



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**Estudio Teórico de la Ionización y Protonación de los sistemas  
[2H, C, X] (X=O, S, N o P) en el Medio Interestelar.**

*Autor: Inés Fernández Sánchez*

*Tutor/es: Pilar Redondo Cristóbal*



# ÍNDICE

1. RESUMEN/ABSTRACT.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	3
3. OBJETIVOS.....	8
4. PLAN DE TRABAJO.....	9
5. METODOLOGÍA.....	10
5.1 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER.....	10
5.2 HIPERSUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL.....	12
5.2.1 Puntos estacionarios.....	12
5.3 MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES MOLECULARES.....	13
5.3.1 Métodos Ab Initio.....	14
5.3.1.1 Método Hartree-Fock.....	14
5.3.1.2 Limitaciones del método Hartree-Fock.....	15
5.3.1.2.1 Método Couple-Cluster (CC).....	15
5.3.2 Métodos del funcional de la densidad.....	16
5.4 FUNCIONES DE BASE.....	18
5.4.1 Tipos de funciones de base GTO.....	19
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	21
6.1 GEOMETRÍAS OPTIMIZADAS DE LOS SISTEMAS [2H, C, X] (X=O, S, N o P).....	21
6.2 ENERGÍAS RELATIVAS DE LOS SISTEMAS [2H, C, X] (X=O, S, N o P).....	23
6.3 PROCESOS DE ISOMERIZACIÓN Y DISOCIACIÓN DE LOS SISTEMAS [2H, C, X] (X=O, S, N o P).....	25
6.4 ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATIONICOS [2H, C, X] <sup>+</sup> (X=O, S, N o P).....	32
6.5 ESTUDIO DE LOS ISÓMEROS PROTONADOS [3H, C, X] <sup>+</sup> (X=O, S, N o P).....	35
6.6 POTENCIAL DE IONIZACIÓN DE LOS SISTEMAS [2H, C, X] (X=O, S, N o P).....	38
6.7 AFINIDAD PROTÓNICA DE LOS SISTEMAS [2H, C, X] (X=O, S, N o P).....	43
7. CONCLUSIONES.....	49
8. BIBLIOGRAFÍA.....	50
9. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS.....	52
9.1 TABLAS.....	52
9.2 FIGURAS.....	53



# 1.RESUMEN/ABSTRACT

## RESUMEN

En el medio interestelar han sido detectadas las especies neutras de formaldehído,  $\text{H}_2\text{CO}$ , tioformaldehído,  $\text{H}_2\text{CS}$ , metileno amidógeno,  $\text{H}_2\text{CN}$  y las especies catiónicas  $\text{H}_2\text{COH}^+$  y  $\text{HCNH}^+$ . Como en dicho medio no sólo se ha detectado el isómero más estable de un compuesto, sino que en muchos casos se han detectado otros menos estables, en el presente Trabajo Fin de Grado hemos realizado un estudio de los diferentes isómeros de las moléculas detectadas:  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{CS}$  y  $\text{H}_2\text{CN}$ , que podrían estar presentes en el medio interestelar. Hemos incluido también en el estudio la molécula análoga:  $\text{H}_2\text{CP}$ , como posible especie de interés. Se han analizado los procesos de isomerización, para determinar las correspondientes barreras energéticas, y la estabilidad frente a la disociación. Además, para determinar la facilidad para la ionización o la protonación de las especies neutras se han calculado sus correspondientes potenciales de ionización y afinidades protónicas.

El estudio se ha llevado a cabo mediante el uso de los métodos de la química computacional. Para la obtención de geometrías y frecuencias de vibración se ha utilizado el método del Funcional de la Densidad (DFT), en concreto el funcional B3LYP en conjunción con el conjunto de funciones de base 6-311G(3df,2p), y se han realizado cálculos de energía a nivel post- HF con el método CCSD(T) y el conjunto de funciones de base aug-cc-pVTZ.

## ABSTRACT

In the interstellar medium, the neutral species formaldehyde,  $\text{H}_2\text{CO}$ , thioformaldehyde,  $\text{H}_2\text{CS}$ , amidogen methylene,  $\text{H}_2\text{NC}$  and the cationic species  $\text{H}_2\text{COH}^+$  and  $\text{HCNH}^+$ , have been detected. In this medium not only the most stable isomer of a species has been detected in many cases other less stable ones have been also characterized. In this Final Degree Project, we have made a theoretical study of the different isomers of the  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{CS}$  and  $\text{H}_2\text{CN}$  detected molecules, which could be present in that medium. We have also included the analogue molecule  $\text{H}_2\text{CP}$  in the study, like a possible species of interest in space. Also, the isomerization processes have been analyzed to determine their corresponding energy barriers, and the stability against dissociation. Furthermore, to determine the ease of ionization or protonation of neutral species, their corresponding ionization potentials and proton affinities have been calculated.

The study has been carried out using computational chemistry methods. Geometries and vibrational frequencies have been calculated with the Density Functional Theory (DFT), specifically the B3LYP functional in conjunction with the basis set 6-311G (3df, 2p), and energy calculations are also reported at the post-HF level with the CCSD (T) method and the aug-cc-pVTZ basis set.



## 2.INTRODUCCIÓN

El medio interestelar se define como toda la materia existente que hay entre las estrellas. Está compuesto, principalmente, por gas y partículas sólidas. Dicho medio se encuentra sometido a una constante interacción con campos magnéticos de radiación y rayos cósmicos. Las bajas temperaturas (10 - 100 K) y presiones ( $1-10^7$  partículas/cm<sup>3</sup>) hicieron, que durante mucho tiempo se le considerara un medio muy hostil para la formación de moléculas. No fue hasta los años 1937 y 1941 cuando empezaron a detectarse las primeras: CH, CH<sup>+</sup> y CN creyendo que provenían de la destrucción de moléculas mayores. La mejora de la tecnología, con la introducción en 1950 de la radioastronomía, supuso un gran avance en la identificación de nuevas moléculas de complejidad cada vez mayor en este medio. A día de hoy, se han detectado más de 230 moléculas interestelares, siendo estas la gran mayoría de origen orgánico.

La materia del medio interestelar: átomos, moléculas en fase gas y materia en estado sólido (granos de polvo y hielo), se distribuye heterogéneamente y se encuentra concentrada en zonas llamadas nubes. Un ejemplo es la denominada “Pilares de la creación”. Asu vez, estas nubes se dividirán en dos grupos principales, dependiendo de las propiedades físicas y químicas (Carbó & Ginebreda 1985):

- **Nubes densas:** se caracterizan por tener densidades entre  $10^2-10^7$  partículas/cm<sup>3</sup> y presentar temperaturas muy frías entorno a los 10 K. Se componen de una gran concentración de polvo y partículas, lo que hace que tengan una gran opacidad frente a la radiación UV, protegiendo así, el interior de la nube y permitiendo la existencia de moléculas complejas.
- **Nubes difusas:** poseen una temperatura relativamente alta, en torno a los 100 K, pero con densidades muy bajas: aproximadamente de  $1-10^2$  partículas/cm<sup>-3</sup>. A diferencia de las anteriores, están expuestas a una fuerte interacción con los campos de radiación UV por lo que las moléculas se fotodisociarán con facilidad. Por eso, es complicado encontrar moléculas complejas y sólo se han detectado moléculas como CH, CN y CH<sup>+</sup>.



*Figura 1. Pilares de la Creación fotografiados con luz infrarroja cercana. (Foto: NASA, ESA y el Hubble Heritage Team (STScI/AURA))*

Dadas las condiciones en el medio interestelar, para que una reacción química sea posible ha de ser (Carbó & Ginebreda 1985):

- Exotérmica y, en la gran mayoría de los casos, sin barrera de activación.
- Bimolecular (las reacciones trimoleculares son muy improbables).

En consecuencia, el número de moléculas que se pueden formar en este medio a partir de los mecanismos análogos a la Tierra es muy pequeño, e invita a pensar que existirán otros mecanismos predominantes. Muchas de las moléculas detectadas en este medio, parece ser, que se han formado a través de reacciones en fase gas. Mientras que otras requieren la presencia de granos de polvo o hielo.

Los mecanismos que se dan en el medio interestelar para la formación de moléculas se pueden dividir en dos grupos:

**Reacciones en fase gas:** Como ya se ha indicado, debido a la elevada radiación se van a formar diversas especies ionizadas. Estas se van a transformar en especies nuevas mediante reacciones ion-molécula. Este tipo de procesos son los más abundantes, debido a que las reacciones involucradas pueden ocurrir a distancias de separación grandes por la atracción electrostática entre ellas. Las reacciones molécula-molécula es un mecanismo mucho menos eficiente que las de ion-molécula ya que, en general, necesitan distancias mucho más cortas y suelen implicar energías de activación elevadas.

**Reacción en la superficie de los granos interestelares:** Como hemos indicado, en el medio interestelar, vamos a encontrar partículas sólidas formadas principalmente por grafito y silicatos denominados polvo interestelar. Éstas actúan como catalizadores o medios de reacción dando lugar a diferentes especies. Como ya se indicó, en el medio interestelar las temperaturas son muy bajas, por lo que es muy frecuente que en la superficie de estos granos interestelares encontremos especies condensadas. Dando lugar a dos tipos de hielos:

- a) Hielos polares, los cuales están presentes hasta temperaturas de 90 K y están compuestos, fundamentalmente, por agua. En este tipo de hielos, se cree que se han formado especies orgánicas como el formaldehído.
- b) Hielos apolares: formados principalmente por CO, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Se encuentran a menores temperaturas que los polares y presentan una mayor densidad.

La Química Interestelar también denominada Astrofísica Molecular o Astroquímica, es una ciencia que utiliza los métodos químicos y físicos para el estudio de los constituyentes del medio interestelar (ISM), así como sus procesos tanto de transformación como de formación y destrucción (Shaw 2006).

En el campo de la astroquímica, las diferentes líneas de investigación se dedican a determinar las especies presentes en el medio interestelar y conocer las rutas por las se han formado, teniendo en cuenta las condiciones extremas que se dan, que hacen que en este tipo de Química las interacciones con el entorno sean prácticamente inexistentes. Por ello, es uno de los campos que resulta más apropiado para la aplicación de los métodos teóricos.

Debido a las condiciones del medio, pueden existir durante largos períodos, moléculas altamente reactivas, que son muy difíciles de aislar en un laboratorio (pues no es fácil reproducir las condiciones de presión y temperatura de dicho medio). Así que, en estos casos, los cálculos teóricos son de gran utilidad. También, pueden servir los resultados teóricos para ayudar a identificar nuevas especies en el laboratorio (cuando es posible) previos a su búsqueda en el espacio. La modelización de reacciones químicas es muy útil en el estudio de vías de formación de las especies detectadas. De forma teórica se pueden determinar los procesos que sean viables (exotérmicos y sin barreras de activación). Por todo ello, el campo de la Química Interestelar constituye un medio ideal para la aplicación de los métodos de la química computacional, además resulta muy útil cuando la experimentación no es posible.

Como ya hemos indicado, en la actualidad se han conseguido identificar más de 230 especies en el medio interestelar ([http://www.astrochymist.org/astrochymist\\_ism.html/](http://www.astrochymist.org/astrochymist_ism.html/)), cuya composición, tiene como principal constituyente el hidrógeno (alrededor del 90% de la misma), tanto en su forma atómica como molecular, seguido por el helio (detectado en un 10%) y un 0.1% correspondiente a elementos más pesados (Li, C, N, O, Mg, Na, Al, Si, P, S, Cl, Ar, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn). En la mayoría de los casos estas moléculas son orgánicas y están formadas por: H, C, N, O, y en menor cantidad se encuentran moléculas que contienen el resto de los elementos. Aproximadamente el 60% de las especies detectadas en el medio interestelar son comunes a las de la Tierra: NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, HCOOH... Aunque las moléculas de geometría lineal predominan con respecto a la cíclica. Pero hay excepciones, como, por ejemplo, la molécula de C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>. También destaca la abundancia de moléculas insaturadas como, C<sub>5</sub>H, C<sub>5</sub>N o C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>. La mayor parte de moléculas detectadas son neutras, pero además se han caracterizado cationes como, HCO<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> o H<sub>3</sub><sup>+</sup>, y en menor medida aniones (el primero de ellos (C<sub>6</sub>H<sup>-</sup>) no fue detectado hasta 2006). Por último, cabe destacar que en muchos casos se han detectados moléculas donde uno de los elementos del primer periodo ha sido sustituido por el correspondiente del segundo como, por ejemplo, H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>S, o CH<sub>4</sub> y SiH<sub>4</sub>.

Entre las moléculas interestelares detectadas, en este trabajo nos vamos a centrar en las especies neutras: formaldehído, H<sub>2</sub>CO (Snyder et al. 1969), tioformaldehído, H<sub>2</sub>CS (Sinclair al. 1973), metileno amidógeno, H<sub>2</sub>CN (Ohishi et al. 1994) y en las especies catiónicas H<sub>2</sub>COH<sup>+</sup> (Ohishi et al. 1996) y HCNH<sup>+</sup> (Ziurys & Turner 1986).

El formaldehído, es una molécula orgánica, el más simple de los aldehídos. Compuesto inflamable, volátil, incoloro, de olor fuerte, tóxico y con propiedades cancerígenas. Se puede producir a nivel industrial mediante oxidación catalítica y parcial del metanol u óxidos de metal. También se produce de manera natural en la atmósfera y en procesos de descomposición de las plantas.

En el medio interestelar el formaldehído es una de las moléculas más abundantes observadas en la capa que cubre los granos interestelares y fue detectado por Snyder et al. (1969). Es la primera molécula orgánica y poliatómica encontrada en este medio y desde su descubrimiento se ha observado en muchas regiones de la galaxia. Esta amplia distribución del formaldehído hace pensar que los procesos de la química interestelar son mucho más complejos de lo que primeramente se pensaba y se cree que el formaldehído es el precursor de muchos de los compuestos orgánicos que se encuentran en el medio interestelar,

incluyendo los aminoácidos. En cuanto a su formación en este medio, el mecanismo propuesto es la hidrogenación del monóxido de carbono que recubre los granos interestelares.

No sólo se ha caracterizado el formaldehído neutro, si no que en 1996 Ohishi et al. detectaron su forma protonada,  $\text{H}_2\text{COH}^+$ .

En cuando al tioformaldehído, en la tierra se presenta como un trímero, mientras que en el medio interestelar ha sido caracterizado sin oligomerizar formando parte de las nubes moleculares (Sinclair et al. 1973).

Hoy en día, se han detectado dieciocho moléculas que contienen azufre, y quince de éstas tienen análogos con oxígeno. Por tanto, la existencia de formaldehído en el medio interestelar era un indicio claro de la posible presencia del correspondiente compuesto con azufre.

El tioformaldehído fue identificado en 1973 por Sinclair et al. Cabe destacar que el azufre se encuentra dentro de los diez elementos más abundantes en el espacio. Las moléculas de tioformaldehído se han identificado también, en diferentes discos protoplanetarios (Le Gal et al. 2019). Considerando las abundancias y las regiones donde se ha identificado el tioformaldehído, se han propuesto diferentes vías para su formación. El  $\text{H}_2\text{CS}$  se forma mayoritariamente en fase gas, bien a partir de la reacción entre azufre atómico y el radical  $\text{CH}_3$ , o bien a partir de la reacción de recombinación disociativa con un electrón de  $\text{CH}_3\text{CS}^+$ , el cual se ha formado por reacción de  $\text{S}^+$  con  $\text{CH}_4$ . En regiones donde la densidad es relativamente alta y las temperaturas bajas, las reacciones en la superficie de los granos, como la hidrogenación de HCS, pueden también contribuir a su formación. Recientemente, un estudio teórico muestra que los isómeros cis y trans-HCSH pueden formarse en el medio interestelar a partir de la reacción entre CH y  $\text{H}_2\text{S}$  (Doddipatla et al. 2020).

El metileno amidógeno, es un compuesto inestable en condiciones terrestres ya que al ser un radical es muy reactivo. Al igual que ocurría con el tioformaldehído, el metileno amidógeno, se ha observado en nubes moleculares del medio interestelar. Fue descubierto por Ohishi et al. en 1994, en la nube interestelar TMC-1. Este compuesto se encuentra en pequeña cantidad (de tres órdenes de magnitud menor que HCN) y su detección es una muestra de la existencia de moléculas no estables en condiciones terrestres que si pueden estar presentes en las condiciones del medio interestelar.

Con anterioridad a la detección del  $\text{H}_2\text{CN}$ , fue identificado el catión  $\text{HCNH}^+$  por Ziurys & Turner, (1986). Este catión se forma por protonación del HCN que es una especie muy abundante en el medio interestelar.

Como hemos indicado, en el medio interestelar no sólo se ha detectado el isómero más estable de un compuesto, sino que en muchos casos se han detectado otros menos estables. Un ejemplo puede ser el acetaldehído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) y el alcohol vinílico ( $\text{H}_2\text{CHCOH}$ ) ambos caracterizados. Por ello, vamos a hacer un estudio de los diferentes isómeros de las moléculas detectadas:  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{CS}$  y  $\text{H}_2\text{CN}$  que podrían estar presentes en dicho medio. Analizaremos también los procesos de isomerización para determinar las correspondientes barreras energéticas y la estabilidad frente a la disociación. En el estudio se ha incluido a la molécula  $\text{H}_2\text{CP}$ , que, aunque no se ha detectado, podría estar presente, ya que es análoga a  $\text{H}_2\text{CN}$

(sustituyendo el nitrógeno por el correspondiente elemento del segundo periodo, fósforo, como ocurre con  $\text{H}_2\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{CS}$ ).

En cuanto a compuestos que contienen fósforo en el medio interestelar, el primero en ser detectado fue la molécula PN (Turner & Bally 1987; Ziurys 1987). Posteriormente, se han caracterizado las especies CP (Guélin et al. 1990) y HCP (Agúndez et. al. 2007), que están muy relacionadas con  $\text{H}_2\text{CP}$ , por lo que no se descarta su presencia en dicho medio.

En un estudio teórico, se analizó la posibilidad de formación de  $\text{PCH}_2^+$  y  $\text{PCH}_3^+$  a partir de la reacción entre  $\text{P}^+$  con  $\text{CH}_4$ . Resulto que sólo el camino que lleva a  $\text{PCH}_2^+$  es exotérmico, pero presenta una pequeña energía de activación, por lo que no será muy eficiente a las bajas temperaturas del medio interestelar (Largo et al. 1991). La búsqueda de nuevas especies que contengan fósforo es uno de los temas de interés en astroquímica, pues el fósforo es uno de los elementos presentes en los seres vivos, y pueden relacionarse con la formación de moléculas prebióticas en el espacio.

Los procesos de ionización, como ya hemos indicado, son muy frecuentes en el medio interestelar, por ello, hemos analizado los sistemas catiónicos que provienen de la ionización de las especies neutras estudiadas. Esto nos permitirá calcular los potenciales de ionización y discutir la facilidad con la que estas moléculas se van a ionizar en dicho medio. Por otro lado, las reacciones de transferencia protónica son muy frecuentes, puesto que el catión  $\text{H}_3^+$  es una especie muy abundante. Estos procesos transcurren sin barrera de activación, por tanto, siempre que la reacción sea exotérmica tendrá lugar. Para estudiar la posibilidad de protonación de las especies  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{CS}$ ,  $\text{H}_2\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{CP}$  y sus correspondientes isómeros, hemos estudiado los sistemas protonados correspondientes, lo que nos permite calcular la afinidad protónica de éstos. Y a partir de los valores se podrá discutir la probabilidad de que las especies neutras se protonen.

Por último, al tratarse de sistemas estructuralmente análogos, los resultados obtenidos nos van a permitir analizar el efecto que provoca sobre las geometrías, energías, etc. La sustitución de un elemento del primer periodo por otro del segundo (azufre por oxígeno o fósforo por nitrógeno). También podremos analizar las variaciones que provoca el cambiar elementos pertenecientes a grupos contiguos (nitrógeno por oxígeno o fósforo por azufre).

Para realizar este estudio vamos a utilizar diferentes metodologías de la Química Computacional, que describiremos brevemente en el apartado 5.

### 3.OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es estudiar la estabilidad de los isómeros de los sistemas  $[2\text{H}, \text{C}, \text{X}]$  con  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$  o  $\text{P}$ , y su facilidad para ionizarse y protonarse en el medio interestelar. Para ello planteamos los siguientes objetivos específicos:

- Determinar la estabilidad de los isómeros de los sistemas  $[2\text{H}, \text{C}, \text{X}]$  con  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$  o  $\text{P}$ .
- Discutir los procesos de isomerización entre los isómeros de los sistemas  $[2\text{H}, \text{C}, \text{X}]$  con  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$  o  $\text{P}$ .
- Estudiar la disociación de los isómeros  $\text{H}_2\text{CX}$  con  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$  o  $\text{P}$ .
- Analizar la estabilidad de los isómeros de los sistemas ionizados  $[2\text{H}, \text{C}, \text{X}]^+$  con  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$  o  $\text{P}$ .
- Estudiar la estabilidad de los isómeros de los sistemas protonados  $[3\text{H}, \text{C}, \text{X}]^+$  con  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$  o  $\text{P}$ .
- Calcular los potenciales de ionización de los isómeros de los sistemas  $[2\text{H}, \text{C}, \text{X}]$  con  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$  o  $\text{P}$ .
- Obtener las afinidades protónicas de los isómeros de los sistemas  $[2\text{H}, \text{C}, \text{X}]$  con  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$  o  $\text{P}$ .
- Interpretar los resultados en el contexto de la química interestelar.
- Analizar las diferencias en los resultados obtenidos para los distintos sistemas.

## 4. PLAN DE TRABAJO

Para conseguir los objetivos planteados en el apartado 3 se han seguido los siguientes pasos:

- Búsqueda bibliográfica de los sistemas objeto de estudio.
- Manejo del programa de cálculo Gaussian 09.
- Cálculo de las geometrías optimizadas y las energías para isómeros de los sistemas  $[2H, C, X]$  con  $X = O, S, N$  o  $P$ .
- Determinación de la estabilidad relativa de los isómeros de los sistemas  $[2H, C, X]$  con  $X = O, S, N$  o  $P$ .
- Obtención de la estructura y energía de los estados de transición para la isomerización en los sistemas  $[2H, C, X]$  con  $X = O, S, N$  o  $P$ .
- Cálculo de la geometría y energía de los productos de disociación de los isómeros  $H_2CX$  con  $X = O, S, N$  o  $P$ .
- Análisis de los procesos de isomerización y disociación de los sistemas  $[2H, C, X]$  con  $X = O, S, N$  o  $P$ .
- Cálculo de las geometrías optimizadas y las energías para isómeros de los sistemas ionizados  $[2H, C, X]^+$  con  $X = O, S, N$  o  $P$ .
- Determinación de la estabilidad relativa de los isómeros de los sistemas ionizados  $[2H, C, X]^+$  con  $X = O, S, N$  o  $P$ .
- Determinación de los potenciales de ionización de los isómeros del sistema  $[2H, C, X]$  con  $X = O, S, N$  o  $P$ .
- Cálculo de las geometrías optimizadas y las energías para isómeros de los sistemas protonados  $[3H, C, X]^+$  con  $X = O, S, N$  o  $P$ .
- Determinación de la estabilidad relativa de los isómeros de los sistemas protonados  $[2H, C, X]^+$  con  $X = O, S, N$  o  $P$ .
- Cálculo de las superficies de potencial electrostático de los isómeros del sistema  $[2H, C, X]$  con  $X = O, S, N$  o  $P$ .
- Determinación de la afinidad protónica de los isómeros del sistema  $[2H, C, X]$  con  $X = O, S, N$  o  $P$ .
- Discusión de los resultados obtenidos.
- Elaboración de la memoria del Trabajo Fin de Grado.

## 5. METODOLOGÍA

En este apartado vamos a describir la metodología que se ha empleado en este trabajo. Basándonos principalmente en los libros de Química Física (Atkins 2000), Química Cuántica, (Bertrán et al. 2000), Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models (Cramer 2003) y Introduction to Computational Chemistry (Jensen 1999).

La química cuántica, nos permite la caracterización espectral completa para la observación y estudio de las moléculas interestelares. La mecánica cuántica se basa en la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Donde:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Pero hay que tener en cuenta que una molécula, está constituida por varios núcleos y electrones de manera que el hamiltoniano total se expresa como 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 electrones entre sí y entre núcleos entre sí, de modo que:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\frac{1}{M_{\alpha}}\nabla_{(\alpha)}^2 - \frac{1}{2}\sum_i\nabla_{(i)}^2 - \sum_{\alpha}\sum_i\frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_i\sum_{j>i}\frac{1}{r_{ji}} + \sum_{\alpha}\sum_{\beta>\alpha}\frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (2)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{H}_e \quad (3)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (4)$$

Donde los subíndices  $\alpha$  y  $\beta$  se refieren a los núcleos,  $i$  y  $j$  a los electrones, y los subíndices  $e$  y  $n$  se refieren a los electrones y los núcleos, respectivamente.

Cuando trabajamos con moléculas, se debe considerar el movimiento relativo de los núcleos. La función de onda depende a la vez de las posiciones nucleares y de las posiciones de los electrones. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para estos sistemas no tiene una solución exacta. Por ello, para poder resolver la ecuación es necesario introducir una aproximación.

### 5.1 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

Es una aproximación que se basa en la gran diferencia de masa entre el núcleo y los electrones. Los núcleos, son mucho más pesados, por tanto, se moverán mucho más lentamente que los electrones. Es decir, asumimos que el movimiento de los electrones y de los núcleos está desacoplado. Como consecuencia, en esta aproximación: primero se asume que los electrones se mueven alrededor de los núcleos, los cuales se encuentran fijos y en una segunda etapa se estudia el movimiento nuclear. Esto supone que los electrones se reajustan de manera instantánea a cualquier cambio en la configuración nuclear.

Por tanto, la función de onda total dependerá de la posición de los núcleos  $\vec{R}$  y de las coordenadas de los electrones  $\vec{r}$ , de modo que:

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (5)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en separar las variables en la función de onda total:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi^n(\vec{R})\Psi^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (6)$$

Obteniendo dos partes:

- $\Psi^n(\vec{R})$ , se corresponde con las coordenadas nucleares
- $\Psi^e(\vec{r}; \vec{R})$ , depende de las coordenadas de los electrones y de la posición de los núcleos.

La función de onda electrónica se obtiene a partir del hamiltoniano electrónico:

$$\hat{H}_e\Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) = U_i(\vec{R})\Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (7)$$

Al valor propio del hamiltoniano electrónico para una determinada configuración nuclear se le denomina  $U(\vec{R})$ , el cual incluye la repulsión núcleo-núcleo y es constante cuando se trata de una determinada configuración nuclear. Los valores para  $U(\vec{R})$  nos permiten definir la superficie de energía potencial.

Los núcleos se van a mover sobre la superficie de energía potencial  $U(\vec{R})$  que se obtiene resolviendo la ecuación electrónica para diferentes configuraciones nucleares:

$$(\hat{T}_n + \hat{H}_e)\Psi_i^n(\vec{R})\Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) = E_i\Psi_i^n(\vec{R})\Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (8)$$

$$[\hat{T}_n + U_i(\vec{R})]\Psi_i^n(\vec{R}) = E_i\Psi_i^n(\vec{R}) \quad (9)$$

Donde  $U_i(\vec{R})$  es el valor propio del hamiltoniano electrónico para cada configuración nuclear y juega el papel de energía potencial en la ecuación de Schrödinger. Dando lugar al movimiento nuclear.

Si se pudiera resolver de manera exacta la ecuación de Schrödinger, se podría obtener el verdadero valor propio para los diferentes estados. Ya que, al despreciar el acoplamiento nuclear-electrónico se comete un error menor. Por tanto, la aproximación de Born-Oppenheimer es una buena aproximación. Sin embargo, en la ecuación 9, se han introducido simplificaciones que no siempre serán válidas.

## 5.2 HIPERSUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL

Este concepto deriva de la aproximación de Born-Oppenheimer. Resolviendo la ecuación de Schrödinger electrónica, se obtiene que la energía para una determinada configuración nuclear es  $U_i(\vec{R})$ . El valor de esta energía potencial para todas las configuraciones nucleares posibles de una molécula es lo que denominamos superficie de energía potencial. El conocimiento y análisis de esta hipersuperficie es imprescindible para poder estudiar el movimiento de los núcleos y el camino de reacción que se debe seguir una vez que se ha resuelto la parte electrónica.

Si en una molécula se tienen N núcleos, hay 3N coordenadas que definen la geometría. De estas coordenadas, tres describen el movimiento de rotación de la molécula y otras tres el movimiento de traslación respecto a tres ejes. Para una molécula no lineal quedan 3N-6 coordenadas que describen el movimiento interno de los núcleos: las vibraciones. La superficie de potencial depende, por tanto, de 3N-6 grados de libertad.

El principal problema para la obtención de la hipersuperficie de energía potencial es en la elevada dimensionalidad de esta, que hace que para calcular la hipersuperficie completa se debe precisar de un número enorme de cálculos electrónicos, por la falta de una expresión analítica que los englobe. Entonces, este método para hallar la superficie está descartado. Por lo que es necesario desarrollar estrategias que nos permitan analizar las zonas de interés. Aunque el principal problema que se da con el desarrollo de estas alternativas es en deducir cuáles son las zonas de la superficie de interés.

Una de las aproximaciones que se lleva a cabo para el estudio de una superficie de potencial, es considerar todas las variables del sistema, pero solo estudiar los puntos estacionarios.

### 5.2.1 Puntos estacionarios

Se definen como aquel punto donde las derivadas primeras de la energía respecto a las coordenadas son todas nulas:

$$\frac{\partial U}{\partial q_i} = 0 \quad (10)$$

Es decir, un punto estacionario es aquel que tiene el gradiente de energía potencial nulo:

$$g_i = \frac{\partial U}{\partial q_i} = 0 \quad (11)$$

Los puntos estacionarios se van a subdividir en:

**-Mínimos:** puntos tales que al diagonalizar la matriz de las derivadas segundas de la energía, se obtienen todos los valores propios positivos. Se corresponden con estructuras de equilibrio de reacción:

$$\frac{\partial^2 U_i}{\partial^2 q_i} > 0 \quad (12)$$

**-Puntos silla de orden n:** análogos a los anteriores, pero al diagonalizar la matriz obtendremos N valores propios negativos y el resto positivos. Dentro de este grupo podemos encontrar puntos de silla de primer orden, segundo...

$$n \frac{\partial^2 U_i}{\partial^2 q} < 0 \quad \frac{\partial^2 U_i}{\partial^2 q_i} > 0 \quad (13)$$

Por ejemplo, los puntos de silla de segundo orden tendrían dos valores propios negativos y el resto positivos. Aunque hay que destacar que los de primer orden (un solo valor negativo) son los que tienen mayor interés y se corresponden con los estados de transición.

Para localizar los puntos estacionarios, es necesario realizar previamente una optimización de la geometría de la molécula, para obtener un valor energético del punto estacionario. Las técnicas actuales utilizan el gradiente y calculan de manera aproximada las derivadas segundas, para evitar un alto coste a nivel computacional.

Por tanto, una vez localizado un punto donde el gradiente sea nulo y la matriz de las derivadas segundas tiene todos sus valores positivos (obtención del mínimo), podemos pasar al cálculo de las frecuencias de vibración en ese punto, mediante el cálculo de las derivadas segundas de la energía con respecto las coordenadas internas de la molécula. A continuación, se transforma la matriz de derivadas segundas de coordenadas internas a normales obteniendo una matriz diagonal. Los valores de esta nueva matriz se corresponden a las constantes de fuerza  $k_i$ . Y mediante la fórmula obtenida en el modelo del oscilador armónico podremos obtener la frecuencia de vibración:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu_i}} \quad (14)$$

donde  $\nu_i$  es la frecuencia armónica de vibración y  $\mu_i$  la masa reducida.

### 5.3 MÉTODOS PARA EL CÁLCULO DE PROPIEDADES MOLECULARES

Encontramos cuatro métodos para el cálculo de propiedades moleculares:

**-Mecánica molecular:** utiliza la mecánica clásica, por lo que no se usa el Hamiltoniano ni la función de onda molecular. Asume que la aproximación de Born-Oppenheimer es válida y la energía potencial se calcula en función de las coordenadas del núcleo, mediante el uso de campos de fuerza. Este método considera a la molécula como un conjunto de átomos. A cada átomo se le asigna un radio (que normalmente coincide con el de van der Waals), una

polarizabilidad y una carga neta constante. La energía potencial total de una molécula es descrita por el sumatorio de las interacciones enlazantes y las no enlazantes:

$$E_{\text{Total}} = E_{\text{Estiramiento}} + E_{\text{deformación}} + E_{\text{torsión}} + E_{\text{interacciones no enlazantes}} \quad (15)$$

**-Métodos semiempíricos:** usan únicamente los electrones de valencia y utilizan un Hamiltoniano más simplificado que el correcto. No calculan todas las integrales electrónicas, ya que aproximan un cierto número de integrales. Ya sea mediante ajuste a datos experimentales o por ajuste a datos proporcionados del cálculo *Ab initio*. Su principal ventaja es que son menos costosos, en cambio, no son adecuados para ciertas estructuras. Estos métodos junto con los métodos de mecánica molecular no son útiles para el modelamiento en estados de transición. A diferencia de los métodos *Ab initio*, que usan datos de moléculas en su estado fundamental.

- **Método *ab initio*:** Usa el Hamiltoniano completo y solo emplea datos de constantes físicas y leyes fundamentales. Se calculan todas las integrales y las predicciones obtenidas cuantitativamente son muy precisas.

**-Métodos del funcional de la densidad (DFT):** es un procedimiento variacional alternativo a la resolución de la ecuación de Schrödinger. En este caso, lo que calculamos es la densidad de probabilidad electrónica molecular, en vez de la función de onda molecular. Son ecuaciones más simples de resolver, pero solo se puede aplicar de una manera aproximada. Por lo que se podría definir como otro método semiempírico, el cual, no es tan preciso como los métodos *Ab initio*.

### 5.3.1 Métodos *ab initio*

Como ya hemos indicado, dentro de los métodos citados para el cálculo de propiedades moleculares, el más exacto son los métodos *Ab initio*. Son métodos que buscan resolver la ecuación electrónica de Schrödinger (con la aproximación de Born-Oppenheimer) y proporcionan información sobre energías, densidad de electrones y otras propiedades del sistema analizado. La principal desventaja es su alto coste computacional. Aunque con el paso del tiempo y el desarrollo de la tecnología, poco a poco se consigue minimizar. Dentro de estos métodos encontramos dos grandes grupos:

- **Métodos de Hartree-Fock**
- **Métodos post-Hartree-Fock**

#### 5.3.1.1. Métodos Hartree-Fock

En 1927 Hartree introdujo un procedimiento, que lo denominó método del campo autoconsistente, que servía para calcular de manera aproximada las funciones de onda y las energías de los átomos y iones. Basándose en el modelo atómico de Bohr.

Ya en 1930 Fock y Slater determinaron que el método desarrollado por Hartree incumplía el principio de antisimetría de la función de onda. Así que, mediante la utilización de un

determinante de Slater, se consiguió satisfacer la propiedad de antisimetría en la función de onda.

Este método, es un procedimiento iterativo para calcular mejor la solución a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para moléculas aisladas. La interacción de un único electrón en un problema de muchos cuerpos con el resto de los electrones del sistema se aproxima promediándolo como una interacción entre dos cuerpos. De esta manera, se consigue una aproximación a la energía total de la molécula. Como consecuencia, calcula la energía de intercambio de forma exacta, pero no tiene en absoluto en cuenta el efecto de la correlación electrónica.

Es decir, el método Hartree-Fock es un procedimiento donde se supone que la función de onda es un determinante Slater de orbitales de una partícula, garantizando así la antisimetría y considerando la energía de intercambio. A partir de esta situación, se aplica el principio variacional de la mecánica cuántica y se asume un modelo de partículas independientes para aproximar la función de onda de varios electrones.

#### 5.3.1.2. Limitaciones del método Hartree-Fock

En el método de Hartree-Fock la función de onda electrónica se expresa como un producto de antisimetría de espín-orbitales y la energía se calcula aplicando el método variacional. Este procedimiento es una aproximación, ya que solo se escoge un electrón y se le mueve en un campo de potencial promediado creado por el resto de los electrones presentes en el sistema. Es decir, que se desprecia el efecto de la correlación electrónica.

Con un determinante Slater, el movimiento electrónico de espín paralelo esta correlacionado. Pero el movimiento del espín contrario no, dando por tanto a un error en la correlación. Produciéndose un valor de energía mayor al real.

Existen diversos métodos que sí que tienen en cuenta la correlación entre electrones. Estos métodos se denominan Métodos post-Hartree-Fock. Existe gran variedad, pero sólo vamos a desarrollar el empleado en este trabajo.

##### 5.3.1.2.1 Método Coupled-Cluster (CC)

Es un método perteneciente al grupo de post-Hartree-Fock, el cual no es variacional. La función de onda de un sistema se expresa de la forma:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0 \quad (16)$$

donde  $\Psi_0$  es la función de onda de Hartree-Fock y  $\hat{T}$  es el operador Coupled-Cluster definido por:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (17)$$

N es el número de electrones del sistema y  $\hat{T}_N$  se refiere a los operadores que generan excitaciones:  $\hat{T}_1$  generará monoexcitación,  $\hat{T}_2$ , excitación doble...

Si  $\hat{T}$  incluyera todos los operadores hasta  $\hat{T}_N$ , se producirían todos los posibles determinantes excitados, siendo estos cálculos demasiado costosos a nivel computacional, por lo que solamente se realiza para sistemas pequeños.

Habitualmente los cálculos CC solo toman en cuenta los operadores simples y dobles obteniéndose a función aproximada: Coupled-Cluster Singles and Doubles (CCSD). Con un desarrollo de Taylor con la exponencial  $e^{\hat{T}}$ , la función CCSD se expresa de la siguiente forma:

$$\Psi_{CCSD} = \left( 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \dots \right) \Psi_0 \quad (18)$$

En el caso de querer tener en cuenta el efecto de las excitaciones triples conectadas  $\hat{T}_3$ , como es en este trabajo, se estimará de forma perturbativa, una vez alcanzada la convergencia de las ecuaciones CCSD dando lugar al método CCSD(T). Es uno de los métodos actuales más precisos. Cabe destacar, que se puede utilizar el método CCSDT, pero presenta un elevado coste computacional haciendo que no sea una buena alternativa.

### 5.3. 2. Métodos del funcional de la densidad

Son métodos muy eficientes, a la hora de tener en cuenta la correlación electrónica. La principal diferencia con el método anterior es que no pertenece al grupo de los métodos *ab initio*. Puesto que la correlación y el intercambio se representan por medio de funciones empíricas las cuales no fueron obtenidas de una teoría fundamental.

Con estos métodos se puede llegar a conseguir cualquier propiedad para un sistema de núcleo y electrones.

La base de la teoría funcional de densidad se basa en el teorema de Hohenberg-Kohn: *la energía del estado electrónico fundamental de un sistema puede determinarse si se reconoce su densidad electrónica  $\rho(\vec{r})$* . Es decir, la energía es un funcional de la densidad y se expresa:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (19)$$

Donde  $T(\rho)$ : representa la energía cinética,  $E_{en}(\rho)$ : la 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 como construirlo. La solución a esto fue dada por Kohn y Sham al considerar un sistema de N electrones sin interaccionar descrito por unos orbitales  $\Psi_i$  de forma que la densidad electrónica de este sistema,  $\rho_s(\vec{r})$ , coincida con la del sistema real,  $\rho(\vec{r})$ , en el que sí hay interacciones. Es decir:

$$\rho_s(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 = \rho(\vec{r}) \quad (20)$$

Así, la primera ecuación puede reescribirse de la siguiente forma:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{en}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (21)$$

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 interaccionar:

$$T_s(\rho) = \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_{(1)}^2 | \Psi_i \rangle \quad (22)$$

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + E_{ee}(\rho) - J(\rho) \quad (23)$$

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

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.

Asumiendo que se conoce el funcional,  $E_{xc}(\rho)$ , se debe determinar el conjunto de orbitales  $\Psi_i$  que minimicen la energía debiéndose ser éstos ortogonales. Las ecuaciones que resultan son las denominadas ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\hat{h}_{KS}(1)\Psi_i = \left[ -\frac{1}{2} \nabla_{(1)}^2 + \hat{v}_{ef}(1) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (24)$$

$$\hat{v}_{ef}(1) = \hat{V}_{en}(1) + 2 \sum_{i=1}^N \hat{j}_i(1) + \hat{V}_{xc} \quad (25)$$

Dado que  $v_{ef}(1)$  depende de la densidad electrónica total, la determinación de los orbitales  $\Psi_i$  debe realizarse de forma iterativa.

Con estos métodos a diferencia del método de Hartree-Fock, se consigue tener en cuenta la correlación electrónica, aunque sea de una manera aproximada. Y con un coste computacional similar que con Hartree-Fock.

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

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

El término  $E_{xc}(\rho)$  se separa en dos contribuciones:

$$E_{xc}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho) \quad (26)$$

$E_x(\rho)$  es el término de la energía de intercambio y  $E_c(\rho)$  el de la energía de correlación. Esta aproximación se presupone, que la densidad de energía de intercambio y correlación es idéntica a la de un gas uniforme de electrones.

La energía de intercambio de un gas uniforme de electrones viene dada por la fórmula de Dirac:

$$E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (27)$$

Un caso particular de la aproximación de la densidad local es aquella en la que

$E_{xc}(\rho) = E_x^{LDA}(\rho)$ , es decir, se desprecia el término de la correlación. Dando lugar al método  $X\alpha$  propuesto por Slater en 1951, que se puede considerar como un precedente de los métodos DTF.

Esta aproximación, tiene una gran cantidad de deficiencias, hecho que dio lugar a métodos mucho más complejos.

#### b) Aproximación del gradiente generalizado.

Surge para corregir las deficiencias del LDA. Una de las mejoras se obtiene haciendo que las energías de correlación e intercambio dependan no solo de la densidad, sino que también tengan dependencia con el módulo del gradiente de densidad:  $|\nabla\rho|$ . Dando lugar al método de gradiente generalizado.

De manera general, estos métodos parten del funcional LDA añadiendo términos de corrección de gradiente. Para el intercambio, hay que tener en cuenta el funcional propuesto por Becke (B) en el año 1988 y para el funcional de correlación el de Perlew y Wang (1991): PW91.

Otro funcional de correlación, el cual no es una corrección, es el desarrollado por Lee, Yang y Parr (LYP). La combinación del funcional de Becke con los de PW91 o LYP da lugar a los métodos BPW91 y BLYP.

#### c) Funcionales híbridos.

Son aquellos que incorporan parte de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock en el funcional de intercambio. De entre estos funcionales el más utilizado es el B3LYP propuesto por Becke en 1993 en el que el funcional se expresa:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_x\Delta E_x^{B88} + a_c\Delta E_c^{LYP} \quad (29)$$

Los coeficientes  $a_0, a_x, a_c$ , se han determinado mediante ajuste lineal de mínimos cuadrados a partir de datos termodinámicos experimentales obteniéndose un valor para éstos:

$$a_0 = 0.20, a_x = 0.72 \text{ y } a_c = 0.81 \quad (30)$$

Este último método, es el que se ha utilizado para la realización de este trabajo.

Cabe destacar, que con los funcionales híbridos y de gradiente generalizado se pueden conseguir resultados de una alta precisión similares a los métodos post-Hartree-Fock. Con la ventaja de que presentan menos coste computacional. Dando lugar a una alternativa para el estudio de sistemas con un gran número de electrones.

## 5.4 FUNCIONES DE BASE

Las funciones de base se definen como funciones matemáticas, con las que, a partir de ellas, se construye la función de onda. A partir de las funciones de base,  $\phi_s$ , podemos definir los orbitales moleculares,  $\Psi$ , los cuales serán expresados como una combinación lineal de éstas.

$$\Psi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \phi_s \quad (31)$$

Donde  $c_{si}$  son los coeficientes de expansión del orbital molecular.

Las funciones de base de los orbitales atómicos se expresarán de acuerdo la expresión:

$$\varphi_{\zeta, n, l, m}(r, \theta, \varphi) = R_{n, l}(r)Y_{l, m}(\theta, \varphi) \quad (32)$$

- $R_{n, l}(r)$ : Parte radial
- $Y_{l, m}(\theta, \varphi)$ : Parte angular (armónicos esféricos)

En cuanto a la parte radial, tenemos dos posibilidades más frecuentes:

- **Funciones de Slater**, STO, Slater type Orbitals:  $R_{n, l}(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r}$
- **Funciones Gaussianas**, GTO (Gaussian type Orbitals):  $R_{n, l}(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r^2}$

Las funciones de base STO, contienen el mínimo número de funciones por átomo para describir los orbitales atómicos ocupados. Pero evaluar las integrales bioelectrónicas de cuatro centros es muy costoso computacionalmente y no hay soluciones analíticas de las integrales de cuatro centros por lo que hay que resolverlas numéricamente.

En cambio, cuando empleamos funciones GTO, aunque necesitemos un mayor número de funciones que describan los orbitales moleculares y obtengamos una descripción más deficiente. Las integrales bioelectrónicas de cuatro centros pasan a ser de dos centros. Consecuencia que hace que se puedan calcular de manera más sencilla, por lo que el gasto computacional no es tan elevado.

#### 5.4.1 Tipos de funciones de base GTO.

Cuando se trabaja con las funciones de base gaussianas, es necesario reducir el número de funciones de base empleadas, mediante la contracción de funciones, dando lugar a las funciones contraídas. Es decir, vamos a pasar de una serie de funciones gaussianas denominadas primitivas, a funciones contraídas. En el caso de las primitivas, cada orbital es representado por una función de base GTO. Mientras que las contraídas, cada orbital es representado por una combinación lineal de un conjunto de funciones primitivas.

Con la obtención de las funciones contraídas, no solo disminuimos el coste computacional, si no que éstas funciones a diferencia de las primitivas presentan un comportamiento nodal adecuado, ya que los coeficientes de las funciones contraídas pueden tener signos negativos como positivos. Aunque una de las principales desventajas de este método es la disminución en la precisión de los datos obtenidos, ya que no deja de ser una aproximación.

Teniendo en cuenta el número de funciones gaussianas contraídas empleadas. Se pueden clasificar en diferentes grupos:

**-Bases mínimas:** por cada orbital atómico, tenemos solamente una función de onda contraída. Así en elementos del tercer periodo, encontramos 9 funciones: tres de s (1s, 2s y 3s) y otros dos conjuntos de 3 funciones p (2p y 3p).

**-Bases doble N-Z:** (doble Z, triple-Z...): N funciones contraídas por cada orbital atómico. Da flexibilidad en el tamaño.

**-Bases de Valencia desdoblada:** los orbitales internos se describen por una única función contraída, pero los de valencia se describirán por N funciones contraídas.

En nuestro caso, los conjuntos de bases contraídas utilizadas son de tipo GTO y pertenecen al grupo de valencia desdoblada:

**-Bases de Pople:** Se utilizó el principio variacional para obtener los valores óptimos de los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción. Las bases primitivas utilizadas ya no se utilizan para otras funciones con el mismo momento angular.

Dentro de las bases de Pople y colaboradores, la utilizada en este trabajo para la optimización de la geometría fue la base 6-311G(3df,2p) (Raghavachari et al.1980), que es una base de valencia desdoblada, cada orbital interno se describe con una sola función contraída que contiene tres primitivas y los orbitales de valencia, en este caso se describirán por 3 funciones contraídas a partir de 3, 1 y 1 funciones primitivas (triple-Z). Además, incluye funciones de polarización (de tipo d y f para los átomos pesados y p para el hidrógeno), las cuales dan flexibilidad.

**-Base de Dunning:** La base aug-cc-pVTZ (Dunning 1989; Kendall et al. 1992) pertenece a las denominadas bases de Dunning. Son bases de valencia desdoblada, donde el término cc (*correlation consistent*) indica que se han optimizado para mejorar el tratamiento de la correlación. La letra p indica que incluyen funciones de polarización y la letra T que es de tipo triple Zeta para los orbitales de valencia. El prefijo aug indica que la base contiene funciones difusas. En nuestro caso se utilizó: aug-cc-pVTZ, para la determinación de la energía.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo se ha realizado un estudio del formaldehído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) y los sistemas químicos análogos donde el átomo de oxígeno se sustituye por S (tioformaldehído,  $\text{H}_2\text{CS}$ ), N (metileno amidógeno,  $\text{H}_2\text{CN}$ ), o P ( $\text{H}_2\text{CP}$ ). Se han caracterizado para cada uno de ellos los diferentes isómeros y su estabilidad relativa, además de los posibles procesos de isomerización y disociación. Por otro lado, se han estudiado los correspondientes sistemas catiónicos y protonados que nos van a permitir determinar los potenciales de ionización y las afinidades protónicas de las especies neutras.

Para el estudio se ha hecho uso de diferentes Metodologías de la Química Computacional. Se han realizado optimizaciones geométricas de todos sistemas estudiados, utilizando la metodología del funcional de la densidad (DFT), en concreto el funcional B3LYP en conjunción con el conjunto de funciones de base 6-311G(3df,2p), que incluye funciones de polarización y difusas para todos los átomos. Este nivel de cálculo se va a denotar como B3LYP/6-311G(3df,2p). En cada una de las geometrías optimizadas se ha realizado un cálculo de frecuencias armónicas de vibración que nos permite confirmar si las estructuras optimizadas son mínimos (todas las frecuencias positivas) o estados de transición (todas las frecuencias reales menos la correspondiente a la coordenada de reacción que es imaginaria). Además, una vez se conozcan las frecuencias armónicas de vibración, podemos calcular la energía de vibración en el punto cero de cada una de las estructuras. Para obtener energías más exactas en cada geometría optimizada a nivel B3LYP se realiza un cálculo de energía a nivel CCSD(T) con el conjunto de funciones de base aug-cc-pVTZ, que denotaremos como CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//B3LYP/6-311G(3df,2p).

### 6.1 GEOMETRIAS OPTIMIZADAS DE LOS SISTEMAS $[2\text{H}, \text{C}, \text{X}]$ ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{N}$ o $\text{P}$ )

Para los cuatro sistemas estudiados se han localizado tres isómeros que denotamos como,  $\text{H}_2\text{CX}$ , trans-HCXH, y cis-HCXH, donde X representa los átomos de O, S, N o P. Las geometrías de los isómeros se representan en la Figura 2.

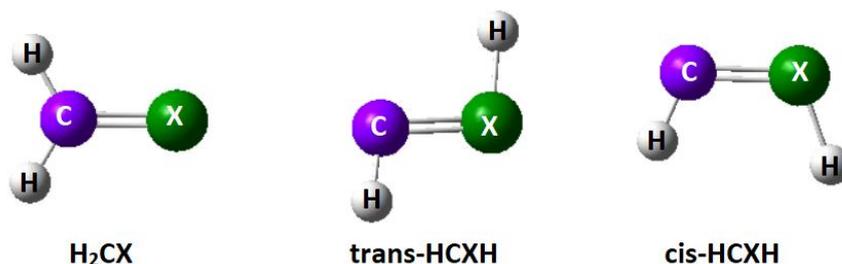


Figura 2. Estructuras de los isómeros de los sistemas neutros  $[2\text{H}, \text{C}, \text{X}]$  con  $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{N}$  y  $\text{P}$ .

Los isómeros correspondientes al sistema  $[2\text{H}, \text{C}, \text{O}]$  poseen un número par de electrones y el estado fundamental tiene multiplicidad singlete. Lo mismo ocurre con los correspondientes al sustituir O por S. En el caso de los sistemas donde el oxígeno se sustituye por N o P el número total de electrones es impar y el estado fundamental presenta multiplicidad doblete. Las

geometrías optimizadas de los diferentes isómeros a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) para los cuatro sistemas estudiados se muestran en la Tabla 1.

X	O	S	N	P		O	S	N	P
$r$ (Å)					$\alpha$ (grados)				
<b>H<sub>2</sub>CX</b>									
H – C	1,107	1,088	1,097	1,087	H – C – H	115,842	115,6	116,704	114,4
C – X	1,197	1,606	1,237	1,648	X – C – H	122,079	122,2	121,648	122,8
<b>trans-HCXH</b>									
H – C	1,114	1,104	1,096	1,078	H – C – X	102,1	103,0	124,8	141,3
H – X	0,967	1,358	1,020	1,433	C – X – H	108,5	100,6	118,9	99,3
C – X	1,308	1,651	1,228	1,621					
<b>cis-HCXH</b>									
H – C	1,121	1,095	1,098	-	X – C – H	115,9	112,5	122,4	-
H – X	0,975	1,382	1,026	-	H – C – X	107,2	110,7	133,8	-
C – X	1,304	1,628	1,217	-					

Tabla 1. Geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p), para los isómeros [2H, C, X] con X=O, S, N y P.

Como se observa en la Tabla 1, no hay datos estructurales para el isómero cis-HCPH, porque en el caso del fósforo la optimización del isómero cis-HCPH nos conduce a la estructura del trans-HCPH. Por ello, cuando se trata del sistema con fósforo los isómeros localizados son H<sub>2</sub>CP y trans-HCPH.

Si comparamos los datos obtenidos para las geometrías optimizadas en los cuatro sistemas estudiados podemos observar que al equiparar los isómeros que contienen oxígeno con los de azufre se produce un incremento de las distancias que implican el heteroátomo (X). La misma tendencia se observa al sustituir nitrógeno por fósforo. Esto está relacionado con el radio atómico de los átomos implicados, que son mayores para los elementos correspondientes del segundo periodo (los radios atómicos para O, N, S y P son 0,65, 0,6, 1 y 1 Å, respectivamente (Slater 1964)). Por otro lado, la distancia C-X en el caso de los isómeros que contienen oxígeno, es más corta en H<sub>2</sub>CO (1.197 Å) que en los isómeros trans-HCOH (1,308 Å) y cis-HCOH (1,304 Å). En los sistemas con azufre la variación es menos significativa. Para los isómeros, con nitrógeno y fósforo, la distancia es ligeramente mayor en el isómero H<sub>2</sub>CX que en los cis-HCXH trans-HCXH.

En las distancias de enlace H-C y H-X no se observan variaciones significativas entre las diferentes estructuras.

Los datos teóricos que hemos obtenido con el funcional B3LYP y el conjunto de funciones de base 6-311G(3df,2p), se han comparado con los datos experimentales disponibles para el H<sub>2</sub>CO (Gurvich et al. 1985) y para el H<sub>2</sub>CS (Kuchitsu 1998). En la molécula H<sub>2</sub>CO vamos a comparar nuestros resultados con los teóricos obtenidos a nivel CCSD(T) con una base triple zeta que incluye funciones de polarización y difusas (Zhang et al. 2004). Los datos se recogen en la Tabla 2. Como puede verse, nuestros resultados teóricos son bastante próximos a los

obtenidos a nivel CCSD(T) que es un nivel de cálculo que conlleva un coste computacional mucho mayor. Además, también son semejantes a los obtenidos experimentalmente. Por ello, podemos considerar que el nivel de cálculo elegido B3LYP/6-311G(3df,2p) es adecuado para el estudio comparativo que realizamos en este trabajo.

<b>H<sub>2</sub>CX</b>	<b>X=O</b>			<b>X=S</b>	
	Este trabajo	Experimental <sup>a</sup>	CCSD(T) <sup>b</sup>	Este trabajo	Experimental <sup>c</sup>
<i>r</i> (Å)					
H–C	1,107	1,111	1,103	1,070	1,086
C–X	1,196	1,205	1,211	1,640	1,611
<i>α</i> (grados)					
H–C–H	115,8	116,1	116,6	115,6	116,5
X–C–H	122,1	121,9	121,7	122,2	121,7

Tabla 2. Comparación de parámetros geométricos para los isómeros H<sub>2</sub>CO y H<sub>2</sub>CS. <sup>a</sup>Gurvich et al. 1985, <sup>b</sup>Zhang et al. 2004 y <sup>c</sup>Kuchitsu 1998.

## 6.2 ENERGÍAS RELATIVAS DE LOS SISTEMAS [H<sub>2</sub>, C, X] (X = O, S, N o P)

Para cada una de las geometrías optimizadas con la metodología del funcional de densidad (DFT) a nivel de cálculo B3LYP/6-311G(3df,2p) se ha obtenido un valor energético. El cálculo de las frecuencias armónicas de vibración nos permite calcular la energía de vibración en el punto cero (ZPVE), además, en las geometrías ya optimizadas se ha realizado un cálculo de energías a nivel CCSD(T) con el conjunto de funciones de base aug-cc-pVTZ, que nos permite obtener valores energéticos más precisos. Las energías relativas (en kcal/mol) de los tres isómeros caracterizados para los sistemas [H<sub>2</sub>, C, X] con X = O, N, S y P a ambos niveles de cálculo se recogen en la Tabla 3, donde el mínimo de cada especie (H<sub>2</sub>CX) se ha tomado como referencia. La energía de vibración en el punto cero (ZPVE) calculada a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) se ha incluido a ambos niveles. En la Figura 3 se representan los resultados obtenidos a nivel CCSD(T) de manera esquemática.

<b>H<sub>2</sub>CX</b>	<b>X=O</b>	<b>X=S</b>	<b>X=N</b>	<b>X=P</b>
CCSD (T)	0,0	0,0	0,0	0,0
B3LYP	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>trans-HCXH</b>				
CCSD (T)	51,4	44,3	8,3	27,9
B3LYP	53,9	44,2	8,6	26,7
<b>cis-HCXH</b>				
CCSD (T)	55,7	45,8	12,8	-
B3LYP	57,7	44,4	12,4	-

Tabla 3. Energías relativas (kcal/mol) calculadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para los isómeros de los sistemas [H<sub>2</sub>, C, X] con X = O, N, S y P. ZPVE incluida.

El orden de estabilidad de los tres isómeros obtenidos a ambos niveles es el mismo como puede verse en la Tabla 3. Las diferencias de energía entre isómeros son similares a los dos

niveles de cálculo (en general la diferencia es menos de 2 kcal/mol). En todos los casos, el isómero más estable corresponde a H<sub>2</sub>CX, y el más inestable es el cis-HCXH, pero difiere ligeramente con el isómero trans-HCXH.

Una vez obtenidos los datos para los sistemas [2H, C, O] y [2H, C, S] les vamos a comparar con los recogidos en la bibliografía. Wang et al. (2017) realizan un estudio de la superficie de energía potencial del formaldehído obteniendo datos de la estabilidad relativa de los tres mínimos a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Los datos obtenidos en este estudio se muestran en la Tabla 4. Como puede verse la diferencia encontrada con nuestros resultados a nivel CCSD(T) es menor de 1 kcal/mol. Esto indica que con las geometrías optimizadas a nivel B3LYP (mucho menos costoso computacionalmente) se obtienen energías relativas muy próximas a las que se obtienen si las geometrías se optimizan al nivel CCSD(T). Inostroza-Pino et al. (2020) han estudiado los isómeros del tioformaldehído a nivel CCSD(T)-F12/aug-cc-pVTZ-R12 y las diferencias de energía encontradas entre los tres isómeros en las geometrías optimizadas a ese nivel se muestran también en la Tabla 4. Al igual que en el caso anterior, nuestros resultados difieren en menos de 1 kcal/mol.

Nivel	H <sub>2</sub> CO	trans-HCOH	cis-HCOH
CCSD(T) <sup>a</sup>	0,0	51,3	56,0
	H <sub>2</sub> CS	trans-HCSH	cis-HCSH
CCSD(T)-F12 <sup>b</sup>	0,0	43,7	44,9

Tabla 4. Energías relativas (kcal/mol) de los isómeros H<sub>2</sub>CX, trans-HCXH y cis-HCXH con X=O, S. <sup>a</sup>Wang et al. (2017), <sup>b</sup>Inostroza-Pino et al. (2020).

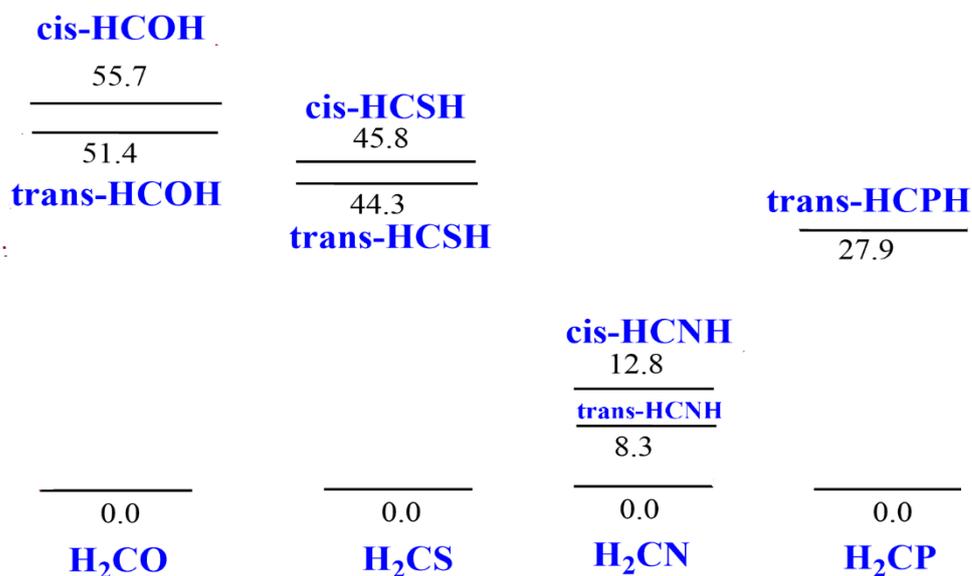


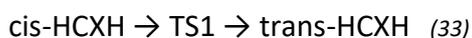
Figura 3. Esquema de estabilidad relativa de los isómeros de los sistemas [H<sub>2</sub>, C, X] con X = O, N, S y P. Energías (kcal/mol) calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (ZPVE incluida).

En la Figura 3 se puede ver la variación de la estabilidad relativa de los tres isómeros en los cuatro sistemas estudiados. En todos los casos, el orden de estabilidad de isómeros es el

mismo. La diferencia de energía entre el isómero más estable  $H_2CX$  y los isómeros *cis*- $H CXH$  y *trans*- $H CXH$ , disminuye cuando se sustituye el oxígeno por azufre. Sin embargo, cuando se cambia oxígeno por nitrógeno los isómeros *cis* y *trans* se estabilizan respecto al isómero  $H_2CX$ . Estando situado el isómero *cis*- $H CNH$  sólo a 8,3 kcal/mol por encima del  $H_2CN$ . Al cambiar el nitrógeno por fósforo, el efecto es el inverso al que ocurriría al cambiar oxígeno por azufre. Ahora el isómero *trans*- $H CXH$  es relativamente menos estable. También, puede observarse que en todos los sistemas (excepto el correspondiente al fósforo) los isómeros *cis*- $H CXH$  y *trans*- $H CXH$  tienen una estabilidad similar, siendo ligeramente más estable el *trans*- $H CXH$ . La diferencia de energía entre el *cis* y el *trans* es menor para los sistemas con átomos del segundo periodo (S). Para el caso del fósforo, como ya se indicado, el isómero *cis*- $H CPH$  no es estable. Este resultado concuerda con la tendencia esperada, en la conformación *trans*- $H CXH$ , los efectos estéricos son menores, minimizando su energía.

### 6.3 PROCESOS DE ISOMERIZACIÓN Y DISOCIACIÓN DE LOS SISTEMAS $[2H, C, X]$ ( $X = O, S, N$ o $P$ )

En este apartado vamos a estudiar los procesos de isomerización entre los tres isómeros localizados en el apartado anterior. También, analizaremos la estabilidad del isómero más estable,  $H_2CX$ , frente a la disociación. Para los cuatro sistemas estudiados se han localizado dos estados de transición, TS1 y TS2, para los procesos de isomerización los siguientes:



Se han considerado los procesos de disociación del isómero  $H_2CX$  que dan lugar a  $H_2 + CX$  y  $H + HCX$  e implican los estados de transición TS3 y TS4, respectivamente:



En la Figura 4 se muestran las geometrías de los cuatro estados de transición y en la Figura 5 se representan las geometrías de los productos de disociación.

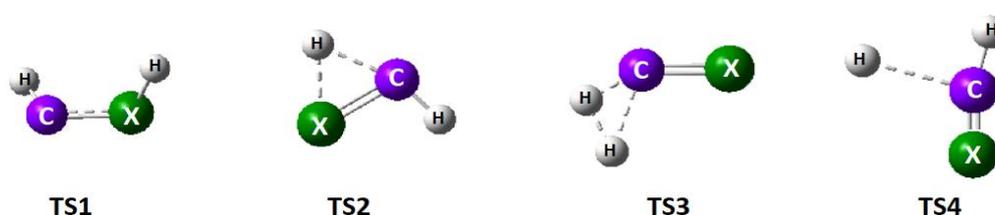


Figura 4. Estructura de los estados de transición para la isomerización y disociación de los isómeros de los sistemas  $[2H, C, X]$  con  $X=O, S, N$  y  $P$ .

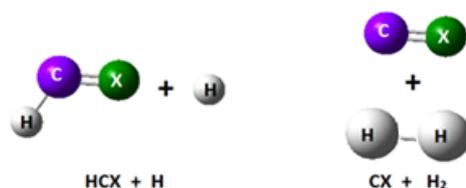


Figura 5. Productos de disociación para el isómero  $\text{H}_2\text{CX}$  con  $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{N}$  y  $\text{P}$ .

Los estados de transición se han localizado buscando puntos de silla de primer orden (con una única frecuencia armónica imaginaria asociada al proceso de isomerización o disociación) en la superficie de energía potencial correspondiente, utilizando el método DFT con el funcional B3LYP con el conjunto de funciones de base 6-311G(3df,2p). En las optimizaciones de los estados de transición se ha partido de una estructura intermedia entre los dos isómeros involucrados en la isomerización. Por ejemplo, cuando un átomo migra de un átomo a otro (ese átomo en nuestro caso es el H), esa distancia en el punto de silla debe ser mayor en el estado de transición que en los isómeros que conecta. En cambio, la posición de los átomos que permanecen inmóviles en la interconversión de un isómero a otro no varía mucho.

X	O	S	N	P		O	S	N	P
$r$ (Å)	$\alpha$ (grados)								
<b>TS1</b>									
H-C	1,129	1,110	1,119	-	H-C-X	104,6	125,1	125,0	-
H-X	0,960	1,352	0,992	-	H-X-C	121,1	86,8	180,0	-
C-X	1,343	1,829	1,206	-					
<b>TS2</b>									
H-C	1,112	1,100	1,107	1,078	H-C-X	114,6	103,7	134,2	141,4
H-X	1,167	1,448	1,249	1,433	X-C-H	60,8	54,1	60,0	
C-X	1,298	1,705	1,243	1,621					
H-C	1,112	1,435	1,238	2,331					
<b>TS3</b>									
H-C	1,700	1,655	1,923	1,679	H-C-X	50,9	96,2	121,9	180,0
C-X	1,156	1,564	1,155	1,551	H-C-H	113,2	108,8	88,5	-
H-H	1,319	1,089	0,753	0,788					
H-C	1,093	1,140	1,067	-					
<b>TS4</b>									
H-C	-	-	1,922	2,317	H-C-X	-	-	105,9	175,2
C-X	-	-	1,155	1,537	H-C-H	-	-	88,6	78,2
H-H	-	-	2,175	2,345					
H-C	-	-	1,067	1,070					

Tabla 5. Geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p), de los cuatro estados de transición en la superficie  $[2\text{H}, \text{C}, \text{X}]$  con  $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{N}$  y  $\text{P}$ .

Las geometrías optimizadas de los cuatro estados de transición calculadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) se recogen en la Tabla 5. Según lo esperado, para los cuatro sistemas, los

parámetros estructurales que han sufrido modificaciones mayores en los estados de transición respecto de los isómeros son aquellos que están implicados en la formación o ruptura de un enlace.

En cuanto a los parámetros estructurales, las distancias de enlace siguen una tendencia similar al comparar los distintos sistemas. Cuando X es oxígeno o nitrógeno, la distancia de enlace es menor, que en el caso del azufre y el fósforo.

Como se observa en la Tabla 5, no hay datos para el estado de transición TS1 en el caso del fósforo, ya que en este sistema el isómero cis-HCXH no es estable. También puede verse que no se ha localizado el estado de transición para la disociación en H + HCX en el caso de los sistemas con oxígeno y azufre, debido a que el proceso de disociación transcurre directamente (sin estado de transición), como puede verse en la Figura 6 para la disociación  $H_2CO \rightarrow H + HCO$ .

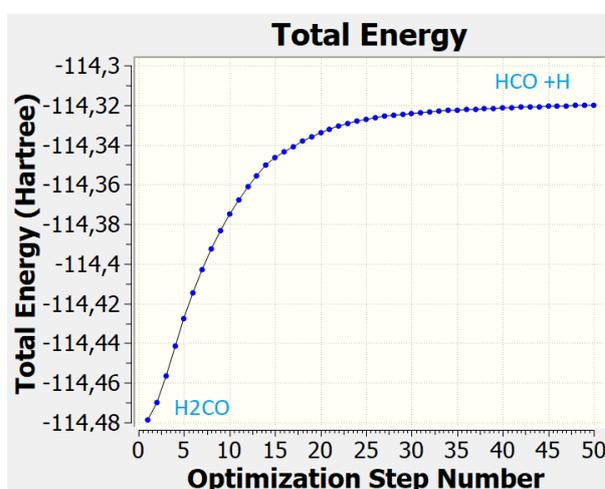


Figura 6. Variación de la energía durante la disociación para la disociación  $H_2CO \rightarrow H + HCO$ .

X	O	S	N	P		O	S	N	P
$r$ (Å)					$\alpha$ (grados)				
<b>H<sub>2</sub>CX + H</b>									
C – X	1,171	1,557	1,145	1,526	X – C – H	124,2	132,4	180,0	175,1
H – C	1,124	1,088	1,061	1,059					
<b>H<sub>2</sub>+CX</b>									
C – X	1,124	1,533	1,162	1,552					
H – H	0,743	0,743	0,743	0,743					

Tabla 6. Geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p), de los productos de disociación del isómero  $H_2CX$  con X=O, S, N y P.

En cuanto a los productos de disociación, los datos estructurales se recogen en la Tabla 6 y seguirán la misma tendencia. A menor tamaño del átomo que se une al C, menor distancia de enlace tendrá. Las moléculas HCX son angulares en todos los casos menos para HCN, que presenta una estructura lineal.

Una vez obtenidas las geometrías optimizadas y calculado los valores energéticos a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) se ha realizado el cálculo de las energías, en esas geometrías, a nivel CCSD(T) con el conjunto de funciones de base aug-cc-pVTZ, que nos permite obtener valores energéticos de los estados de transición y energías de disociación más exactos que a nivel B3LYP. Los resultados de las energías de los cuatro estados de transición y los productos de disociación a ambos niveles se recogen en la Tabla 7.

X	O	S	N	P
<b>TS1</b>				
CCSD (T)	78,3	80,3	22,8	
B3LYP	80,8	83,0	21,9	
<b>TS2</b>				
CCSD (T)	84,5	77,8	44,9	59,7
B3LYP	86,8	77,3	46,3	56,5
<b>TS3</b>				
CCSD (T)	81,8	83,6	30,2	55,1
B3LYP	78,7	82,9	33,3	52,7
<b>TS4</b>				
CCSD (T)	-	-	31,0	53,2
B3LYP	-	-	33,3	55,0
<b>H<sub>2</sub>CX+H</b>				
CCSD (T)	86,1	90,9	24,2	50,2
B3LYP	84,6	89,1	28,7	53,6
<b>CX+H<sub>2</sub></b>				
CCSD (T)	-1,9	37,0	47,7	67,8
B3LYP	0,2	39,8	52,3	70,4

Tabla 7. Energías relativas (kcal/mol) respecto de H<sub>2</sub>CX para los cuatro estados de transición en la superficie [2H, C, X] y de los productos de disociación del isómero H<sub>2</sub>CX con X=O, S, N y P. ZPVE incluida.

Las energías relativas se han calculado respecto al isómero más estable: H<sub>2</sub>CX, e incluyen la energía de vibración en el punto cero. Como puede verse, para el cálculo de las energías de los estados de transición y de disociación las discrepancias entre los resultados B3LYP y CCSD(T) son mayores que en la determinación de las energías relativas entre isómeros. En estos la energía de correlación calculada a nivel CCSD(T) es más importante, al romperse y formarse enlaces.

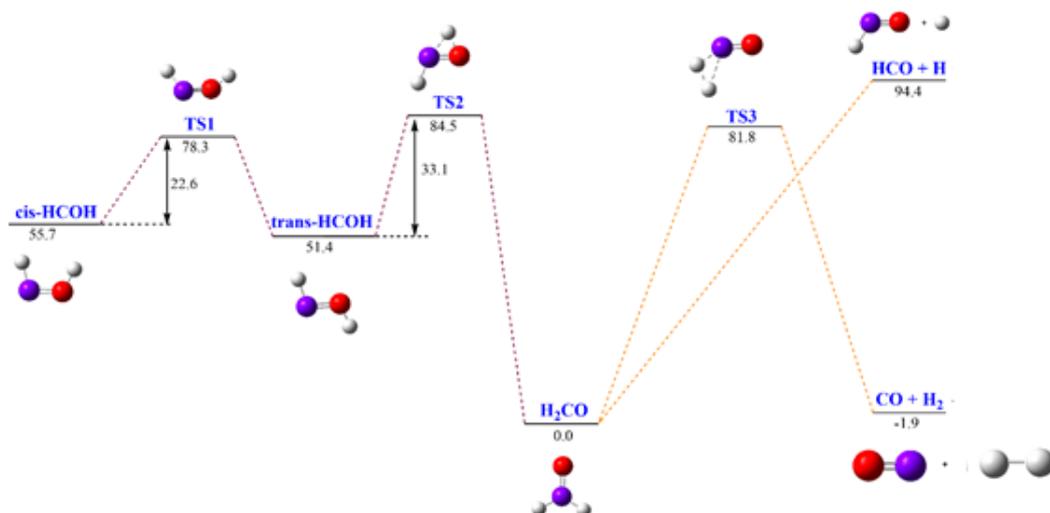


Figura 7. Representación del perfil energético para la disociación e isomerización de  $\text{H}_2\text{CO}$ . Energías relativas respecto de  $\text{H}_2\text{CO}$  calculadas a nivel  $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVTZ}$  (ZPVE incluida).

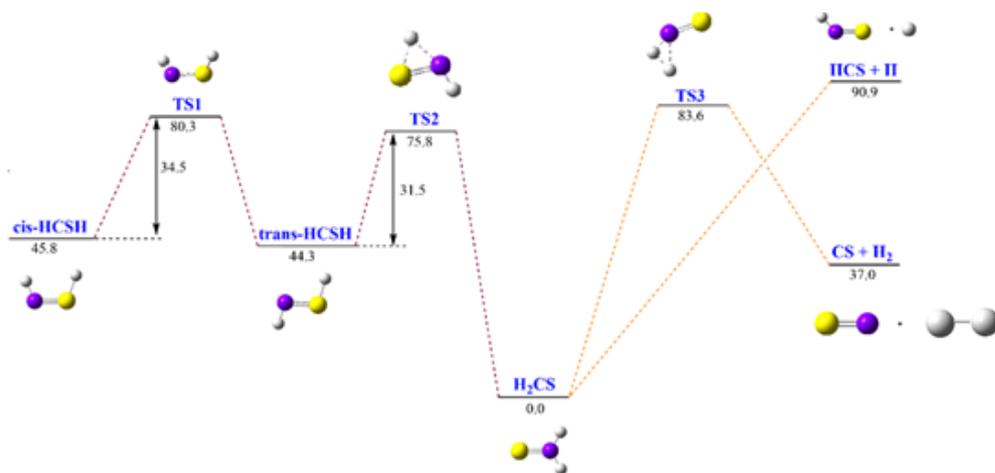


Figura 8. Representación del perfil energético para la disociación e isomerización de  $\text{H}_2\text{CS}$ . Energías relativas respecto de  $\text{H}_2\text{CS}$  calculadas a nivel  $\text{CCSD(T)}/\text{aug-cc-pVTZ}$  (ZPVE incluida).

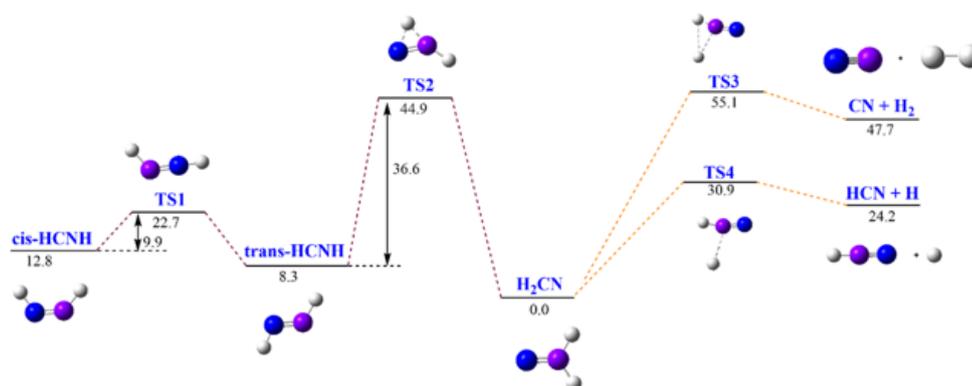


Figura 9. Representación del perfil energético para la disociación e isomerización de H<sub>2</sub>CN. Energías relativas respecto de H<sub>2</sub>CN calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (ZPVE incluida).

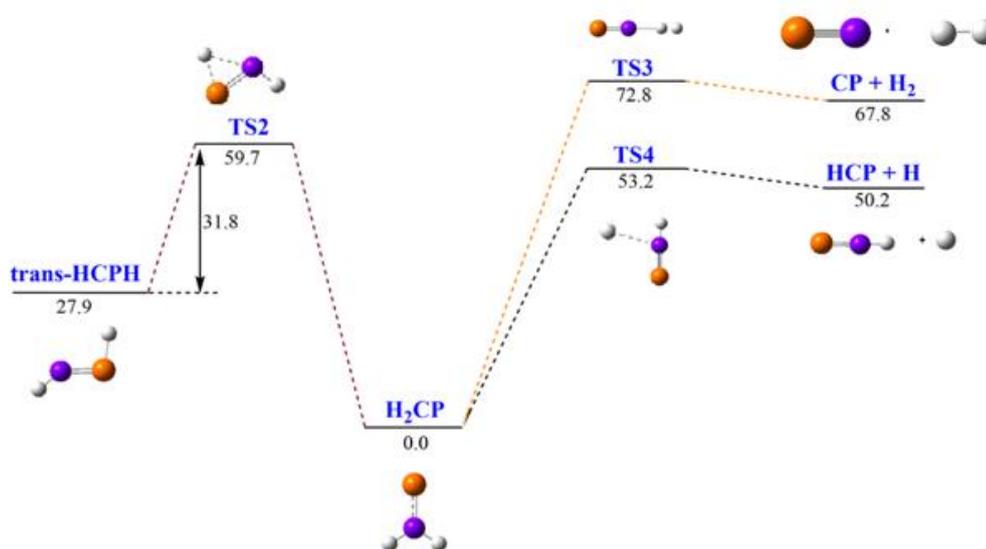


Figura 10. Representación del perfil energético para la disociación e isomerización de H<sub>2</sub>CP. Energías relativas respecto de H<sub>2</sub>CP calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (ZPVE incluida).

En las Figuras 7, 8, 9 y 10 se muestran los perfiles energéticos para la isomerización y disociación de los isómeros H<sub>2</sub>CX, con X = O, S, N y P, respectivamente.

Podemos comparar nuestros resultados para el caso del sistema [H<sub>2</sub>, C, O] con los calculados por Wang et al. (2017) a nivel CCSD(T)-F12/aug-cc-pTZ-F12. En este estudio, los estados de transición TS1, TS2 y TS3 están localizados a 81,3, 86,1 y 86,7 kcal/mol, respectivamente. La mayor diferencia se observa en el TS3. Esto significa, como hemos indicado, que se necesitarían metodologías más exactas para describir los estados de transición. Sin embargo, las conclusiones que se obtienen a partir de nuestros resultados son las mismas.

Vamos a comenzar analizando los procesos de isomerización. Si consideramos la isomerización del cis-HCXH al trans-HCXH, podemos ver que la barrera crece al pasar del sistema con oxígeno (22,6 kcal/mol) al sistema análogo con azufre (34,5 kcal/mol), donde los dos isómeros son casi isoenergéticos. En cambio, la barrera de activación para los isómeros

con nitrógeno desciende hasta 9,9 kcal/mol y en el caso del fósforo el isómero cis-HCPH no es estable. Por tanto, el proceso de isomerización cis-HCXH - trans-HCXH más favorable es para los compuestos con nitrógeno. El paso de trans-HCXH a H<sub>2</sub>CX presenta barreras similares para los cuatro sistemas entorno a las 30 kcal/mol, siendo en ambos casos ligeramente inferiores para los sistemas con elementos del segundo periodo, azufre y fósforo.

Si tenemos en cuenta las condiciones del medio interestelar de bajas presiones y temperaturas, los procesos de isomerización sólo podrán tener lugar si son exotérmicos y no presentan barreras netas de activación. Podemos decir que en esas condiciones ninguno de los procesos estudiados puede tener lugar, ya que a las temperaturas próximas al 0 K las moléculas no tienen energía para sobrepasar las barreras de activación encontradas. Por tanto, los isómeros cis-HCXH y trans-HCXH podrían estar presentes en el medio interestelar y ser detectados.

Desde el punto de vista energético, vemos que el único proceso exotérmico es la formación H<sub>2</sub> + CO a partir de H<sub>2</sub>CO. El resto de los procesos de disociación son claramente endotérmicos. Si comparamos los cuatro sistemas, vemos que el proceso de disociación más favorecido, desde el punto de vista energético, para H<sub>2</sub>CO y H<sub>2</sub>CS es contrario al proceso más favorecido con H<sub>2</sub>CN y H<sub>2</sub>CP. Para H<sub>2</sub>CO y H<sub>2</sub>CS es más favorable la formación de H<sub>2</sub> + CX, mientras que la obtención de H + HCX lo es para H<sub>2</sub>CN y H<sub>2</sub>CP. Esta situación se debe principalmente a la diferencia en el número de electrones entre los dos grupos. Para H<sub>2</sub>CO y H<sub>2</sub>CS el número de electrones es par (multiplicidad: singlete), haciendo que la formación de CO y CS esté favorecida, puesto que ambas moléculas son de capa cerrada. Mientras que para H<sub>2</sub>CN y H<sub>2</sub>CP al contener un número impar de electrones (multiplicidad: doblete), los productos de disociación más estables son HCN y HCP, ambos con estado fundamental singlete. En estos casos CX es un radical, ya que posee un electrón sin aparear. En la Figura 11 se muestran las estructuras de Lewis.

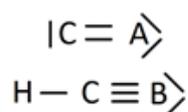


Figura 11. Estructura de Lewis para CA y HCB, donde A equivale a O y S y B es N y P.

A continuación, vamos a analizar si los procesos de disociación implican barreras de activación, por lo que consideraremos la localización de los estados de transición TS3 y TS4. Para la molécula H<sub>2</sub>CO, podemos observar que la disociación de H<sub>2</sub>CO a CO + H<sub>2</sub> se produce pasando a través del estado de transición TS3 que se sitúa 81,8 kcal/mol por encima de H<sub>2</sub>CO (como se recoge en la figura 7). Por tanto, este proceso de disociación, a pesar de ser exotérmico, presenta una barrera neta de activación y no es viable en las condiciones del medio interestelar. En cambio, la obtención de HCO+H se produce directamente, por lo que no se ha localizado ningún estado de transición. Como el proceso de formación de H + HCO es endotérmico tampoco será viable esta disociación. El proceso contrario, es decir, la reacción de H + HCO para formar H<sub>2</sub>CO, es exotérmica y no conlleva barrera de activación, por lo que

podrá producirse en el medio interestelar. Podemos concluir que H<sub>2</sub>CO será estable frente a la disociación y se puede formar por reacción de HCO con H.

Cuando analizamos las disociaciones de H<sub>2</sub>CS (figura 8), ocurre lo mismo que con el oxígeno, aunque en este caso los productos son endotérmicos. La conversión de H<sub>2</sub>CS a CS+H<sub>2</sub> se produce a través del estado de transición TS3, situado a 83,6 kcal/mol de H<sub>2</sub>CS, mientras que para la formación de HCS+H no se localiza estado de transición. Por tanto, H<sub>2</sub>CS será estable frente a la disociación. Si consideramos los procesos inversos, la formación H<sub>2</sub>CS, será viable a partir de H + HCS (proceso exotérmico y sin barrera de activación), mientras que no lo será a partir de CS+H<sub>2</sub>, ya que este proceso implica una barrera de activación de 46,6 kcal/mol.

La disociación de las moléculas H<sub>2</sub>CN y H<sub>2</sub>CP (Figuras 9 y 10) son procesos endotérmicos, y tanto la formación de CX+H<sub>2</sub> como HCX + H ocurren a través de los estados de transición TS3 y TS4, respectivamente. En el caso del nitrógeno las barreras de activación para ambas disociaciones son menores que en caso del fósforo. Ambas moléculas, H<sub>2</sub>CN y H<sub>2</sub>CP, son estables frente a la disociación (procesos endotérmicos y con barrera de activación). Si consideramos los procesos inversos, es decir la formación de H<sub>2</sub>CN y H<sub>2</sub>CP a partir de CX+H<sub>2</sub> y HCX + H, las reacciones son exotérmicas, pero en todos los casos presentan barreras de activación, lo que hace que no sean viables en las condiciones del medio interestelar.

#### 6.4 ESTUDIO DE LOS SISTEMAS CATIONICOS [2H, C, X]<sup>+</sup> (X = O, S, N o P)

Una vez analizados los isómeros neutros de los sistemas [2H, C, X] (X = O, S, N o P), se procedió al estudio de las especies catiónicas correspondientes. Para cada sistema se han calculado los tres isómeros que se recogen en la Figura 12.

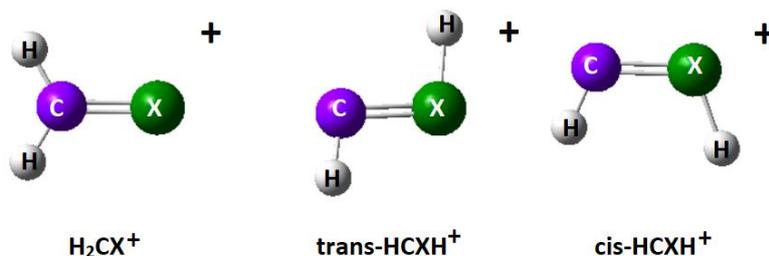


Figura 12. Estructuras de los isómeros catiónicos para los sistemas [2H, C, X]<sup>+</sup> con X=O, S, N y P.

Las especies catiónicas se han formado eliminando un electrón de la especie en su estado fundamental, mediante el proceso representado por la ecuación 37:



Como ya se indicó, los sistemas neutros con oxígeno y azufre poseen un número par de electrones en su estado fundamental (multiplicidad: singlete), que al quitarles un electrón pasan a tener multiplicidad doblete. Mientras, en los sistemas neutros con N y P, el número total de electrones es impar, por lo que pasaremos de una multiplicidad de doblete a una multiplicidad singlete para los cationes. Igual que en el caso de las especies neutras se ha

empleado el funcional B3LYP con el conjunto de funciones de base 6-311G(3df,2p), para obtener las geometrías optimizadas recogidas en la Tabla 8.

<b>H<sub>2</sub>CX<sup>+</sup></b>									
<i>r</i> (Å)	O	S	N	P	$\alpha$ (grados)	O	S	N	P
H – C	1,119	1,094	-	1,097	H – C – H	119,5	117,6	-	114,0
C – X	1,186	1,587	-	1,602	X – C – H	120,2	121,2	-	123,0
<b>trans- H<sub>2</sub>CXH<sup>+</sup></b>									
<i>r</i> (Å)	O	S	N	P	$\alpha$ (grados)	O	S	N	P
H – C	1,102	1,110	1,081	-	C – X – H	119,2	108,7	180,0	-
H – X	0,991	1,352	1,016	-	X – C – H	125,0	102,8	180,0	-
C – X	1,214	1,530	1,129	-					
<b>cis-H<sub>2</sub>CXH<sup>+</sup></b>									
<i>r</i> (Å)	O	S	N	P	$\alpha$ (grados)	O	S	N	P
H – C	1,102	1,084	-	-	C – X – H	122,4	100,4	-	-
C – X	1,208	1,570	-	-	X – C – H	132,2	151,5	-	-
H – X	0,995	1,379	-	-					

Tabla 8. Geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) para los isómeros [2H, C, X]<sup>+</sup> con X=O, S, N y P.

La variación de los parámetros estructurales para los isómeros en los diferentes sistemas sigue una tendencia análoga a la encontrada para los sistemas neutros. Las distancias de enlace C-X son mayores cuando X es un elemento del segundo periodo, por el aumento del radio atómico. Cabe destacar que cuando X es N sólo se ha encontrado un isómero catiónico: HCNH<sup>+</sup> que posee una estructura lineal ( $\alpha_{C-X-H} = \alpha_{X-C-H} = 180^\circ$ ), como se recoge en la Figura 13. Para el sistema con fósforo, el único isómero que se ha localizado es el H<sub>2</sub>CP<sup>+</sup>. Cuando se intenta optimizar los isómeros cis- HCPH<sup>+</sup> y trans-HCPH<sup>+</sup> el hidrógeno unido al fósforo migra hacia el carbono dando lugar al isómero H<sub>2</sub>CP<sup>+</sup>.

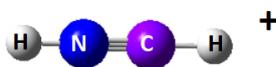


Figura 13. Estructura de la especie HCNH<sup>+</sup>.

Si comparamos los datos estructurales de las especies neutras (Tabla 1) con los datos de los cationes recogidos en la Tabla 8. Se observa que independientemente del isómero del que partamos y del sistema (X=O, S, N o P), cuando ionizamos las especies neutras (H<sub>2</sub>CX, trans-H<sub>2</sub>CXH y cis-H<sub>2</sub>CXH) la distancia de enlace C–X siempre disminuye. Esta tendencia se puede relacionar con el carácter que presenta el último orbital ocupado (HOMO) en la especie neutra. Este orbital (Figura 19) presenta carácter antienlazante entre el átomo de carbono y el heteroátomo, por lo que la eliminación de un electrón de éste se puede relacionar con la disminución de la distancia de enlace C–H al ionizar. En cambio, para los enlaces C–H o H–X y

los ángulos, no hay una tendencia global, si no que dependerá de la especie catiónica y del átomo X que tenga.

Una vez optimizadas las geometrías, se llevó a cabo el cálculo de energía a nivel CCSD(T) con el conjunto de funciones de base aug-cc-pVTZ, y así calcular la estabilidad relativa a ambos niveles. En la Tabla 9 se encuentran las energías relativas de los diferentes isómeros para los cuatro sistemas y en la Figura 14 se muestra de forma esquemática la estabilidad relativa a nivel CCSD(T).

<b>H<sub>2</sub>CX<sup>+</sup></b>	X=O	X=S	X=N	X=P
CCSD (T)	0,0	0,0	-	0,0
B3LYP	0,0	0,0	-	0,0
<b>trans-HCXH<sup>+</sup></b>				
CCSD (T)	6,3	29,3	0,0	-
B3LYP	7,9	28,6	0,0	-
<b>cis-HCXH<sup>+</sup></b>				
CCSD (T)	13,4	31,2	-	-
B3LYP	11,1	30,1	-	-

Tabla 9. Energías relativas (kcal/mol) calculadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para los isómeros de los sistemas [H<sub>2</sub>, C, X]<sup>+</sup> con X = O, N, S y P. ZPVE incluida.

Como observamos en la tabla 9, el orden de estabilidad de los isómeros obtenidos a ambos niveles de cálculo es el mismo. Si comparamos los valores energéticos de los dos niveles en cada isómero observamos que la diferencia es pequeña. En general, las diferencias en ambos valores son menores de 2 kcal/mol. En todos los casos en los que se localizan los tres isómeros, el más estable se corresponde con H<sub>2</sub>CX<sup>+</sup> y el más inestable siempre es el isómero cis-HCXH<sup>+</sup>, aunque siempre con un valor energético próximo al isómero trans-HCXH<sup>+</sup>.

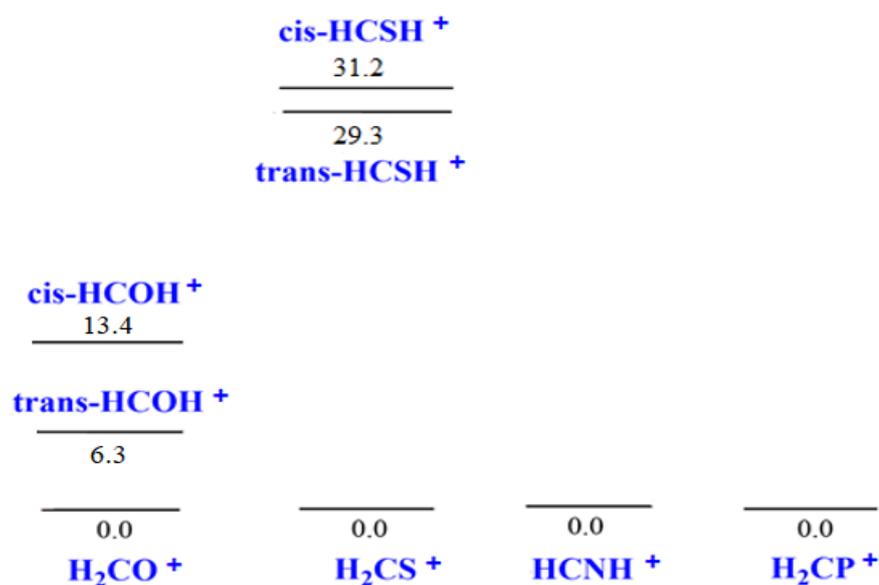


Figura 14. Esquema de estabilidad relativa de los isómeros de los sistemas  $[H_2, C, X]^+$  con  $X = O, N, S$  y  $P$ . Energías (kcal/mol) calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (ZPVE incluida).

En la Figura 14 se recoge la variación de la estabilidad relativa de los tres isómeros en los cuatro sistemas estudiados. Como se observa, la diferencia energética entre el isómero más estable ( $H_2CX^+$ ) y los dos isómeros restantes (trans- $H CXH^+$  y cis- $H CXH^+$ ) aumenta cuando  $X$  pasa de ser oxígeno a ser azufre. También, para el sistema con azufre los cationes trans- $H CSH^+$  y cis- $H CSH^+$  presentan una estabilidad similar (diferencia menor de 2 kcal/mol). Mientras que con los isómeros trans- $H COH^+$  y cis- $H COH^+$  esa diferencia es un poco mayor: 3,2 kcal/mol. Aunque, en ambos casos siempre se cumple que el isómero trans- $H CXH^+$  tiene menos energía que el cis- $H CXH^+$ . Resultado esperado, ya que con el isómero trans- $H CXH^+$  la conformación presentada hace que las repulsiones estéricas sean menores, minimizando así la energía, en comparación con el cis- $H CXH^+$ .

Si comparamos la estabilidad de los isómeros ionizados con los neutros (en los sistemas con oxígeno y azufre) podemos ver que los isómeros cis- $H CXH^+$  y trans- $H CXH^+$  se estabilizan en relación con el  $H_2CX^+$  sobre todo en el caso de los compuestos con oxígeno.

### 6.5 ESTUDIO DE LOS ISÓMEROS PROTONADOS $[3H, C, X]^+$ ( $X = O, S, N$ o $P$ )

En este apartado se han estudiado los sistemas  $[3H, C, X]^+$ , con  $X = O, S, N$  o  $P$ . Que surgen de la protonación de las especies neutras estudiadas en el apartado 6.1. Se han localizado tres isómeros protonados:  $H_2CXH^+$ ,  $H CXH_2^+$  y  $H_3CX^+$ , cuyas geometrías se muestran en la Figura 15.

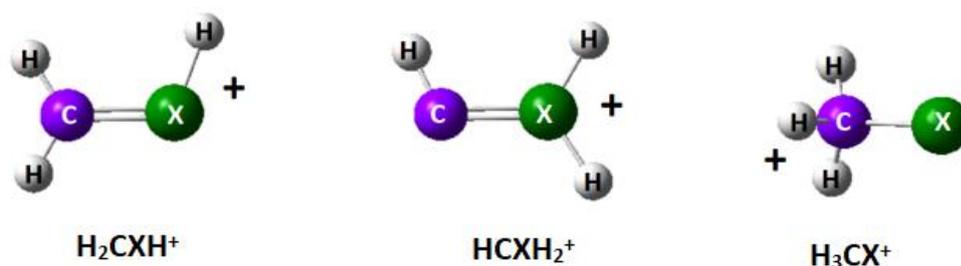


Figura 15. Estructuras de los isómeros protonados para los sistemas  $[3H, C, X]^+$  con  $X=O, S, N$  y  $P$ .

La optimización de la geometría de las especies protonadas se ha realizado a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p), seguido del cálculo energético a nivel CCSD(T) con el conjunto de funciones de base aug-cc-pVTZ. Para estos sistemas, la superficie de energía potencial correspondiente a los sistemas  $[3H, C, X]^+$  con  $X = O, S$  tiene multiplicidad singlete y para los sistemas con  $X = N$  y  $P$  doblete. Los parámetros de las geometrías optimizadas para cada especie se recogen en la Tabla 10.

<b>H<sub>2</sub>CXH<sup>+</sup></b>									
<i>r</i> (Å)	O	S	N	P	$\alpha$ (grados)	O	S	N	P
H – C	1,088	1,084	1,105	1,091	H – C – H	122,3	119,9	118,5	116,1
X – H	0,981	1,356	1,021	1,426	X – C – H	121,8	117,5	120,6	122,5
C – X	1,243	1,617	1,223	1,700	C – X – H	116,4	98,9	152,0	120,5
<b>H<sub>2</sub>CXH<sub>2</sub><sup>+</sup></b>									
<i>r</i> (Å)	O	S	N	P	$\alpha$ (grados)	O	S	N	P
H – X	0,989	1,379	1,087	1,401	H – X – H	115,6	107,3	115,7	117,5
C – H	1,105	1,096	1,028	1,076	C – X – H	116,5	114,5	134,1	121,9
C – X	1,391	1,606	1,249	1,588	X – C – H	102,1	114,1	121,4	173,5
<b>H<sub>3</sub>CX<sup>+</sup></b>									
<i>r</i> (Å)	O	S	N	P	$\alpha$ (grados)	O	S	N	P
H – C	-	-	-	1,133	H – C – H	-	-	-	105,742
C – X	-	-	-	1,737	X – C – H	-	-	-	94,497

Tabla 10. Geometrías optimizadas nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) para los isómeros [3H, C, X]<sup>+</sup> con X=O, S, N y P.

Como puede verse en la Tabla 10, el isómero H<sub>3</sub>CX<sup>+</sup>, puede considerarse el resultado de la protonación del isómero neutro H<sub>2</sub>CX en el carbono y sólo se ha localizado para el fósforo, H<sub>3</sub>CP<sup>+</sup>, en el resto de los sistemas esta estructura no es estable, y al optimizar nos conducía al isómero H<sub>2</sub>CXH<sup>+</sup>.

Si comparamos los datos estructurales obtenidos para las especies protonadas con los correspondientes de las especies neutras recogidos en la Tabla 1, la variación que se observa en las distancias de enlace de los cuatro sistemas es pequeña. Es decir, la entrada de un protón al sistema modifica ligeramente éstas y, en general, se produce un pequeño aumento en la distancia C-X. Aunque para la especie HCPH<sub>2</sub><sup>+</sup> se produce una disminución de la distancia C-P. En cambio, el valor de los ángulos en las especies protonadas varían más en comparación con los ángulos de las especies neutras (Tabla 1). Esta tendencia observada, se produce debido a que, al meter un protón en nuestras moléculas, estamos aumentando las repulsiones estéricas de los constituyentes, por lo que la propia molécula para disminuir esa inestabilidad adicional provocada por el ataque del protón tenderá a alejar a los átomos, aumentando así el ángulo del enlace y disminuyendo las repulsiones estéricas, para una mayor estabilidad.

La estabilidad relativa de los isómeros [3H, C, X]<sup>+</sup> con X=O, S, N y P se muestra en la Tabla 11 a ambos niveles de cálculo.

<b>H<sub>2</sub>CXH<sup>+</sup></b>	X=O	X=S	X=N	X=P
CCSD (T)	0,0	0,0	0,0	0,0
B3LYP	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>HCXH<sub>2</sub><sup>+</sup></b>				
CCSD (T)	76,5	80,5	-3,9	18,5
B3LYP	78,6	78,5	-2,4	19,7
<b>H<sub>3</sub>CX<sup>+</sup></b>				
CCSD (T)	-	-	-	-7,2
B3LYP	-	-	-	-4,6

Tabla 11. Energías relativas (kcal/mol) calculadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para los isómeros de los sistemas [H3, C, X]<sup>+</sup> con X = O, N, S y P. ZPVE incluida.

Como puede verse en la Tabla 11, las estabilidades encontradas siguen el mismo orden a ambos niveles de cálculo. Dichas estabilidades, al sustituir O por S no cambian significativamente. Sin embargo, al cambiar nitrógeno por fósforo el orden de estabilidad entre los isómeros se modifica. El isómero protonado más estable para los sistemas con carbono y azufre es el H<sub>2</sub>CXH<sup>+</sup>, mientras que para el sistema con nitrógeno lo es el HCNH<sub>2</sub><sup>+</sup> y en el caso del fósforo, el más estable es el H<sub>3</sub>CP<sup>+</sup>. Cuando se comparan los sistemas de ambos grupos también cambia el isómero más estable, por ejemplo, para el sistema protonado con azufre el isómero más estable es el H<sub>2</sub>CSH<sup>+</sup> y para el sistema con fósforo es el H<sub>3</sub>CP<sup>+</sup>.

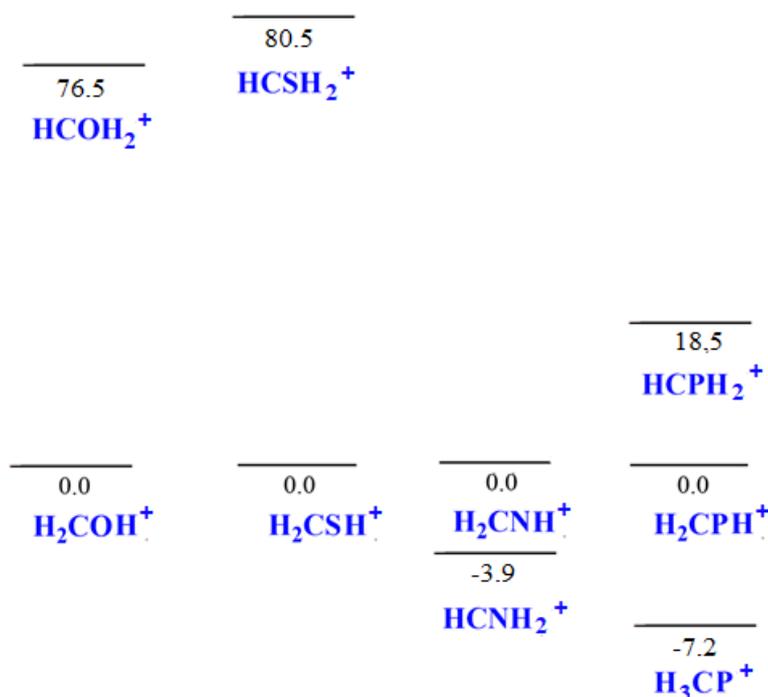


Figura 16. Esquema de estabilidad relativa de los isómeros de los sistemas  $[3H, C, X]^+$  con  $X = O, N, S$  y  $P$ . Energías (kcal/mol) calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (ZPVE incluida).

En la Figura 16 se representan los resultados a nivel CCSD(T) de la variación de la estabilidad relativa de los isómeros protonados en los cuatro sistemas estudiados. Se observa que cuando  $X = O$  y  $S$ , el isómero más estable es la especie protonada  $H_2CXH^+$ , para el nitrógeno el isómero protonado más estable es  $HCNH_2^+$  y en el caso del fósforo el más estable es el  $H_3CP^+$ . También se puede observar que la estabilidad de los dos isómeros protonados del sistema con nitrógeno es muy parecida.

## 6.6 POTENCIAL DE IONIZACIÓN DE LOS SISTEMAS $[2H, C, X]$ ( $X = O, S, N$ o $P$ )

El potencial de ionización es una magnitud que se define como la energía necesaria para arrancar un electrón de un átomo aislado en fase gas y en su estado fundamental, para obtener un ion monopositivo (en fase gas) en su estado fundamental y un electrón que carece de energía cinética. Por lo que PI nos servirá para determinar la fuerza con la que los sistemas estudiados retendrán su electrón del orbital HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) y nos indicará la mayor o menor capacidad para formar especies catiónicas.

El cálculo de los potenciales de ionización se puede realizar mediante tres aproximaciones:

- Potencial de ionización adiabático: se calcula como la diferencia de energías entre la especie ionizada y la neutra evaluadas cada una en su geometría optimizada.
- Potencial de ionización vertical: es la diferencia de energías entre la especie ionizada y la neutra. Ambas energías calculadas en la geometría optimizada de la especie neutra.

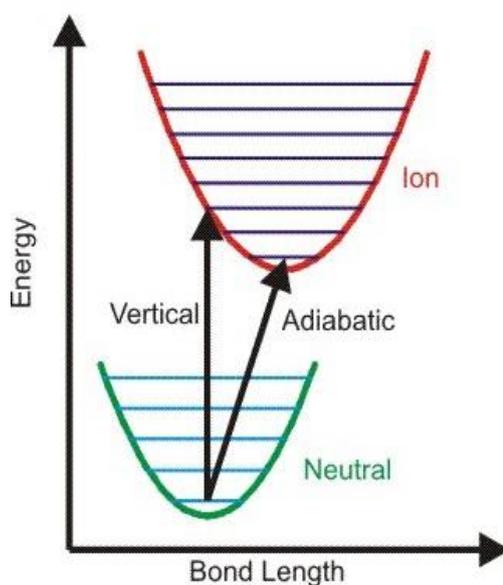


Figura 17. Representación esquemática del potencial de ionización adiabático y vertical.

- Potencial de ionización como la energía del HOMO cambiada de signo: el teorema de DFT-Koopmans equipara el valor de la primera energía de ionización de un sistema molecular al negativo de la energía del orbital molecular ocupado más alto en energía (HOMO) (Kohn & Sham, 1965).

X	O	S	N	P
<b>H<sub>2</sub>CX</b>				
PI VERTICAL				
CCSD (T)	10,9	9,3	10,5	8,8
B3LYP	10,8	9,3	10,6	8,9
PI ADIABÁTICO				
CCSD (T)	10,8	9,3	7,3	8,8
B3LYP	10,7	9,3	7,5	8,8
PI=-E (HOMO)				
HF	12,0	9,6	12,3	12,3
B3LYP	7,5	6,5	7,4	7,7
<b>trans-HCXH</b>				
PI VERTICAL				
CCSD (T)	9,5	9,2	8,5	8,8
B3LYP	9,4	9,2	9,0	9,0
PI ADIABÁTICO				
CCSD (T)	8,9	8,7	7,0	7,5
B3LYP	8,7	8,7	7,1	7,7
PI=-E (HOMO)				
HF	10,1	10	10,0	11,6
B3LYP	6,0	6,7	5,6	7,9
<b>cis-HCXH</b>				
PI VERTICAL				
ECCSD (T)	9,0	9,8	8,6	
B3LYP	9,4	9,3	9,0	
PI ADIABÁTICO				
ECCSD (T)	8,8	8,7	6,8	
B3LYP	8,7	8,7	7,0	
PI=-E (HOMO)				
HF	10,0	10,3	9,9	
B3LYP	6,1	6,7	5,7	

Tabla 12. Valores de los potenciales de ionización (eV) para los sistemas [2H, C, X] (X = O, S, N o P).

Los valores de los potenciales de ionización obtenidos con las tres aproximaciones se recogen en la Tabla 12. Los datos para el potencial de ionización adiabático y vertical con ambos niveles de cálculo son muy similares. Los valores con el método de cálculo B3LYP/6-311G(3df,2p), en general, no difieren más de 0,2 eV de los calculados a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. La mayor discrepancia se ha obtenido para el isómero trans-HCPH<sup>+</sup>, que como se recoge en la Tabla 12, tiene una diferencia en los resultados de 0.6 eV (valor elevado comparado con el resto de los cálculos). Cuando el PI se ha calculado a partir de la energía del HOMO, -E<sub>HOMO</sub>,

encontramos una gran diferencia en los resultados, ningún valor obtenido con los dos niveles de cálculo se asemeja, esto indica que el cálculo del PI mediante la energía del HOMO a partir de la función de onda Hartree-Fock, HF, o B3LYP no nos proporciona datos precisos. En la teoría del funcional de la densidad el uso de potenciales aproximados de correlación e intercambio produce que las energías orbitales difieran con los valores obtenidos para el potencial de ionización (diferencias de varios eV) (Salzner & Baer 2009). Por ello, los valores cuando  $PI = -E_{HOMO}$  a nivel B3LYP no son precisos.

Los potenciales de ionización adiabáticos y verticales suelen ser semejantes cuando no se producen cambios significativos en la estructura al pasar de la especie neutra a la ionizada. En la Tabla 12 puede verse, que para los sistemas que contienen oxígeno y azufre, los potenciales de ionización verticales y adiabáticos son muy parecidos. En estos casos, al ionizarse no se producen cambios significativos en la estructura, como hemos visto en los apartados 6.1 y 6.4. Sin embargo, los potenciales de ionización adiabáticos y verticales difieren significativamente en los isómeros con nitrógeno y el isómero trans-HCPH. Esto es debido a que al ionizarse los isómeros  $H_2CN$ , trans-HCNH y cis-HCNH, se produce en todos los casos la única estructura estable catiónica,  $HCNH^+$ , que como hemos visto tiene una geometría lineal (figura 13). Por eso, el potencial de ionización vertical es mayor que el adiabático en los isómeros con nitrógeno. Para el sistema  $[2H, C, P]^+$  el único isómero estable es  $H_2CP^+$ , y al ionizarse el isómero trans-HCPOH, da lugar a ese isómero. Por tanto, el potencial vertical y adiabático son similares para el isómero  $H_2PO$  y el vertical es 1,3 eV (a nivel CCSD(T)) mayor que el adiabático para el trans-HCPH.

Si comparamos los potenciales de ionización de los diferentes sistemas, vemos que los de los isómeros con oxígeno son mayores que los que contienen azufre y estos ligeramente mayores que los del isómero con fósforo. Para el sistema con nitrógeno, los isómeros cis-HCNH y trans-HCNH son los que presentan menores potenciales de ionización. Los mayores potenciales de ionización en los sistemas con oxígeno respecto a los de azufre, entre otros factores, se puede relacionar con que el oxígeno presenta una mayor electronegatividad que el átomo de azufre. Este factor también influye en los valores obtenidos para los sistemas de nitrógeno y fósforo (sobre todo se refleja en el isómero  $H_2CX$ ).

Los datos calculados en este trabajo se pueden comparar con los datos experimentales disponibles. Sólo se han encontrado datos para el formaldehído,  $H_2CO$ , 10,88 eV (Ohno et al. 1995), para el tioformaldehído  $H_2SO$ , 9,38 eV (Ruscic & Berkowitz 1993) y para el metileno amidogeno,  $H_2CN$ , 9,4 eV (Nesbitt, et al. 1991). Para las especies con oxígeno y azufre hay una gran similitud al comparar los potenciales de ionización calculado y los experimentales, pero para el  $H_2CN$ , la diferencia entre teórico vertical y el experimental es de 1,1 eV como se observa en la Tabla 12, con el método de cálculo CCSD (T)/aug-cc-pVTZ. En este caso el potencial de ionización vertical es más próximo al experimental que el adiabático. Para esta molécula, con el método de cálculo de perturbación de Mollet-Plessier, MP4/3-21G, da un valor análogo al experimental: 9,44 eV (<https://cccbdb.nist.gov/ie2x.asp?casno=9000286>).

En el medio interestelar el elemento mayoritario es el hidrógeno, su potencial de ionización es de 13,6 eV, por lo que todas aquellas moléculas cuyo potencial de ionización sea menor que este valor se va a poder ionizar. Si los sistemas neutros estudiados estuvieran presentes

en dicho medio, podrían ionizarse. De hecho, la especie  $\text{HCNH}^+$  se ha detectado y como hemos visto los isómeros  $\text{cis-HCNH}$  y  $\text{trans-HCNH}$  son los que poseen los menores potenciales de ionización. La ionización del isómero  $\text{trans-HCPH}^+$  para dar  $\text{H}_2\text{CP}^+$ , también será un proceso muy favorable.

Una vez analizados los valores de PI, esta magnitud nos ha permitido determinar la facilidad con que las especies pueden perder un electrón e ionizarse. Vamos a analizar cómo está distribuida la carga positiva en las especies catiónicas estudiadas. En la Figura 18 se muestra la carga parcial en cada uno de los átomos para los isómeros catiónicos y en la Figura 19 los orbitales HOMO de cada isómero neutro para los cuatro sistemas.

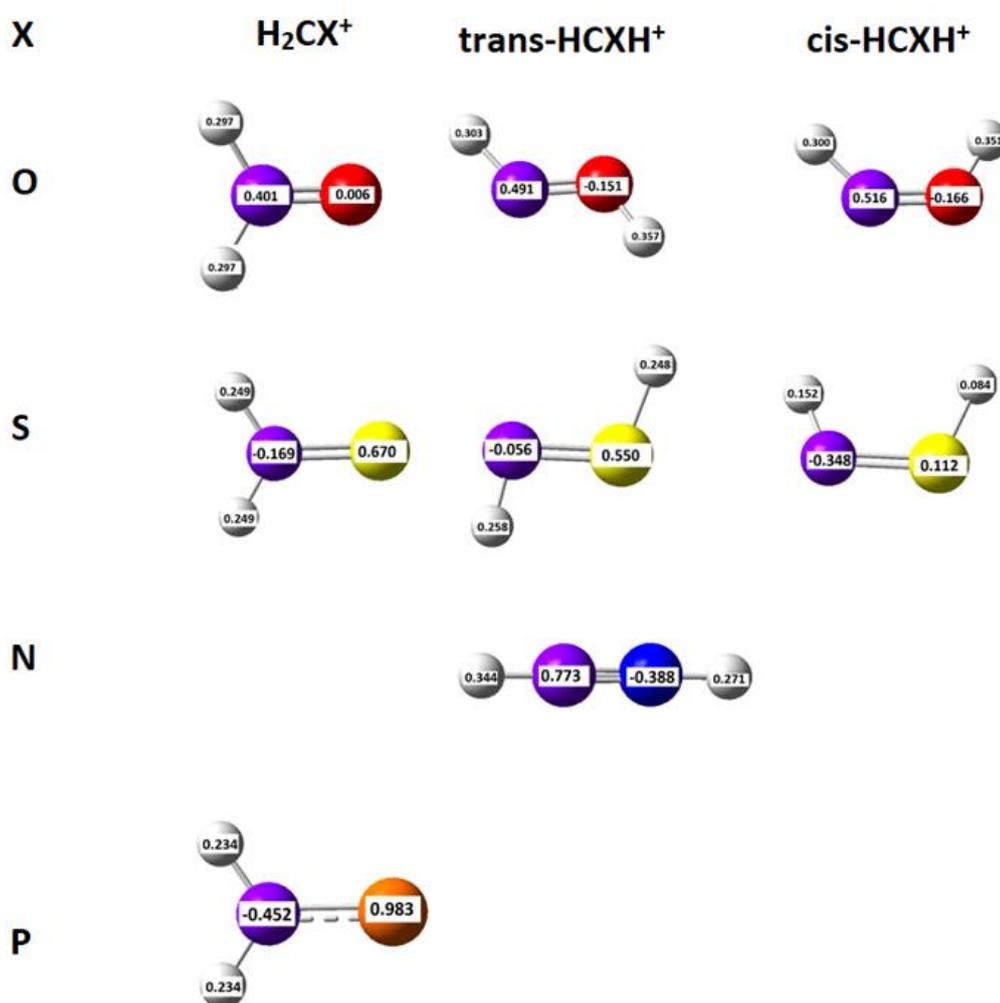


Figura 18. Representación de las cargas para el sistema  $[2\text{H}, \text{C}, \text{X}]^+$ , ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{N}$  y  $\text{P}$ ).

La distribución de las cargas de Mulliken recogidas en la figura 18, nos permite determinar en los sistemas catiónicos  $[2\text{H}, \text{C}, \text{X}]^+$  ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{N}$  y  $\text{P}$ ), cómo se distribuye la carga positiva entre los átomos de la molécula. Dichas cargas, surgen del análisis de población de Mulliken que nos permite estimar las cargas parciales (Csizmadia 1976).

Como puede verse en la Figura 18, para los cationes  $H_2CX^+$  ( $X=O, S$  y  $P$ ), en el  $H_2CO^+$  la carga positiva se reparte entre los átomos de carbono e hidrógenos, mientras que para  $H_2CS^+$  y  $H_2CP^+$  la carga positiva está localizada en el azufre y fósforo, principalmente. En cuanto a los isómeros cis-HCXH y trans-HCXH, ocurre algo similar, en los isómeros que contienen oxígeno y nitrógeno el carbono soporta una carga parcial positiva, pero para los isómeros con azufre la carga parcial positiva se localiza en el azufre.

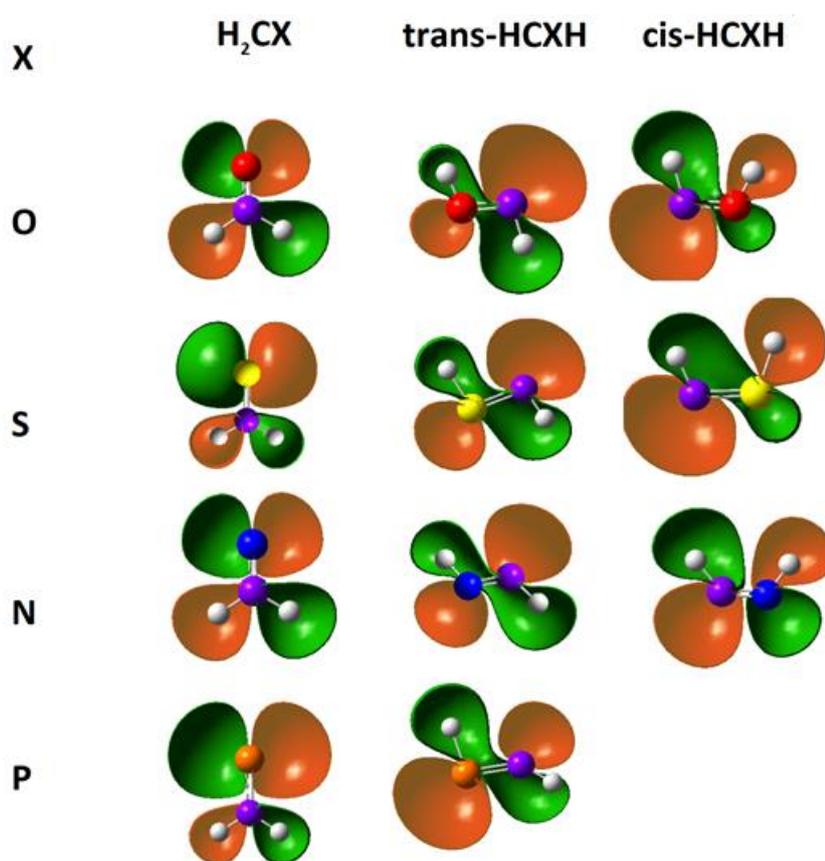


Figura 19. Representación del HOMO para los isómeros del sistema  $[2H, C, X]$ , ( $X=O, S, N$  y  $P$ ).

En la Figura 19 se ha representado el HOMO de los isómeros del sistema neutro  $[2H, C, X]$  con ( $X=O, S, N$  o  $P$ ). En la figura, el cambio de color representa el cambio de signo de la función de onda. Para el isómero  $H_2CX$ , el HOMO tiene simetría  $b_2$ , mientras que para los isómeros cis-HCNH y trans-HCNH la simetría es  $a'$ .

El cuadrado de la función de onda representa la probabilidad de encontrar la partícula en un punto. Por tanto, cuanto mayor sea la función de onda en un punto más probabilidad de encontrar el electrón en ese punto. Al ionizar se arranca un electrón del HOMO, por ello se podrá establecer una relación entre la forma del HOMO y la distribución de cargas en las

especies catiónicas. Como puede verse en la Figura 19, la forma de los orbitales HOMO de un mismo isómero es similar para los cuatro sistemas, pero podemos observar que, en todos los casos, la función de onda está más localizada en la zona del azufre y fósforo que en la correspondiente al oxígeno y nitrógeno, lo que originará que la densidad electrónica sea mayor en las regiones del azufre y fósforo que en las correspondientes de oxígeno y nitrógeno. Esto se refleja en las cargas parciales positivas, que para un mismo isómero son parcialmente positivas en los átomos de azufre y fósforo y parcialmente negativas en los de oxígeno y nitrógeno.

## 6.7 AFINIDAD PROTÓNICA DE LOS SISTEMAS [2H, C, X] (X=O, S, N o P).

En el apartado 6.5, hemos optimizado las geometrías de las especies protonadas para todos los sistemas neutros y sus correspondientes valores energéticos, los cuales nos servirán para calcular las afinidades protónicas y determinar qué especies son más susceptibles al ataque electrófilo de un protón.



Como se recoge en la ecuación 38, la reacción de transferencia protónica consiste en la transferencia de un protón (electrófilo) procedente de una molécula,  $BH^+$ , a otra que se encuentra sin protonar, A. Estas reacciones pertenecen al grupo de ion-molécula y, por lo general, no presentan energías de activación. Por tanto, para que una reacción de transferencia protónica pueda ocurrir en el medio interestelar ha de ser exotérmica.

La afinidad protónica de una molécula A, se define como la entalpía de reacción de protonación cambiada de signo:



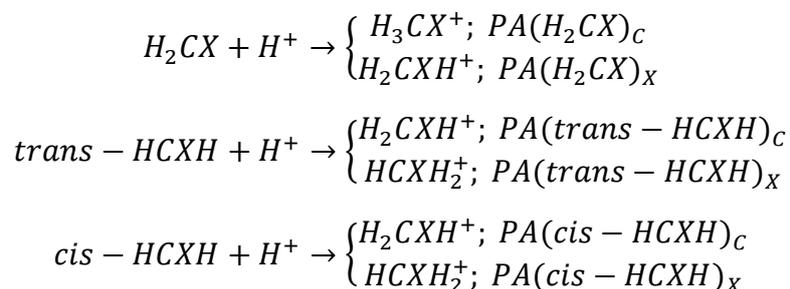
Admitiendo que la energía se puede separar en sus componentes electrónicos de translación, rotación y vibración tenemos:

$$PA(T) = -\Delta E_e - \Delta E_v^T - \Delta E_r^T + \left(\frac{5}{2}\right)RT \quad (40)$$

- $\Delta E_e$ : diferencia de energía electrónica entre A y  $AH^+$
- $\Delta E_v^T$ : diferencia de la energía de vibración, la cual se puede aproximar a la diferencia entre las energías de vibración del punto cero de A y  $AH^+$
- $\Delta E_r^T$ : diferencia entre la energía de rotación de  $AH^+$  y A, para calcularlo se considera para cada grado de libertad de rotación una energía igual a  $\frac{1}{2} RT$ .
- $\left(\frac{5}{2}\right)RT$ : de ellos,  $3/2 RT$  corresponden a la diferencia de la energía de translación entre  $AH^+$  y A ( $1/2 RT$  por cada grado de libertad de translación) y,  $RT$  que se obtiene de la conversión de la energía interna en entalpía:  $\Delta H = \Delta U + RT$ .

La molécula A se protonará siempre que el valor de su afinidad protónica, PA, sea mayor que el de la molécula B, ya que en ese caso la reacción producida es exotérmica.

La protonación de los diferentes isómeros de los sistemas neutros [2H, C, X] con X = C, S, N y P, en principio se podrá producir en los átomos de C y X. Por tanto, los procesos de protonación que hemos considerado son:



Con los resultados obtenidos en los apartados 6.2 y 6.5 para los sistemas neutros y protonados hemos determinados los diferentes valores de la afinidad tanto a 298K como a 0K para todos los sistemas. Los resultados a 0K nos sirven para ver el comportamiento en el medio interestelar, donde las temperaturas son próximas a ese valor. En la Tabla 13 se muestran los valores de las afinidades protónicas calculadas.

<b>PA(H<sub>2</sub>CX)<sub>C</sub></b>	O	S	N	P
T=298K	-	-	-	165,4
T=0K	-	-	-	166,9
<b>PA(H<sub>2</sub>CX)<sub>X</sub></b>	O	S	N	P
T=298K	167,4	180,4	169,5	158,2
T=0K	168,9	181,9	171,2	159,7
<b>PA(trans-HCXH)<sub>C</sub></b>	O	S	N	P
T=298K	218,8	224,7	178,1	167,5
T=0K	220,3	226,2	179,6	169,0
<b>PA(trans-HCXH)<sub>X</sub></b>	O	S	N	P
T=298K	142,3	144,2	182,0	186,1
T=0K	143,8	145,7	183,5	187,6
<b>PA(cis-HCXH)<sub>C</sub></b>	O	S	N	P
T=298K	223,1	226,2	182,6	-
T=0K	224,6	227,7	184,1	-
<b>PA(cis-HCXH)<sub>X</sub></b>	O	S	N	P
T=298K	146,6	145,7	186,5	-
T=0K	148,1	147,2	188,0	-

Tabla 13. Valores obtenidos para la afinidad protónica (kcal/mol) de los isómeros del sistema [2H, C, X] con X = O, S, N y P, T=298K y 0K calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

Como puede verse en la Tabla 13, la afinidad protónica del isómero H<sub>2</sub>CX, sólo se puede calcular para el fósforo, ya que el isómero protonado H<sub>3</sub>CX<sup>+</sup> no es estable para el resto de los sistemas. Tampoco se puede calcular la afinidad protónica del isómero cis-HCPH ya que este isómero tampoco es estable.

Los datos que hemos calculado se pueden comparar con los experimentales encontrados en la bibliografía. Para el formaldehído Bouchoux & Leblanc (2000), obtienen un valor de 170,4 kcal/mol y Hunter & Lias (1998) para el tioformaldehído proporcionan un valor de 181,6 kcal/mol. En ambos casos a una  $T=298\text{K}$ , puesto que a  $0\text{K}$  el cálculo experimental es imposible. La similitud entre los valores experimentales y los calculados en este trabajo es alta, con una diferencia de 3,0 kcal/mol y 1,2 kcal/mol, respectivamente. Por lo que el método de cálculo CCSD(T)/aug-cc-pVTZ) es adecuado, para la estimación de la afinidad protónica de estos sistemas.

Para saber si el proceso de transferencia protónica puede ocurrir (exotérmico) en el medio interestelar para estos sistemas, vamos a comparar los valores reportados en la Tabla 13 con los de las moléculas  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  que son las más abundantes en este medio. Las afinidades protónicas de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$  son 101 y 142 kcal/mol, respectivamente. Por tanto, todos los procesos de protonación consideramos se podrán producir. Vamos a analizar ahora cuáles serán los más favorables.

Como podemos ver en la Tabla 13, las afinidades protónicas calculadas para los isómeros del sistema  $[2\text{H}, \text{C}, \text{O}]$  y del  $[2\text{H}, \text{C}, \text{S}]$  muestran la misma tendencia y son muy similares. Lo mismo ocurre si comparamos los isómeros de los sistemas que contienen nitrógeno y fósforo. Podemos ver que para los sistemas con oxígeno y azufre las afinidades protónicas menores se obtienen para la protonación en el oxígeno y azufre, respectivamente, de los isómeros cis-HCXH y trans-HCXH. Mientras que los mayores valores se obtienen para la protonación de ambos isómeros en el carbono. El alto valor encontrado para la afinidad protónica de cis-HCOH y trans-HCOH para obtener  $\text{H}_2\text{COH}^+$ , indica que si estos isómeros estuvieran presentes en el medio interestelar se protonarían fácilmente. Este resultado concuerda con el hecho de que el catión  $\text{H}_2\text{COH}^+$  ha sido detectado en dicho medio. Dada la similitud de los resultados entre oxígeno y azufre, cabe esperar que el catión análogo para el azufre,  $\text{H}_2\text{CSH}^+$ , podría ser un candidato para ser detectado.

Para el sistema  $[2\text{H}, \text{C}, \text{N}]$ , la facilidad de protonación de todos los isómeros es similar, mostrando valores de afinidad protónica en un rango de unas 15 kcal/mol. En este sistema, la afinidad protónica de los isómeros cis-HCNH y trans-HCNH en el átomo de carbono y nitrógeno es similar. Por lo que ambos isómeros protonados,  $\text{H}_2\text{CNH}^+$  y  $\text{HCNH}_2^+$ , se podrán formar con la misma facilidad. Por último, en el sistema con fósforo, el mayor valor de afinidad protónica se obtiene para la obtención de  $\text{HCPH}_2^+$  a partir del isómero trans-HCPH.

Para analizar, los resultados de la afinidad protónica, que puede verse como la susceptibilidad del ataque electrófilo de los sistemas estudiados, analizaremos el potencial electrostático para cada molécula neutra, que nos permiten conocer las zonas de la molécula más reactivas frente a un electrófilo o un nucleófilo. El potencial electrostático en un punto representa la energía necesaria para traer una carga positiva desde el infinito a ese punto. Los resultados obtenidos para los tres isómeros se muestran en las Figuras 20, 21 y 22. El azul representa un potencial electrostático positivo frente a la llegada de una carga puntual

positiva ( $H^+$ ), y el rojo representa un potencial negativo para la aproximación de la misma carga positiva. Es decir, si queremos formar una especie protonada estable, el ataque del  $H^+$  será más favorable en la zona de la molécula donde el potencial electrostático negativo sea mayor (zona roja). El máximo valor negativo de los potenciales electrostáticos para cada isómero queda recogido en la Tabla 14.

	$H_2CX$	trans-HCXH	cis- HCXH
O	-4,10E-02	-7,11E-02	-7,42E-02
S	-2,54E-02	-4,69E-02	-4,78E-02
N	-4,32E-02	-4,17E-02	-4,15E-02
P	-2,15E-02	-2,83E-02	

Tabla 14. Valores negativos máximos del potencial electrostático para los sistemas  $[2H, C, X]$  con  $X = O, S, N$  o  $P$ .

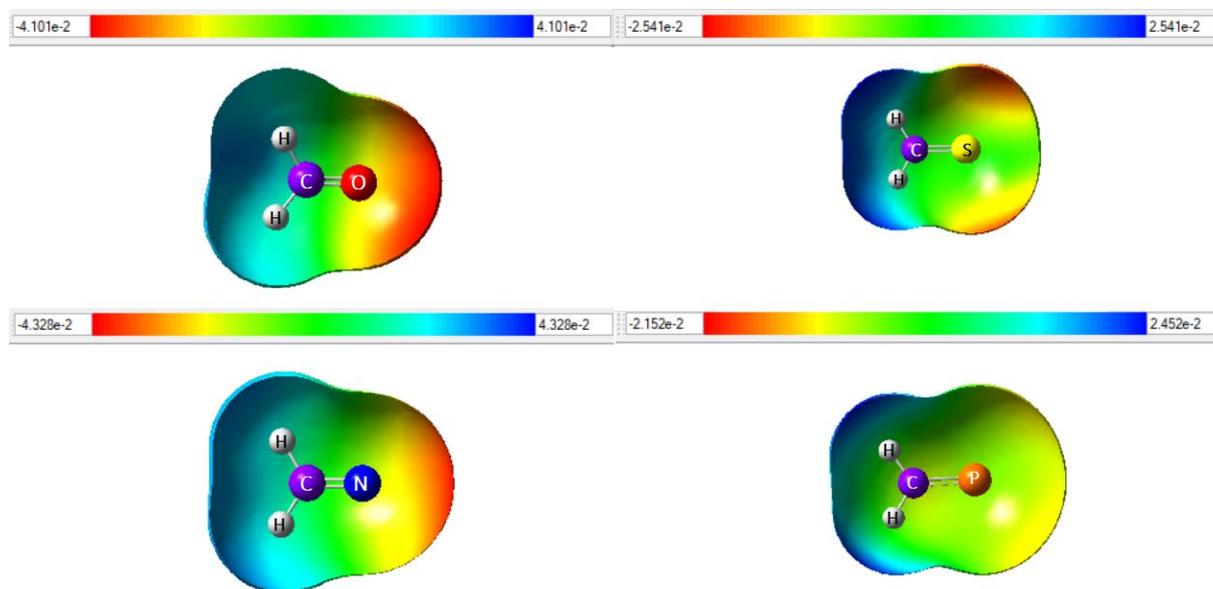


Figura 20. Superficie de potencial electrostático para cada isómero  $H_2CX$ . La parte azul indica el potencial electrostático positivo, mientras que la parte roja equivale al potencial negativo.

Para el isómero  $H_2CX$  (Figura 20), observamos que el ataque electrófilo se ve favorecido en el átomo X para (O, S y N), en vez de por el carbono, ya que la parte más roja de la superficie siempre se corresponde con la zona donde se encuentra el átomo X. En el caso del isómero  $H_2CP$  el potencial electrostático en fósforo y carbono es parecido. Por ello, la protonación en este isómero se produce en ambos átomos.

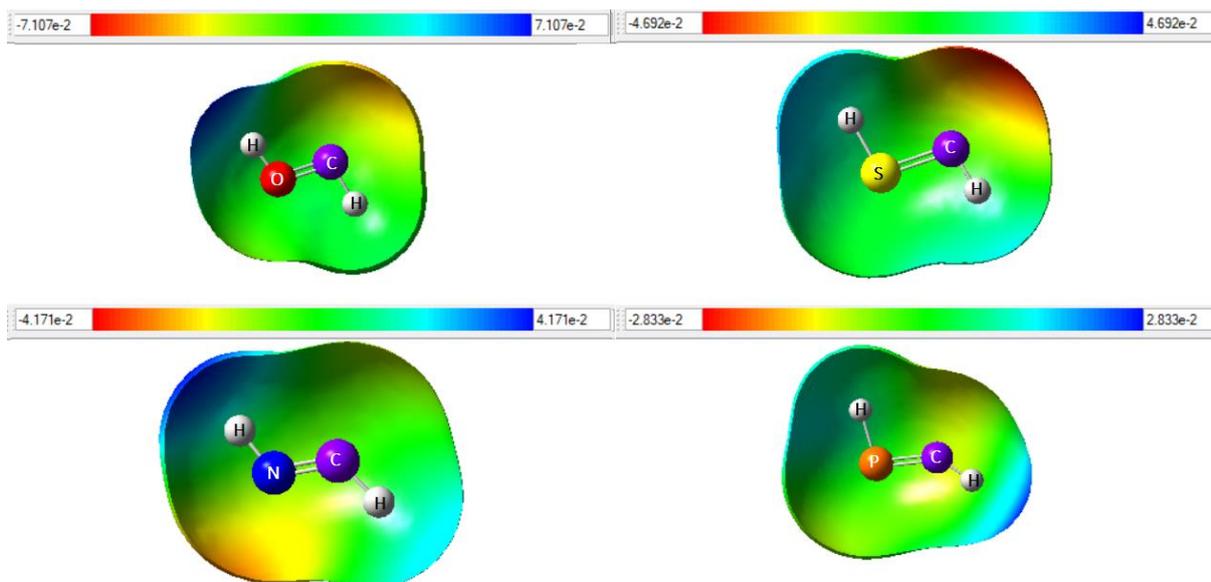


Figura 21. Superficie de potencial electrostático para cada isómero trans-HCXH. La parte azul indica el potencial electrostático positivo, mientras que la parte roja equivale al potencial electrostático negativo.

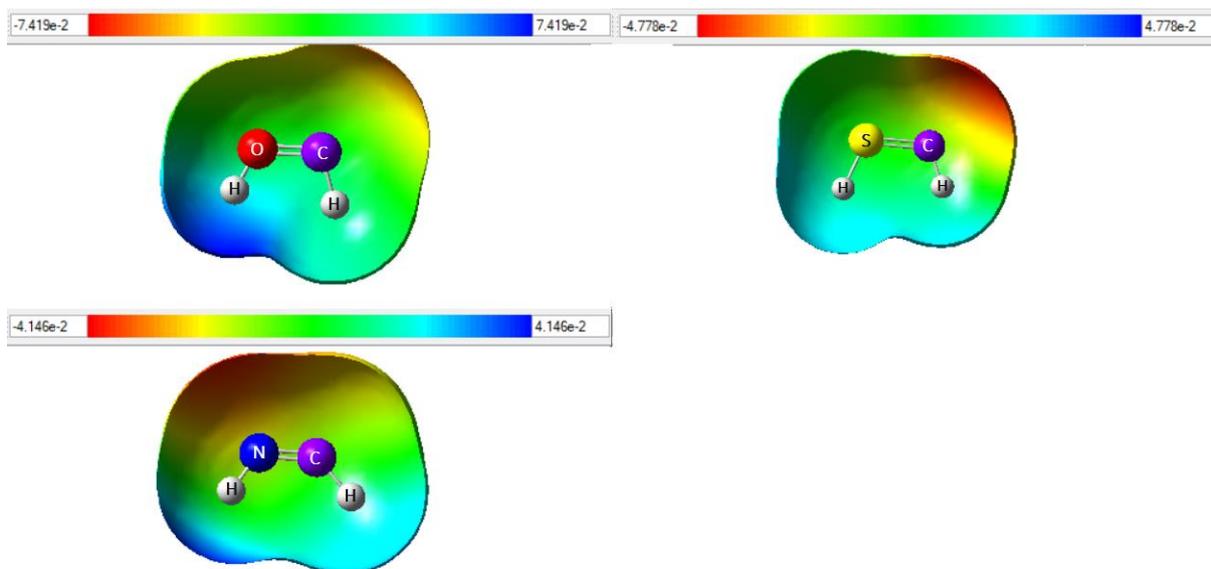


Figura 22. Superficie de potencial electrostático para cada isómero cis-HCXH. La parte azul indica el potencial electrostático positivo, mientras que la parte roja al negativo.

Como se recoge en las Figuras 21 y 22 para los isómeros cis y trans-HCXH, el ataque del protón sigue la misma tendencia. Cuando  $X=O$  y  $S$ , la zona de la molécula donde la carga negativa predomina es cerca del átomo de carbono, siendo la afinidad protónica de estos isómeros mayor en el carbono que en oxígeno o azufre. Mientras que para los isómeros con nitrógeno y fósforo el potencial electrostático del carbono toma valores más parecidos al del nitrógeno o el fósforo, dando lugar a afinidades protónicas en el carbono similares a las obtenidas en el nitrógeno o fósforo. Por último, como puede verse comparando las Figuras 21

y 22, la tendencia a protonarse de los isómeros cis y trans es similar, ya que los valores de la superficie potencial electrostático son muy similares.

## 7. CONCLUSIONES

En el presente Trabajo Fin de Grado se ha llevado a cabo un estudio computacional a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para los sistemas [2H, C, X], [2H, C, X]<sup>+</sup> y [3H, C, X]<sup>+</sup> con X = O, S, N, P. Estos sistemas son de interés en astroquímica. En base a los resultados obtenidos se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Los resultados calculados a los niveles B3LYP/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/aug-cc-pVTZ son muy semejantes, aunque, en general, los resultados obtenidos a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ son más próximos a los datos experimentales
- Se han caracterizado tres isómeros neutros, H<sub>2</sub>CX, trans-HCXH y cis-HCXH, salvo en el caso del sistema con fósforo donde no se ha localizado el isómero cis-HCPH.
- Para los cuatros sistemas neutros el orden de estabilidad de los isómeros es el mismo: H<sub>2</sub>CX > trans-HCXH > cis-HCXH (donde > indica "más estable que"). La mayor diferencia de energía entre el isómero más estable H<sub>2</sub>CX y los isómeros cis-HCXH y trans-HCXH, se ha encontrado para el sistema con oxígeno.
- Las barreras energéticas encontradas para los procesos de isomerización entre los isómeros neutros muestran que los isómeros cis-HCXH y trans-HCXH no podrían isomerizarse al isómero más estable H<sub>2</sub>CX en el medio interestelar y podrían ser detectados.
- La disociación de los isómeros neutros H<sub>2</sub>CX en H + HCX y H<sub>2</sub> + CX no es viable para ninguno de los sistemas en las condiciones del medio interestelar.
- Se ha obtenido que la reacción H + HCO es una posible vía de formación de H<sub>2</sub>CO en el espacio.
- El orden de estabilidad de los isómeros ionizados es el mismo que el de las especies neutras: H<sub>2</sub>CX<sup>+</sup> > trans-HCXH<sup>+</sup> > cis-HCXH<sup>+</sup> (donde > indica "más estable que"). Aunque en los casos del nitrógeno y fósforo, sólo se ha caracterizado un isómero, HCNH<sup>+</sup> (lineal) y H<sub>2</sub>CP<sup>+</sup>, respectivamente.
- Para los sistemas protonados se ha encontrado que el isómero más estable es H<sub>2</sub>CXH<sup>+</sup> para los sistemas con oxígeno y azufre. Mientras que para el sistema con nitrógeno es el HCNH<sub>2</sub><sup>+</sup> y para el de fósforo el H<sub>3</sub>CP<sup>+</sup>.
- Los potenciales de ionización obtenidos para los isómeros neutros muestran que, si estuvieran presentes en el medio interestelar, podrían ionizarse. De hecho, la especie HCNH<sup>+</sup> se ha detectado y nuestros resultados muestran que los isómeros cis-HCNH y trans-HCNH son los que poseen los menores potenciales de ionización.
- Los valores calculados para las afinidades protónicas de los isómeros neutros muestran que todos ellos podrían protonarse en las condiciones interestelares. Los procesos más favorables son los que conducen a la formación de H<sub>2</sub>COH<sup>+</sup> (especie ya detectada), H<sub>2</sub>CSH<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>CNH<sup>+</sup>, HCNH<sub>2</sub><sup>+</sup> y HCPH<sub>2</sub><sup>+</sup>.
- Nuestros resultados muestran que no es descartable que, en un futuro, se pudieran detectar algunas de las especies estudiadas en este trabajo, como podrían ser isómeros de tipo HCXH o los compuestos de fósforo H<sub>2</sub>CP, HCPH<sub>2</sub><sup>+</sup>.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

- Agúndez, M. & Wakelam, V. (2013), *Hem. Rev.*, 113, 8710.
- Atkins, P.W. & de Paula, J. (2000), *Química Física*, 5º ed, Oxford University Press, v.1.
- Betran, J., Branchadell, V., Moreno, M. & Sodupe, M. (2002), *Química Cuántica*, Síntesis, Madrid.
- Becke, A. D. (1993), *J. Chem. Phys.*, 98, 5648.
- Bouchoux, G. & Leblanc, D. (2000), *European J. Mass Spectrom.*, 6, 443.
- Carbó, R. & Ginebreda, A. (1985), *J. of Chem*, 62 (10), 832 (1985).
- Csizmadia, I.G. (1976)., *Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules*, 1ªed, Elsevier, Amsterdam.
- Cramer, J.C. (2003), *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley & Sons, New York.
- Doddipatla, S., He, C., Kaiser, R.I., et al. (2020), *PNAS*, 117, 22713.
- Dunning Jr., T.H. (1989), *J. Chem. Phys.*, 90, 1007.
- Gurvich, L.V., Veyts, I. V. & Alcock, C. B. (1985), *Fourth Edition*, Hemisphere Pub. Co., New York.
- Hunter, E.P. & Lias, S.G. (1998)., *J. Chem. Phys.*, 27, 3, 413-656.
- Inostroza-Pino, N., Zachary Palmer, C., Timothy, J. L. & Fortenberry R. C. (2020), *Journal of Molecular Spectroscopy.*, 369, 111273.
- Jensen, F. (1999), *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Kendall, R.A., Dunning Jr., T.H. & Harrinson, R. J. (1992), *J. Chem. Phys.*, 96, 6796.
- Kohn, W. & Sham, L.J. (1965), *Physical Review*, 140, A1133.
- Kuchitsu(ed) K. (1998), Springer, Berlin.
- Largo, A., Flores, J.R., Barrientos, C. & Ugalde, J.M. (1991), *J. Chem. Phys.*, 95, 6553.
- Le Gal, R., Öberg, K.I., Loomis, R.A., Pegues, J. & Jennifer B. Bergner, J.B. (2019), *Astrophys. J.*, 876, 72.
- Nesbitt, F.L., Marston, G., Stief, L.J. et al. (1991), *J. Chem. Phys.*, 95, 7613.
- Ohishi M., McGonagle D., Irvine W. M. & Yamamoto S. (1994), *ApJ*, 427, L51-L54.
- Turner, B.E. & Bally, J. (1987), *ApJ*, 321, L75
- Ohishi, M., Ishikawa, S., Amano, T., et al. (1996), *ApJ*, 471, L61-L64.
- Ohno, K., Okamura, K., Yamakado, H., Hoshino, S., Takami, T. & Yamauchi, M. (1995), *J. Chem. Phys.*, 99, 14247.
- Raghavachari, K., Binkley, J.S., Seeger, R. & Pople, J.A. (1980), *J. Chem. Phys.*, 72, 650.
- Ruscic, B. & Berkowitz, J. (1998), *J. Chem. Phys.*, 98, 2568.
- Salzner, U. & Baer, R. (2009), *J. Chem. Phys.*, 131 (23), 231101-4.
- Shaw, A.M. (2006), *Astrochemistry from Astronomy to Astrobiology*, Jhon Wiley & Sons Ltd., England.
- Slater, J.C. (1964), *J. Chem. Phys.*, 41, 3199.
- Sinclair, M.W., Fourikis, N., Ribes, J.C. et al. (1973), *Aust J Phys.*, 26, 85-91.
- Snyder, L. E., Buhl D., Zuckerman B. & Palmer P. (1969), *Phys Rev Lett*, 22, 679-681.

- Turner, B.E. & Bally, J. (1987), *ApJ*, 321, L75
- Wang, X, Houston, P.L. & Bowman, J.M. (2017), *Trans. R. Soc.*, 375, 20160194.
- Zhang, X., Zou, S., Harding, L.B. & Bowman, J.M. (2004)., *J. Phys. Chem. A*, 108, 8980.
- Ziurys, L.M. (1987), *ApJ*, 321, L81.
- Ziurys, L.M. & Turner, B.E. (1986), *ApJ*, 302, L31-L36.

## 9. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS

### 9.1 TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1	Geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p), para los isómeros [2H, C, X] con X=O, S, N y P.	22
2	Comparación de parámetros geométricos para los isómeros H <sub>2</sub> CO y H <sub>2</sub> CS. <sup>a</sup> Gurvich et al. 1985, <sup>b</sup> Zhang et al. 2004 y <sup>c</sup> Kuchitsu 1998.	23
3	Energías relativas (kcal/mol) calculadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para los isómeros de los sistemas [H <sub>2</sub> , C, X] con X = O, N, S y P. ZPVE incluida.	23
4	Energías relativas (kcal/mol) de los isómeros H <sub>2</sub> CX, trans-HCXH y cis-HCXH con X=O, S. <sup>a</sup> Wang et al. (2017), <sup>b</sup> Inostroza-Pino et al. (2020).	24
5	Geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p), de los cuatro estados de transición en la superficie [2H, C, X] con X=O, S, N y P.	26
6	Geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p), de los productos de disociación del isómero H <sub>2</sub> CX con X=O, S, N y P.	27
7	Energías relativas (kcal/mol) respecto de H <sub>2</sub> CX para los cuatro estados de transición en la superficie [2H, C, X] y de los productos de disociación del isómero H <sub>2</sub> CX con X=O, S, N y P. ZPVE incluida.	28
8	Geometrías optimizadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) para los isómeros [2H, C, X] <sup>+</sup> con X=O, S, N y P.	33
9	Energías relativas (kcal/mol) calculadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para los isómeros de los sistemas [H <sub>2</sub> , C, X] <sup>+</sup> con X = O, N, S y P. ZPVE incluida.	34
10	Geometrías optimizadas nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) para los isómeros [3H, C, X] <sup>+</sup> con X=O, S, N y P.	36
11	Energías relativas (kcal/mol) calculadas a nivel B3LYP/6-311G(3df,2p) y CCSD(T)/aug-cc-pVTZ para los isómeros de los sistemas [H <sub>3</sub> , C, X] <sup>+</sup> con X = O, N, S y P. ZPVE incluida.	37
12	Valores de los potenciales de ionización (eV) para los sistemas [2H, C, X] (X = O, S, N o P).	39
13	Valores obtenidos para la afinidad protónica (kcal/mol) de los isómeros del sistema [2H, C, X] con X = O, S, N y P, T=298K y 0K calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.	44
14	Valores negativos máximos del potencial electrostático para los sistemas [2H, C, X] con X = O, S, N o P.	46

## 9.2 FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	Pilares de la Creación fotografiados con luz infrarroja cercana. (Foto: NASA, ESA y el Hubble Heritage Team (STScI/AURA))	3
2	Estructuras de los isómeros de los sistemas neutros [2H, C, X] con X=O, S, N y P.	21
3	Esquema de estabilidad relativa de los isómeros de los sistemas [H2, C, X] con X = O, N, S y P. Energías (kcal/mol) calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (ZPVE incluida).	24
4	Estructura de los estados de transición para la isomerización y disociación de los isómeros de los sistemas [2H, C, X] con X=O, S, N y P.	25
5	Productos de disociación para el isómero H2CX con X=O, S, N y P.	26
6	Variación de la energía durante la disociación para la disociación H2CO → H + HCO.	27
7	Representación del perfil energético para la disociación e isomerización de H2CO. Energías relativas respecto de H2CO calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (ZPVE incluida).	29
8	Representación del perfil energético para la disociación e isomerización de H2CS. Energías relativas respecto de H2CS calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (ZPVE incluida).	29
9	Representación del perfil energético para la disociación e isomerización de H2CN. Energías relativas respecto de H2CN calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (ZPVE incluida).	30
10	Representación del perfil energético para la disociación e isomerización de H2CP. Energías relativas respecto de H2CP calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (ZPVE incluida).	30
11	Estructura de Lewis para CA y HCB, donde A equivale a O y S y B es N y P.	31
12	Estructuras de los isómeros catiónicos para los sistemas [2H, C, X] <sup>+</sup> con X=O, S, N o P.	32
13	Estructura de la especie HCNH <sup>+</sup> .	33
14	Esquema de estabilidad relativa de los isómeros de los sistemas [H2, C, X] <sup>+</sup> con X = O, N, S y P. Energías (kcal/mol) calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (ZPVE incluida).	34
15	Estructuras de los isómeros protonados para los sistemas [3H, C, X] <sup>+</sup> con X=O, S, N y P.	35

16	Esquema de estabilidad relativa de los isómeros de los sistemas [3H, C, X] <sup>+</sup> con X = O, N, S y P. Energías (kcal/mol) calculadas a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ (ZPVE incluida).	37
17	Representación esquemática del potencial de ionización adiabático y vertical.	38
18	Representación de las cargas para el sistema [2H, C, X] <sup>+</sup> , (X=O, S, N y P).	41
19	Representación del HOMO para los isómeros del sistema [2H, C, X], (X=O, S, N y P).	42
20	Superficie de potencial electrostático para cada isómero H <sub>2</sub> CX. La parte azul indica el potencial electrostático positivo, mientras que la parte roja equivale al potencial negativo.	46
21	Superficie de potencial electrostático para cada isómero trans-HCXH. La parte azul indica el potencial electrostático positivo, mientras que la parte roja equivale al potencial electrostático negativo.	47
22	Superficie de potencial electrostático para cada isómero cis-HCXH. La parte azul indica el potencial electrostático positivo, mientras que la parte roja al negativo.	47