 6tomo de aluminio est6 situado en uno de los v6rtices del rombo, Figura 5.1. Este is6mero puede considerarse como el resultado de la interacci6n de un 6tomo de aluminio con el lado de la unidad C<sub>3</sub> c3clica. El estado electr6nico fundamental para este is6mero es <sup>2</sup>A<sub>1</sub> y corresponde a la siguiente configuraci6n electr6nica:

$$\{\text{core}\}6a_1^2 7a_1^2 3b_2^2 2b_1^2 8a_1^2 4b_2^2 9a_1^2 10a_1^1$$

Las distancias del aluminio con los carbonos son menores que en la estructura AlC<sub>3</sub>-fan. Las distancias C-C externas son pr6ximas a un enlace con car6cter doble y la interna es m6s cercana a un enlace de car6cter simple (1,54 6).

#### e) Estructura CAICC-ciclo:

Esta estructura presenta un ciclo de tres miembros formado por dos 6tomos de carbono y un 6tomo de aluminio, el 6tomo de carbono restante se encuentra unido al aluminio (Figura 5.1). Este is6mero presenta un estado electr6nico fundamental <sup>4</sup>A<sub>2</sub> que corresponde con la siguiente configuraci6n electr6nica:

$$\{\text{core}\}6a_1^2 7a_1^2 8a_1^2 3b_2^2 9a_1^2 2b_1^2 4b_2^1 3b_1^1 10a_1^1$$

El estado doblete es m6s alto en energ3a y no le incluimos. La distancia C-C es cercana a un enlace con car6cter doble y las distancias Al-C son similares a las encontradas para el is6mero CAICC-lineal.

### 5.1.2 Par6metros espectrosc6picos

Como hemos visto en el apartado anterior el is6mero m6s estable es el AlC<sub>3</sub>-lineal, pero los is6meros AlC<sub>3</sub>-rom y AlC<sub>3</sub>-fan est6n muy pr6ximos en energ3a (2,5 y 8,5 kcal/mol, respectivamente). Por tanto, es de esperar que los tres is6meros puedan obtenerse experimentalmente. Adem6s, los tres son relevantes como posibles especies interestelares. Por ello en este apartado vamos a recopilar una serie de par6metros espectrosc6picos que puedan ser de ayuda en su identificaci6n tanto en un laboratorio como en el medio interestelar.

En la tabla 5.2 se recogen las constantes rotacionales de los tres isómeros más estables junto a sus correspondientes momentos dipolares. Estos datos serán de ayuda para la posible identificación de estos compuestos tanto en laboratorio como en el medio interestelar.

| Isómero                  | Estado                      | A       | B      | C      | $\mu$ |
|--------------------------|-----------------------------|---------|--------|--------|-------|
| AlC <sub>3</sub> -lineal | <sup>2</sup> Π              |         | 2,4234 |        | 3,89  |
| AlC <sub>3</sub> -fan    | <sup>2</sup> B <sub>2</sub> | 13,2382 | 7,4212 | 4,7554 | 1,29  |
| AlC <sub>3</sub> -róbica | <sup>2</sup> A <sub>1</sub> | 35,7851 | 5,2187 | 4,5545 | 1,11  |

**Tabla 5.2.** Constantes rotacionales (GHz) y momentos dipolares (Debyes) para los isómeros más estables del sistema [Al,C,C,C].

En las Figuras 5.2, 5.3 y 5.4 se muestra el espectro infrarrojo para los isómeros AlC<sub>3</sub>-lin, AlC<sub>3</sub>-fan y AlC<sub>3</sub>-rom, respectivamente. Estas figuras se han obtenido a partir de los datos de las frecuencias de vibración armónicas y sus intensidades. En los espectros se dan los valores de las frecuencias más intensas en cm<sup>-1</sup>. Estos datos pueden ser de utilidad para su identificación usando espectroscopia IR.

El espectro de infrarrojo del isómero AlC<sub>3</sub>-lineal presenta tres transiciones intensas. La frecuencia más intensa a 1243 cm<sup>-1</sup> corresponde a tensión simétrica del grupo C<sub>3</sub>-lineal, la frecuencia de 411 cm<sup>-1</sup> corresponde a tensión Al-C<sub>3</sub> y la frecuencia a 1922 cm<sup>-1</sup> corresponde a la tensión asimétrica del grupo C<sub>3</sub>-lineal.

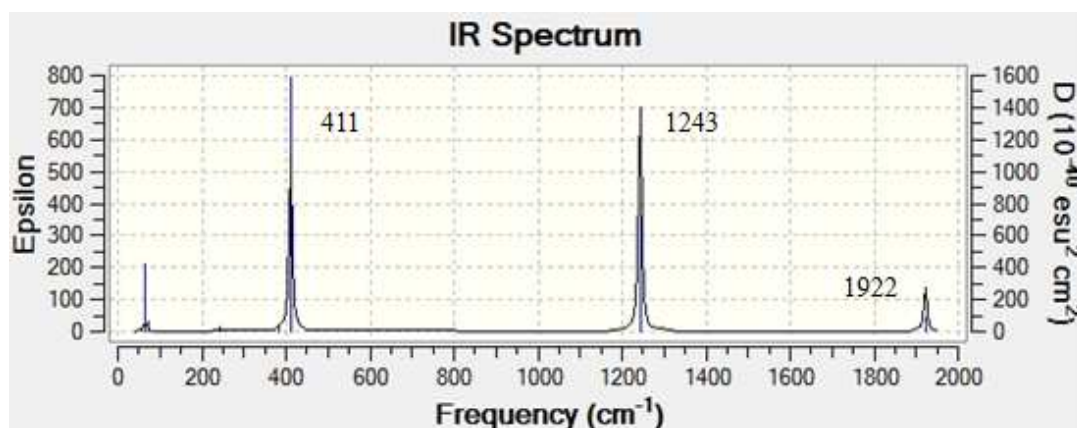


Figura 5.2. Espectro de infrarrojo del isómero AlC<sub>3</sub>-lineal

Para el isómero  $\text{AlC}_3$ -róbica las frecuencias más intensas del espectro están en 293, 472 y 1682  $\text{cm}^{-1}$  y corresponden a la tensión simétrica  $\text{Al-C}_3$ , tensión asimétrica  $\text{Al-C}_3$  y tensión asimétrica del grupo  $\text{C}_3$ .

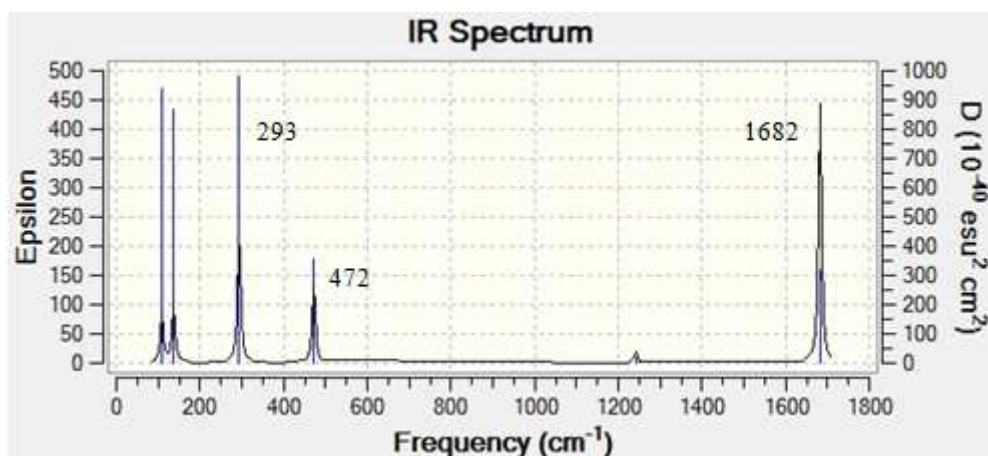


Figura 5.3. Espectro de infrarrojo del isómero  $\text{AlC}_3$ -róbica

En el espectro del isómero  $\text{AlC}_3$ -fan tiene la señal más intensa a 802  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la tensión  $\text{C-C}$  centrales, la tensión simétrica y asimétrica del  $\text{Al}$  con el grupo  $\text{C}_3$  corresponden con las frecuencias 393 y 266  $\text{cm}^{-1}$  y la frecuencia que aparece a 1584  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a tensión del grupo  $\text{C}_3$ .

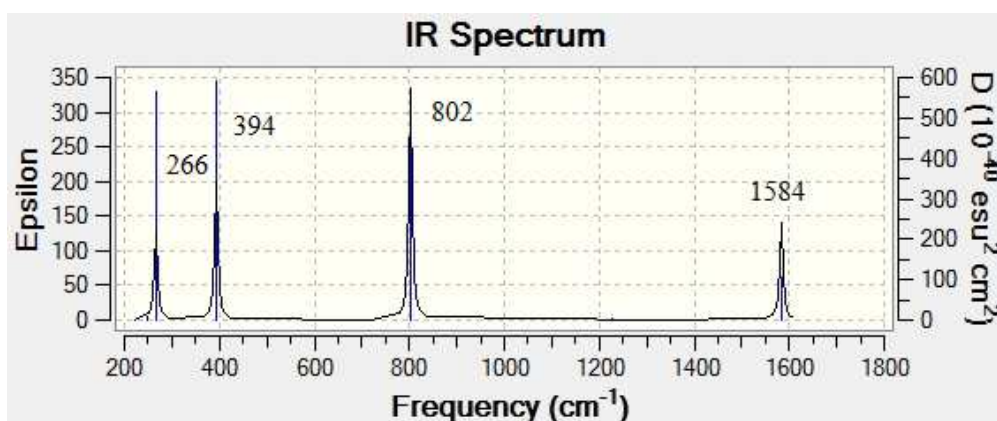


Figura 5.4. Espectro de infrarrojo del isómero  $\text{AlC}_3$ -fan

### 5.1.1 Análisis del enlace

Para realizar el análisis del enlace hemos utilizado la teoría de la estructura molecular de Bader que a través del análisis de la densidad electrónica,  $\rho(r)$ , nos permite saber si existe o no interacción entre dos átomos, es decir, enlace químico. Esta información nos la proporciona la aparición de puntos críticos de enlace entre dos átomos, si existe un enlace químico entre ellos. Una vez se conoce la existencia de un enlace químico, este se puede analizar más profundamente a través una serie de propiedades de la densidad electrónica en los puntos críticos, que permite clasificar las interacciones entre los átomos. Existen dos situaciones extremas: interacción de capa compartida característica de enlaces covalentes e interacción de capa cerrada característica de enlaces iónicos o interacciones de Van der Waals. Los enlaces con carácter covalente se caracterizan por un valor relativamente alto de la densidad electrónica, un valor negativo de  $\nabla^2 \rho(r)$  y de la densidad de energía total  $H(r)$ , y el cociente entre el valor absoluto de la densidad de energía potencial  $V(r)$  y densidad de energía cinética  $G(r)$  debe ser superior a 2. Las interacciones de capa cerrada tienen valores de la densidad electrónica bajos,  $H(r)$  y  $\nabla^2 \rho(r)$  son positivos y el cociente  $|V(r)| / G(r)$  es menor que uno. El resto corresponde a situaciones intermedias.

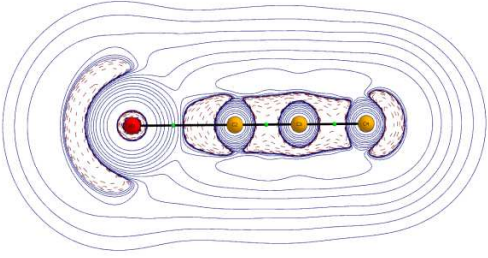
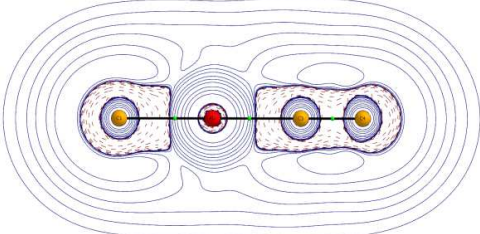
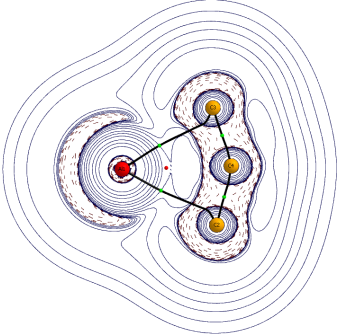
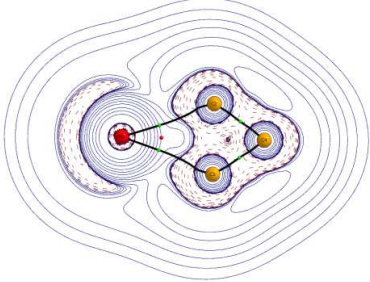
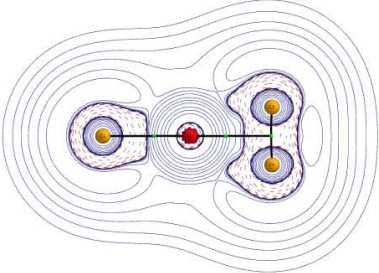
En la Tabla 5.3 se recogen los datos obtenidos de las propiedades topológicas de la distribución de densidad electrónica de carga calculadas en los puntos críticos de enlace para los diferentes isómeros [Al,C,C,C]. En la Figura 5.5 se muestran los puntos críticos de enlace, puntos críticos de anillo y la Laplaciana de la densidad electrónica de los isómeros [Al,C,C,C].



| Isómero                  | Enlace | $\rho(r)$ | $\nabla^2 \rho(r)$ | $ V(r)  / G(r)$ | $H(r)$  |
|--------------------------|--------|-----------|--------------------|-----------------|---------|
| AlC <sub>3</sub> -lineal | Al1-C2 | 0,0622    | 0,2883             | 1,0779          | -0,0061 |
|                          | C2-C3  | 0,3744    | -1,0677            | 3,4645          | -0,4492 |
|                          | C3-C4  | 0,3516    | -1,0279            | 3,8946          | -0,3926 |
| CAICC-lineal             | C1-Al2 | 0,0922    | 0,4037             | 1,1895          | -0,0236 |
|                          | Al2-C3 | 0,1000    | 0,5530             | 1,1343          | -0,0215 |
|                          | C3-C4  | 0,3971    | -1,2684            | 3,7500          | -0,4983 |
| AlC <sub>3</sub> -fan    | Al1-C2 | 0,0361    | 0,077              | 1,2611          | -0,0068 |
|                          | Al1-C3 | 0,0361    | 0,077              | 1,2611          | -0,0068 |
|                          | C2-C4  | 0,3516    | -0,9718            | 3,6008          | -0,3947 |
|                          | C3-C4  | 0,3516    | -0,9718            | 3,6008          | -0,3947 |
| AlC <sub>3</sub> -rómico | Al1-C2 | 0,0465    | 0,1860             | 1,0923          | -0,0047 |
|                          | Al1-C3 | 0,0465    | 0,1860             | 1,0923          | -0,0047 |
|                          | C3-C4  | 0,3194    | -0,6383            | 2,9468          | -0,3281 |
|                          | C2-C4  | 0,3194    | -0,6383            | 2,9468          | -0,3281 |
| CAICC-ciclo              | C1-Al2 | 0,0757    | 0,3603             | 1,1301          | -0,0135 |
|                          | Al2-C3 | 0,0832    | 0,4905             | 1,0771          | -0,0102 |
|                          | C3-C4  | 0,3947    | -1,1411            | 2,9969          | -0,4880 |

**Tabla 5.3.** Densidad de carga electrónica [ $\rho(r)$ ], laplaciana de la densidad de carga electrónica [ $\nabla^2 \rho(r)$ ], Relación entre la densidad de energía potencial  $V(r)$  y densidad de energía cinética  $G(r)$ , y densidad de energía total [ $H(r)$ ]. Todos los datos están expresados en unidades atómicas.

Mediante los datos obtenidos a través del análisis de Bader de la densidad electrónica recogidos en la tabla 5.3 y en la Figura 5.5 analizaremos las interacciones de enlace que presentan cada uno de los isómeros [Al,C,C,C].

|   |  |
|---|--|
| <p>Estructura lineal:<br/>AIC<sub>3</sub>-lineal</p>                          |    |
| <p>Estructura lineal:<br/>CAICC-lineal</p>                                    |    |
| <p>Estructuras cíclica<br/>tipo "Fan":<br/>AIC<sub>3</sub>-fan</p>            |   |
| <p>Estructura cíclica<br/>róbica:<br/>AIC<sub>3</sub>-róbica</p>              |  |
| <p>Estructura cíclica<br/>(anillos de tres<br/>miembros):<br/>CAICC-ciclo</p> |  |

**Figura 5.5.** Puntos críticos de enlace (en verde), puntos críticos de anillo (en rojo) y laplaciana de la densidad electrónica de los isómeros [Al,C,C,C].

### **a) Estructura AlC<sub>3</sub>-Lineal:**

Esta estructura lineal presenta tres puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces entre los átomos: Al1-C2, C2-C3 y C3-C4. Según los valores de la Tabla 5.3, el enlace Al1-C2 presenta una densidad de carga electrónica baja, un valor de la laplaciana de la densidad de carga electrónica positivo, una relación  $|V(r)|/G(r)$  próxima a uno y una densidad de energía total negativa. Por ello el enlace Al-C en este isómero presenta características de interacción de capa cerrada con cierto carácter covalente (valor negativo de  $H(r)$ )

Los enlaces C2-C3 y C3-C4 presenta una densidad de carga electrónica alta, un valor de la laplaciana de la densidad de carga electrónica negativo, una relación  $|V(r)|/G(r)$  mayor que dos y una densidad de energía total negativa. Por tanto los enlaces C-C muestran características de interacciones claramente covalentes. También puede observarse que la densidad electrónica en el punto crítico de enlace es mayor en el enlace C2-C3 que en el C3-C4, esto está de acuerdo con las distancias de enlace que hemos encontrado (ver Figura 5.1).

### **b) Estructura CAICC-lineal:**

Esta estructura presenta tres puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces entre los átomos: C1-Al2, Al2-C3 y C3-C4. Según los valores de la Tabla 5.3, igual que en el caso anterior los enlaces C1-Al2 y Al2-C3 presentan una densidad de carga electrónica baja, un valor de la laplaciana de la densidad de carga electrónica positivo, una relación  $|V(r)|/G(r)$  próximo a uno y una densidad de energía total negativa. Por ello los enlaces C1-Al2 y Al2-C3 presenta una interacción de capa cerrada con cierto carácter covalente.

El enlace C-C presenta características de un enlace covalente: densidad de carga electrónica alta, un valor de la laplaciana de la densidad de carga electrónica negativo, una relación  $|V(r)|/G(r)$  mayor que dos y una densidad de energía total negativa.

### **c) Estructura AlC<sub>3</sub>-fan:**

Esta estructura presenta cuatro puntos críticos de enlace. Que corresponden con los enlaces entre los átomos: Al1-C2, Al1-C3, C2-C4 y C4-C3. También aparece un punto crítico de anillo, por lo tanto se trata de una estructura con un ciclo de cuatro miembros. Como puede verse no existe un punto crítico de enlace entre el aluminio y el carbono central, a pesar de ser esa la distancia Al-C más corta. Este ejemplo nos muestra que los parámetros geométricos no son suficientes para caracterizar los enlaces de un sistema.

Según los valores de la Tabla 5.3, los enlaces Al-C presentan características similares a las encontradas para los isómeros anteriores, por tanto se trata de interacciones de capa cerrada con cierto carácter covalente ( $|V(r)|/G(r)$  entre 1 y 2 y  $H(r)$  negativo). Los enlaces C-C presentan características de enlace covalente.

**d) Estructura AlC<sub>3</sub>-róbica:**

Esta estructura presenta cuatro puntos críticos de enlace (en color verde Figura 5.5). Por lo tanto existe enlace químico entre átomos: Al1-C2, Al1-C3, C2-C4 y C3-C4. También aparece un punto crítico de anillo en color rojo, tratándose en realidad de un ciclo de cuatro miembros. Como puede verse no hay enlace transanular los átomos de carbono C2-C3, como parecía a partir de las distancias de enlace.

Igual que en los isómeros anteriores en la Tabla 5.3 puede verse que las características que muestra la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace Al-C indican que se trata de una interacción de capa cerrada con cierto carácter covalente, y los enlaces C-C son claramente covalentes.

**e) Estructura CAICC-ciclo:**

Esta estructura presenta tres puntos críticos de enlace. Por lo tanto existe enlace entre los átomos: C1-Al2, Al2-X y C3-C4. En realidad como puede verse en la Figura 5.5 se trata de una estructura en forma de T con el átomo de aluminio unido al centro del enlace C-C (X).

Según los valores de la Tabla 5.3, los enlaces C1-Al2 y Al2-X como en casos anteriores tienen una densidad de carga electrónica baja, un valor de la laplaciana de la densidad de carga electrónica positivo, una relación próxima  $|V(r)|/G(r)$  a uno y una densidad de energía total negativa. Por ello corresponden a interacciones de capa cerrada con cierto carácter covalente. El enlace C-C presenta las características típicas de un enlace covalente.

Puede verse que una mayor densidad de carga electrónica en el punto crítico de enlace se corresponde una menor distancia de enlace. Las mayores densidades electrónicas se encuentran en los enlaces C3-C4 de la estructura CAICC-lineal y C3-C4 de la estructura CAICC-ciclo (0,3971 y 0,3947) que se corresponden con unas distancias de enlace de 1,2557 y 1,2660 Å. La misma correlación entre densidad electrónica en el punto crítico de enlace y distancia de enlace se encuentra para los enlaces Al-C. La mayor densidad corresponde al enlace Al2-C3 del isómero CAICC-lineal y su distancia es 1,7900 Å, la más pequeña.

## 5.2 Isómeros [Al,C,C,Si]

Los isómeros [Al,C,C,Si] surgen de sustituir en el tricarburo de aluminio ( $\text{AlC}_3$ ) un átomo de C por un átomo de Si. Igual que se hizo con los isómeros [Al,C,C,C] se han estudiado todas las posibles estructuras que pueden adoptar y su estabilidad energética con el nivel de cálculo B3LYP/aug-cc-pVTZ. En particular hemos explorado isómeros lineales o casi-lineales, de tipo fan, rómbicos e isómeros con anillos de tres miembros. Los compuestos [Al,C,C,Si] poseen un total de 39 electrones, de esta forma los isómeros tendrán estados con multiplicidades doblete, cuadruplete, etc.. Al igual que ocurría en los isómeros [Al,C,C,C] los estados sextupletes y de mayor multiplicidad son mucho más inestables que los estados doblete y cuadruplete y por ello no se han incluido en el presente trabajo. De esta forma para cada estructura se han explorado los estados doblete y cuadruplete y en la memoria únicamente se muestran los resultados que corresponden al estado electrónico de menor energía.

### 5.2.1 Estructura y estabilidad de los isómeros

Las geometrías optimizadas para los diferentes isómeros [Al,C,C,Si] se muestran en la Figura 5.6 y en la Tabla 5.4 aparecen las correspondientes energías relativas (respecto del isómero más estable) detallándose el estado electrónico. En la tabla se han incluido diferencias de energía electrónica y energías relativas incluyendo la corrección en el punto cero (ZPVE). Como ya hemos mencionado, teniendo en cuenta las condiciones del medio interestelar (temperaturas próximas al cero absoluto) las variaciones de entalpía  $\Delta H$  y de energía de Gibbs  $\Delta G$  son aproximadamente igual a la variación de energía interna  $\Delta E$ . Por tanto este valor es útil a la hora de discutir las estabilidades en condiciones interestelares. Además hemos incluido en la tabla las variaciones de entalpía y de energía de Gibbs a la temperatura de 298 K puesto que estos valores son de utilidad para estudios experimentales.

De nuevo hemos determinado las funciones termodinámicas entalpía y la función de Gibbs mediante termodinámica molecular considerando los modelos de gas ideal, rotor rígido y oscilador armónico a una temperatura de 298K y una presión de 1 atm.

|  |  |
|--|--|
| Estructura lineal AlCSiC-lineal            |  |
| Estructura lineal AlCCSi-lineal            |  |
| Estructura lineal: SiAlCC-lineal           |  |
| Estructura lineal: CAICSi-lineal           |  |
| Estructura cíclica rómbica: AlSiCC-rómbica |  |
| Estructura cíclica rómbica: AlCCSi-rómbica |  |
| Anillos de tres miembros:                  | <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>AlCSiC-ciclo <i>trans</i></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>AlCSiC-ciclo <i>cis</i></p> </div> </div> |
| Anillos de tres miembros: SiAlCC-ciclo     |  |

Figura 5.6. Geometrías optimizadas de los isómeros [Al, C, C, Si]. Distancias en Å.

| Isómero                    | Estado     | $\Delta E$ | $\Delta(E+ZPVE)$ | $\Delta H$ | $\Delta G$ |
|----------------------------|------------|------------|------------------|------------|------------|
| AlCSiC-lineal              | $^4\Sigma$ | 115,0      | 113,5            | 113,9      | 111,3      |
| AlCCSi-lineal              | $^2\Pi$    | 0,0        | 0,0              | 0,0        | 0,0        |
| SiAlCC-lineal              | $^2A'$     | 61,7       | 60,9             | 61,1       | 62,6       |
| CAICSi-lineal              | $^4\Sigma$ | 104,5      | 103,4            | 103,6      | 62,2       |
| AlSiCC-rómbica             | $^2A'$     | 12,3       | 12,1             | 11,7       | 11,7       |
| AlCCSi-rómbica             | $^2A_1$    | 27,6       | 27,9             | 27,2       | 28,3       |
| AlCSiC-ciclo- <i>trans</i> | $^2A'$     | 10,4       | 10,1             | 9,9        | 8,9        |
| AlCSiC-ciclo- <i>cis</i>   | $^2A'$     | 8,4        | 8,3              | 7,9        | 7,6        |
| SiAlCC-ciclo               | $^2B_2$    | 50,7       | 50,4             | 50,2       | 49,8       |

**Tabla 5.4.** Energías entalpías y energías libres de Gibbs relativas en kcal/mol respecto del isómero más estable para los distintos isómeros [Al,C,C,Si].

Todas las estructuras que se presentan en la Figura 5.6 poseen frecuencias reales por tanto corresponden a auténticos mínimos en su correspondiente superficie de energía potencial (doblete o cuadruplete). Hemos localizado cuatro estructuras lineales: en dos de ellas el átomo de aluminio se encuentra en posición terminal: AlCSiC y AlCCSi, y en las otras dos aparece en una posición interior dentro de la cadena: SiAlCC y CAICSi. También hemos intentado localizar las estructuras lineales AlSiCC y CAISiC, pero en ambos casos no corresponden a mínimos ya que presentan frecuencias imaginarias. Además hemos encontrado dos estructuras rómbicas: AlSiCC-rómbica y AlCCSi-rómbica. Por último hemos localizado tres isómeros con estructura de ciclo de tres miembros: AlCSiC-ciclo *trans*, AlCSiC-ciclo *cis* y SiAlCC-ciclo. La estructura cíclica AlCSiC-ciclo, se ha localizado pero presenta una frecuencia imaginaria, igual que en caso de los isómeros [Al,C,C,C] corresponde al estado de transición para la isomerización de la estructura rómbica. No hemos localizado estructuras de tipo fan para este sistema ya que todos nuestros intentos nos llevaban a las estructuras rómbicas o cíclicas.

Como puede observarse en la Tabla 5.4, el isómero más estable corresponde a la estructura lineal en la que los átomos Al y Si se encuentran en posición terminal: AlCCSi-lineal. Le sigue en estabilidad el isómero de estructura cíclica AlCSiC-ciclo del cual se han localizado dos conformeros que denotamos como *cis* y *trans* considerando la posición relativa de los átomos de aluminio y silicio y se encuentran situados 8,3 y 10,1 kcal/mol, respectivamente más altos en energía. Muy próximo a este isómero se sitúa la estructura rómbica AlSiCC-rómbica que se encuentra a 12,1 kcal/mol del isómero lineal. La otra

estructura rómbica donde el silicio no está unido al aluminio (AlCCSi-rómbica) es más inestable (27,9 kcal/mol). Les siguen en estabilidad los isómeros SiAlCC-ciclo y SiAlCC-lineal, localizados a 50,4 y 60,9 kcal/mol, respectivamente de la estructura más estable. Como se puede inferir de la tabla, los isómeros de menor estabilidad son los isómeros lineales AlCSiC y CAICSi que se sitúan a más de 100 kcal/mol respecto del isómero más estable. Como puede verse los isómeros más inestables son aquellos donde el enlace C-C no está presente. De esta forma podríamos concluir que los cuatro isómeros más relevantes desde el punto de vista experimental serán: AlCCSi-lineal, AlCSiC-ciclo-*cis*, AlCSiC-ciclo-*trans* y AlSiCC-rómbico.

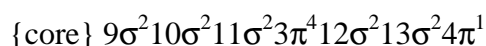
A continuación se analizan los parámetros geométricos que se muestran en la Figura 5.6, los cuales se han obtenido mediante una optimización a nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ.

**a) Estructura AlCSiC-lineal:**

Esta estructura presenta una geometría lineal con estado electrónico  $^4\Sigma$  donde se ha sustituido en AlCCC el átomo de carbono de la posición 3 por un átomo de silicio. Puede considerarse que se forma a través de la interacción de un átomo de aluminio con un carbono de una unidad CSiC lineal. El isómero AlCSiC-lineal es el menos estable de todas las posibles estructuras [Al,C,C,Si]. Esto está directamente relacionado con la estabilidad relativa de los enlaces C-C y C-Si.

**b) Estructura AlCCSi-lineal:**

Esta estructura presenta una geometría lineal, en la cual se ha sustituido en el AlCCC el átomo de carbono de la posición terminal por un átomo de silicio. Este isómero es el más estable de todas las posibles estructuras [Al,C,C,Si]. Presenta un estado electrónico fundamental  $^2\Pi$ , que corresponde a la siguiente configuración electrónica:



Conviene señalar que también se estudió el isómero AlSiCC-lineal. Sin embargo este isómero no era una estructura estable ya que tenía varias frecuencias imaginarias. Al no ser una estructura estable no se ha incluido.



**c) Estructura SiAlCC-lineal:**

Esta estructura presenta una geometría *cuasi* lineal ya que el ángulo AlCC es de 179.9°. En esta estructura el átomo de silicio está ocupando la posición terminal y el átomo de aluminio una posición central. Este isómero presenta un estado electrónico  $^2A'$  y se encuentra situado a 60.9 kcal/mol respecto del isómero más estable.

**d) Estructura CAICSi-lineal:**

Esta isómero presenta una geometría lineal donde el átomo de silicio está ocupando la posición terminal y el átomo de aluminio se sitúa entre dos carbonos. Presenta un estado electrónico  $^4\Sigma$  por lo que para este caso el estado cuádruplete es más estable que el estado doblete.

También se intentó obtener el isómero CAISiC-lineal donde el átomo de silicio ocupa una posición central, sin embargo en el proceso de optimización se llega al isómero CAICSi-lineal.

**e) Estructura AlSiCC-rómbica:**

Esta estructura presenta una geometría rómbica donde el átomo de silicio está ocupando la posición 2, por lo que la estructura presenta una simetría  $C_s$ . Este isómero presenta un estado electrónico  $^2A'$  y es el cuarto más estable de todos los posibles isómeros [Al,C,C,Si].

El isómero que se forma cuando el átomo de silicio ocupa la posición 3 da lugar a un isómero idéntico al AlSiCC-rómbica.

**f) Estructura AlCCSi-rómbica:**

Esta estructura presenta una geometría rómbica donde el átomo de silicio está ocupando la posición terminal. Puede considerarse que se forma a través de la interacción lateral de un átomo de aluminio con el enlace C-C de una unidad CSiC cíclica. Conviene recordar que el carburo de silicio  $C_2Si$  ha sido detectado en el medio interestelar (Thaddeus et al. 1984) y el isómero más estable para este sistema corresponde a una estructura cíclica. Este isómero presenta un estado electrónico  $^2A_1$  y es menos estable que el isómero anterior con estructura rómbica.

### g) Estructura AlCSiC-ciclo-*trans*:

Esta estructura incluye un anillo de tres miembros formado por dos átomos de carbono y un átomo de silicio. Puede considerarse que se forma a través de la interacción de un átomo de aluminio con un átomo de carbono de la unidad CSiC cíclica. Este isómero presenta un estado electrónico  ${}^2A'$  y es el tercero en estabilidad de todos los isómeros [Al,C,C,Si].

### h) Estructura AlCCSi-ciclo-*cis*:

Esta estructura presenta un anillo de tres miembros formado por dos átomos de carbono y un átomo de silicio. Como el caso anterior puede considerarse que se origina a través de la interacción de un átomo de aluminio con un átomo de carbono de la unidad CSiC cíclica. Se diferencia del conformero AlCCSi-fan-*trans* en la posición relativa que ocupa el átomo de aluminio respecto del átomo de silicio. Este isómero presenta un estado electrónico  ${}^2A'$  y es el segundo en estabilidad de todos los isómeros [Al,C,C,Si].

### i) Estructuras SiAlCC-ciclo:

Como en los isómeros anteriores, esta estructura presenta un anillo de tres miembros formado por dos átomos de carbono y un átomo de aluminio. Puede considerarse que se forma a través de la interacción de un átomo de silicio o con un átomo de aluminio de la unidad AlC<sub>2</sub> cíclica. Este isómero presenta un estado electrónico  ${}^2B_2$  y es relativamente inestable entre todos los posibles isómeros [Al,C,C,Si]. Como ocurría en el sistema [Al,C,C,C] cuando el aluminio ocupa una posición no terminal los isómeros son más inestables.

En general si analizamos las geometrías de todos los isómeros nos encontramos con que las distancias C-C son típicas de sistemas cumulénicos (próximas a un doble enlace C-C). Las distancias Al-C son similares a las encontradas en el sistema [Al,C,C,C]. Las distancias C-Si son similares a las distancias encontradas en otros sistemas que contienen enlace carbono-silicio (1,86 Å). Por último, como cabría esperar, las distancias Al-Si son mayores que las distancias Al-C.

## 5.2.2 Parámetros espectroscópicos

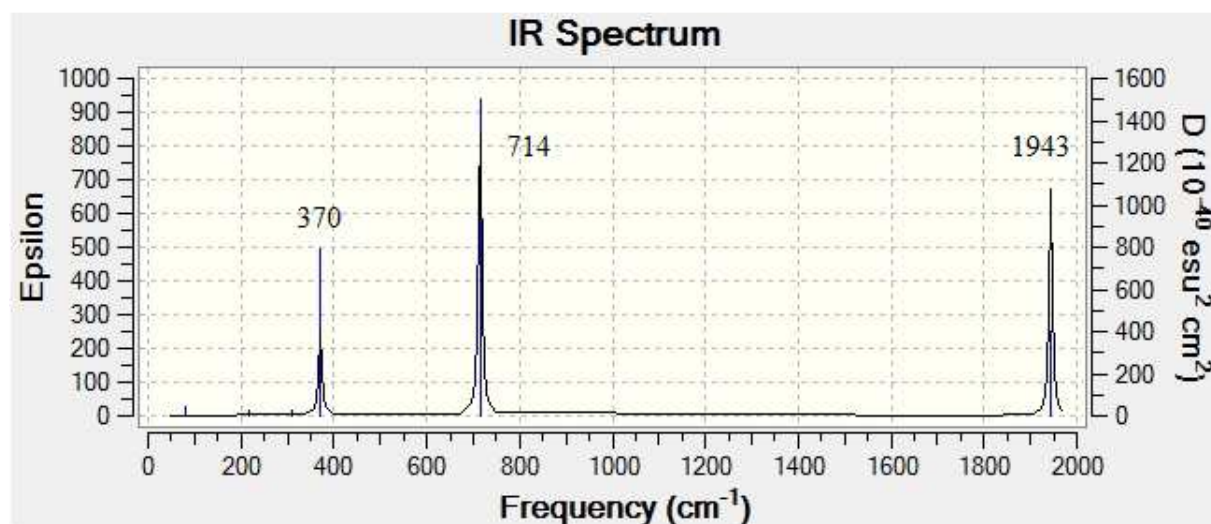
En la Tabla 5.5 se recogen las constantes rotacionales junto a sus correspondientes momentos dipolares de los cuatro isómeros [Al, C, C, Si] más estables: AlCCSi-lineal, AlCSiC-ciclo-*cis*, AlCSiC-ciclo-*trans* y AlSiCC-rómbico. Estos datos serán de ayuda para la

posible identificación de estos compuestos tanto en el laboratorio como en el espacio. Es importante tener en cuenta que la intensidad del espectro rotacional depende del valor del momento dipolar. Como puede verse en la Tabla 5.5, el momento dipolar del isómero más estable, AlCCSi-lineal, es muy pequeño, lo que hace que su detección por espectroscopia rotacional sea muy complicada debido a la poca intensidad de las señales.

| Isómero                    | Estado  | A       | B      | C      | $\mu$ |
|----------------------------|---------|---------|--------|--------|-------|
| AlCCSi-lineal              | $^2\Pi$ |         | 1,4190 |        | 0,09  |
| AlSiCC-rómbica             | $^2A'$  | 11,0619 | 4,5062 | 3,2019 | 2,47  |
| AlCCSi-ciclo- <i>trans</i> | $^2A'$  | 17,1768 | 2,6781 | 2,3169 | 1,52  |
| AlCCSi-ciclo- <i>cis</i>   | $^2A'$  | 12,2307 | 3,8040 | 2,9016 | 1,50  |

**Tabla 5.5** Constantes rotacionales (GHz) y momentos dipolares (Debyes) para los isómeros más estables de [Al,C,C,Si].

En las Figuras 5.7, 5.8, 5.9 y 5.10 se presentan los espectros de infrarrojo para los isómeros AlCCSi-lineal, AlSiCC-rómbica, AlCCSi-ciclo-*trans*, y AlCCSi-ciclo-*cis*, respectivamente. En los espectros se muestran los valores de las frecuencias (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de mayor intensidad. Las figuras han sido obtenidas a partir de los datos de las frecuencias de vibración armónicas y sus correspondientes intensidades. Cabe destacar que esta información puede ser de utilidad para la identificación de estos isómeros mediante espectroscopia IR.



**Figura 5.7.** Espectro de infrarrojo del isómero AlCCSi-lineal

El espectro de vibración del isómero AlCCSi-lineal presenta tres señales intensas (Figura 5.7). La frecuencia a  $714 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la tensión asimétrica Al-C-C-Si, la

correspondiente tensión simétrica apare a  $370\text{ cm}^{-1}$  y la frecuencia de tensión C-C aparece a  $1943\text{ cm}^{-1}$ .

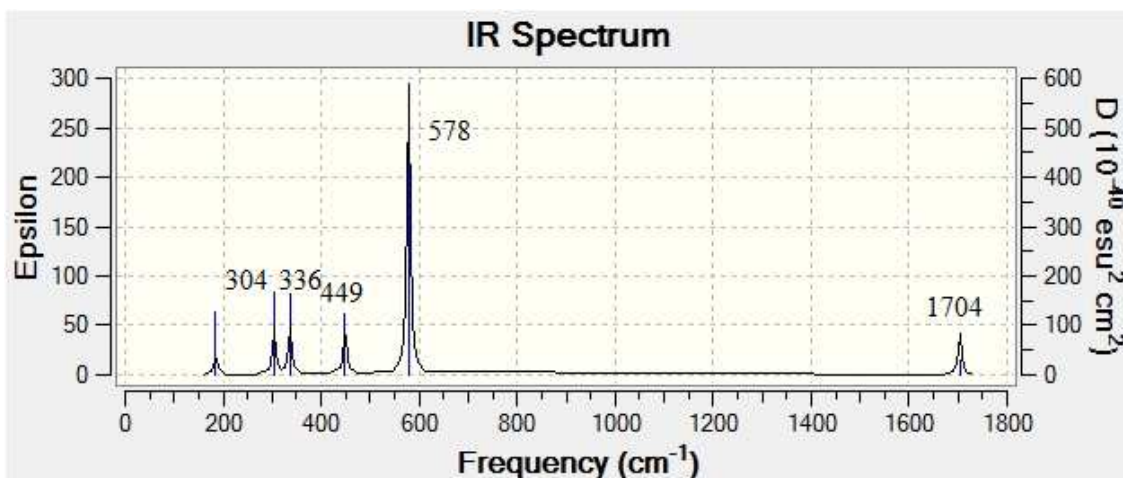


Figura 5.8. Espectro de infrarrojo AlSiCC-rómbica

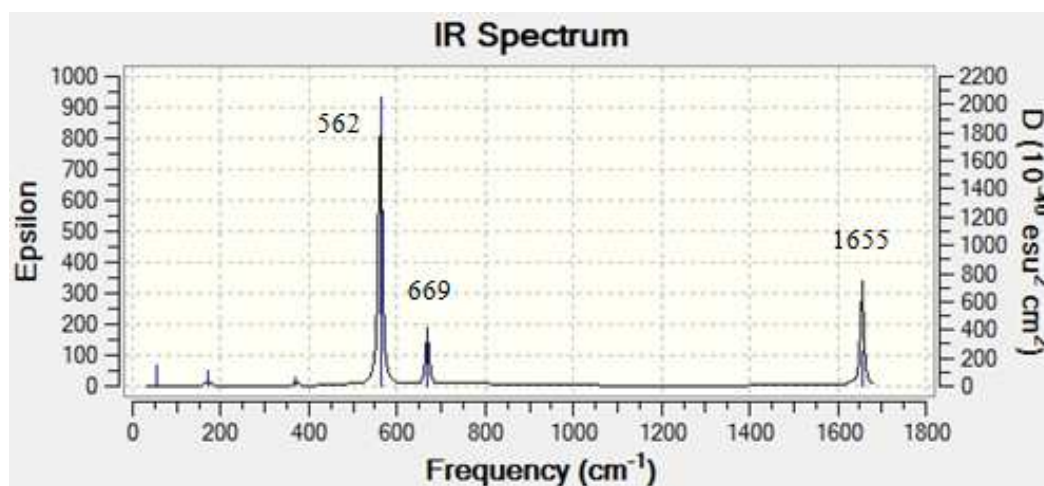


Figura 5.9. Espectro de infrarrojo AlCSiC-ciclo-trans

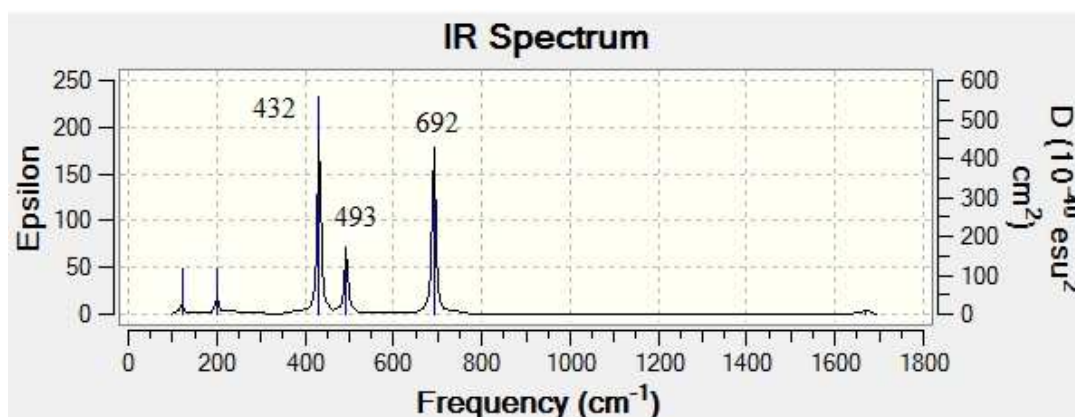


Figura 5.10. Espectro de infrarrojo AlCSiC-ciclo-cis

La señal más intensa que presenta el espectro de vibración del isómero AlSiCC-rómbica (Figura 5.8), corresponde a la tensión AlSi-CC. Para el isómero AlCSiC-ciclo-trans la tensión Al-CSiC que aparece a  $562\text{ cm}^{-1}$  es la más intensa (Figura 5.9). Por último, el espectro del conformero *cis* presenta dos señales relativamente intensas a  $432$  y  $692\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la tensión Al-Si y tensión Si-CC, respectivamente (Figura 5.10).

Como puede verse los espectros de IR de los cuatro isómeros más estables presentan señales diferentes lo que facilitaría su identificación.

### 5.2.3 Análisis del enlace

Al igual que hicimos en el sistema [Al,C,C,C], hemos llevado a cabo un análisis del enlace en los isómeros [Al,C,C,Si] utilizando la teoría de la estructura molecular de Bader. Esta teoría, nos permite saber si existe o no interacción entre dos átomos, es decir, enlace químico a través del análisis de la densidad electrónica ( $\rho(r)$ ). Por tanto, vamos a determinar los puntos críticos de enlace en cada isómero y a partir de las propiedades topológicas de la densidad en esos puntos críticos podremos caracterizar los tipos de enlace.

En la Tabla 5.6 se recogen los datos obtenidos de las propiedades topológicas de la distribución de densidad electrónica de carga calculada en los puntos críticos de enlace para los diferentes isómeros [Al,C,C,Si]. En la Figura 5.11 se muestran los puntos críticos de enlace, puntos críticos de anillo y la Laplaciana de la densidad electrónica de los isómeros [Al,C,C,Si] lineales y para el resto de los isómeros esa información se recoge en la Figura 5.12. A partir de esta información vamos a analizar los puntos críticos de enlace que aparecen y qué tipo de interacción existe entre los átomos que forman el enlace.

#### a) Estructura AlCSiC-lineal:

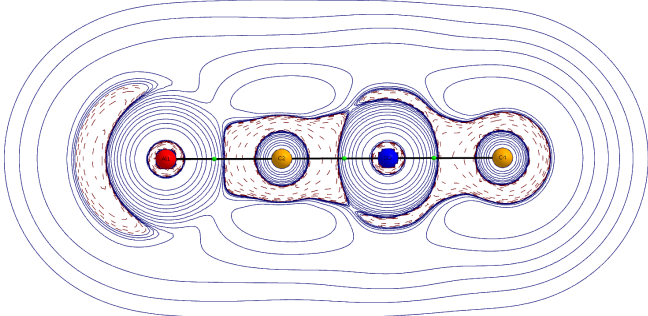
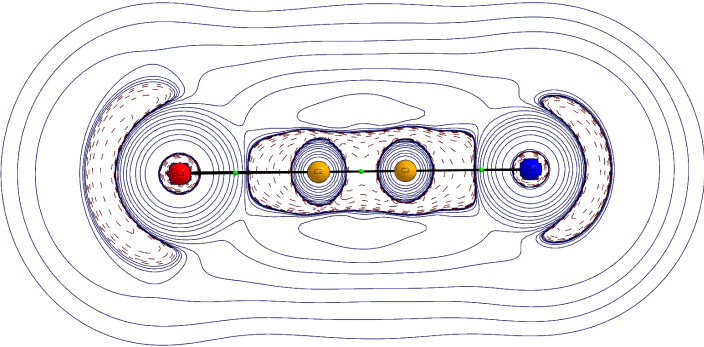
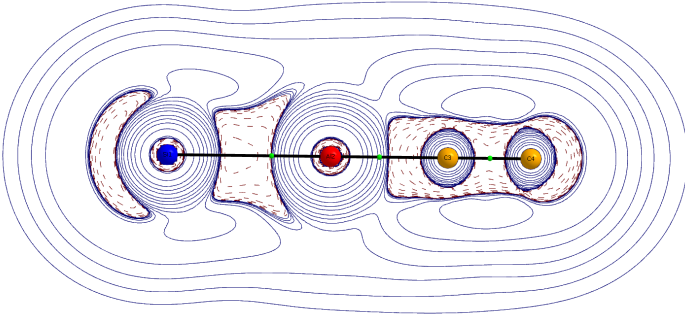
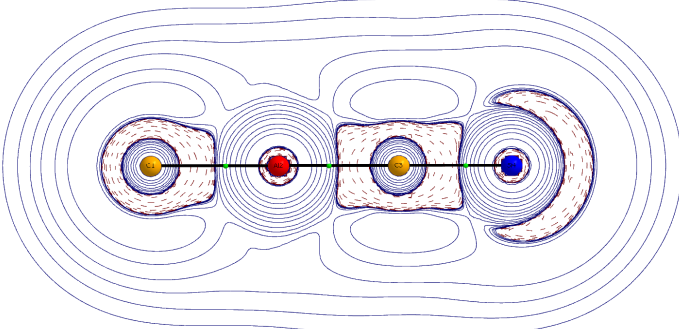
Esta estructura presenta tres puntos críticos de enlace que corresponden al enlace entre los átomos: Al1-C2, C2-Si3 y Si3-C4.

El enlace Al1-C2 presenta una densidad de carga electrónica baja, un valor de la laplaciana de la densidad de carga electrónica positivo, una relación entre densidad de energía potencial y densidad de energía cinética próximo a uno y una densidad de energía total negativa. Por ello el enlace Al1-C2 presenta una interacción de capa cerrada, pero con cierto carácter covalente.

| Isómero                   | Enlace  | $\rho(\mathbf{r})$ | $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ | $ V(\mathbf{r}) /G(\mathbf{r})$ | $H(\mathbf{r})$ |
|---------------------------|---------|--------------------|----------------------------|---------------------------------|-----------------|
| AlCSiC-lineal             | Al1-C2  | 0,0887             | 0,4874                     | 1,1162                          | -0,0160         |
|                           | C2-Si3  | 0,1382             | 0,6471                     | 1,2912                          | -0,0665         |
|                           | Si3-C4  | 0,1186             | 0,3026                     | 1,4627                          | -0,0652         |
| AlCCSi-lineal             | Al1-C2  | 0,0670             | 0,3223                     | 1,0815                          | -0,0072         |
|                           | C2-C3   | 0,3918             | -1,1556                    | 3,4108                          | -0,4937         |
|                           | C3-Si4  | 0,1164             | 0,5032                     | 1,2724                          | -0,0471         |
| SiAlCC-lineal             | Si1-Al2 | 0,0607             | 0,0049                     | 1,9545                          | -0,0258         |
|                           | Al2-C3  | 0,0999             | 0,5499                     | 1,1372                          | -0,0219         |
|                           | C3-C4   | 0,3850             | -1,1647                    | 3,6459                          | -0,4681         |
| CAIcSi-lineal             | Al2-C3  | 0,0994             | 0,5186                     | 1,1593                          | -0,0246         |
|                           | C1-Al2  | 0,0765             | 0,3626                     | 1,1342                          | -0,0140         |
|                           | C3-Si4  | 0,1376             | 0,7187                     | 1,2510                          | -0,0602         |
| AlSiCC-rómbico            | Al1-Si2 | 0,0449             | 0,0334                     | 1,6507                          | -0,0156         |
|                           | Al1-C3  | 0,0542             | 0,2234                     | 1,1063                          | -0,0066         |
|                           | Si2-C4  | 0,0899             | 0,2528                     | 1,3855                          | -0,0396         |
|                           | C3-C4   | 0,3768             | -1,0700                    | 3,4684                          | -0,4497         |
| AlCCSi-rómbico            | C2-C3   | 0,2863             | -0,5110                    | 2,9441                          | -0,2631         |
|                           | C2-Al1  | 0,0746             | 0,4691                     | 1,0479                          | -0,0059         |
|                           | C3-Al1  | 0,0746             | 0,4691                     | 1,0479                          | -0,0059         |
|                           | Si4-C2  | 0,0991             | 0,4048                     | 1,2775                          | -0,0389         |
|                           | Si4-C3  | 0,0991             | 0,4048                     | 1,2775                          | -0,0389         |
| AlCSiC-ciclo <i>trans</i> | Al1-C2  | 0,0651             | 0,2914                     | 1,1013                          | -0,0082         |
|                           | Si3-C4  | 0,0999             | 0,3513                     | 1,3331                          | -0,0439         |
|                           | C2-C4   | 0,3637             | -0,9720                    | 3,3837                          | -0,4186         |
| AlCCSi-ciclo <i>cis</i>   | Al1-C2  | 0,0615             | 0,2923                     | 1,0776                          | -0,0061         |
|                           | C2-C4   | 0,3689             | -1,0059                    | 3,3904                          | -0,4323         |
|                           | Si3-C4  | 0,0999             | 0,3386                     | 1,3437                          | -0,0443         |
| SiAlCC-ciclo              | Si1-Al2 | 0,0598             | 0,0064                     | 1,9406                          | -0,0253         |
|                           | Al2-C3  | 0,0806             | 0,4622                     | 1,0772                          | -0,0097         |
|                           | C3-C4   | 0,3988             | -1,1782                    | 3,4768                          | -0,4940         |

**Tabla 5.6.** Densidad de carga electrónica [ $\rho(\mathbf{r})$ ], laplaciana de la densidad de carga electrónica [ $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ ], Relación entre la densidad de energía potencial  $V(\mathbf{r})$  y densidad de energía cinética  $G(\mathbf{r})$ , y densidad de energía total [ $H(\mathbf{r})$ ].

Los enlaces C2-Si3 y Si3-C4 presentan una densidad de carga electrónica baja, un valor de la laplaciana de la densidad de carga electrónica positivo, una relación  $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$  entre uno y dos y una densidad de energía total negativa. Por tanto los enlaces C2-Si3 y Si3-C4 presentan una interacción intermedia entre capa compartida y capa cerrada.

|   |  |
|---|--|
| <p>Estructura lineal:<br/>AlCSiC-lineal</p> |    |
| <p>Estructura lineal:<br/>AlCCSi-lineal</p> |    |
| <p>Estructura lineal:<br/>SiAlCC-lineal</p> |  |
| <p>Estructura lineal:<br/>CAICSi-lineal</p> |  |

**Figura 5.11.** Puntos críticos de enlace (en verde) y laplaciana de la densidad electrónica de los isómeros [Al,C,C,Si] lineales.

**b) Estructura AlCCSi-lineal:**

Esta estructura presenta tres puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces: Al1-C2, C2-C3 y C3-Si4 (Tabla 5.6 y Figura 5.11).

El enlace Al-C como en el resto de los isómeros corresponde a una interacción de capa cerrada con cierto carácter covalente. El enlace C-Si presenta una interacción entre capa compartida y capa cerrada. El enlace C-C presenta una densidad de carga electrónica alta, un valor de la laplaciana de la densidad de carga electrónica negativo, una relación  $|V(r)|/G(r)$  mayor que dos y una densidad de energía total negativa. Por tanto el enlace C-C presenta todas las características típicas de una interacción covalente.

**c) Estructura SiAlCC-lineal:**

Esta estructura tiene tres puntos críticos de enlace correspondientes a los enlaces entre los átomos: Si1-Al2, Al2-C3 y C3-C4.

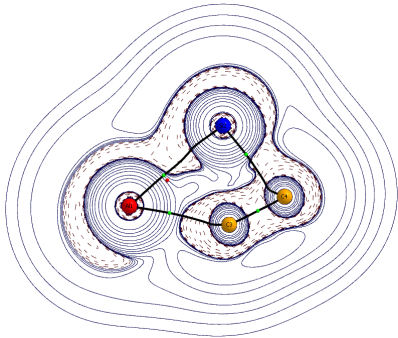
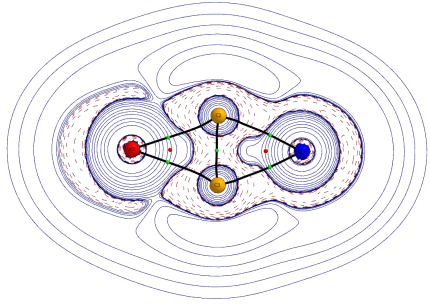
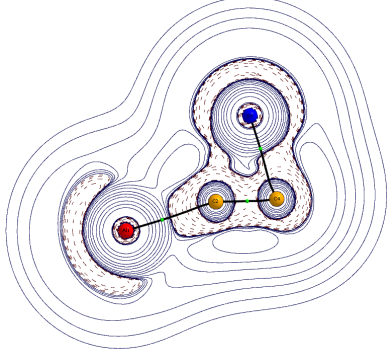
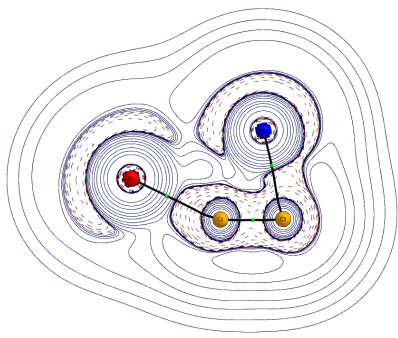
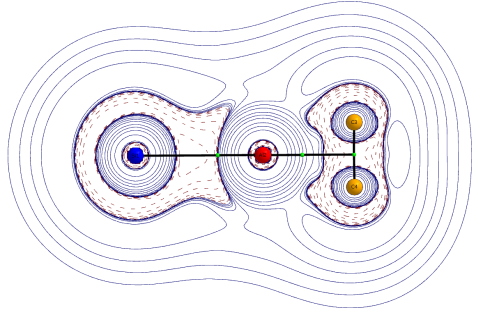
El enlace Si-Al presenta una densidad de carga electrónica baja, un valor de la laplaciana de la densidad de carga electrónica positivo, una relación entre densidad de energía potencial y densidad de energía cinética próximo a dos y una densidad de energía total negativa. Por ello el enlace Si1-Al2 puede considerarse como una interacción intermedia.

El enlace Al-C corresponde a una interacción de capa cerrada con cierto carácter covalente y el enlace C-C es covalente.

**d) Estructura CAICSi-lineal:**

Esta estructura presenta tres puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces entre los átomos: C1-Al2, Al2-C3 y C3-Si4. Como en los casos anteriores el enlace C-Al presenta una interacción de capa cerrada con cierto carácter covalente y el enlace C-Si corresponden a interacción intermedia entre capa cerrada y capa compartida.



|  |   |  |
|--|---|--|
| <p>Estructuras cíclica<br/>róbica:<br/>AlSiCC-róbica</p> |                                   |  |
| <p>Estructuras cíclica<br/>róbica:<br/>AlCCSi-róbica</p> |                                   |  |
| <p>Anillos de tres<br/>miembros:</p>                     |  <p>AICSiC-ciclo <i>trans</i></p> |  <p>AICSiC-ciclo <i>cis</i></p> |
| <p>Anillos de tres<br/>miembros:<br/>SiAlCC-ciclo</p>    |                                 |  |

**Figura 5.12.** Puntos críticos de enlace (en verde), puntos críticos de anillo (en rojo) y laplaciana de la densidad electrónica de los isómeros [Al,C,C,Si] no lineales.

**e) Estructura AlSiCC-rómbica:**

Esta estructura presenta cuatro puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces entre los átomos: Al1-Si2, Al1-C3, C3-C4 y Si2-C4. También aparece un punto crítico de anillo (señalado en color rojo en la figura 5.12), como sólo aparece uno se deduce que este isómero es una estructura monocíclica. Además como puede observarse no existe enlace transanular entre los átomos Si2-C3.

Como en los isómeros anteriores el enlace C-Al presenta una interacción de capa cerrada con cierto carácter covalente, el enlace C-Si presenta una interacción intermedia entre capa cerrada y capa compartida y el enlace C-C a una interacción claramente covalente.

**f) Estructura AlCCSi-rómbica:**

Esta estructura presenta cinco puntos críticos de enlace (señalados en color verde en la figura 5.12) correspondientes a los enlaces entre los átomos: C2-C3, C2-Al1, C3-Al1, Si4-C2 y Si4-C3. También aparecen dos puntos críticos de anillo, marcados en color rojo en la figura, y un enlace transanular C-C, por tanto este isómero presenta una estructura bicíclica (Figura 5.12).

Los enlaces Al-C corresponden a una interacción de capa cerrada con cierto carácter covalente, los enlaces C-Si presentan una interacción intermedia entre capa compartida y capa cerrada y el enlace C-C transanular muestra una interacción covalente.

**g) Estructuras AlCSiC-ciclo-trans y AlCSiC-ciclo-cis:**

Los dos conformeros de este isómero muestran el mismo tipo de enlaces. Ambas estructuras presentan tres puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces entre los átomos: Al1-C2, C2-C4 y Si3-C4. No hay un punto crítico de enlace entre los átomos C2 y Si, por tanto tampoco aparece un punto crítico de anillo. Este isómero no presenta una estructura con un ciclo de tres miembros como cabría esperar a partir de su geometría. La estructura de ambos conformeros es de cadena abierta de tipo bent.

El carácter de los enlaces, como puede verse en la Tabla 5.6, es análogo al de los isómeros anteriores: el enlace C-C es de tipo covalente, el enlace Al-C presenta una interacción cerrada con cierto carácter covalente y el enlace C-Si corresponde a interacción intermedia entre capa cerrada y capa compartida.

#### **h) Estructura SiAlCC-ciclo:**

Esta estructura presenta tres puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces entre los átomos: Si1-Al2, y C3-C4. Cabe destacar, en este isómero la presencia de un punto crítico de enlace (Al-X) correspondiente a la interacción entre el átomo de aluminio y el punto medio del enlace C-C (ver Figura 5.12). De esta forma podemos concluir que este isómero no presenta una estructura cíclica sino que se trata de una estructura en forma de T (T-shape).

El enlace Al-Si corresponde a una interacción intermedia y el C-C a una covalente. El enlace Al-X, presenta características análogas a los enlaces Al-C, es decir interacción de capa cerrada con cierto carácter covalente.

Si analizamos en forma conjunta los resultados de la Tabla 5.6 y las distancias de enlace mostradas en la Figura 5.6 podemos observar que existe una clara correlación entre densidades electrónicas y longitudes de enlace. De esta forma, se observa que los enlaces que poseen la mayor densidad electrónica en el punto crítico de enlace corresponden con las distancias más cortas (ver Figura 5.6). Las mayores densidades electrónicas en los enlaces Al-C corresponden a los isómeros SiAlCC-lineal y CAICSi-lineal que son los que presentan las menores longitudes de enlace. Las distancias más cortas Al-Si corresponden al isómero SiAlCC-lineal, y ese enlace es el que posee la mayor densidad electrónica. La mayor densidad electrónica en los enlaces Si-C se encuentra en los isómeros lineales AlCSiC-lineal y CAICSi-lineal que son los que presentan longitudes Si-C más cortas. Para los enlaces C-C las mayores densidades electrónicas se encuentran en los isómeros AlCCSi-lineal y SiAlCC-ciclo, que corresponden con las estructuras que tienen una distancia C-C más pequeña.

### 5.3 Efecto de la sustitución

En este apartado realizaremos un estudio comparativo de los resultados que hemos obtenido para los sistemas [Al,C,C,C] y [Al,C,C,Si] con el objeto de analizar las repercusiones que tiene la sustitución de un átomo de carbono, del segundo periodo, por un átomo de silicio isovalente con él y del tercer periodo, en el tricarburo de aluminio.

Como ya se ha mencionado en apartados anteriores en ambos sistemas [Al,C,C,C] y [Al,C,C,Si] el isómero más estable corresponde a la estructura lineal, de simetría  $C_{\infty v}$ , que contiene el átomo de aluminio (en el sistema [Al,C,C,C]) y el Al y Si (en el sistema [Al,C,C,Si]) en posición terminal. Estos isómeros se forman a partir de la interacción de tipo  $\sigma$  entre el aluminio y las unidades lineales  $C_3$  y  $C_2Si$  respectivamente. Como se puede observar a partir de las Figuras 5.1 y 5.6, la sustitución de un átomo de carbono por un átomo de silicio conduce a una pequeña disminución de las distancias Al-C2 y C2-C2. Como cabía esperar en base al mayor tamaño del átomo de silicio la distancia C3-C4 es mucho menor que la distancia C3-Si4.

Para el sistema [Al,C,C,C] hemos encontrado un isómero cíclico de estructura rómbica con simetría  $C_{2v}$  (AlC<sub>3</sub>-rómbica) muy próximo en energía, 2.5 kcal/mol, (ver tabla 5.1) al isómero lineal. Las estructuras rómbicas equivalentes del sistema [Al,C,C,Si], AlSiCC-rómbica y AlCCSi-rómbica se encuentran a 12.1 y 27.9 kcal/mol del correspondiente isómero lineal (ver tabla 5.4). Estos isómeros se forman a partir de la interacción de tipo  $\pi$  entre el átomo de aluminio y un lado de las unidades cíclicas  $C_3$  y  $C_2Si$ . En un estudio sobre los sistemas AlC<sub>2</sub> y AlCSi (Boldyrev et al. 1999) han encontrado que la interacción de tipo  $\pi$  es más favorable para la interacción del aluminio con CC, mientras que una interacción de tipo  $\sigma$  se ve favorecida con el CSi. Por tanto, al igual que indican estos autores la coordinación de tipo  $\sigma$  se encuentra favorecida en el sistema [Al,C,C,Si] mientras que la de tipo  $\pi$  se encuentra favorecida en el sistema [Al,C,C,C].

Para ambos sistemas los isómeros lineales que contienen el átomo de aluminio en posición central de la cadena son muy inestables. En el sistema [Al,C,C,C] el isómero lineal CAICC se encuentra a 79 kcal/mol del isómero más estable, mientras que en el sistema [Al,C,C,Si] los isómeros SiAlCC-lineal y CAICSi-lineal se encuentran a 60,9 y 103,4 kcal/mol respectivamente del isómero lineal más estable (ver tablas 5.1 y 5.4).

En lo que respecta al análisis del enlace, nuestros resultados ponen de manifiesto que en los isómeros de mayor estabilidad de los sistemas [Al,C,C,C] y [Al,C,C,Si], los isómeros lineales AlCCC y AlCCSi, los enlaces C2-C3 presentan características típicas de interacciones claramente covalentes y los correspondientes valores de la densidad de carga electrónica y su laplaciana son similares en ambos isómeros (ver Tablas 5.3 y 5.6). Si comparamos los resultados para los puntos críticos de enlace correspondientes a los átomos 3 y 4 (enlace C3-C4 en AlCCC y enlace C3-Si4 en AlCCSi) podemos observar que el grado de covalencia es mayor en los enlaces carbono-carbono que en los enlaces carbono-silicio. Sin embargo, las interacciones aluminio-carbono presentan las mismas características en ambos isómeros.

Los isómeros rómbicos de mayor estabilidad de los sistemas [Al,C,C,C] y [Al,C,C,Si] (AlC3-rómbica y AlSiCC-rombico) son estructuras monocíclicas (presentan un único punto crítico de anillo). Sin embargo, el isómero rómbico AlCCSi presenta dos puntos críticos de anillo por tanto constituye una estructura bicíclica con enlace transanular C-C.

Es interesante destacar las diferentes conexiones de enlace encontradas en los isómeros cíclicos que, a priori, teniendo en cuenta sus parámetros geométricos podían ser calificados como estructuras cíclicas con anillos de tres miembros. El análisis de Bader correspondiente a los isómeros CAICC-ciclo y SiAlCC-ciclo, no muestra la presencia de ningún punto crítico de anillo. Además se encontró en ambos casos un punto crítico de enlace correspondiente a la interacción de tipo  $\pi$  entre el átomo de aluminio y la unidad C<sub>2</sub>. De esta forma estas estructuras no deberían clasificarse como ciclos sino como estructuras en forma de T (T-shape). Asimismo llama la atención la estructura que muestran los isómeros AlCSiC-ciclo-*cis* y AlCSiC-ciclo-*trans*, estos dos conformeros que podrían ser clasificados como ciclos de tres miembros si tenemos en cuenta únicamente los valores de sus parámetros geométricos, el análisis de Bader indica que constituyen estructuras de tipo bent.

Nuestros resultados ponen de manifiesto la necesidad de utilizar de forma conjunta las distintas herramientas que proporciona la Química Teórica y computacional para poder extraer conclusiones precisas sobre los sistemas químicos.

## 6. Conclusiones

Se ha llevado a cabo un estudio teórico-computacional dentro del contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) empleando el funcional B3LYP y la base aug-cc-pVTZ sobre los sistemas de interés interestelar y en ciencia de materiales [Al,C,C,C] y [Al,C,C,Si]. Para cada uno de los sistemas hemos caracterizado estructuras lineales (o cuasi-lineales), romboidales, de tipo “fan” y estructuras que contienen un anillo de tres miembros. Hemos realizado predicciones de propiedades estructurales tales como parámetros estructurales, momentos de inercia, constantes de rotación y frecuencias de vibración que pueden ayudar a su posible detección experimental. En base a los resultados obtenidos se obtienen las siguientes conclusiones:

- I. Para el sistema [Al,C,C,C] el mínimo global es la especie lineal, AlC<sub>3</sub>, con estado electrónico <sup>2</sup>Π, en la que el heteroátomo se encuentra en posición terminal. Además hemos encontrado dos isómeros uno rómbico, de estado electrónico <sup>2</sup>A<sub>1</sub>, y un isómero de tipo “fan” con estado electrónico <sup>2</sup>B<sub>2</sub> situados a 2,5 kcal/mol y 8,5 kcal/mol respectivamente de la estructura lineal.
- II. Para el sistema [Al,C,C,Si] el mínimo global corresponde al isómero lineal con los átomos de aluminio y silicio en posición terminal, AlCCSi (<sup>2</sup>Π). Le siguen en estabilidad dos isómeros cuasi-cíclicos, AlCSiC-ciclo-*cis* (<sup>2</sup>A') y AlCSiC-ciclo-*trans* (<sup>2</sup>A') situados a 8,3 y 10,1 kcal/mol del isómero lineal y un isómero rómbico AlSiCC-rombico (<sup>2</sup>A') que se encuentra a 12,1 kcal/mol respecto del isómero lineal.
- III. Se ha llevado a cabo un análisis detallado del esquema de enlace en términos de la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas que nos ha permitido caracterizar las distintas interacciones de enlace. Para todos los isómeros, las interacciones carbono-carbono presentan características típicas de enlaces covalentes. Mientras que las interacciones aluminio-carbono y aluminio-silicio pueden ser clasificadas como interacciones intermedias.
- IV. La sustitución de un átomo de carbono por un átomo de silicio en sistema [Al,C,C,C] se encuentra que en ambos casos, el isómero más estable corresponde a la estructura lineal, de simetría C<sub>∞v</sub>, que contiene el átomo de aluminio (en el sistema [Al,C,C,C]) y el Al y Si (en el sistema [Al,C,C,Si]) en posición terminal.

- V. Nuestros resultados ponen de manifiesto la necesidad de utilizar de forma conjunta las distintas herramientas que proporciona la Química Teórica y computacional para poder extraer conclusiones precisas sobre los sistemas químicos.
- VI. A partir de los resultados que presentamos podemos concluir que los siete isómeros anteriormente mencionados son relativamente estables, de forma que la información que proporcionamos puede ser de gran utilidad para su posible detección tanto en el laboratorio como en el medio interestelar.

## 7. Bibliografía

Agúndez, M., Fonfría, J. P., Cernicharo, J., Kahane, C., Daniel, F. y Guélin, M. 2012, *Astron. Astrophys.*, 543, A48.

Apponi, A. J., McCarthy, M.C. Gottlieb, C.A. Thaddeus, P. y Guélin, M. 1999, *Astrophys. J.*, 516, L103.

Bader, R. W. F. 1990, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford.

Ball, J. A., Gorrlieb, C. A., Lilley, A. E., & Radford, H. 1970, *Astrophys. J.* , 162, L203.

Barrientos, C., Cimas, A. y Largo A. 2001, *J. Phys. Chem. A* 105, 6724

Barrientos, C., Redondo, P., Largo, A. 2000, *Chem. Phys. Lett.* 320, 481.

Becke, A. D. 1988, *Phys. Rev. B* , 38, 3098.

Becke, A. D. 1993, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648.

Bertrán, J., Branchandell, V., Moreno, M., & Sodup, M. 2000, *Química Cuántica: fundamentos y Aplicaciones Computacionales*. Ed. Síntesis.

Boldyrev, A.I., Simons, J., Li, X. y Wang, L-S. 1999, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 10193.

Boys, S. F. 1930, *Proc. Roy. Soc.*, 36, 57.

Cernicharo, J. y Guélin, M. 1987, *Astron. Astrophys.* 183, L10

Cernicharo, J., McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., Agúndez, M., Velilla Prieto, L., Baraban, J. H., Changala, P. B., Guélin, M., Kahane, C., Martin- Drumel, M. A., Patel, N. A. , Reilly, N. J., Stanton, J. F., Quintana-Lacaci, G., Thorwirth, S. y Young. K. H. 2015, *Astrophys. J.* 806, L3.

Cheung, A. C., Rank, D. M., Townes, C. H., Thornton, D. D., y Welch, W. J. 1968, *Phys. Rev. Lett.* , 21, 1701.

Cheung, A. C., Rank, D. M., Townes, C. H., Thornton, D. D., y Welch, W. J. 1969, *Nature* , 221, 626-628.

Douglas, A. E., y Herzberg, G. 1941, *Astrophys. J.* , 94, 381.



Dunning Jr., T. 1989, *J. Chem. Phys.*, 90, 1007.

Fogarasi, G., Zhon, X., Taylor, P. W., y Pulay, P. 1992, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 8191.

Hehre, W. J., Radon, J. A., Pople, J. A. y Schleyer, J. V. 1986, *Ab Initio Molecular Theory*. New York: John Wilwy & Sons.

Herbst, E. 1995, *Annu. Rev. Phys. Chem.* , 46, 27.

Hohenberg, P. y Kohn, W. 1964, *Phys. Rev.*, 136, B864.

Jensen, F. 1999, *Introduction to Computational Chemistry*. Inglaterra: John Wiley & Sons.

Karamanis, P., Marchal, R., Carbonnière, P. y Pouchan C. 2010, *Chem. Phys. Lett.* 500 59.

Kendall, R. A., Dunning Jr., T. H. y Harrinson, R. J. 1992, *J. Chem. Phys.*, 96, 6796.

Kohn, W. y Sham, L. J. 1965, *Phys. Rev.*, 140, A1133.

Largo, A., Redondo, P. y Barrientos, C. 2004, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 14611.

Largo, A., Redondo, P. y Barrientos, C. 2002 *J. Phys. Chem.* 106, 4217.

Lee, C., Yang, W. y Parr, R. G. 1988, *Phys. Rev. B*, 37, 785.

Li, B.-X., Wang, G.-Y., Ye, M.-Y., Yang, G., Yao, C.-H. 2007, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 820,128.

Malik, M. A., Nabi, F., Jesudason, C. G. y Al-Thabaiti, S. A. 2013, *Asian J. Chem.* 25, 4735.

McKellar, A. 1940, *Publ. Soc. Pacific* , 52, 187-192.

Ohishi, M., Kaifu, N., Kawaguchi, K., Murakami, A., Saito, S., Yamamoto, S., Ishikawa, S., Fujita, Y., Shiratori, Y. y Irvine, W.M. 1989, *Astrophys. J. Lett.* 345 L83.

Perdew, J. P. y Wang, Y. 1992, *Phys. Rev. B*, 45, 13244.

Redondo, P., Barrientos, C. y Largo, A. 2004, *Int. J. Quant. Chem.*, 96, 615.

Redondo, P., Largo, A., García, F. y Barrientos, C. 2001, *Int. J. Quant. Chem.*, 84, 660.

Saito, S., Kawaguchi, K., Yamamoto, S., Ohishi, M. Suzuki, H. Kaifu, N. 1987, *Astrophys. J.* 317, L115.

- Schlegel, H. B., Bertran, J. y Cszismodia, I. G. 1989, *Some Practical Suggestions for Optimizing Geometries and Locating Transition States in New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Simons, J., Jorgensen, P., Taylor, H. y Ozment, J. 1983, *J. Phys. Chem.*, 87, 2745.
- Simons, J. y Nichols, J. 1997, *Quantum Mechanics in Chemistry*. Ed. U. Press, Oxford.
- Slater, J. C. 1930, *Phys. Rev.*, 36, 57.
- Snyder, L. E., Buhl, D., Zuckerman, B., & Palmer, P. 1969, *Phys. Rev. Lett.* , 22, 679.
- Swings, P., & Rosenfeld, L. 1937, *Astrophys. J.* , 86, 483.
- Tam, N. M., Tai, T. B., Ngan, V. T. y Nguyen, M. T. 2013, *J. Phys. Chem. A* 117, 6867
- Tenenbaum E. D. y Ziurys, L. M. 2009, *Astrophys. J.* 694, L59.
- Tenenbaum E. D. y Ziurys, L. M. 2010, *Astrophys. J.* 712, L93.
- Thaddeus, P. Cummins, S.E. y Linke, R.A. 1984, *Astrophys. J. Lett.* 283, L25.
- Villanueva, E. F., Redondo, P., Rayón, V. M., Barrientos, C. y Largo, A. 2012, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 14923.
- Voski, S. J., Wilk, L. y Nusair, M. 1980, *Can. J. Phys.*, 58, 1200.
- Yamamoto, S., Saito, S., Kawaguchi, K., Kaifu, N., Suzuki, H. y Ohishi, M. 1987, *Astrophys. J.* 317, L119.
- Ziurys, L. M., Apponi, A. J. y Phillips, T. G. *Astrophys. J.* 433, 729 (1994).
- Ziurys, L. M. Savage, C. Highberger, J. L. Apponi, A. J. Guélin, M. y Cernicharo, J. 2002, *Astrophys. J.* 564, L45).

## 8. Listado de tablas y figuras

| TABLA      | DESCRIPCIÓN   | PÁGINA |
|------------|---|--------|
| Tabla 2.1  | Moléculas detectadas en el medio interestelar y circunestelar. Incluye distintos isómeros (e.g. HCN y HNC) aunque no distintos isotopómeros (e.g. H <sub>2</sub> O y HDO). La tabla ha sido construida a partir de la información recogida en Cologne Database for Molecular Spectroscopy ( <a href="http://www.ph1.uni-koeln.de/cdms/">http://www.ph1.uni-koeln.de/cdms/</a> ) y The Astrochymist ( <a href="http://www.astrochymist.org/">http://www.astrochymist.org/</a> ). | 6      |
| Tabla 5.1  | Energías entalpías y energía libre de Gibbs relativas en kcal/mol para los distintos isómeros [Al,C,C,C]. Las energías se han calculado respecto al isómero lineal.   | 33     |
| Tabla 5.2  | Constantes rotacionales (GHz) y momentos dipolares (Debyes) para los isómeros más estables del sistema [Al,C,C,C].  | 38     |
| Tabla 5.3. | Densidad de carga electrónica [ $\rho(r)$ ], laplaciana de la densidad de carga electrónica [ $\nabla^2\rho(r)$ ], Relación entre la densidad de energía potencial $V(r)$ y densidad de energía cinética $G(r)$ , y densidad de energía total [ $H(r)$ ]. Todos los datos están expresados en unidades atómicas   | 41     |
| Tabla 5.4. | Energías entalpías y energías libres de Gibbs relativas en kcal/mol respecto del isómero más estable para los distintos isómeros [Al,C,C,Si].   | 47     |
| Tabla 5.5  | Constantes rotacionales (GHz) y momentos dipolares (Debyes) para los isómeros más estables de [Al,C,C,Si].  | 51     |
| Tabla 5.6  | Densidad de carga electrónica [ $\rho(r)$ ], laplaciana de la densidad de carga electrónica [ $\nabla^2\rho(r)$ ], Relación entre la densidad de energía potencial $V(r)$ y densidad de energía cinética $G(r)$ , y densidad de energía total [ $H(r)$ ].   | 54     |

| <b>TABLA</b> | <b>DESCRIPCIÓN</b>   | <b>PÁGINA</b> |
|--------------|--|---------------|
| Figura 2.1   | Medio interestelar claramente visible en la galaxia del sombrero   | 7             |
| Figura 2.2   | Principales estructuras de los isómeros C <sub>3</sub> X   | 10            |
| Figura 5.1   | Geometrías optimizadas de los isómeros [Al, C, C, C]. Distancias en Å.   | 35            |
| Figura 5.2.  | Espectro de infrarrojo del isómero AlC <sub>3</sub> -lineal  | 38            |
| Figura 5.3   | Espectro de infrarrojo del isómero AlC <sub>3</sub> -rómica  | 39            |
| Figura 5.4   | Espectro de infrarrojo del isómero AlC <sub>3</sub> -fan   | 39            |
| Figura 5.5   | Puntos críticos de enlace (en verde), puntos críticos de anillo (en rojo) y laplaciana de los isómeros [Al,C,C,C].   | 42            |
| Figura 5.6   | Geometrías optimizadas de los isómeros [Al, C, C, Si]. Distancias en Å.  | 46            |
| Figura 5.7   | Espectro de infrarrojo del isómero AlCCSi-lineal   | 51            |
| Figura 5.8   | Espectro de infrarrojo AlSiCC-rómica   | 52            |
| Figura 5.9   | Espectro de infrarrojo AlCSiC-ciclo- <i>trans</i>  | 52            |
| Figura 5.10  | Espectro de infrarrojo AlCSiC-ciclo- <i>cis</i>  | 52            |
| Figura 5.11  | Puntos críticos de enlace (en verde) y laplaciana de la densidad electrónica de los isómeros [Al,C,C,Si] lineales.   | 55            |
| Figura 5.12  | Puntos críticos de enlace (en verde), puntos críticos de anillo (en rojo) y laplaciana de la densidad electrónica de los isómeros [Al,C,C,Si] no lineales. | 57            |