



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Técnicas Avanzadas en Química.

Análisis y Control de Calidad Químicos.

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE CIANOACETILUROS
DE SODIO (NaC_nN $n=1-5$): ESTRUCTURA Y
PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS.**

Autor/a: Silvia Barbero González

Tutor/es/as: María Carmen Barrientos Benito

2024

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi tutora, Cta. Carmen Barrientos Benito, su guía y apoyo durante toda la realización de este trabajo, que nunca olvida la parte humana que conlleva también su oficio.

Agradezco también al Dr. Miguel Sanz Novo, quien fue profesor y tutor mío durante el Grado, cuya experiencia y conocimiento ha servido de gran ayuda para la revisión de mis resultados.

A papá, mamá, Andrea y Héctor, por hacerme ser quien soy y sin quienes hubiese sido impensable llegar hasta aquí. Para poder aprender y alcanzar todos los objetivos que requiere una etapa universitaria es necesario el cariño y el sustento de una familia, con todos los esfuerzos que conlleva, os quiero.

A mis amigos del Grado en Química que han hecho el camino mil veces más fácil y bonito, ellos me han enseñado de verdad los valores de la ciencia: trabajo en grupo, solidaridad y amistad por encima de todo.

Al resto de mis amigas que aun estando lejos siempre me han tendido su mano cuando la he necesitado, y a todas aquellas personas que durante este año se han cruzado en mi camino aportándome diferentes aprendizajes.

ÍNDICE GENERAL DE CONTENIDOS

RESUMEN/ABSTRACT	5
1. INTRODUCCIÓN	7
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	12
3. METODOLOGÍA.....	14
3.1 Métodos computacionales.....	14
3.1.1 Métodos de agregados acoplados	15
3.1.2 Teoría del funcional de la densidad	16
3.2 Funciones de base	17
3.3 Teoría de Bader de Átomos en Moléculas.	19
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
4.1 Estructura y estabilidad.....	23
4.1.1 Isómeros lineales (cadena abierta): energía de enlace.	23
4.1.2 NaCCN: isómeros cíclicos	31
4.2 Análisis topológico de enlace	33
4.3 Magnitudes espectroscópicas	40
4.3.1 Parámetros de rotación.....	41
4.3.2 Parámetros de vibración	44
5. CONCLUSIONES	46
6. BIBLIOGRAFÍA	48
Índice de figuras	51
Índice de tablas	53
Anexo I.....	55

RESUMEN

En este Trabajo de Fin de Máster se ha realizado un estudio teórico-computacional de distintos isómeros, con fórmula molecular NaC_nN ($n=1-5$), de relevancia dentro del campo de la astroquímica. Para ello, se ha utilizado el formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad y la metodología de agregados acoplados que han permitido obtener parámetros estructurales, energéticos y magnitudes espectroscópicas. Así mismo, usando la teoría de Bader de Átomos en Moléculas se ha estudiado la naturaleza de los enlaces de las diferentes moléculas. Para los sistemas más estables, se ha incluido un estudio detallado de los parámetros espectroscópicos, que se espera que sirvan para guiar y facilitar futuras búsquedas radioastronómicas o su caracterización experimental en el laboratorio. Para todos los sistemas considerados en este trabajo de investigación, se han estudiado las correspondientes estructuras lineales o de cadena abierta. De forma adicional, para el caso del sistema con dos átomos de carbono, NaC_2N , también se han propuesto posibles isómeros no lineales o cíclicos. Nuestro estudio ha puesto de manifiesto que los sistemas con número impar de carbono son más estables que los adyacentes con número par. Esta característica permite explicar la detección en el medio interestelar de los sistemas NaCN y NaCCCN , y la no detección de sus análogos con número par de átomos de carbono. A lo largo del trabajo se han realizado las correspondientes comparativas teórico-experimentales, utilizadas como base para discutir la validez y calidad de nuestros resultados.

ABSTRACT.

In this work we have carried out a theoretical-computational study of different isomers, with molecular formula NaC_nN ($n=1-5$), of relevance in the field of astrochemistry. For this purpose, the formalism of the Density Functional Theory and the methodology of coupled cluster have been used to obtain structural and energetic parameters and spectroscopic magnitudes. Likewise, using Bader's theory of Atoms in Molecules, the nature of the bonds of the different molecules has been studied. For the more stable systems, a detailed study of the spectroscopic parameters has been included, which is expected to guide and facilitate future radio astronomical searches or their experimental characterization in the laboratory. For all the systems considered in this research work, the corresponding linear structures have been studied. Additionally, for the system with two carbon atoms, NaC_2N , possible non-linear or cyclic isomers have also been proposed. Our study has shown that systems with an odd

number of carbon atoms are more stable than adjacent systems with an even number of carbon atoms. This feature explains the detection of NaCN and NaCCCN systems in the interstellar medium, and the non-detection of their analogues with an even number of carbon atoms. Throughout the work, the corresponding theoretical-experimental comparisons have been carried out, which are used as a basis to discuss the validity and quality of our results.

1. INTRODUCCIÓN.

El origen del universo molecular se remonta a las estrellas que, convertidas en supernovas en sus últimas etapas de vida, inyectan energía y material al medio interestelar. Comprender la evolución química permitirá relacionarlo con el origen de la vida. La única manera de estudiar la evolución del Universo es por medio de las frecuencias de absorción y/o emisión de los sistemas químicos presentes en el espacio, es decir, a través de la Astrofísica y la Astroquímica [1].

Las extremas condiciones del medio interestelar (ISM), básicamente bajas temperaturas y presiones [2], permitían pensar que las especies químicas allí presentes serían escasas y de baja complejidad molecular. Sin embargo, gracias a que, en las últimas décadas, una de las cuestiones que más interés ha suscitado en el mundo científico ha sido la comprensión del universo que nos rodea, el estudio de las moléculas que forman parte del espacio interestelar ha experimentado un gran desarrollo.

La detección de sistemas moleculares en el ISM se hace a través de radiotelescopios, instrumentos que miden la radiación en la zona de microondas y ondas de radio, donde se observan las transiciones rotacionales de las moléculas. Esta tecnología, combinada con métodos interferométricos, permite no solo detectar, sino también identificar, mediante comparación directa de frecuencias de emisión o absorción observadas en el espectro interestelar con información teórica obtenida a través de cálculos computacionales y líneas espectrales obtenidas experimentalmente en laboratorio, las nuevas especies. El desarrollo de nuevos observatorios está suponiendo un aumento en órdenes de magnitud del inventario existente del universo molecular. Destacan observatorios como el de Atacama Large Millimeter/submillimeter Array (ALMA) en Chile o el de Yebes en España, por poseer radiotelescopios muy sensibles.



Fotografía 1. a) Proyecto ALMA, desierto de Atacama (Chile) [3]. b) Radiotelescopio de 40m del Observatorio de Yebes con la Vía Láctea de fondo. Fotografía realizada por Miguel Gómez, astrónomo del Observatorio Astronómico Nacional (IGN) [4].

A día de hoy el número detectado de moléculas interestelares o circunestelares es de más de 300, surgiendo así una rica química del medio interestelar con especies de hasta 70 átomos, como son C_{60} o C_{70} . En la **Tabla 1** se muestra una lista, que se encuentra recogida en la base de datos de Colonia para la espectroscopía molecular o CDMS [5] con las moléculas detectadas en el espacio hasta la fecha.

Tabla 1. Listado de moléculas detectadas en el ISM.

2 átomos	3 átomos	4 átomos				
H_2	C_3	c- C_3H	H_2CNH	H_2C_3S	HC_5NH^+	$CH_3C(O)CH_2OH$
AlF	C_2H	l- C_3H	H_2C_2O	HCCCHS	CH_2CHCCH	c- C_5H_6
AlCl	C_2O	C_3N	H_2NCN	C_5O	MgC_6H	$HOCH_2CH_2NH_2$
C_2	C_2S	C_3O	HNC_3	C_5H^+	$C_2H_3NH_2$	H_2CCCHC_4H
CH	CH_2	C_3S	SiH_4	HCCNCH ⁺	$(CHOH)_2$	$C_{10}H^-$
CH ⁺	HCN	C_2H_2	H_2COH^+	c- C_3C_2H	$HC_2(H)C_4$	$H_2C(CH)_3CN$
CN	HCO	C_2H_2	C_4H^-	HC_4S	C_7N^-	12 átomos
CO	HCO ⁺	NH_3	HC(O)CN	HMgC ₃ N	CH_3CHCO	c- C_6H_6
CO ⁺	HCS ⁺	HCCN	HNCNH	MgC_4H^+	MgC_6H^+	n- C_3H_7CN
CP	HOC ⁺	HCNH ⁺	CH_3O	$H_2C_3H^+$	9 átomos	i- C_3H_7CN
SiC	H_2O	HNCO	NH_4^+	H_2C_3N	CH_3C_4H	$C_2H_5OCH_3$
HCl	H_2S	HNCS	H_2NCO^+	$(HO)_2CO$	CH_3CH_2CN	1-c- C_5H_5CN
KCl	HNC	HOCO ⁺	NCCNH ⁺	7 átomos	$(CH_3)_2O$	2-c- C_5H_5CN
NH	HNO	H_2CO	CH_3Cl	C_6H	CH_3CH_2OH	CH_3C_7N
NO	MgCN	H_2CN	MgC_3N	CH_2CHCN	HC_7N	n- C_3H_7OH
NS	MgNC	H_2CS	NH_2OH	CH_3C_2H	C_8H	i- C_3H_7OH
NaCl	N_2H^+	H_3O^+	HC_3O^+	HC_5N	$CH_3C(O)NH_2$	$(CH_3)_2C=CH_2$
OH	N_2O	c-SiC ₃	HC_3S^+	CH_3CHO	C_8H^-	>12 átomos
PN	NaCN	CH_3	H_2C_2S	CH_3NH_2	C_3H_6	C_{60}
SO	OCS	C_3N^-	C_4S	c- C_2H_4O	CH_3CH_2SH	C_{70}
		PH_3	HC(O)SH	H_2CCHOH	CH_3NHCHO	C_{60}^+

SO ⁺	SO ₂	HCNO	HC(S)CN	C ₆ H ⁻	HC ₇ O	c-C ₆ H ₅ CN
SiN	c-SiC ₂	HOCN	HCCCO	CH ₃ NCO	HCCCHCHCN	HC ₁₁ N
SiO	CO ₂	HSCN	NaCCCN	HC ₅ O	H ₂ CCHC ₃ N	1-C ₁₀ H ₇ CN
SiS	NH ₂	H ₂ O ₂	MgC ₃ N ⁺	HOCH ₂ CN	H ₂ CCCHCCH	2-C ₁₀ H ₇ CN
CS	H ₃ ⁺	C ₃ H ⁺	6 átomos	HCCCHNH	HOCHCHCHO	c-C ₉ H ₈
HF	SiCN	HMgNC	C ₅ H	HC ₄ NC	10 átomos	1-c-C ₅ H ₅ CCH
HD	AlNC	HCCO	I-H ₂ C ₄	c-C ₃ HCCH	CH ₃ C ₅ N	2-c-C ₅ H ₅ CCH
FeO	SiNC	CNCN	C ₂ H ₄	I-H ₂ C ₅	(CH ₃) ₂ CO	c-C ₅ H ₄ CCH ₂
O ₂	HCP	HONO	CH ₃ CN	MgC ₅ N	(CH ₂ OH) ₂	2-C ₉ H ₇ CN
CF ⁺	CCP	MgC ₂ H	CH ₃ NC	CH ₂ C ₃ N	CH ₃ CH ₂ CHO	C ₆ CH ₅ CCH
SiH	AlOH	HCCS	CH ₃ OH	NC ₄ NH ⁺	CH ₃ CHCH ₂ O	
PO	H ₂ O ⁺	HNCN	CH ₃ SH	MgC ₅ N ⁺	CH ₃ OCH ₂ OH	
AlO	H ₂ Cl ⁺	H ₂ NC	HC ₃ NH ⁺	8 átomos	c-C ₆ H ₄	
OH ⁺	KCN	HCCS ⁺	HCCCHO	CH ₃ C ₃ N	H ₂ CCCHC ₃ N	
CN ⁻	FeCN	CH ₃ ⁺	NH ₂ CHO	HC(O)OCH ₃	C ₂ H ₅ NCO	
SH ⁺	HO ₂	HCNS	C ₅ N	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ NH ₂	
SH	TiO ₂	5 átomos	I-HC ₄ H	C ₇ H	HC ₇ NH ⁺	
HCl ⁺	C ₂ N	C ₅	I-HC ₄ N	C ₆ H ₂	E-CH ₃ CHCHCN	
TiO	Si ₂ C	C ₄ H	c-H ₂ C ₃ O	CH ₂ OHCHO	Z-CH ₃ CHCHCN	
ArH ⁺	HS ₂	C ₄ Si	H ₂ CCNH	I-HC ₆ H [*]	CH ₃ C(CN)CH ₂	
N ₂	HCS	I-C ₃ H ₂	C ₅ N ⁻	CH ₂ CHCHO	CH ₂ CHCH ₂ CN	
NO ⁺	HSC	c-C ₃ H ₂	HNCHCN	CH ₂ CCHCN	HOCH ₂ C(O)NH ₂	
NS ⁺	NCO	H ₂ CCN	SiH ₃ CN	H ₂ NCH ₂ CN	11 átomos	
HeH ⁺	CaNC	CH ₄	C ₅ S	CH ₃ CHNH	HC ₉ N	
PO ⁺	NCS	HC ₃ N	MgC ₄ H	CH ₃ SiH ₃	CH ₃ C ₆ H	
SiP	MgC ₂	HCCNC	CH ₃ CO ⁺	H ₂ NC(O)NH ₂	C ₂ H ₅ OCHO	
FeC	HSO	HCOOH	C ₃ H ₃	HCCCH ₂ CN	CH ₃ OC(O)CH ₃	

El estudio de procesos químicos en el medio interestelar a través de la Química Cuántica forma parte de la Astroquímica. Las bajas presiones y temperaturas que caracterizan al medio interestelar hacen a este un escenario ideal para la aplicación de la Química Teórica.

Mediante el uso de ordenadores y programas informáticos puede determinarse la estructura molecular de nuevos compuestos, además de realizarse una predicción de sus espectros tanto electrónicos, como vibracionales y rotacionales. Así, nace el uso de la Química Computacional [6] como herramienta para guiar la búsqueda espectral de nuevas moléculas. Además, permite estudiar la posible reactividad de las moléculas en el espacio, y proponer posibles procesos de

síntesis para moléculas interestelares conocidas, así como, sugerir nuevos candidatos interestelares.

Uno de los temas más atractivos dentro de la Química interestelar son los sistemas metálicos, ya que se cree que estas especies pueden ser claves en la evolución estelar. La mayoría de las moléculas que contienen metales han sido detectadas en la envoltura rica en carbono de la estrella CW Leo, IRC+10216[7]. Entre ellas, las primeras, fueron haluros diatómicos NaCl, KCl, AlCl y AlF. Seguidas a estas, se encontraron cianuros e isocianuros como AlNC, NaCN, MgNC o HMgNC, sistemas de la misma familia que los que se van a estudiar aquí.



Fotografía 2. CW Leonis o IRC +10216 con cámara UV-Vis [8].

Así, el estudio aquí presentado se encuadra dentro de la línea de investigación de cianoacetiluros de metales [9] , más concretamente de sodio. El carbono y el nitrógeno son dos de los elementos químicos esenciales para la vida, que aparecen combinados en muchas moléculas, sencillas y complejas. La interacción entre estos átomos y metales es habitual y da lugar a policianuros metálicos, sistemas que se encuentran entre los complejos más estudiados, con propiedades y aplicaciones muy conocidas. El ion cianuro es uno de los ligandos más interesantes de la química organometálica. Además, el cianógeno (CN) es la especie más simple en la que el carbono y el nitrógeno, dos elementos esenciales en la química de la vida, aparecen combinados en una molécula. En consecuencia, el estudio de la interacción entre CN y diferentes elementos, particularmente metales, tiene un interés considerable. Se trata de moléculas inestables y, por tanto, muy reactivas, que no pueden sintetizarse mediante vías tradicionales en laboratorio para su posterior estudio espectroscópico. Sin embargo, el uso de nuevas técnicas como la espectroscopia de

microondas por transformada pulsada de Fourier combinada con ablación por láser permite su generación e investigación en laboratorio.

El cianuro de sodio [10] fue uno de los primeros sistemas metálicos detectados en el ISM, siendo además la primera molécula portadora de Na. Fue detectada en octubre de 1993 con el telescopio NRAO de 12 m y presenta una estructura, en principio, en forma de T.

La primera cadena larga de carbonos y nitrógeno que contiene Na descubierta, es el cianoacetiluro de 5 átomos, NaCCCN [11], con el telescopio Yebes de 40 m e identificado con datos de laboratorio previos. El Mg presenta una larga lista de moléculas de este tipo detectadas. Sin embargo, en el caso del Na, solo se conocía el NaCN, por lo que es este descubrimiento el que ha supuesto el inicio para creer que también sea posible la formación de largas cadenas de carbono que contienen metales distintos al magnesio, como es el sodio, de aquí es de donde nace la elección del tema de estudio de este trabajo.

El objetivo del Trabajo de Fin de Máster que aquí se expone es realizar un estudio computacional de los acetiluros de sodio, NaC_nN siendo $n = 1-5$, que permita conocer la estructura y los parámetros espectroscópicos que caracterizan estos sistemas. Además, se comparan los resultados obtenidos con los recogidos experimentalmente para aquellas moléculas que han sido detectadas en el espacio interestelar y se ha intentado racionalizar la presencia de estos sistemas que contienen un número impar de átomos de carbono (NaNC y NaCCCN) frente a sistemas adyacentes con número par de átomos de carbono. Se estudia, además, la estabilidad de los sistemas más estables en términos de la energía de enlace y se discuten las características del enlace en estos sistemas. Por último, se proporciona información de magnitudes espectroscópicas de vibración y rotación que se espera faciliten el estudio experimental y la detección interestelar de estas moléculas. Este enfoque permite obtener una comprensión más profunda de la diversidad molecular y las propiedades de estos sistemas en el contexto astroquímico.

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

El principal propósito de este Trabajo de Fin de Máster es realizar un estudio teórico-computacional de los distintos isómeros lineales con fórmula NaC_nN , tomando n valores desde 1 hasta 5, utilizando metodologías de la Mecánica Cuántica. Además, para los dos primeros sistemas ($n = 1$ o 2) también se estudian posibles estructuras cíclicas.

Los objetivos específicos son:

- Llevar a cabo un análisis estructural y energético de los diferentes isómeros a estudiar.
- Predecir la estabilidad de los isómeros lineales a través las energías de enlace.
- Determinar de forma teórica los parámetros espectroscópicos de rotación de los isómeros más estables.
- Realizar un análisis de las frecuencias de vibración para todas las estructuras; lo que permitirá simular el correspondiente espectro de infrarrojo, estimar la corrección de la energía vibratoria de punto cero (ZPVE) y evaluar la diferente naturaleza de los puntos estacionarios, caracterizando así si estos son verdaderos mínimos o estados de transición en la superficie de energía potencial.
- Estudiar las características de enlace mediante la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas (AIM).

Para alcanzar este fin general se efectúan los siguientes pasos:

- Elección de los sistemas a estudiar según su importancia e interés y de la metodología computacional a emplear según el tipo de sistema químico y los resultados a alcanzar.
- Estudio conformacional de las diferentes estructuras mediante métodos de Mecánica Cuántica, optimizando la geometría que defina la estructura real, a la cual se llega a través del estudio de vibración, el cual permite verificar la presencia de un verdadero mínimo en la superficie de energía potencial.
- Análisis espectroscópico (vibración y rotación) de las especies establecidas como las más estables según los resultados energéticos obtenidos en el apartado anterior.
- Determinación de las características y/o naturaleza de los enlaces de las moléculas más estables con la ayuda de los mapas de densidad electrónica creados mediante la teoría de Bader de Átomos en Moléculas (AIM).

- Estudio comparativo con resultados experimentales encontrados en la bibliografía para aquellos sistemas que han sido detectados previamente.

Finalmente, la interpretación y discusión de los resultados permitirá llegar a una serie de conclusiones. Así mismo, todos los datos recabados servirán a la comunidad científica como primer paso en la posible detección, tanto en el laboratorio como en el medio interestelar, de las especies de estudio.

3. METODOLOGÍA.

En este apartado se explican, de forma resumida, los aspectos principales de las bases teóricas necesarias para realizar y entender el estudio recogido. Se describen los métodos computacionales elegidos para realizar los cálculos, que se encuadran dentro de la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) y del método de agregados acoplados (CC); las funciones de base utilizadas. Todos los cálculos electrónicos realizados se han llevado a cabo utilizando el software Gaussian16 [12]. En este apartado, además, se sientan las bases de la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas (AIM) que permite describir los enlaces de los diferentes sistemas a estudiar. Los cálculos de la teoría AIM se han realizado utilizando el software AIMAll [13].

3.1 MÉTODOS COMPUTACIONALES.

La Química Computacional estudia los diferentes sistemas a partir de teorías y métodos que se basan en los principales postulados de la Química Teórica. Se vale del uso de ordenadores para describir las moléculas sin recurrir a la experimentación.

Existe una gran variedad de métodos computacionales, que se diferencian en las distintas aproximaciones que introducen a la teoría para extender su aplicabilidad. De forma general se pueden clasificar en dos grandes categorías.

- a) **Métodos de la Mecánica Molecular.** Se trata de una aproximación muy simplificada, en la que las interacciones moleculares se explican únicamente a partir de la Mecánica Clásica. Da una descripción de los sistemas como partículas puntuales, esféricas y con carga, lo que se conoce como modelo de bolas y muelles. Su gran ventaja es que debido a su bajo coste computacional permite estudiar todo tipo de sistemas, pudiendo ser estos de gran tamaño, en tiempo rápidos. Pero las conclusiones a las que llega son demasiado simples y en ocasiones fallidas al utilizar como base para parametrizar los distintos elementos un concepto poco detallado como es el de Campo de Fuerzas. Además, no permite estudiar propiedades electrónicas.
- b) **Métodos de la Mecánica Cuántica.** Cuyo objetivo es interpretar y predecir la estructura y reactividad de las moléculas a partir de las ecuaciones de la Mecánica Cuántica. Esto da lugar a un aumento considerable del coste computacional en comparación con el necesario por lo métodos de Mecánica Molecular, lo que

resulta en una limitación del posible tamaño de los sistemas de estudio, pero permite llegar a mejores conclusiones y estudiar propiedades electrónicas. Dentro de este grupo surgen tres tipos diferentes de metodologías según como se resuelve el Hamiltoniano: los métodos semiempíricos, los métodos *ab initio*, y los métodos DFT.

Los apartados siguientes se centran describir con más detenimiento los métodos que han sido utilizados en este TFM. Se trata tanto de métodos de agregados acoplados, encuadrados dentro de la metodología *ab initio*, como de métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad.

3.1.1 MÉTODO DE AGREGADOS ACOPLADOS.

El método de agregados acoplados o Coupled Cluster (CC) se enmarca dentro de la metodología *ab initio* (post- Hartree Fock). Los métodos *ab initio* se caracterizan por resolver la ecuación de Schrödinger sin recurrir a parámetros empíricos para realizar el cálculo, sino que solo hacen uso de valores de constantes universales

$$H\Psi(r) = E\Psi \quad (1)$$

Donde Ψ es la función de onda de un sistema químico, H es el Hamiltoniano del sistema y E la energía que define al sistema.

Además, los métodos post-Hartree-Fock se caracterizan por incorporar de forma no promediada la correlación electrónica. Es el caso de los métodos de agregados acoplados (Coupled Clusters, CC) [13], donde se hace uso de un operador exponencial o generador de excitaciones, \hat{T} , de distinto orden que da cuenta de la correlación electrónica:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (2)$$

Dependiendo de donde se trunque la serie aritmética se tiene distinto nivel de aproximación y, por tanto, diferente calidad. Así existen varios ejemplos, CCS, CCSD, CCSD(T), los cuales difieren entre sí por el número de excitaciones que tienen en cuenta, considerando cada uno respectivamente, excitaciones individuales (S), excitaciones individuales y dobles (SD), y excitaciones triples (T). En el caso de las excitaciones triples se incorporan en el formalismo a través de un procedimiento perturbativo.

Estos métodos se caracterizan por aportar información muy precisa sobre sistemas, pero a cambio de pagar un alto coste computacional, lo que limita su aplicación a sistemas moleculares pequeños, como son los sistemas estudiados en este trabajo.

Debido a este alto coste computacional que se traduce en tiempo demasiado largo-de trabajo, en la práctica solo se ha utilizado un método CCSD [14] para hacer un cálculo de optimización geométrica de los sistemas más pequeños, de 3 átomos.

3.1.2 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD.

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es una formulación alternativa de la Mecánica Cuántica centrada en la magnitud de la densidad electrónica. Sus bases fueron sentadas por Hohenberg y Kohn en 1964 [15], al demostrar que la energía del estado fundamental puede describirse únicamente a partir de un funcional de la densidad electrónica ρ ,

$$E=E(\rho) \quad (3)$$

De esta manera, estos métodos sustituyen el uso de la función de onda Ψ de n electrones por el del funcional de la densidad electrónica reduciendo así significativamente el número de variables del problema de $3N$ a 3 .

Sin embargo, no se conoce la forma exacta de ese funcional por lo que han de introducirse diferentes aproximaciones, y este es el principal desafío del cálculo DFT, seleccionar adecuadamente los funcionales de intercambio-correlación, que puede llevar a grandes modificaciones en ciertos casos, especialmente en sistemas fuertemente correlacionados. Todo esto de lugar a una metodología que destaca por diferenciarse de otros métodos correlacionados por su bajo coste computacional en relación a sus competentes resultados.

La metodología DFT utiliza una primera aproximación, establecida por el teorema de Kohn-Sam, en la que se minimiza la energía de manera iterativa partiendo de densidad inicial

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (4)$$

siendo $T[\rho]$ el sumatorio de las energías cinéticas de cada uno de los electrones que forman el sistema y $V_{ee}[\rho]$ su energía de interacción.

Existen gran variedad de funcionales para realizar los cálculos, en este trabajo se han utilizado dos funcionales híbridos, que combinan la metodología *ab initio* con la metodología DFT, los

funcionales B3LYP y B2PLYP. El funcional B3LYP [16] [17] (Becke three parameter Lee-Yang-Parr), es un funcional B3 corregido por el gradiente Lee – Yang – Parr. A partir de este puede evaluarse tanto la energía cinética electrónica del sistema como los términos de interacción nuclear y de Coulomb. Se usa durante el estudio como nivel teórico de partida debido a que permite reproducir de con relativa exactitud las principales propiedades pagando un coste computacional relativamente bajo. El funcional B2PLYP [18] (DFT doble híbrido) al combinar dos funcionales (el funcional BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr) y el funcional PBE (Perdew Burke-Ernzerhof)) describe mejor el comportamiento electrónico de los sistemas, permitiendo conocer tanto la densidad electrónica como la correlación de intercambio y su gradiente a costa de un mayor tiempo de cálculo. Sin embargo, las aproximaciones DFT no tienen en cuenta, de forma explícita, las fuerzas de dispersión, y estas son esenciales para describir las fuerzas de atracción débiles o de largo alcance (de tipo van der Waals) existentes entre átomos y moléculas. Por tanto, para obtener resultados más precisos es necesario usar dispersiones empíricas que den cuenta de estas interacciones. Por ello, con este objetivo, se ha introducido en este último funcional la dispersión empírica de Grimme D3 [19] (B2PLYPD3), donde los radios de corte y los coeficientes de dispersión se obtienen a través de primeros principios. Además, no requiere conocer la estructura electrónica, y sólo precisa como información de entrada la geometría molecular.

3.2 FUNCIONES DE BASE.

Además del método de cálculo, ha de seleccionarse una base de cálculo adecuada. El conjunto de ambos determina el nivel de cálculo al cual van a realizarse los distintos cálculos computacionales para conocer la energía y geometría de los distintos sistemas de estudio.

Para describir los orbitales moleculares Φ se utilizan combinaciones lineales de diferentes funciones de base u orbitales atómicos χ_i .

$$\Phi = \sum c_i \chi_i \quad (5)$$

Las funciones de base son un conjunto de funciones matemáticas a partir de las cuales se construye la función de onda, que se utiliza para describir el comportamiento del electrón en el sistema. La selección de las funciones a utilizar se hace intentando llegar al mejor acuerdo entre el coste computacional y el nivel de aproximación de las integrales seleccionadas a las funciones de onda que describen los electrones del sistema.

A su vez estas funciones de base se describen a partir de la siguiente expresión matemática:

$$\chi = N Y(\theta, \phi) R(r) \quad (6)$$

Donde N es la constante de Normalización, R(r) es la parte radial de la función de onda y Y(θ, ϕ) son los armónicos esféricos. Existen dos tipos de funciones según como sea la parte radial (R(r)), funciones tipo Slater (STO) y funciones tipo Gaussiana (GTO). En las (STO) el exponente de la parte radial depende linealmente de r, mientras que en las GTO, el exponente depende de r².

El tipo de funciones de base utilizadas normalmente en la práctica son GTO. Aunque representan peor el comportamiento atómico que las STO, son elegidas debido a sus principales ventajas: cálculo de integrales rápido y sencillo y uso muy generalizado. Presentan la siguiente forma:

$$\chi = N Y(\theta, \gamma) r^{(2n-2-l)} e^{-\zeta r^2} \quad (7)$$

Donde ζ (zeta) es el coeficiente exponencial.

Estas bases, al dar una peor descripción de los orbitales atómicos, sobre todo en zonas cercanas al núcleo, necesitan de una combinación lineal de un número de funciones lo suficientemente grande como para suplir esta carencia. Así, además del tipo de base, ha de seleccionarse el número de funciones requeridas según el sistema a estudiar y la precisión buscada.

La mayoría de las veces interesa simplificar el cálculo lo máximo posible. Esto se consigue recurriendo a lo que se conoce como contracción de funciones, que consiste en reducir el número de funciones de base utilizadas al combinar linealmente entre sí funciones primitivas para generar funciones contraídas, que serán las que formen parte del cálculo.

Existen distintas bases según el tamaño. Las conocidas como bases mínimas utilizan una función por cada orbital atómico ocupado en el estado fundamental. Estas son el conjunto mínimo indispensable para representar todos los orbitales de la molécula. Después pueden añadirse más funciones al conjunto dependiendo de lo que se quiera aumentar la precisión del cálculo (bases doble-zeta (ζ), triple-zeta (ζ)...).

A su vez, es importante atender también a la forma de las funciones, cuestión importante para distinguir los distintos entornos moleculares y para mejorar la descripción de las propiedades de sistemas con orbitales tipo d o f, para ello se recurre al uso de funciones de polarización y funciones difusas.

Las funciones de polarización corresponden a un número cuántico angular superior al de los electrones de valencia. Facilitan la distorsión de la nube electrónica, permitiendo así describir mejor los cambios en la densidad de carga de un átomo al pasar a formar parte de un entorno molecular.

Por su lado, las funciones difusas tienen el mismo número cuántico angular que los orbitales de valencia, pero con exponentes más pequeños. Estas funciones son añadidas cuando se quiere llegar a regiones del espacio alejadas de los núcleos, por ello han de incluirse cuando hay situaciones que suponen una expansión de la distribución electrónica.

En este TFM se han utilizado dos bases diferentes, 6-311G(d,p)[20], y aug-cc-pVTZ [21]. La base 6-311G(d,p), es una base de tipo split-valence (valencia desdoblada) que pertenece al laboratorio de Pople. La grafía muestra, antes del guion que cada orbital interno está descrito con una única función contracción de 6 funciones gaussianas, y detrás del guion que cada orbital de valencia es triple-zeta (ζ), es decir, se utilizan tres funciones distintas para describir cada orbital de valencia oculto, siendo una de las funciones contracción de 3 gaussianas y las otras dos formadas a partir de 1 única gaussiana primitiva. El paréntesis hace referencia al uso de funciones difusas de tipo d para átomos pesados y de tipo p para los átomos de hidrógeno. La base aug-cc-pVTZ, es una base del laboratorio de Dunning, donde aug (augmented) hace referencia a que la base está aumentada con funciones difusas, cc (correlation-consistent) indica la consistencia de correlación del conjunto base y pVTZ hace referencia a la consideración de funciones de polarización triple-zeta en la capa de valencia.

3.3 TEORÍA DE BADER DE ÁTOMOS EN MOLÉCULAS (AIM).

La teoría de Átomos en Moléculas (AIM), desarrollada entre 1970 y 1990 por el químico teórico Richard Bader [22], describe de manera matemática los conceptos de átomo en una molécula y de enlace o interacción química, a partir de los cuales se puede explicar la estructura y estabilidad de los sistemas.

Este modelo cuántico se basa en hacer un análisis topológico sobre la densidad electrónica, $\rho(r)$, de los sistemas químicos. Para ello se divide la molécula en regiones matemáticas asociadas a los distintos átomos que la conforman, dando lugar a la creación de mapas de contorno.

La función densidad electrónica se define según el número y tipo de puntos críticos que la conforman. Los puntos críticos corresponden a las posiciones de los núcleos y, por tanto, determinan también los diferentes enlaces químicos: un mayor valor de densidad electrónica a lo largo de un enlace indica una mayor fortaleza de este. Se denomina punto crítico a aquel lugar donde se anula el gradiente de la densidad ($\nabla\rho(r) = 0$) y se clasifican de acuerdo con su rango w (número de curvaturas de $\rho(r)$ no nulas en el punto crítico) y su signatura σ (suma de los signos de las curvaturas, siendo estas +1 o -1 según sea de curvatura positiva o negativa, respectivamente). Se simbolizan según este par (w, σ) .

Un punto crítico con $w < 3$ es matemáticamente inestable y se desvanece con las perturbaciones de la densidad causadas por el movimiento nuclear. La presencia de un punto de este tipo indica un cambio en la topología de la densidad y, por tanto, un cambio en la estructura molecular. Por esta razón, los puntos críticos propios de las distribuciones de carga en el equilibrio se van a definir generalmente con $w=3$. Así, hay cuatro tipos de puntos críticos estables:

- **Punto crítico nuclear (NCP):** (3; -3) tres curvaturas negativas, $\rho(r)$ es un máximo local.
- **Punto crítico de enlace (BCP):** (3; -1) dos curvaturas negativas, $\rho(r)$ es un máximo en el plano definido por los correspondientes vectores propios, pero es un mínimo a lo largo del tercer eje que es perpendicular a este plano. Este tipo de puntos describe los enlaces químicos, a partir de su valor de densidad se conoce el orden de enlace. Son los que se estudian en este Trabajo Fin de Máster con el fin de utilizar la Teoría de Bader para comprobar la existencia de enlace en las diferentes especies estudiadas.
- **Punto crítico de anillo (RCP):** (3; +1) dos curvaturas positivas, $\rho(r)$ es un mínimo en el plano definido por los vectores propios correspondientes y un máximo a lo largo del tercer eje perpendicular a este plano. Permiten caracterizar matemáticamente la existencia de estructuras cíclicas.

- **Punto crítico de jaula (CCP):** (3; +3) tres curvaturas positivas, $\rho(r)$ es un mínimo local. Están relacionados con estructuras tipo “caja” de tipo anular o empaquetamientos cristalinos

Además de la $\rho(r)$ y los puntos críticos, la teoría estudia las distintas interacciones a través de otros parámetros topológicos asociados a la densidad electrónica, como son: su vector gradiente, su Laplaciana y la densidad de energía total.

El **vector gradiente de la densidad electrónica** marca las trayectorias entre los distintos puntos críticos que no se cruzan ya que cada uno está definido previamente en una dirección única. A partir de esto, se pueden definir superficies interatómicas y delimitar la zona correspondiente a cada átomo dentro de la molécula.

La **Laplaciana** de la densidad de carga electrónica, $\nabla^2\rho(r)$, determina que:

- a) Cuando $\rho(r)$ es alta y $\nabla^2\rho(r)<0$ la carga electrónica se concentra en la región internuclear, la interacción es de tipo covalente (interacciones de capa compartida).
- b) Cuando $\rho(r)$ es pequeña y $\nabla^2\rho(r)>0$ la interacción es propia de enlaces iónicos, enlaces de hidrógeno o moléculas de van der Waals (interacciones de capa cerrada).
- c) Existen casos intermedios donde los enlaces presentan características no claramente definidas.

La **densidad de energía total $H(r)$** surge al sumar las densidades de energía cinética $G(r)$ y la forma lagrangiana de la densidad de energía cinética $V(r)$ en el punto crítico.

- a) Un valor negativo indica la estabilización del sistema a partir de una interacción de tipo covalente.
- b) Un valor positivo, al contrario, indica interacciones iónicas y de Van der Waals.

En la **Tabla 2** quedan recogidos los valores de los intervalos numéricos de los parámetros explicados anteriormente y que se utilizarán para estudiar y clasificar el tipo de interacciones que presentan los sistemas elegidos para este estudio.

Tabla 2. Resumen de los valores que adoptan distintos parámetros propios de la teoría AIM según el tipo de interacción de enlace.

Tipo de interacción	$r(r)$	$\nabla^2 r(r)$	$H(r)$
Covalente	Alta	<0	<0
Iónico	Baja	>0	>0

El análisis topológico de la densidad electrónica ha sido realizado en el marco de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas QTAIM de Bader utilizando el paquete de cálculo AIMAll [13].

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este apartado se presentan los resultados del estudio teórico realizado. Está estructurado en varios puntos donde se estudia, la estructura y estabilidad de las distintas especies NaC_nN ($n=1-5$) propuestas, los parámetros espectroscópicos (tanto de vibración como de rotación) y las características topológicas de enlace a través de la teoría de Bader de Átomos en Moléculas.

Todos los datos, tanto geométricos como espectroscópicos, se han obtenido a través del uso del programa de cálculo de estructura electrónica Gaussian 16 [12]. Durante el estudio se han utilizado un total de 3 niveles de cálculo diferentes: B3LYP/6-311G(d,p), B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ, CCSD/aug-cc-pVTZ. El análisis topológico de la densidad electrónica ha sido realizado utilizando el programa de cálculo AIMAll [13].

4.1 ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD.

4.1.1 ISÓMEROS LINEALES (CADENA ABIERTA): ENERGÍA DE ENLACE.

El primer paso consiste en el estudio energético de los distintos isómeros con estructura lineal. En el caso de los sistemas lineales, las moléculas con número par de carbonos corresponden a estados electrónicos tripletes, mientras que los de número impar corresponden a singletes. La estabilidad relativa también puede analizarse a través de la energía de enlace, propiedad que muestra que las estructuras con número impar de carbonos son más estables que las de número par, lo que permite explicar por qué en el ISM solo se han detectado las especies NaCN y NaC_3N .

Se ha optimizado la geometría de todas las formas lineales con fórmula molecular NaC_nN , donde n es el número de carbonos que varía entre 1 y 5. El átomo metálico siempre ocupa una posición terminal, mientras que la colocación del átomo de nitrógeno va variando, dando lugar así a $n+1$ estructuras para cada fórmula química, lo que suma un total de 20 sistemas lineales de estudio. Una vez realizada la optimización geométrica es necesario hacer un análisis de las frecuencias de vibración, que permite asegurar que la especie encontrada corresponde a la geometría en el mínimo de la superficie de energía potencial.

Los sistemas quedan definidos a partir de sus parámetros geométricos. En este caso, solo se especifican las distancias de enlace, ya que los ángulos de enlace o ángulos diedros son siempre 0° o 180° al tratarse de estructuras completamente lineales. Para el caso del NaCN ,

además de las dos posibilidades lineales, hay propuesta una tercera geometría debido a que se conoce que la estructura que se detecta experimentalmente es no lineal, para este caso se definen también valores de ángulos de enlace.

Para analizar la estabilidad de los sistemas estudiados es necesario transformar los valores obtenidos de las energías absolutas tras los cálculos de optimización y frecuencias a magnitudes relativas. El principio de mínima energía (MEP) establece que en una gran mayoría de casos los isómeros moleculares que van a formarse en el medio interestelar y, por tanto, detectarse, corresponden a aquellos cuya estabilidad termodinámica es mayor. Esta regla es realmente eficiente para sistemas de pequeño tamaño (particularmente para especies de menos de 6 átomos donde el número de combinaciones posibles da lugar a un número no elevado de isómeros) y en condiciones de baja temperatura como las que se dan en el ISM.

A continuación, quedan recogidas en forma de figuras, al nivel más preciso al que han sido estudiados (CCSD/aug-cc-pVTZ para las moléculas de tres átomos y B2PYPD3/aug-cc-pVTZ para el resto de los sistemas) las diferentes geometrías encontradas para cada sistema. En estas imágenes aparece especificado el valor de las distintas distancias de enlace en ángstroms.

También se tabulan los valores de energías relativas para cada uno de los isómeros estudiados, lo que servirá para estudiar su estabilidad.

Adicionalmente, para los dos sistemas detectados (NaCN, NaC₃N) se incluye información experimental que permite hacer una comparativa teórico-experimental a partir de la que se puede discutir la validez de los cálculos realizados.

NaCN

El sistema con un solo carbono puede presentar tres disposiciones distintas: una lineal en forma de cianuro de sodio, NaCN, y otras dos, lineal y cíclica, en forma de isocianuro, NaNC. Esta especie ya ha sido detectada en el espacio interestelar en su forma más estable, que corresponde a una estructura en forma de T [10], de cadena abierta en forma no lineal, donde la distancia Na-N es mucho menor que el Na-C, por lo que el metal se une por el átomo de nitrógeno dando lugar al correspondiente isocianuro. En la **Figura 1** se recogen las estructuras optimizadas a nivel de cálculo CCSD/aug-cc-pVTZ de los dos isómeros lineales.

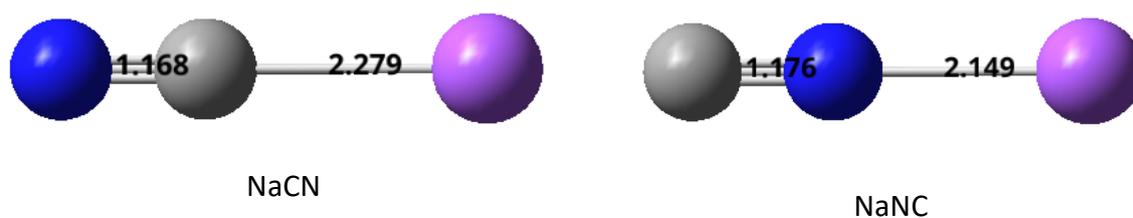


Figura 1. Estructuras de los isómeros lineales correspondientes a la fórmula molecular NaCN a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. Código de color: azul(N), gris(C), morado (Na).

Los cálculos predicen una distancia C-N menor en el caso del cianuro de sodio, 1.168Å, que en el del isocianuro, 1.176 Å. Los diferentes valores de las frecuencias (recogidas en el **Anexo. Frecuencias de vibración**) asociadas al estiramiento de ese enlace C-N de ambas estructuras apoyan esta predicción.

A continuación, en la **Tabla 3** aparece la energía relativa asociada a las dos estructuras descritas.

Tabla 3. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros lineales de fórmula molecular NaCN.

Nivel	B3LYP/6-311G(d,p)	B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ
NaCN	1.05	0.31	0.77
NaNC	0.00	0.00	0.00

A todos los niveles de cálculo utilizados en el presente Trabajo, el isómero lineal más estable es el isocianuro de sodio, aunque el correspondiente cianuro se encuentra muy próximo en energía (0.77 kcal/mol a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ). La diferencia energética entre ambos sistemas es muy pequeña, pero hay una ligera preferencia del metal por unirse al ligando por el átomo de N y no por el de C.

Sin embargo, como ya se ha señalado, este sistema ha sido detectado experimentalmente con una estructura no lineal, por lo que se ha calculado también esta geometría cuyo resultado se muestra en la **Figura 2**.

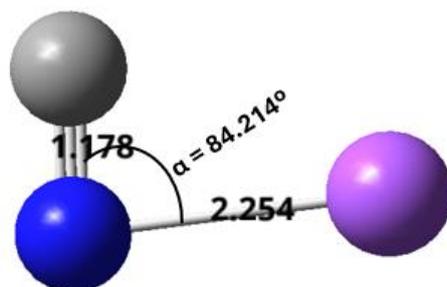


Figura 2. Estructura no lineal del NaNC a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

Los cálculos computacionales realizados muestran una geometría en forma de L, como se demostrará con el análisis detallado del enlace recogido en el próximo **apartado 4.2. Análisis del enlace**.

Aunque experimentalmente se estima una estructura en forma de T, si se compara el ángulo NaNC experimental ($\alpha_{\text{NaNC, exp}}=86^\circ$) [10] con el teórico ($\alpha_{\text{NaNC, calc}} = 84.214^\circ$), se observa que el error relativo asociado al cálculo es pequeño.

De nuevo se describe la energía del sistema a través de magnitudes relativas, resultados recogidos en la **Tabla 4**, que permiten estudiar la estabilidad de este sistema no lineal respecto a los dos lineales descritos anteriormente.

Tabla 4. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros de fórmula molecular NaCN.

Nivel	B3LYP/6-311G(d,p)	B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ	CCSD/aug-cc-pVTZ
NaCN lineal	3.19	2.31	2.77
NaNC lineal	2.14	2.00	2.00
NaNC no lineal	0.00	0.00	0.00

A todos los niveles de cálculo empleados, el isómero más estable es el que presenta una estructura no lineal. Los valores muestran la tendencia del Na a unirse al N en estos sistemas de tres átomos y a hacerlo mediante una estructura no lineal, pero, las diferencias energéticas son lo suficientemente bajas como para que en condiciones adecuadas pueda encontrarse una mezcla de las estructuras, siendo sus poblaciones siempre proporcionales a su estabilidad.

NaC₂N.

En la **Figura 3** y **Tabla 5** se recogen los resultados geométricos y energéticos para el sistema NaC₂N.

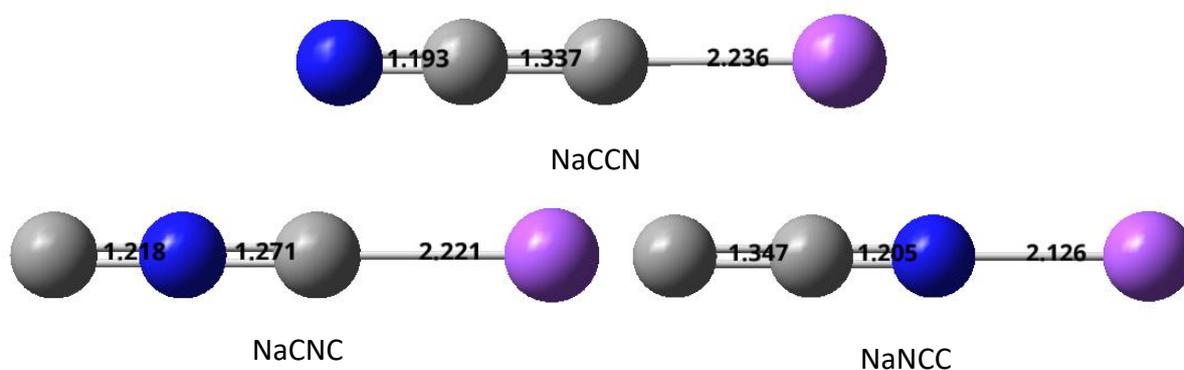


Figura 3. Estructuras lineales de los isómeros lineales de fórmula NaC₂N a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Tabla 5. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros lineales de fórmula molecular NaC₂N.

Nivel	B3LYP/6-311G(d,p)	B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ
NaCCN	0.00	0.00
NaCNC	20.04	20.01
NaNCC	11.34	9.68

La estructura más estable es la que tiene como átomos terminales el metal y el nitrógeno, NaCCN (disposición de tipo cianuro). La segunda estructura más estable, muestra una disposición de tipo isocianuro, con el átomo de nitrógeno unido al sodio, NaNCC. Al contrario de lo que ocurriría en las estructuras de tres átomos las diferencias energéticas en este caso son mucho más grandes.

NaC₃N.

Los resultados obtenidos para los isómeros de 4 átomos se muestran a continuación en la **Figura 4** y **Tabla 6**.

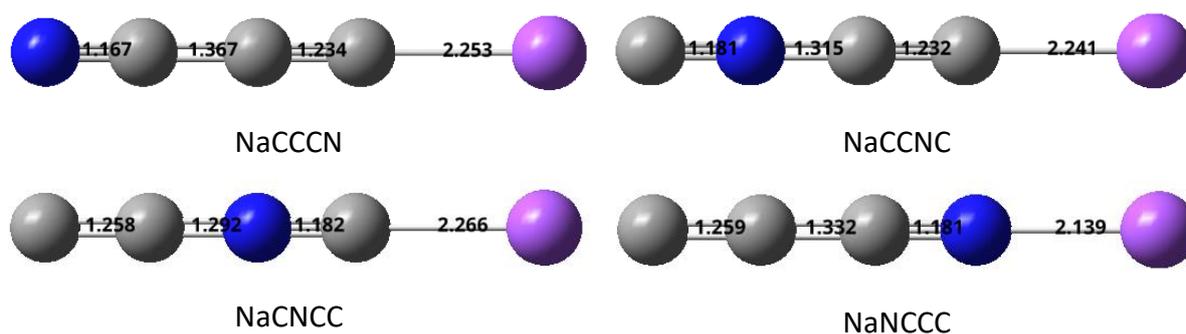


Figura 4. Estructuras lineales de los isómeros lineales de fórmula NaC₃N a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Tabla 6. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros lineales de fórmula molecular NaC₃N.

Nivel	B3LYP/6-311G(d,p)	B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ
NaCCCN	0.00	0.00
NaCCNC	28.23	29.58
NaCNCC	52.95	52.82
NaNCCC	15.88	15.92

De nuevo, el isómero más estable es el que tiene como átomo terminal, el átomo de nitrógeno (disposición de tipo cianuro). Le sigue en energía el isómero de tipo isocianuro con el átomo de nitrógeno unido al sodio. Las diferencias energéticas entre los diferentes isómeros son de dos órdenes de magnitud, por lo que hay una clara preferencia por la forma NaCCCN, y puede afirmarse que la especie observada [11] corresponde a esa estructura.

NaC₄N.

En la **Figura 5** y **Tabla 7** se incluyen los datos que definen los isómeros con fórmula NaC₄N.

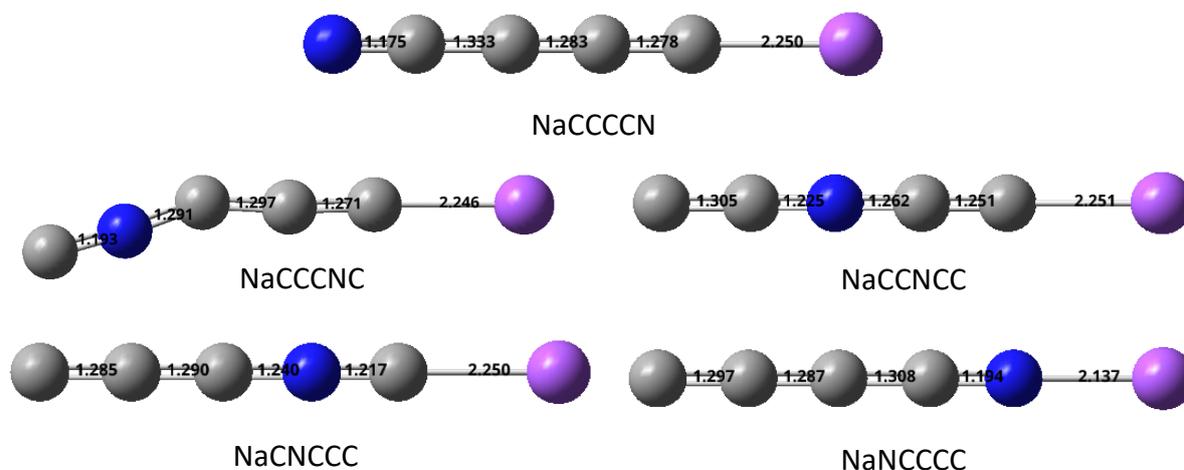


Figura 5. Estructuras de los isómeros de fórmula NaC₄N a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Tabla 7. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros de fórmula molecular NaC₄N.

Nivel	B3LYP/6-311G(d,p)	B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ
NaCCCCN	0.00	0.00
NaCCCNC	30.26	30.74
NaCCNCC	54.07	54.62
NaCNCCC	48.59	48.69
NaNCCCC	15.57	13.91

Para el sistema con cuatro átomos de carbono, el isómero más estable es el que tiene el nitrógeno en posición terminal, NaCCCCN, (disposición de tipo cianuro). Le sigue en energía el isómero de tipo isocianuro con el átomo de nitrógeno unido al sodio, NaNCCC. Cabe señalar que la estructura correspondiente al mínimo de energía de la especie con fórmula molecular NaCCCNC no es lineal, sino que posee un ángulo de 153.3 ° entre C3-C4-N6.

Las diferencias energéticas son suficientemente relevantes para poder afirmar que si esta especie pudiese detectarse experimentalmente lo haría en la disposición de tipo cianuro, NaCCCCN.

NaC₅N.

En la **Figura 6** y **Tabla 8** quedan recogidos los parámetros geométricos y las energías relativas, respectivamente, que definen los isómeros con 5 átomos de carbono.

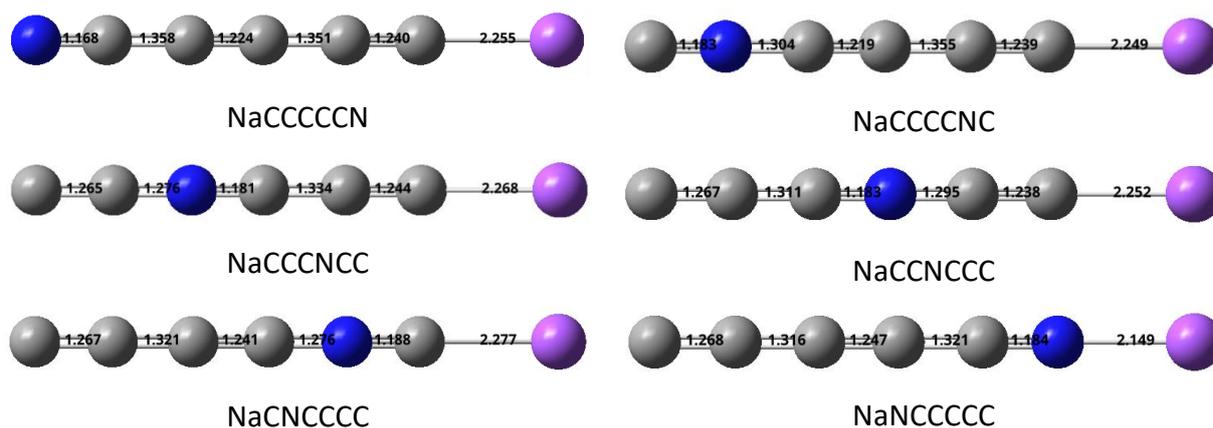


Figura 6. Estructuras lineales de los isómeros lineales de fórmula NaC_4N a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Tabla 8. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros lineales de fórmula molecular NaC_5N .

Nivel	B3LYP/6-311G(d,p)	B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ
NaCCCCCN	0.00	0.00
NaCCCCNC	28.24	30.26
NaCCCNCC	66.51	67.41
NaCCNCCC	58.49	60.81
NaCNCCCC	58.05	59.05
NaNCCCC	20.06	20.81

A los dos niveles de teoría utilizados, la forma más estable del sistema con 5 átomos de carbono es el isómero de tipo cianuro, NaCCCCCN. Le sigue en energía el isómero de tipo isocianuro, NaNCCCC que se sitúa a 20.81 kcal/mol a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ. El resto de los isómeros se encuentran situados muy alejados en energía del isómero más estable.

En resumen, existe una tendencia general de estabilidad, marcada por el conjunto de todos los sistemas estudiados, que permite concluir que energéticamente están favorecidas las estructuras de tipo cianuro e isocianuro con mayores cadenas de C. Esto puede justificarse con el hecho de que los enlaces C-C son más mucho más fuertes que los C-N. Además, el átomo de Na prefiere unirse al C que al N, siendo siempre más estables las formas de tipo cianuro NaC_nN que las de tipo isocianuro NaNC_n .

Para cada uno de los sistemas estudiados se ha seleccionado el isómero lineal correspondiente a la fórmula molecular con el átomo de N situado en el extremo contrario al metal y se ha analizado su estabilidad relativa en términos de la energía de enlace (BE) Na-C. Esta geometría es la del isómero de menor energía o más estable en todos los casos, excepto en la molécula de 3 átomos.

La energía de enlace (BE) se obtiene a partir del cálculo de las energías correspondientes a las reacciones de disociación:



$$\text{BE} = [E(\text{Na}) + E(\text{C}_n\text{N}) + \text{ZPE}(\text{C}_n\text{N})] - [E(\text{NaC}_n\text{N}) + \text{ZPE}(\text{NaC}_n\text{N})] \quad (9)$$

Para obtener los valores de las diferentes energías, es necesario optimizar y obtener los valores energéticos, no solo de los productos o sistemas de estudio de nuestro estudio, sino también los de los diferentes reactivos. En la **Tabla 9** quedan recogidas las energías de enlace para las diferentes especies, además de especificarse el término electrónico junto a su configuración electrónica.

Tabla 9. Energías de enlace, BE, y configuraciones electrónicas correspondientes a los sistemas lineales estudiados con fórmula NaC_nN calculadas a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Isómero	BE (eV)	Estado electrónico	Configuración electrónica
NaCN	4.24	$^1\Sigma$	[core] $6\sigma^2 7\sigma^2 2\pi^4 8\sigma^2$
NaC₂N	2.99	$^3\Sigma$	[core] $7\sigma^2 8\sigma^2 9\sigma^2 2\pi^4 10\sigma^2 3\pi^1 \pi^1$
NaC₃N	4.54	$^1\Sigma$	[core] $8\sigma^2 9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^2 2\pi^4 12\sigma^2 3\pi^4$
NaC₄N	3.00	$^3\Sigma$	[core] $9\sigma^2 10\sigma^2 11\sigma^2 12\sigma^2 2\pi^4 13\sigma^2 14\sigma^2 3\pi^4 4\pi^1 \pi^1$
NaC₅N	4.40	$^1\Sigma$	[core] $10\sigma^2 11\sigma^2 12\sigma^2 13\sigma^2 14\sigma^2 2\pi^4 15\sigma^2 3\pi^4 16\sigma^2 4\pi^4$

En todos los casos los valores de las energías de enlace son positivos, lo que indica que los procesos de disociación son de tipo endotérmico y no se producirán bajo las condiciones de baja temperatura y presión del ISM. Además, se observa una clara alternancia en las energías de enlace con valores más altos para sistemas con un número impar de átomos de carbono que para los sistemas adyacentes con número par de C lo que indica que las moléculas con un número impar de átomos de carbono son más estables frente a la disociación.

En la **Figura 7** se representa las energías de enlace obtenidas en función de n , siendo n es el número de átomos de carbonos presentes en la molécula.

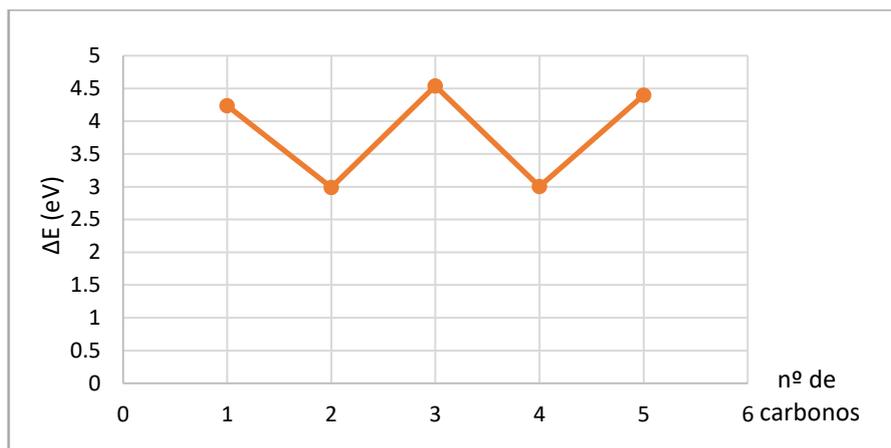


Figura 7. Gráfico de energías de enlace para estructuras NaC_nN lineales a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Hasta ahora se había comparado la estabilidad de sistemas con el mismo número de átomos, sin embargo, esta representación tiene como objetivo establecer el orden de estabilidad entre los sistemas de diferente tamaño. En el gráfico se muestra un efecto de paridad, es decir, existe una alternancia de energía según el número de carbonos de la estructura sea par o impar. Así, se observa una mayor estabilidad de los sistemas en estado singlete con número impar de átomos de carbono. Un mayor incremento de energía indica que el reactivo o molécula a estudiar es más estable y, por tanto, tienen menos tendencia a disociarse. De esta manera, las moléculas con número par de carbonos, que presentan unas diferencias energéticas menores, tienen mayor tendencia a disociarse dando lugar a los productos de la reacción.

Lo observado sirve para explicar la no detección de las moléculas con número par de carbonos (NaCCN , NaCCCN) en el ISM debido a su baja estabilidad. Este fenómeno de paridad se puede justificar a través del estado electrónico. Mientras que las especies con número de carbonos par presentan estados electrónicos fundamentales tripletes las de número impar son singletes, lo que confiere siempre una mayor estabilidad.

4.1.2 NaCCN : ISÓMEROS NO LINEALES.

Las moléculas pueden presentar estructuras muy distintas dando lugar a la isomería química. En numerosas ocasiones las formas lineales no son las más estables, como ocurre en el caso del NaNC , por ello es importante plantearse todas las posibles formas en la que los átomos están unidos entre sí para dar lugar a la molécula de estudio. En el apartado anterior se exponían distintos isómeros estructurales, es decir, compuestos con misma forma molecular pero diferente distribución de los átomos a lo largo de la cadena. Para el caso del NaC_2N , se

obtuvo que el esqueleto NaCCN era el más estable, pero existen otros tipos de estructuras no lineales que podrían competir en energía.

En este trabajo de Fin de Máster hemos estudiado distintas disposiciones, algunas de ellas cíclicas, de las cuales se recogen aquellas especies que son mínimos verdaderos en la superficie de energía potencial, lo que se confirma a través del cálculo de frecuencias de vibración, donde todas sus frecuencias tienen que ser reales. En la **Figura 8** se agrupan las estructuras correspondientes a estos mínimos globales.

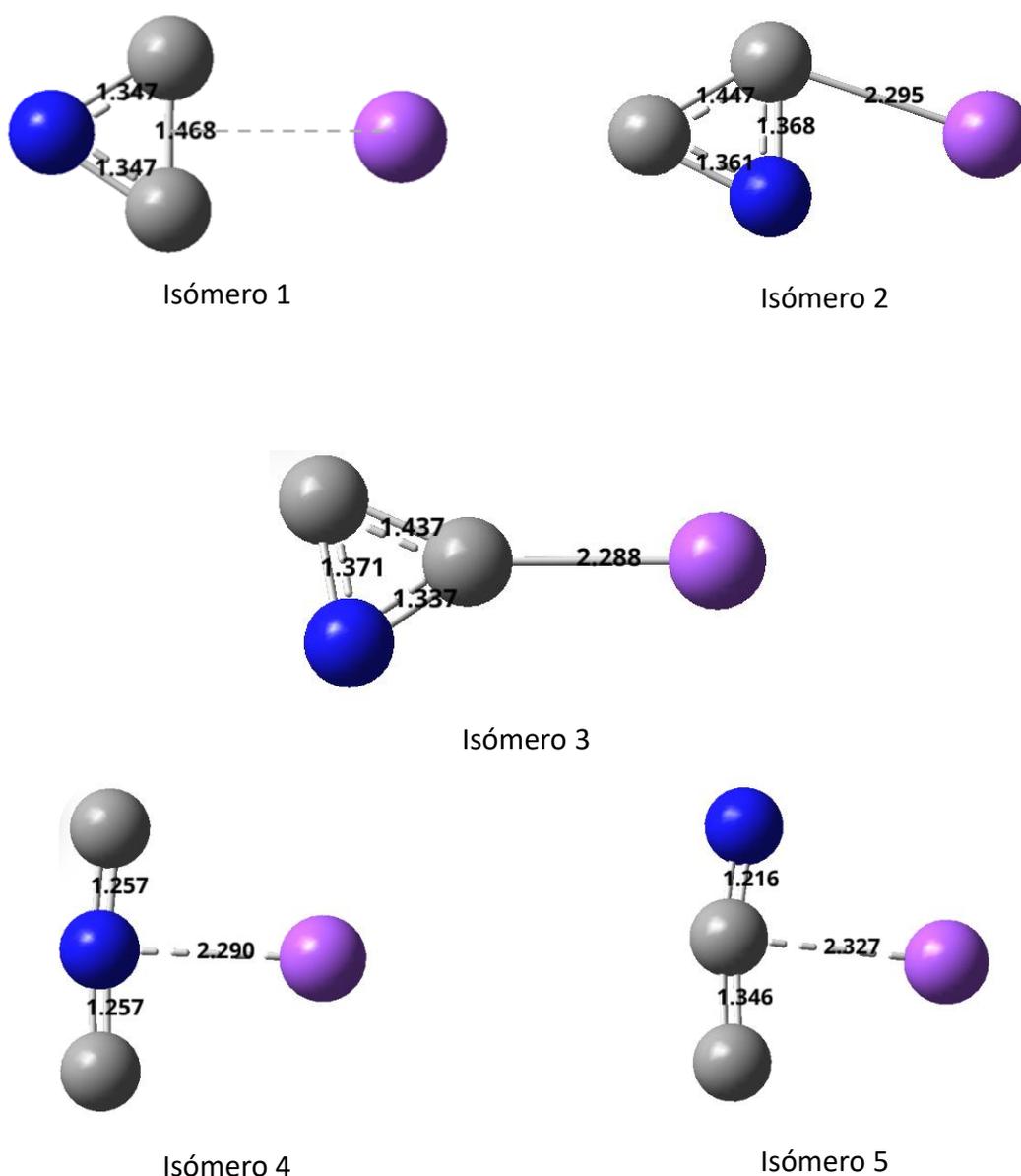


Figura 8. Estructuras cíclicas con fórmula NaC_2N a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Se estudia la estabilidad relativa de los sistemas respecto a la especie lineal más estable. A continuación, en la **Tabla 10**, aparecen recogidos los valores energéticos.

Tabla 10. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros de fórmula molecular NaC₂N.

Nivel	B3LYP/6-311G(d,p)	B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ
ISÓMERO 1	21.24	16.21
ISÓMERO 2	23.63	18.91
ISÓMERO 3	23.85	19.42
ISÓMERO 4	41.45	38.60
ISÓMERO 5	27.08	23.32
NaCCN lineal	0.00	0.00

El análisis energético muestra que todas las estructuras no lineales son mucho más inestables que la estructura lineal NaCCN, lo que permite concluir, que de detectarse la especie con fórmula molecular NaCCN, la estructura preferida sería lineal y no cíclica.

4.2 ANÁLISIS DEL ENLACE.

La caracterización de las distintas interacciones que forman los sistemas estudiados se ha realizado mediante un análisis topológico de la densidad electrónica utilizando el programa AIMAll [13] que se basa en la teoría de Bader de átomos en Moléculas (AIM). Los mapas son generados a partir de los ficheros que contienen datos de la función de onda (*.wfx) generados a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

El análisis consiste en la interpretación de los parámetros que definen los distintos puntos críticos: la densidad electrónica $\rho(r)$, la Laplaciana de la densidad electrónica $\nabla^2\rho(r)$ y la densidad energética total $H(r)$. En función de estos parámetros los enlaces pueden ser de tipo covalente, iónico o intermolecular, o pueden darse situaciones intermedias.

Además de los parámetros de enlace indicados, los mapas de contorno de la Laplaciana de la densidad electrónica permiten caracterizar los tipos de enlace. Es necesario conocer el código generado por el software para interpretar de manera correcta las figuras que incluyen la Laplaciana de la densidad electrónica y el grafo molecular. Los puntos críticos de enlace vienen indicados por puntos verdes localizados en el medio de la unión, mientras que los puntos rojos dan cuenta de que existe un punto crítico de anillo. Por otro lado, en los mapas de contorno de la Laplaciana, se representan con líneas rojas discontinuas las interacciones de tipo covalente que corresponden a zonas de alta densidad electrónica. Mientras que las líneas continuas azules señalan zonas de baja concentración de densidad electrónica.

Para el sistema con un átomo de carbono el análisis AIM nos va a permitir caracterizar la estructura no lineal.

Los parámetros asociados al estudio del enlace para los tres isómeros hallados (NaCN lineal, NaNC lineal, NaNC en forma de L) se muestran en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Propiedades topológicas ($\rho(r)$: densidad electrónica, $\Delta^2\rho(r)$: Laplaciana de la densidad electrónica y $H(r)$: densidad de energía total (en a.u.)) de los puntos críticos de enlace para los tres isómeros estudiados de NaCN a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Especie	Enlace	$\rho(r)$	$\Delta^2\rho(r)$	$H(r)$
NaCN (lineal)	C1 - Na3	0.0350	0.1847	0.0027
	C1 - N2	0.4832	-0.4344	-0.9175
NaNC (lineal)	Na1 - N3	0.0397	0.2632	0.0054
	C2 - N3	0.473	-0.6091	-0.8936
NaNC (forma L)	N1 - Na3	0.0303	0.1936	0.0054
	N1 - C2	0.477	-0.6187	-0.9012

Como se puede observar los enlaces C-N presentan densidades electrónicas relativamente altas y valores negativos de la Laplaciana de la densidad electrónica y de la densidad energética total, lo que permite caracterizar estos enlaces como de tipo covalente. Sin embargo, los enlaces en los que participa el sodio (Na-C y Na-N) se caracterizan por ser interacciones de tipo iónico, donde la densidad de electrónica es baja y tanto $\nabla^2\rho(r)$ como $H(r)$ toman valores positivos.

La representación de Laplaciana de la densidad electrónica (Figura 9) muestra que en el ligando CN el par solitario del C es más polarizable que el del N, por lo tanto, esto explica de nuevo, la preferencia por la estructura de tipo isocianuro (NaNC) con enlace Na-N, discusión encuadrada dentro de la teoría ácido-base duro-blando (HSAB), donde para formarse un aducto estable los átomos a unirse tienen que tener la misma dureza, en este caso el metal es duro (Na^+ : pequeño y alta densidad de carga) y preferirá unirse por al átomo del ligando más duro, que en el caso del ligando CN es el N por ser más electronegativo. Este análisis queda recogido en las Figura 9 en forma gráfica a partir de los mapas de contorno de la Laplaciana de la densidad electrónica de los isómeros NaCN lineal, NaNC lineal y NaNC no lineal.

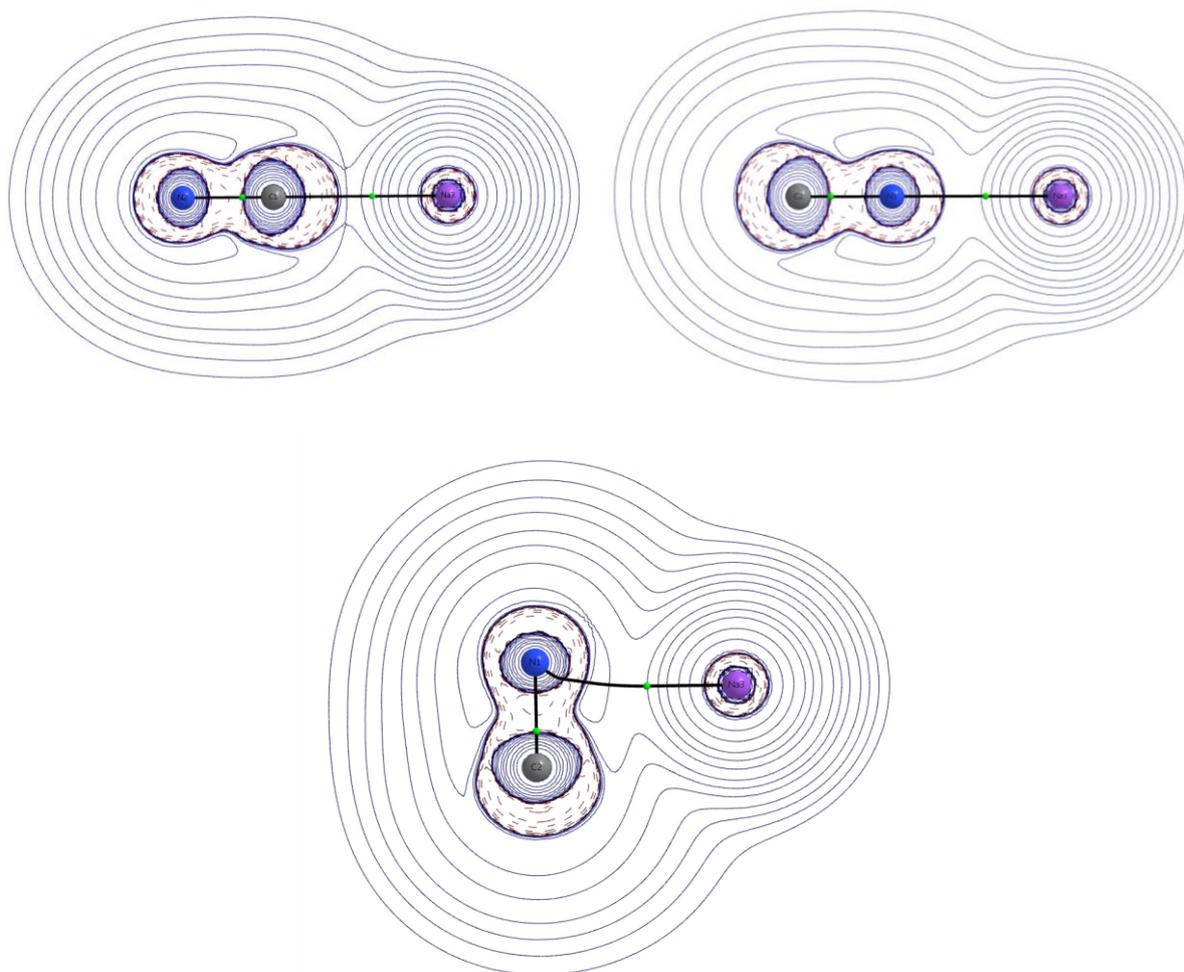


Figura 9. Mapas de contorno de la Laplaciana de la densidad electrónica, $\nabla^2\rho$, para las moléculas NaCN lineal, NaNC lineal y NaNC no lineal calculados a nivel teórico B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Como se puede observar a partir del mapa de contorno de la Laplaciana de la densidad electrónica del sistema no lineal NaNC, esta estructura presenta un punto crítico de enlace Na-N por lo que se puede concluir que esta estructura presenta forma de “L” en lugar de forma de “T” como fue indicado anteriormente, aunque este presenta una gran curvatura.

Para los sistemas lineales con más de un átomo de carbono (NaC_nN $n=2-5$) se ha observado la preferencia por los isómeros de tipo cianuro con enlace C-metal frente a los que presentan enlaces N-metal. Por tanto, estas especies de tipo NaC_nN son las que se han considerado para estudiar la naturaleza del enlace químico metal-carbono propio de especies organometálicas.

Para estudiar el carácter iónico o covalente de los distintos enlaces presentes en las estructuras se ha llevado a cabo un análisis de la densidad electrónica a través de la teoría AIM. Los resultados del análisis se resumen en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Propiedades topológicas ($\rho(r)$: densidad electrónica, $\Delta^2\rho(r)$: Laplaciana de la densidad electrónica y $H(r)$: densidad de energía total (en a.u.)) de los puntos críticos de enlace para los isómeros más estables de fórmula NaC_nN ($n=2-5$) a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Especie	Enlace	$\rho(r)$	$\Delta^2\rho(r)$	$H(r)$
NaC₂N	C2 - C3	0.341	-1.183	-0.480
	C3 - N4	0.457	-0.641	-0.832
	C2-Na1	0.035	0.188	0.0027
NaC₃N	C1 - C3	0.409	-1.3599	-0.679
	C3 - C4	0.319	-1.0890	-0.395
	C4 - N5	0.478	-0.3429	-0.894
	Na1 - C2	0.035	0.184	0.0027
NaC₄N	C2 - C3	0.383	-1.349	-0.597
	C3 - C4	0.369	-1.289	-0.518
	C4 - C5	0.338	-1.155	-0.437
	C5 - N6	0.471	-0.438	-0.874
	C2 - Na1	0.035	0.184	0.0027
NaC₅N	C1 - C3	0.407	-1.377	-0.670
	C3 - C4	0.330	-1.143	-0.419
	C4 - C5	0.406	-1.239	-0.647
	C5-C6	0.324	-1.109	-0.402
	C6 - N7	0.476	-0.333	-0.890
	C1-Na2	0.035	0.183	0.0025

Los puntos críticos que definen los enlaces C-C y C-N presentan características típicas de interacciones de tipo covalente (valores grandes de densidad electrónica y valores negativos de la Laplaciana y de la densidad de energía total). Sin embargo, los valores de densidad de carga varían según el orden de enlace. Para las uniones entre carbono, los enlaces sencillos están asociados a valores de densidad de carga más bajos (enlace C3-C4 del NaC_3N ($\rho(r)$)=0.319 a.u.) y enlaces C3-C4 y C5-C6 del NaC_5N), los enlaces dobles presentan valores de densidad intermedios (todos los enlaces entre carbonos de los isómeros con número par de C, y los triples (enlace C1-C3 del NaC_3N y enlaces C1-C3 y C4-C5 del NaC_5N) muestran una mayor densidad de carga (por ejemplo, $\rho(\text{C3-C4})$ =0.369 a.u.) en NaC_4N . En cuanto a los enlaces C-N, los valores de los parámetros son similares en todas las especies, siendo ligeramente menor el valor de la densidad electrónica en las especies con número par de carbonos ya que de sus

formas resonantes contribuye más aquella donde el enlace es doble a diferencia de los sistemas con carbonos impares donde este enlace es aproximadamente de naturaleza triple.

Por otro lado, respecto a los enlaces Na-C, estos son de naturaleza principalmente iónica (valores bajos de densidad electrónica y valores positivos de la Laplaciana y de la densidad de energía total) y cabe señalar que la densidad de carga es prácticamente igual en todos los sistemas por lo que la longitud de la cadena no provoca diferencia significativa en este enlace.

A continuación, en las **Figura 10** se muestran las representaciones gráficas de los mapas de contorno de la Laplaciana creadas a partir de los datos de la **Tabla 12** para la molécula indicadas.

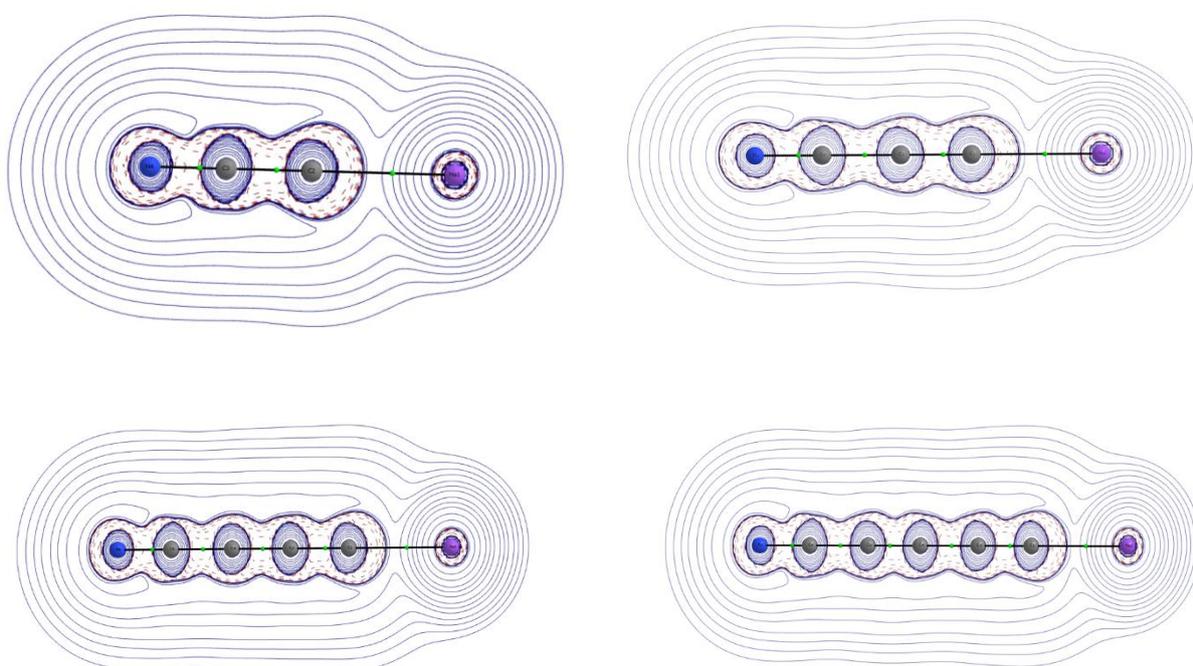


Figura 10. Mapas de contorno de la Laplaciana de la densidad electrónica, $\nabla^2\rho$, para las moléculas NaC_nN ($n=2-5$) calculados a nivel teórico B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

En cuanto a la interacción favorable entre el metal y el carbono la preferencia por la forma cianuro (con enlace Na-C) de estas especies se puede explicar a través de la distribución de la densidad electrónica. Los mapas de la Laplaciana de la densidad electrónica muestran que el átomo de carbono terminal de estos sistemas presenta una concentración de carga más difusa que el átomo de nitrógeno, y como consecuencia, se obtiene una interacción más favorable del metal a través de este átomo de carbono que a través del átomo de nitrógeno.

Finalmente, se van a estudiar las diferentes características de los enlaces de las estructuras cíclicas de los compuestos, NaC₂N, para relacionarlas con los diferentes valores de estabilidad que presentan estos sistemas. En la **Tabla 13** aparecen recogidos los parámetros que definen la naturaleza de los diferentes puntos críticos.

Tabla 13. Propiedades topológicas ($\rho(r)$: densidad electrónica, $\Delta^2\rho(r)$: Laplaciana de la densidad electrónica y $H(r)$: densidad de energía total (en a.u.)) de los puntos críticos de enlace para los isómeros no lineales más estables de fórmula NaC₂N a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Especie	Enlace	$\rho(r)$	$\Delta^2\rho(r)$	$H(r)$
Isómero 1	Na1 - C3	0.029	0.175	0.0044
	C2 - C3	0.263	-0.405	-0.261
	C2 - N4	0.328	-0.747	-0.486
	C3 - N4	0.328	-0.746	-0.486
Isómero 2	Na1 - C4	0.028	0.174	0.0044
	C3 - C4	0.277	-0.590	-0.292
	N2 - C4	0.311	-0.626	-0.444
	N2 - C3	0.311	-0.616	-0.464
Isómero 3	Na1 - C2	0.034	0.170	0.0023
	C2 - C3	0.279	-0.580	-0.300
	C2 - N4	0.336	-0.722	-0.500
	C3 - N4	0.312	-0.692	-0.451
Isómero 4	Na1 - N4	0.023	0.173	0.007
	C2 - N4	0.362	-0.152	-0.604
	C3 - N4	0.362	-0.152	-0.604
Isómero 5	Na1 - C3	0.024	0.140	0.0038
	C2 - C3	0.335	-1.154	-0.473
	C3 - N4	0.437	-0.778	-0.769

Todos los enlaces entre átomos no metálicos se caracterizan por poseer densidades electrónicas relativamente altas y valores negativos de la Laplaciana de la densidad electrónica y de la densidad energética total, lo que concluye en interacciones de tipo covalente. Sin embargo, los enlaces en los que participa el sodio se caracterizan por ser interacciones de tipo

iónico, donde la densidad de carga es más baja y tanto $\nabla^2\rho(r)$ como $H(r)$ toman valores por encima del 0.

A partir de las magnitudes definidas en la **Tabla 13** se generan las diferentes imágenes de los mapas de contorno. A continuación, en la **Figura 11** se muestran los mapas asociados a los diferentes isómeros no lineales con fórmula molecular NaC_2N . En las estructuras cíclicas, además de puntos críticos de enlace (en verde) como en los casos anteriores, existen puntos críticos de anillo, marcados en color rojo por el software.

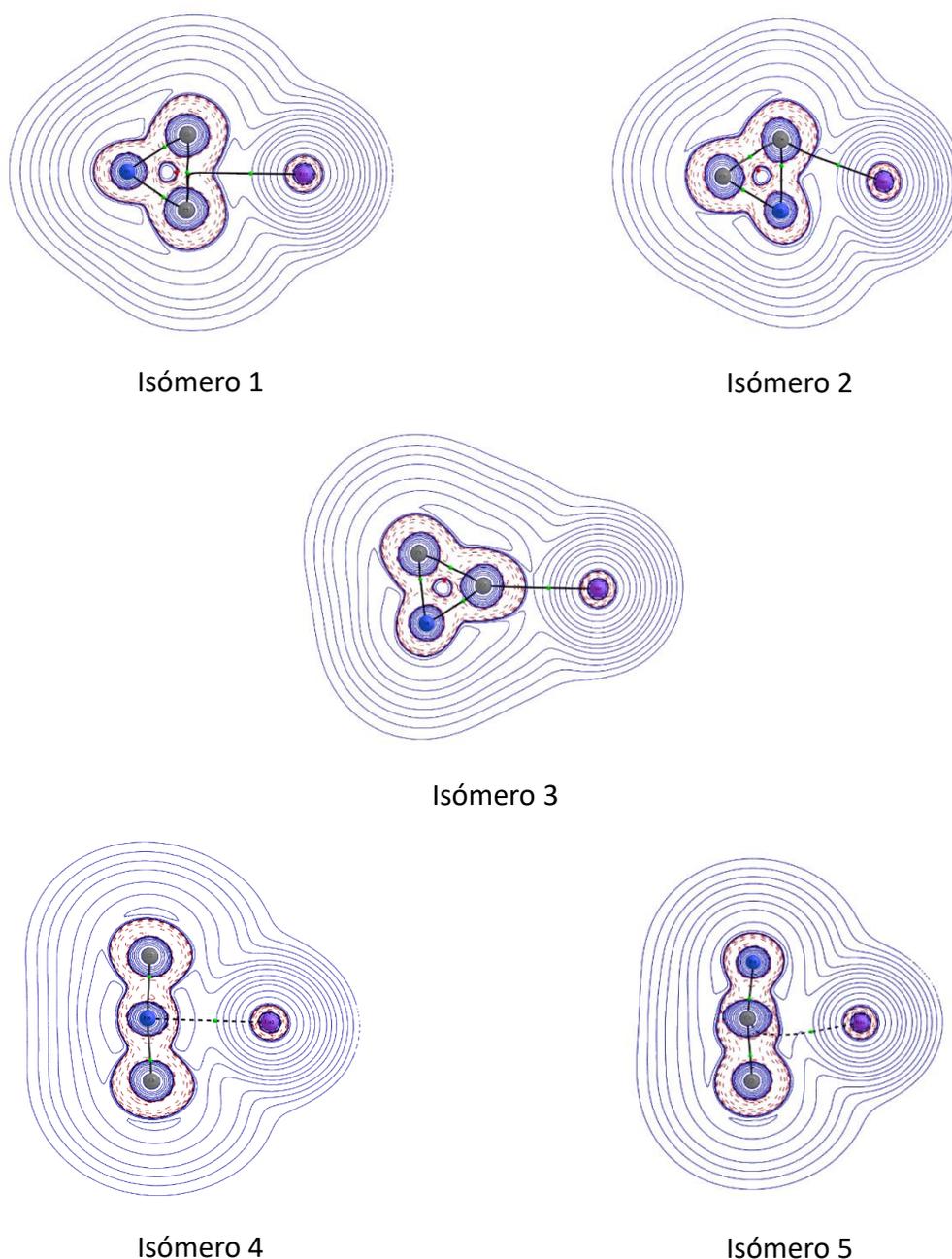


Figura 11. Mapas de contorno de la Laplaciana de la densidad electrónica, $\nabla^2\rho$, para los isómeros no lineales con fórmula NaC_2N calculados a nivel teórico B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Los isómeros 1, 2 y 3 poseen un punto crítico de anillo, lo que indica que estas especies presentan ciclos de tres miembros. En los tres casos, el sodio se une al ciclo bien a través de un átomo de C o a través del enlace C-C. Este tipo de estructuras anulares generan cierta estabilidad, dando así lugar a las menores energías de estos isómeros con respecto a los otros dos isómeros no lineales restantes. La unión entre el metal y el resto de la estructura en el caso de los isómeros 4 y 5 se presenta mediante una línea discontinua lo que indica una interacción débil, lo que concuerda con los menores valores de densidad electrónica de estos enlaces (**Tabla 13**), lo que justifica la baja estabilidad de estos sistemas. Finalmente, de todos los sistemas, el isómero 1 es el de mayor estabilidad, y esto es debido a que es el único caso donde el metal se une al resto de la estructura por una zona de alta densidad electrónica, como es el enlace C-C donde existe acumulación de carga.

4.3 MAGNITUDES ESPECTROSCÓPICAS.

En los últimos años, el uso de espectros obtenidos teóricamente como herramienta para alcanzar la detección espectral de nuevas especies ha resultado ser más que efectiva. De esta manera, para continuar con el estudio, y pensando en facilitar la posible futura detección de estas especies en el ISM o bien su caracterización en el laboratorio, van a proporcionarse diferentes propiedades espectroscópicas calculadas a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ. Por ello, se han considerado las estructuras que se han obtenido como más estables.

Para todos los sistemas de interés se han realizado predicciones teóricas de las frecuencias de vibración que permiten simular, combinándolas con el correspondiente factor de escala, el espectro de infrarrojo (IR). También se han determinado parámetros de rotación como son las constantes de rotación, constantes de distorsión centrífuga y momento dipolar, a partir de las cuales se puede obtener el espectro simulado en la zona de microondas (MW) (solo se hará para el caso del NaNC, por la complejidad para simular especies lineales con el software SPCAT[23]).

4.3.1 PARÁMETROS DE ROTACIÓN

Los sistemas considerados en este estudio presentan dos átomos con momento cuadrupolar, sodio y nitrógeno. La presencia de átomos con momento cuadrupolar ($I \geq 1$; $Q \neq 0$), ^{23}Na ($I = 3/2$) y ^{14}N ($I = 1$) origina la división de los niveles de rotación ocasionada por la interacción entre

estos núcleos y el campo eléctrico creado por el resto de la molécula, lo que es denominado estructura hiperfina. Conocer esta configuración es importante para llegar a predicciones más precisas, lo que a su vez se traduce en una ayuda a la hora de guiar la búsqueda espectral de moléculas interestelares. Por ejemplo, el examen detallado de la estructura hiperfina del ácido isociánico N-protonado (H_2NCO^+) fue esencial para su correcta identificación [24].

Los resultados asociados a la caracterización de los principales parámetros rotacionales y vibracionales del conformero más estable del NaNC (estructura en forma de "L") a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ se resumen en la **Tabla 14**, donde se incluyen también datos provenientes de bibliografía que permiten realizar la correspondiente comparativa.

Tabla 14. Parámetros espectroscópicos para la molécula NaNC no lineal calculados a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Especie	NaNC	
	Teórico	Experimental [25]
A ^a	57102	57921.9378
B ^a	8254	8368.49526
C ^a	7212	7271.88524
eQq (²³ Na) ^b	2.3765	
eQq (¹⁴ N) ^b	-5.3183	
$\mu_{\text{tot}}^{\text{c}}$	8.82	8.85

^a son las constantes de rotación de equilibrio en MHz, ^b son las constantes de acoplamiento de cuadrupolo de los núcleos ¹⁴N y ²³Na en MHz y ^c es el momento dipolar eléctrico en Debyes.

El sistema NaNC presenta una distribución asimétrica de la carga, que se traduce en un momento dipolar permanente lo que posibilita la detección de la especie por técnicas de microondas. La estructura encontrada es un rotor asimétrico (momentos de inercia $I_A < I_B < I_C$). En este caso se predice un μ_a elevado (8.82 D) por lo que el espectro está dominado por transiciones de tipo a.

Como se puede observar de la **Tabla 14**, los valores calculados de las constantes de rotación son muy próximos a los experimentales. Los errores relativos varían entre un 0.8 % en la constante de rotación C y un 1.4% en la constante de rotación A. Cabe destacar también el excelente acuerdo entre el valor del momento dipolar predicho en nuestro trabajo (8.82 D) con el dato experimental (8.85 D [25]).

Además, se ha utilizado el programa SPCAT [23] para simular, a partir de los parámetros calculados y recogidos en la **Tabla 14**, el espectro de rotación de esta molécula y compararlo con el real. El rango de frecuencias de la predicción va hasta 40 GHz. En la **Figura 12** se presenta el espectro rotacional predicho sin tener en cuenta el cuadrupolo, mientras que en las Figuras 12 (a) y 12 (b), se encuentra una ampliación de las dos líneas donde ahora sí se ven los patrones hiperfinos de las transiciones rotacionales, $J = 1 \leftarrow J = 0$ y $J = 2 \leftarrow J = 1$.

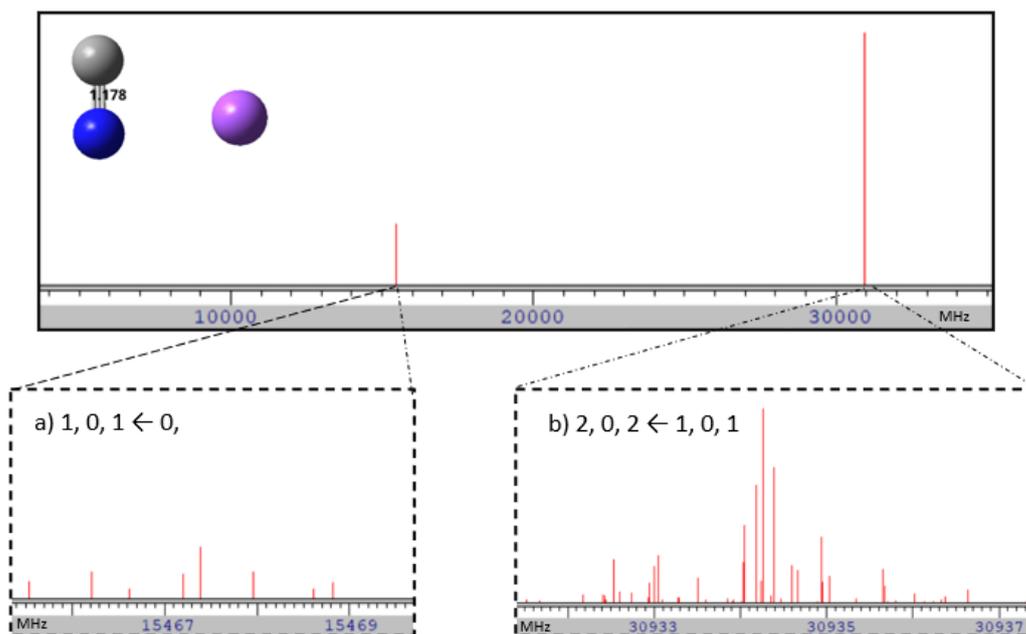


Figura 12. Predicción del espectro de rotación del NaNC no lineal a 3 K en el intervalo de frecuencias 0-40 GHz. (a) Ampliación de la transición $J = 1 \leftarrow 0$ para observar la estructura hiperfina. (b) Ampliación de la transición $J = 2 \leftarrow 1$. La intensidad de las transiciones aparece dada en unidades arbitrarias.

En cuanto al estudio espectroscópico del resto de sistemas, todos ellos lineales, se han caracterizado de nuevo tanto sus principales parámetros rotacionales como vibracionales.

La correcta simulación, a partir del software del que se dispone para trabajar, de los espectros de rotación de estas especies debido a su naturaleza lineal resulta complicada, por lo que se descarta incluirla. Sin embargo, los datos teóricos, que pueden compararse con los experimentales, permiten testar con gran precisión la estructura molecular.

En la **Tabla 15** se muestran las constantes de rotación, las constantes de distorsión centrífuga (D), las constantes de cuadrupolo nuclear y los momentos dipolares electrónicos del NaC_2N , NaC_3N , NaC_4N , NaC_5N .

Tabla 15. Parámetros espectroscópicos teóricos para las moléculas NaC_nN ($n=2-5$) lineales calculados a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Especie	NaC ₂ N	NaC ₃ N		NaC ₄ N	NaC ₅ N
		Teórico	Experimental [11]		
B	2236	1314	1321.094	830	562
D	0.389	0.0856	0.101	0.02318	0.00774
eQq (²³Na)	-8.8149	-9.3638	-7.049	-9.2084	-9.2300
eQq (¹⁴N)	-3.7903	-4.0167	-3.876	-3.9299	-4.1024
μ	11.97	13.13		14.69	15.26

B es la constante de rotación en el equilibrio medida en MHz, D es la constante de distorsión centrífuga expresada en kHz, eQq (²³Na) y eQq(¹⁴N) son las constantes de acoplamiento de los núcleos con cuadrupolo ¹⁴N y ²³Na en MHz y μ es el momento dipolar eléctrico en Debyes.

Cabe señalar que las especies lineales son relativamente fáciles de caracterizar, tanto en laboratorio como en el ISM, ya que sus espectros rotacionales muestran un espaciado constante entre transiciones de aproximadamente 2 veces la constante de rotación (B). Sin embargo, en la región de ondas milimétricas, es decir a frecuencias más altas, esto cambia debido a la distorsión centrífuga que sufren algunos núcleos, por ello se presentan también las constantes de distorsión centrífuga del Na y N, necesarias para reproducir correctamente el espectro en esta zona.

Los altos valores de los momentos dipolares eléctricos llevan a pensar que si estas especies están presentes en fase gaseosa en el ISM deberían ser detectables mediante técnicas radioastronómicas.

Puede observarse también como la constante de rotación B disminuye al aumentar el tamaño de la molécula, esto ocasiona que el espectro se compacte. Es importante conocer este fenómeno, para seleccionar el rango óptimo de trabajo en base al máximo de población y la temperatura y conseguir así aumentar las opciones de detección del sistema tanto en el laboratorio como en el espacio.

4.3.2 PARÁMETROS DE VIBRACIÓN

En este apartado se presentan los espectros de infrarrojo de los isómeros más estables de cada sistema obtenidas a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVT dentro de la aproximación de oscilador armónico.

Respecto al sistema de menor tamaño, NaCN, en la **Tabla 16** se presentan las frecuencias de vibración armónicas de la estructura en forma de "L" junto con resultados experimentales obtenidos de sus espectros IR en fase gas.

Tabla 16. Principales frecuencias de vibración del isómero más estable del NaCN (estructura en forma de "L") calculadas a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

ν (cm ⁻¹)	ν_{escalada} (cm ⁻¹)	Descripción del modo
185	178	Bending NaNC
376	362	Stretching simétrico Na-N
2057	1977	Stretching simétrico C-N

Se ha utilizado un factor de escala, concordante al nivel de cálculo de la base de datos del NIST, [26], que corrige las frecuencias armónicas calculadas.

En la **Figura 13** se presenta el espectro de vibración simulado a partir de los datos obtenidos mediante los cálculos computacionales realizados.

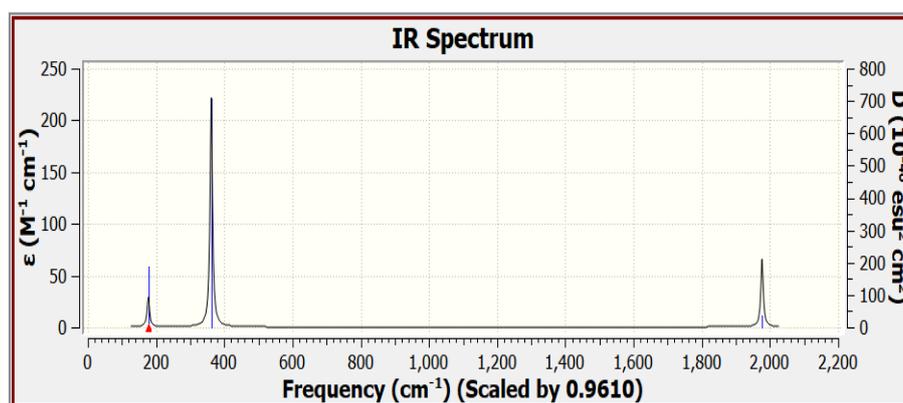


Figura 13. Espectro de vibración del isómero más estable del NaCN obtenido a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Como puede observarse la banda más intensa se encuentra a $\nu = 362$ cm⁻¹ y corresponde al movimiento de tensión simétrica del enlace Na-N.

Para el estudio de vibración del resto de sistemas NaC_nN ($n=2-5$) se han recogido los datos de las frecuencias de vibración armónicas en el **Anexo I. Frecuencias de vibración**. Los espectros de las cuatro moléculas lineales NaC_nN ($n=2-5$) se muestran a continuación en la **Figura 14** en orden creciente de número de átomos de carbono (2 a 5). Todos los espectros incluyen el correspondiente factor de escala.

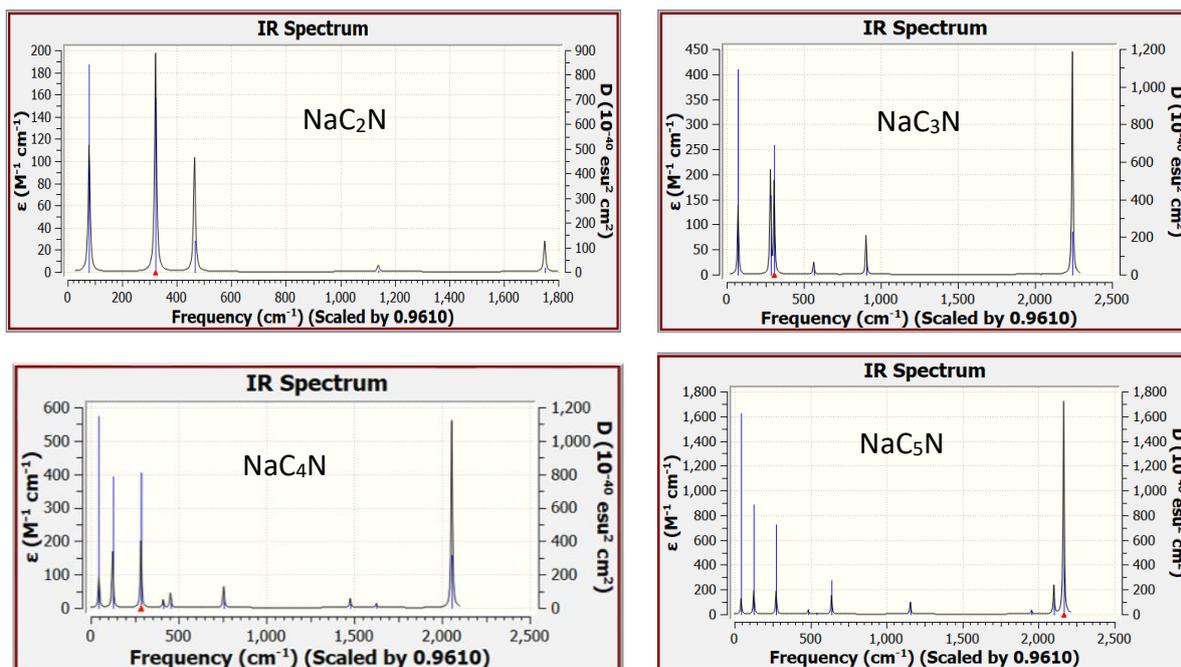


Figura 14. Espectros de vibración de los isómeros más estable de los sistemas NaC_nN ($n=2-5$) obtenidos a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

En los sistemas lineales hay $3N-5$ modos normales en vibración siendo N igual al número de átomos totales de la molécula. Así, la molécula NaC_2N presenta 7 modos normales de vibración, en este caso el modo de vibración más intenso, a 335 cm^{-1} , corresponde al stretching simétrico Na-C.

De los 10 modos normales de vibración del sistema NaC_3N , el más intenso se corresponde con el situado a una frecuencia de aproximadamente 2243 cm^{-1} , que está asociado a diferentes tensiones de los enlaces entre los átomos de la cadena CCCN . El modo correspondiente al stretching simétrico Na-C es el segundo en intensidad-y se encuentra a una frecuencia de 286 cm^{-1} .

La molécula NaC_4N tiene 13 modos normales de vibración siendo el más intenso el de mayor frecuencia que se corresponde con la tensión C-N. El otro modo recogido, a 286 cm^{-1} , es el correspondiente al stretching simétrico Na-C.

Para finalizar, el sistema de mayor tamaño, NaC_5N , se caracteriza porque los modos más intensos corresponden a vibraciones mixtas que involucran el movimiento simultáneo de átomos de la parte no metálica de la molécula. El modo localizado aproximadamente a una frecuencia de 274 cm^{-1} , tercero más intenso, es el que se asocia al stretching simétrico del enlace Na-C.

5. CONCLUSIONES.

Para finalizar este TFM se presentan las conclusiones principales que responden a los objetivos planteados al inicio del estudio y demuestran la importancia del tema tratado en el campo de la Astroquímica. Además, se abren nuevas perspectivas para futuras investigaciones.

- Los isómeros más estables corresponden a la especie lineal de tipo cianuro, NaC_nN , con disposición metal-cadena de n carbonos-nitrógeno, excepto para el caso del sistema con un átomo de carbono, donde la estructura de menor energía es no lineal.
- Para el sistema NaC_2N , además de las especies lineales estudiadas, se han considerado otras posibles estructuras, que se encuentran muy alejadas en energía del isómero lineal por lo que serán elusivas de ser caracterizadas.
- Se ha estudiado la estabilidad de los isómeros lineales en términos de la energía de enlace. Para los sistemas NaC_nN se observa una alternancia en la estabilidad siendo más estables los compuestos NaC_nN con número impar de átomos de carbono (estados singlete) que los adyacentes de número par (estados triplete).
- Se ha llevado a cabo un análisis del enlace en términos de la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas. Todos los enlaces presentes en los isómeros más estables son de tipo covalente a excepción del enlace en el que participa el sodio, que es iónico. Además, este análisis del enlace ha permitido caracterizar como isómero más estable del sistema $[\text{Na}, \text{C}, \text{N}]$ la estructura en forma de "L" con el átomo de sodio unido al nitrógeno a través de un enlace curvado.
- El estudio del enlace de las estructuras no lineales estudiadas muestra la existencia de puntos críticos de anillo en alguna de estas estructuras.
- Se ha realizado una predicción de las constantes de rotación, constantes de distorsión centrífuga y momento dipolar de los isómeros más estables. Todos los isómeros estudiados presentan momentos dipolares elevados, por ello será posible su detección por espectroscopia de microondas.
- Se han predicho de forma teórica las frecuencias de vibración armónicas de los isómeros más estables. Esta información junto a la simulación de los correspondientes espectros de infrarrojo facilitará la caracterización de las moléculas en el laboratorio o incluso a su detección en el espacio mediante espectroscopía de IR.

Para finalizar, se espera que la información recogida a lo largo del trabajo sea de interés para los radioastrónomos y ayude a la detección de nuevas especies de este tipo en el ISM.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Puzzarini, C. (2022). Gas-phase Chemistry in the Interstellar Medium: The Role of Laboratory Astrochemistry. *Frontiers in Astronomy and Space Sciences*, 8. <https://doi.org/10.3389/fspas.2021.811342>
- [2] Tielens, A. G. G. M. (2013). The molecular universe. *Reviews of Modern Physics*, 85(3), 1021–1081. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.85.1021>
- [3] Fotografía del grupo completo de antenas de ALMA en esta imagen HD, mientras observan el cielo nocturno. © Y. Beletsky (ESO) Recuperado el día 10 de abril de 2024 de: <https://www.almaobservatory.org/es/alma-antennas-3-2/>
- [4] Fotografía del radiotelescopio de 40m del Observatorio de Yebes con la Vía Láctea de fondo, realizada por Miguel Gómez, astrónomo del Observatorio Astronómico Nacional (IGN). Recuperado el día 10 de abril de 2024 de: https://www.facebook.com/photo.php?fbid=4203420486361318&id=156297191073688&set=a.175582982478442&locale=es_ES
- [5] Recuperado el día 2 de mayo de 2024 de: <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules>
- [6] Cramer, C. J. (2004). *Essentials of computational chemistry: theories and models* (2nd ed.) [Book]. John Wiley.
- [7] Cernicharo, J. & Guelin, M. Metals in IRC+10216 - Detection of NaCl, AlCl, and KCl, and tentative detection of AlF. *Astronomy and Astrophysics* (ISSN 0004-6361), vol. 183, no. 1, Sept. 1987, p. L10-L12
- [8] Fotografía de la estrella CW Leonis, imagen ultravioleta del Galaxy Evolution Explorer de la NASA. Recuperada el día 2 de mayo de 2024 de: <https://www.jpl.nasa.gov/images/pia15417-cw-leo>
- [9] Cabezas, C., Barrientos, C., Largo, A., Guillemin, J. C., Cernicharo, J., & Alonso, J. L. (2019). Alkaline and alkaline-earth cyanoacetylides: A combined theoretical and rotational spectroscopic investigation. *Journal of Chemical Physics*, 151(5). <https://doi.org/10.1063/1.5110670>

- [10] Turner, B. E., Steimle, T. C., & Meerts, L. (1994). Detection of sodium cyanide (NaCN) in IRC 10216. *The Astrophysical Journal*, 426, L97. <https://doi.org/10.1086/174043>
- [11] Cabezas, C., Pardo, J. R., Agúndez, M., Tercero, B., Marcelino, N., Endo, Y., De Vicente, P., Guélin, M., & Cernicharo, J. (2023). Discovery of two metallic cyanoacetylides in IRC +10216: HMgCCCN and NaCCCN. *Astronomy and Astrophysics*, 672. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202346462>
- [12] Gaussian 16, Revision C.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [13] Stanton J. F.; Gauss J.; Harding M. E.; Szalay P. G. A Quantum Chemical Program Package CFOUR 2013, <http://www.cfour.de/> (accessed April 2, 2024)
- [14] Purvis, G. D., & Bartlett, R. J. (1982). A full coupled-cluster singles and doubles model: The inclusion of disconnected triples. *The Journal of Chemical Physics*, 76(4), 1910–1918. <https://doi.org/10.1063/1.443164>
- [15] Gaa, I. E., Hohenberg, P., Superzeure, I., Aris, X., And, F., & Konnt, W. (n.d.). PHYSICAL REVIEW.
- [16] Becke, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
- [17] Lee, C., Yang, C., & Parr, R. G. (n.d.). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density (Vol. 37).

- [18] Grimme, S. (2006). Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *Journal of Chemical Physics*, 124(3). <https://doi.org/10.1063/1.2148954>
- [19] Grimme, S., Ehrlich, S., & Goerigk, L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 32(7), 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
- [20] McLean, A. D., & Chandler, G. S. (1980). Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18. *The Journal of Chemical Physics*, 72(10), 5639–5648. <https://doi.org/10.1063/1.438980>
- [21] Kendall, R. A., Dunning, T. H., & Harrison, R. J. (1992). Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 96(9), 6796–6806. <https://doi.org/10.1063/1.462569>
- [22] Fisher, R. W. Bader (1990). *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford.
- [23] Pickett, H. M. (n.d.). The Fitting and Prediction of Vibration-Rotation Spectra with Spin Interactions. In *JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY* (Vol. 148).
- [24] Rodríguez-Almeida, L. F., Rivilla, V. M., Jiménez-Serra, I., Melosso, M., Colzi, L., Zeng, S., Tercero, B., De Vicente, P., Martín, S., Requena-Torres, M. A., Rico-Villas, F., & Martín-Pintado, J. (2021). First detection of C₂H₅NCO in the ISM and search of other isocyanates towards the G+0.693-0.027 molecular cloud. *Astronomy and Astrophysics*, 654. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202141989>
- [25] Müller, H. S. P., Halfen, D. T., & Ziurys, L. M. (2012). The spectroscopic parameters of sodium cyanide, NaCN (X 1A'), revisited. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 272(1), 23–26. <https://doi.org/10.1016/j.jms.2011.12.005>
- [26] Recuperado el día 18 de mayo de 2024 de: <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejustx.asp>

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras de los isómeros lineales correspondientes a la fórmula molecular NaCN a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ. Código de color: azul(N), gris(C), morado (Na).

Figura 2. Estructura no lineal del *NaCN* a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ.

Figura 3. Estructuras lineales de los isómeros lineales de fórmula NaC_2N a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Figura 4. Estructuras lineales de los isómeros lineales de fórmula NaC_3N a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Figura 5. Estructuras lineales de los isómeros lineales de fórmula NaC_4N a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Figura 6. Estructuras lineales de los isómeros lineales de fórmula NaC_4N a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Figura 7. Gráfico de energías incrementales de enlace para estructuras NaC_nN lineales a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Figura 8. Estructuras cíclicas con fórmula NaC_2N a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Figura 9. Mapas de contorno de la Laplaciana de la densidad electrónica, $\nabla^2\rho$, para las moléculas NaCN lineal, NaNC lineal y NaNC no lineal calculados a nivel teórico B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Figura 10. Mapas de contorno de la Laplaciana de la densidad electrónica, $\nabla^2\rho$, para las moléculas NaC_nN ($n=2-5$) calculados a nivel teórico B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Figura 11. Mapas de contorno de la Laplaciana de la densidad electrónica, $\nabla^2\rho$, para los isómeros no lineales con fórmula NaC_2N calculados a nivel teórico B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Figura 12. Predicción del espectro de rotación del NaNC no lineal a 3 K en el intervalo de frecuencias 0-40 GHz. (a) Ampliación de la transición $J = 1 \leftarrow 0$ para observar la estructura hiperfina. (b) Ampliación de la transición $J = 2 \leftarrow 1$. La intensidad de las transiciones aparece dada en unidades arbitrarias.

Figura 13. Espectro de vibración del isómero más estable del NaCN obtenido a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Figura 14. Espectros de vibración de los isómeros más estable de los sistemas NaC_nN ($n=2-5$) obtenidos a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Listado de moléculas detectadas en el ISM.

Tabla 2. Resumen de los valores que adoptan distintos parámetros propios de la teoría AIM según el tipo de interacción de enlace.

Tabla 3. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros lineales de fórmula molecular NaCN.

Tabla 4. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros de fórmula molecular NaCN.

Tabla 5. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros lineales de fórmula molecular NaC₂N.

Tabla 6. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros lineales de fórmula molecular NaC₃N.

Tabla 7. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros de fórmula molecular NaC₄N.

Tabla 8. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros lineales de fórmula molecular NaC₅N.

Tabla 9. Energías de enlace, BE, y configuraciones electrónicas correspondientes a los sistemas lineales estudiados con fórmula NaC_nN calculadas a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Tabla 10. Energías relativas, en kcal/mol, de los isómeros de fórmula molecular NaC₂N.

Tabla 11. Propiedades topológicas ($\rho(r)$: densidad electrónica, $\Delta^2\rho(r)$: Laplaciana de la densidad electrónica y $H(r)$: densidad de energía total (en a.u.)) de los puntos críticos de enlace para los tres isómeros estudiados de NaCN a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Tabla 12. Propiedades topológicas ($\rho(r)$: densidad electrónica, $\Delta^2\rho(r)$: Laplaciana de la densidad electrónica y $H(r)$: densidad de energía total (en a.u.)) de los puntos críticos de enlace para los isómeros más estables de fórmula NaC_nN (n=2-5) a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Tabla 13. Propiedades topológicas ($\rho(r)$: densidad electrónica, $\Delta^2\rho(r)$: Laplaciana de la densidad electrónica y $H(r)$: densidad de energía total (en a.u.)) de los puntos críticos de enlace para los isómeros no lineales más estables de fórmula NaC₂N a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Tabla 14. Parámetros espectroscópicos teóricos para la molécula NaNC no lineal calculados a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Tabla 15. Parámetros espectroscópicos teóricos para las moléculas NaC_nN (n=2-5) lineales calculados a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

Tabla 16. Principales frecuencias de vibración del isómero más estable del NaCN calculadas a nivel B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ.

ANEXO I. Frecuencias de vibración.

Tabla A.I.1. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCN.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
129.17	16.4078	124.90739	121.33	12.0421	116.59813
129.17	16.4078	124.90739	121.33	12.0421	116.59813
370.47	54.517	358.24449	366.63	60.8894	352.33143
2222.55	2.9007	2149.20585	2139.13	2.8246	2055.70393

Tabla A.I.2. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaNC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
50	6	48	57	4	55
50	6	48	57	4	55
418	62	404	407	70	391
2148	118	2077	2092	93	2011

Tabla A.I.3. Frecuencias de vibración del isómero no lineal NaNC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
178	9	172	185	9	178
389	58	376	376	67	362
2119	29	2049	2057	20	1977

Tabla A.I.4. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCCN.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
91	18	88	82	17	78
91	18	88	82	17	78
343	56	332	335	59	322
490	17	474	484	16	465
490	17	474	484	16	465
1224	1	1184	1185	2	1139
1775	1	1717	1821	8	1750

Tabla A.I.5. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCNC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
74	9	71	76	12	73
74	9	71	76	12	73
345	53	334	340	56	327
432	6	418	439	6	421
432	6	418	439	6	421
1290	80	1247	1246	152	1198
1563	125	1511	1567	116	1506

Tabla A.I.6. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaNCC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹	Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹
59	7	57	57	7	55
59	7	57	57	7	55
374	69	362	365	72	350
439	28	425	453	25	435
439	28	425	453	25	435
1158	28	1120	1137	27	1093
1886	109	1824	1897	202	1823

Tabla A.I.7. Frecuencias de vibración del isómero 1 no lineal NaCCN.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹	Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹
186	11	180	183	12	176
203	9	196	206	12	198
354	57	342	349	62	335
959	13	927	955	8	917
1126	0	1089	1121	0	1077
1576	0	1524	1533	0	1473

Tabla A.I.8. Frecuencias de vibración del isómero 2 no lineal NaCCN.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹	Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹
167	3	162	162	3	156
200	4	194	204	7	196
366	49	354	361	56	347
1027	4	993	1032	5	992
1059	31	1024	1043	28	1002
1510	43	1460	1476	47	1418

Tabla A.I.9. Frecuencias de vibración del isómero 3 no lineal NaCCN.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹	Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹
101	16	98	95	14	91
199	12	193	186	10	179
319	34	308	320	43	307
1015	2	981	1018	0	978
1119	64	1082	1108	43	1064
1583	12	1530	1542	8	1482

Tabla A.I.10. Frecuencias de vibración del isómero 4 no lineal NaCCN.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹	Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹
159	1	154	163	0	156
282	29	273	288	31	277

322	48	312	316	53	304
602	0	583	602	1	578
1247	0	1205	1228	0	1180
1459	390	1411	1495	299	1437

Tabla A.I.11. Frecuencias de vibración del isómero 5 no lineal NaCCN.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
118	2	114	113	4	109
292	46	283	280	49	269
314	47	304	308	53	296
628	0	607	622	1	598
1134	13	1097	1125	10	1081
1815	82	1755	1808	67	1737

Tabla A.I.12. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCCCN.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
77	21	74	67	22	64
77	21	74	67	22	64
295	31	285	257	25	247
295	31	285	257	25	247
321	55	310	313	56	301
587	4	568	542	5	521
587	4	568	542	5	521
941	24	910	927	28	891
2119	0	2049	2057	0	1976
2334	134	2257	2253	125	2165

Tabla A.I.13. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCCNC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
77	26	75	69	26	67
77	26	75	69	26	67
261	26	252	248	22	239
261	26	252	248	22	239
325	57	314	318	58	306
481	0	466	465	0	447
481	0	466	465	0	447
985	13	952	970	14	932
2080	24	2011	2030	16	1951
2229	19	2155	2180	8	2095

Tabla A.I.14. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCNCC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$

67	6	64	61	5	59
67	6	64	61	5	59
235	15	227	228	15	219
235	15	227	228	15	219
306	79	296	300	80	289
521	7	504	508	5	488
521	7	504	508	5	488
993	0	960	981	0	942
2022	113	1955	1969	58	1892
2189	830	2117	2093	1099	2011

Tabla A.I.15. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCNCC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
49	10	47	45	8	43
49	10	47	45	8	43
206	15	199	197	16	189
206	15	199	197	16	189
343	83	332	332	84	319
590	18	571	572	12	549
590	18	571	572	12	549
978	4	945	963	3	926
2013	20	1946	1969	15	1892
2276	1488	2201	2219	1448	2132

Tabla A.I.16. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCCCCN.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
60	15	58	48	14	46
60	15	58	48	14	46
169	27	164	129	25	124
169	27	164	129	25	124
306	59	296	297	60	286
476	1	460	429	4	413
476	1	460	429	4	413
570	10	551	472	7	454
570	10	551	472	7	454
796	18	770	787	19	757
1537	9	1486	1538	8	1478
1767	0	1709	1692	4	1626
2046	49	1978	2139	169	2056

Tabla A.I.17. Frecuencias de vibración del isómero NaCCCNC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
36	2	35	49	47	15

36	2	35	81	78	37
99	34	96	133	128.	26
99	34	96	302	290	54
309	57	299	346	333	6
351	7	339	376	362	4
351	7	339	401	385	1
436	4	422	422	405	8
436	4	422	816	785	20
825	26	798	1538	1478	2
1526	40	1476	1691	1625	8
1787	84	1728	1964	1887	3
1904	3	1841	49	47	15

Tabla A.I.18. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCCNCC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹	Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹
57	8	55	50	8	48
57	8	55	50	8	48
152	41	147	135	41	130
152	41	147	135	41	130
306	68	295	299	67	288
359	5	347	360	7	346
359	5	347	360	7	346
423	5	409	414	2	398
423	5	409	414	2	398
847	45	819	835	84	802
1448	60	1400	1443	100	1387
1809	359	1750	1730	462	1662
1972	34	1907	2012	6	1934

Tabla A.I.19. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCNCCC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹	Vteórica /cm ⁻¹	I/ km·mol ⁻¹	Vescalada /cm ⁻¹
51	7	49	47	6	45
51	7	49	47	6	45
155	24	150	143	27	137
155	24	150	143	27	137
300	75	290	293	78	282
355	1	343	335	1	322
355	1	343	335	1	322
411	1	397	409	1	393
411	1	397	409	1	393
832	2	804	828	2	796
1488	112	1439	1491	187	1433
1837	670	1776	1800	655	1730
1968	39	1903	1940	262	1864

Tabla A.I.20. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaNCCCC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
44	11	43	41	11	39
44	11	43	41	11	39
153	21	148	131	19	126
153	21	148	131	19	126
326	83	315	318	81	305
393	3	380	375	5	360
393	3	380	375	5	360
505	10	488	500	7	480
505	10	488	500	7	480
808	17	781	801	20	770
1489	0	1440	1486	1	1428
1941	256	1877	1922	186	1847
2120	669	2050	2126	1152	2043

Tabla A.I.21 Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCCCCCN.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
52	16	50	46	19	44
52	16	50	46	19	44
149	31	144	132	29	127
149	31	144	132	29	127
293	53	283	285	3	274
333	4	322	285	3	274
333	4	322	285	52	274
553	9	534	503	5	484
553	9	534	503	5	484
674	41	652	562	2	540
805	1	778	562	2	540
805	1	778	665	46	639
1220	32	1180	1204	29	1157
2093	7	2024	2035	10	1956
2253	108	2179	2186	70	2101
2332	467	2255	2253	518	2165

Tabla A.I.22 Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCCCCNC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
53	19	52	47	22	45
53	19	52	47	22	45
152	30	147	137	28	132
152	30	147	137	28	132
296	54	286	270	2	260
300	4	290	270	2	260

300	4	290	288	52	277
437	2	423	415	1	399
437	2	423	415	1	399
629	0	609	506	0	486
629	0	609	506	0	486
694	32	671	684	34	657
1249	44	1208	1233	42	1185
2065	33	1997	2019	11	1941
2172	123	2100	2126	104	2043
2315	108	2238	2260	144	2172

Tabla A.I.23 Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCCCNCC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
51	6	50	46	7	44
51	6	50	46	7	44
147	42	142	137	45	132
147	42	142	137	45	132
272	8	263	255	3	245
272	8	263	255	3	245
288	69	279	280	68	269
442	0	428	414	0	398
442	0	428	414	0	398
520	0	503	463	0	445
520	0	503	463	0	445
718	15	695	709	20	681
1223	93	1183	1210	92	1163
1995	462	1929	1935	476	1860
2138	593	2068	2080	688	1999
2310	149	2234	2192	266	2106

Tabla A.I.24. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCCCNCC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{teórica}} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\nu_{\text{escalada}} / \text{cm}^{-1}$
49	8	47	44	8	43
49	8	47	44	8	43
134	47	129	125	48	121
134	47	129	125	48	121
229	1	222	220	0	211
229	1	222	220	0	211
294	67	285	287	66	276
429	2	415	398	1	382
429	2	415	398	1	382
520	10	503	486	6	467
520	10	503	486	6	467
724	11	700	713	11	686

1239	43	1198	1220	52	1173
1988	264	1922	1947	228	1871
2166	235	2094	2110	227	2027
2328	1269	2251	2271	1092	2183

Tabla A.I.25. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCNCCCC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{teórica} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\nu_{escalada} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{teórica} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\nu_{escalada} / \text{cm}^{-1}$
43	6	42	38	5	37
43	6	42	38	5	37
126	22	121	119	23	114
126	22	121	119	23	114
233	2	225	223	2	214
233	2	225	223	2	214
276	96	267	271	97	260
471	7	455	450	5	433
471	7	455	450	5	433
525	4	508	493	0	473
525	4	508	493	0	473
700	1	677	693	1	666
1301	11	1258	1287	12	1237
1974	675	1909	1912	1175	1837
2167	16	2095	2090	257	2008
2266	2909	2191	2202	2867	2116

Tabla A.I.26. Frecuencias de vibración del isómero lineal NaCNCCCC.

B3LYP/6-311G(d,p)			B2PLYPD3/aug-cc-pVTZ		
$\nu_{teórica} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\nu_{escalada} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{teórica} / \text{cm}^{-1}$	$I / \text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\nu_{escalada} / \text{cm}^{-1}$
39	11	37	34	10	33
39	11	37	34	10	33
124	23	120	108	21	104
124	23	120	108	21	104
250	0	241	231	2	222
250	0	241	231	2	222
307	96	297	298	96	286
549	8	531	525	0	504
549	8	531	525	0	504
636	13	615	544	13	523
636	13	615	544	13	523
699	7	676	689	6	662
1279	24	1236	1262	22	1213
1971	527	1906	1926	598	1851
2219	330	2145	2169	98	2084
2284	3710	2209	2228	3828	2141