



---

**Universidad de Valladolid**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**TRABAJO FIN DE GRADO**

**Grado en Química**

**MOLÉCULAS CON MAGNESIO EN EL MEDIO  
INTERESTELAR: ESTUDIO COMPUTACIONAL DE  
ISÓMEROS DE  $MgC_nH$ .**

**Autora: Beatriz Nodrid Alonso  
Tutora: Carmen Barrientos Benito  
Año: 2024**



# ÍNDICE

RESUMEN .....	5
ABSTRACT .....	5
1. INTRODUCCIÓN. ....	7
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO. ....	11
2.1. OBJETIVOS. ....	11
2.2. PLAN DE TRABAJO.....	11
3. METODOLOGÍA. ....	13
3.1. MÉTODOS BASADOS EN LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT). ....	13
3.2. FUNCIONES DE BASE.....	15
3.3. TEORÍA DE BADER DE ÁTOMOS EN MOLÉCULAS (AIM). ....	17
4. RESULTADOS.....	20
4.1. MOLÉCULAS MgC <sub>n</sub> H. ....	20
4.2.1. ISÓMEROS LINEALES: ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD. ....	21
4.2.1. MgC <sub>3</sub> H: OTRAS ESTRUCTURAS. ....	30
4.2.4. ANÁLISIS DE ENLACE. ....	33
4.2.3. MAGNITUDES ESPECTROSCÓPICAS. ....	38
5. CONCLUSIONES .....	45



## RESUMEN

En este Trabajo de Fin de Grado se ha realizado un estudio computacional de la estructura y propiedades espectroscópicas de distintos isómeros de fórmula molecular  $MgC_nH$  ( $n=1-6$ ). Para ello se ha utilizado la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En el estudio se ha aplicado la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas (AIM) para el análisis de las interacciones de enlace en las moléculas más estables de cada uno de los sistemas estudiados

En todos los sistemas con número impar de átomos de carbono la molécula más estable presenta un estado electrónico cuádruplete mientras que se han obtenido estados fundamentales dobletes cuando el número de átomos de carbono es par. De forma adicional, para los sistemas estudiados de mayor estabilidad se ha incluido un estudio de los parámetros espectroscópicos de mayor relevancia. Con el objeto de racionalizar los sistemas estudiados se ha realizado un análisis de la energía incremental del enlace. Este estudio ha puesto de manifiesto que los sistemas con un número par de átomos de carbono son más estables que los sistemas adyacentes con número impar de átomos de carbono. Esta característica permite explicar la detección de moléculas de fórmula  $MgC_nH$  con número par de átomos de carbono. Cabe indicar que todos los sistemas estudiados presentan momentos dipolares lo suficientemente elevados como para permitir su caracterización mediante espectroscopia de microondas.

## ABSTRACT

In this Final Degree Project, a computational study of the structure and spectroscopic properties of different isomers with the molecular formula  $MgC_nH$  ( $n=1-6$ ) has been carried out. For this, the Density Functional Theory (DFT) has been used. In the study, the Bader Theory of Atoms in Molecules (AIM) has been applied to the analysis of the bonding interactions in the most stable molecules of each of the systems studied.

In all systems with an odd number of carbon atoms, the most stable molecule presents a quadruplet electronic state, while doublet fundamental states have been obtained when

the number of carbon atoms is even. Additionally, for the studied systems with greater stability, a study of the most relevant spectroscopic parameters has been included. In order to rationalize the systems studied, an analysis of the incremental energy of the link has been carried out. This study has shown that systems with an even number of carbon atoms are more stable than adjacent systems with an odd number of carbon atoms. This characteristic explains the detection of molecules of the formula  $MgC_nH$  with an even number of carbon atoms. It should be noted that all the systems studied have dipole moments high enough to allow their characterization by microwave spectroscopy.

# 1. INTRODUCCIÓN.

La detección de moléculas interestelares representa un desafío significativo para la comunidad científica, además de ser una investigación esencial para comprender las regiones de formación estelar, la creación de planetas y la Astrobiología. Para validar de manera concluyente la presencia de moléculas en el medio interestelar (ISM), resulta imperativo disponer de información de magnitudes espectroscópicas precisas. El análisis de la información astroquímica requiere una colaboración interdisciplinaria que involucre a expertos de diversas ramas científicas, entre ellos radioastrónomos, astrofísicos, espectroscopistas moleculares y químicos computacionales.

Las condiciones generales del medio interestelar, de muy bajas presiones y temperaturas, son difíciles de reproducir en los laboratorios. Por ello, la química que tiene lugar en el medio interestelar constituye un marco ideal para la aplicación de los métodos teóricos, y además resulta imprescindible cuando la experimentación no es posible. Es por ello por lo que la Química Computacional va a ser de gran utilidad ya que permite caracterizar moléculas, facilitando en muchos casos su detección posterior.

En las últimas décadas, la identificación de moléculas de hidrocarburos que contienen metales en el medio interestelar ha captado considerable atención tanto de la comunidad astrofísica como de especialistas en espectroscopía molecular y química orgánica. En 1987,<sup>1</sup> se logró la primera detección de moléculas que contienen metales en el medio interestelar: NaCl, AlCl y KCl, específicamente en la estrella de carbono en evolución IRC+10216, ubicada a 310 años luz de distancia de la Tierra.

En 2010, Maunon y Huggins<sup>2</sup> identificaron metales alcalinos, tales como sodio, potasio, calcio, hierro y cromo, junto con algunas de sus formas iónicas, en la región de fase gaseosa de IRC+10216. También se hallaron derivados de cianuro e isocianuro de estos metales, tales como MgNC, MgCN, MgHNC, NaCN, SiCN, SiNC, AlNC, KCN, FeCN y CaNC<sup>3</sup>. Hasta la fecha, el magnesio es el único metal encontrado en esta estrella en moléculas con más de tres átomos.

---

<sup>1</sup> J. Cernicharo and M. Guélin, *Astron. Astrophys.* 183: L10-L12 (1987)

<sup>2</sup> N. Maunon, ; P. Huggins, Gas phase atomic metals in the circumstellar envelope of IRC+ 10216. *Astron. Astrophys.* **2010**, 513, A31.

<sup>3</sup> J. Cernicharo and M. Guélin, *Astron. Astrophys.* 183: L10-L12 (1987)

La mayoría de las especies que transportan metales en el Medio Interestelar (ISM) se han identificado mediante la comparación de datos radioastronómicos con espectros rotacionales observados en el laboratorio. Sin embargo, la síntesis, caracterización y eventual identificación de estas especies en el laboratorio no resulta una tarea sencilla. Por esta razón, los estudios computacionales sobre la estructura y las propiedades electrónicas de moléculas astrofísicamente relevantes pueden ser de gran utilidad para los radioastrónomos, espectroscopistas moleculares facilitando la identificación tanto en entornos de laboratorio como en el ISM.

La detección e identificación espectroscópica de estas moléculas puede presentar un desafío debido a la presencia de átomos metálicos que poseen múltiples estados electrónicos próximos en energía con diferentes multiplicidades de spin.

Entre las más de 300 moléculas detectadas en el medio interestelar hasta la fecha<sup>4</sup>, la detección de cianuros e isocianuros metálicos ha sido de gran interés en la investigación astrofísica. En relación con las moléculas carbonadas que contienen magnesio, los primeros indicios surgieron con la detección en 1995 de cianuro e isocianuro de Magnesio por Ziurys y su equipo.<sup>5</sup>

Posteriormente, en 2017<sup>6</sup>, se detectaron acetiluros y cianuros en la región fría de una estrella rica en carbono. La presencia de MgNC en la estrella llamó la atención de la comunidad científica, dando lugar al descubrimiento de más compuestos que contienen magnesio en el ISM.

La creencia de que estructuras isoelectrónicas como MgNC/MgCN, así como MgC<sub>2</sub>H, podrían estar presentes en el ISM llevó a Ziurys y sus colaboradores a registrar los espectros rotacionales puros de MgC<sub>2</sub>H en 1995<sup>7</sup>. Este trabajo ha contribuido

---

<sup>4</sup> <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules>

<sup>5</sup> L. M. Ziurys, A. J. Apponi, M. Guélin, and J. Cernicharo, *ApJ* 445: L47-L50 (1995)).

<sup>6</sup> C. Vastel; J. C. Loison; V. Wakelam; B. Lefloch, Isocyanogen formation in the cold interstellar medium. *Astron. Astrophys.* **2019**, 625, A91.

<sup>7</sup> H. Ding, C. Apetrei, x. Chacaga, and J. P. Maier Department of Chemistry, University of Basel, CH-4056 Basel, Switzerland Received 2007 May 18: accepted 2007 October 4

significativamente al entendimiento de la complejidad molecular en el espacio interestelar.

En 2014 se identificó tentativamente  $\text{MgC}_2\text{H}$  en IRC+10216 <sup>6</sup>. En 2019, Cernicharo <sup>8</sup> descubrió dos especies significativas que contienen magnesio:  $\text{MgC}_3\text{N}$  y  $\text{MgC}_4\text{H}$ , confirmando la presencia de  $\text{MgC}_2\text{H}$ . En 2021, Pardo <sup>9</sup> identificó  $\text{MgC}_5\text{N}$  y su especie isoelectrónica  $\text{MgC}_6\text{H}$  en IRC+10216. Recientemente, en 2023 <sup>10</sup>, se han detectado  $\text{HMgC}_3\text{N}$ ,  $\text{NaC}_3\text{N}$ ,  $\text{MgC}_4\text{H}^+$ , <sup>11</sup>  $\text{MgC}_6\text{H}^+$ ,  $\text{MgC}_3\text{N}^+$  y  $\text{MgC}_5\text{N}^+$  en IRC+10216.

En el año 2008 Meier y colaboradores<sup>12</sup> llevaron a cabo un estudio experimental de las transiciones electrónicas de  $\text{MgC}_n\text{H}$  ( $n=1-3$ ) en fase gaseosa mediante una técnica de ionización de fotones y una fuente de ablación láser. En 2010 <sup>13</sup>, se registraron los espectros de alta resolución de la transición electrónica para  $\text{MgC}_4\text{H}$ . Hasta la fecha, solo se ha detectado el isómero lineal  $\text{MgC}_4\text{H}$  en el laboratorio y en IRC+10216. Desde entonces, la síntesis e identificación de otros isómeros de  $\text{MgC}_4\text{H}$  sigue siendo un desafío abierto.

En relación con las moléculas de magnesio resulta destacable que las moléculas detectadas en el ISM que obedecen a la fórmula general  $\text{MgC}_n\text{H}$ , presentan un número par de átomos de carbono ( $\text{MgC}_2\text{H}$ ,  $\text{MgC}_4\text{H}$  y  $\text{MgC}_6\text{H}$ ). De esta peculiaridad surge la pregunta de si existe la posibilidad de la detección y existencia en el ISM de moléculas hidrocarbonadas con número impar de átomos de Carbono:  $\text{MgCH}$ ,  $\text{MgC}_3\text{H}$  y  $\text{MgC}_5\text{H}$ .

---

<sup>8</sup> J. Cernicharo, C. Cabezas, J. R. Pardo, M. Agúndez, C. Bermúdez, L. Velilla-Prieto, F. Tercero, J. A. López-Pérez, J. D. Gallego, J. P. Fonfría, G. Quintana-Lacaci, M. Guélin, and Y. Endo. *A&A* 630, L2 (2019).

<sup>9</sup> J. R. Pardo, C. Cabezas, J. P. Fonfría, M. Agúndez, B. Tercero, P. de Vicente, M. Guélin, and J. Cernicharo. *A&A* 652, L13 (2021).

<sup>10</sup> C. Cabezas; J. Pardo; M. Agúndez; B. Tercero; N. Marcelino; Y. Endo; P. Nde Vicente; M. Guélin; J. Cernicharo, Discovery of two metallic cyanoacetylides in IRC+ 10216:  $\text{HMgCCCN}$  and  $\text{NaCCCN}$ . *Astron. Astrophys.* 2023, 672, L12.

<sup>11</sup> J. Cernicharo; C. Cabezas; J. Pardo; M. Agúndez; O. Roncero; B. Tercero; N. Marcelino; M. Guélin; Y. Endo; P. de Vicente, The magnesium paradigm in IRC+ 10216: Discovery of  $\text{MgC}_4\text{H}^+$ ,  $\text{MgC}_3\text{N}^+$ ,  $\text{MgC}_6\text{H}^+$ , and  $\text{MgC}_5\text{N}^+$ . *Astron. Astrophys.* 2023, 672, L13.

<sup>12</sup> H. Ding; C. Apetrei; J. Maier, Electronic spectra of  $\text{MgC}_2\text{nH}$  ( $n= 1-3$ ) chains in the gas phase. *Astrophys. J.* 2008, 677 (1), 348.

<sup>13</sup>D. Forthomme; C. Linton; D. Tokaryk; A. Adam; A. Granger, High-resolution laser spectroscopy of the  $A^{\sim}2\Pi-X^{\sim}2\Sigma+$  transition of  $\text{MgC}_4\text{H}$ . *Chem. Phys. Lett.* 2010, 488 (4-6), 116-120.

De esta forma y con el objeto de racionalizar estas alternancias par/impar en las moléculas  $\text{MgC}_n\text{H}$  detectadas en el ISM, en este Trabajo de Fin de Grado se ha realizado un estudio computacional de las moléculas  $\text{MgC}_n\text{H}$ , para  $n=1-6$ . El estudio incluye un análisis estructural y de estabilidad de los distintos isómeros. Se proporciona además información de magnitudes espectroscópicas de vibración y rotación que se presupone que facilitarán 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 estas especies en el contexto astrofísico.

## 2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.

### 2.1. OBJETIVOS.

Los objetivos principales de este Trabajo de Fin de Grado son:

- Llevar a cabo un análisis estructural y energético, de los distintos isómeros de los sistemas  $MgC_nH$  ( $n=1-6$ ) utilizando metodologías Mecano Cuánticas.
- Determinar de magnitudes espectroscópicas de las distintos isómeros de los sistemas  $MgC_nH$  y ( $n=1-6$ ): predecir parámetros de rotación y predecir el espectro de IR de las moléculas estudiadas utilizando metodologías Mecano Cuánticas.
- Estudiar las energías incrementales de enlace de los isómeros lineales de los sistemas  $MgC_nH$  ( $n=1-6$ )
- Estudiar las características de enlace de las diferentes moléculas estudiadas mediante la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas (AIM).

### 2.2. PLAN DE TRABAJO.

Para la consecución de los objetivos marcados, el estudio realizado se llevó a cabo según el siguiente esquema:

- Revisión bibliográfica y selección de los sistemas a estudiar.
- Optimización geométrica y análisis vibracional de cada uno de los isómeros mediante cálculos B3LYP/6-31G (d, p) empleando el paquete de programas Gaussian16.<sup>14</sup>

---

<sup>14</sup> Gaussian 16, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L.

- Optimización geométrica de cada uno de los isómeros mediante cálculos B3LYP/6-311++G(2d,2p) empleando el paquete de programas Gaussian16.<sup>5</sup>
- Selección de los isómeros lineales más estables y análisis de estabilidad.
- Refinamiento de los confórmeros obtenidos por B3LYP/6-311++G(2d,2p), utilizando el nivel de cálculo M08HX/aug-cc-pVTZ empleando el paquete de programas Gaussian16.<sup>5</sup>
- Análisis del enlace utilizando de la Teoría de Bader mediante el programa AIMAll.<sup>15</sup>
- Comparación e interpretación de los resultados.
- Elaboración de conclusiones a partir de los resultados y la bibliografía disponible, con especial énfasis en el ámbito astroquímico.

---

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

<sup>15</sup> AIMAll (Version 19.10.12), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019 (aim.tkgristmill.com).

### 3. METODOLOGÍA.

En este apartado no se pretende realizar una enumeración exhaustiva de la mecánica cuántica y su desarrollo científico, sino indicar de forma resumida la metodología que se ha utilizado en el estudio de las moléculas de interés en este trabajo.

Existe un gran número de métodos computacionales que se diferencian básicamente en el coste computacional. Se pueden clasificar en dos grandes categorías:

- a) Mecánica Molecular
- b) Mecánica Cuántica:
  - I. Métodos semiempíricos.
  - II. Métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).
  - III. Métodos ab initio.

En este trabajo se ha utilizado metodología Mecano Cuántica empleando distintos funcionales de la Teoría del Funcional de la densidad.

#### 3.1. MÉTODOS BASADOS EN LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT).

Los métodos DFT (Density Functional Theory) se centran en la densidad electrónica de un sistema, mientras que en otros métodos de la mecánica cuántica, la atención corresponde a la función de onda.

Cuando se trabaja con funciones de onda, estas dependen de  $3N$  ( $N$ : número de electrones) coordenadas. En el caso de estudiar la densidad electrónica, esta solo es función de 3 variables. El hecho de que dependa de únicamente 3 variables simplifica enormemente la resolución de sistemas con un tamaño mayor.

La Teoría del Funcional de la Densidad se basa en los dos Teoremas de Hohenberg-Kohn<sup>16</sup>, que establecen que las propiedades del Estado fundamental de un átomo o molécula están determinadas por su función de densidad electrónica. En el enfoque de Khon-Sham, la energía de un sistema se formula como una desviación de la energía de un sistema idealizado con electrones que no interactúan. A partir de la ecuación de energía, minimizando la energía con respecto a los orbitales de Khon-Sham, se pueden derivar las ecuaciones Khon-Sham, de manera análoga a las ecuaciones de Hartree-Fock. Del Teorema de Hohenberg-Kohn se obtiene la siguiente ecuación:

$$E = E(\rho) \quad (1)$$

La Teoría DFT se puede desarrollar de manera iterativa partiendo de una densidad inicial (Kohn-Sham). En 1988, Pople y Khon obtuvieron el premio Nobel de Química gracias a sus contribuciones al desarrollo de la Teoría DFT. Demostraron que existe relación entre la densidad electrónica de una molécula y su energía electrónica. La energía es un funcional (función de funciones) de la densidad electrónica, el problema surge del desconocimiento de la forma de ese funcional. La mayoría de funcionales difieren en el tratamiento de la contribución de intercambio y de correlación (funcional de intercambio-correlación).

Dentro de esta teoría, existen diversas aproximaciones, entre las cuales se han elegido para este trabajo, funcionales híbridos. El primer funcional que se utiliza es de los más populares, B3LYP<sup>17</sup>. Las siglas LYP corresponden a un funcional corregido por gradiente Lee-Yang-Parr. Este funcional ofrece buenos resultados en tiempos de cálculo computacional asequibles.

---

<sup>16</sup> Lewars, E.G. (2016). Introduction to Quantum Mechanics in Computational Chemistry. In: Computational Chemistry. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-30916-3\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-30916-3_4)

<sup>17</sup> Tirado-Rives, J. & Jorgensen, W. L. Performance of B3LYP density functional methods for a large set of organic molecules. *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 297–306 (2008).

Además del funcional B3LYP, en este trabajo se ha empleado el funcional M08HX. El funcional M08-hx pertenece a la serie de funcionales de densidad desarrollados por Truhlar y colaboradores<sup>18</sup> conocidos como ‘MXX’. Los primeros funcionales de esta serie son los funcionales M05 y M05-2X. La segunda serie está formada por cuatro funcionales M06, M06-2X, M06-L y M06-HF. Finalmente, la tercera serie de funcionales desarrollada son los M08, formada por los funcionales M08-HX y M08-SO. M08-HX denota “Minnesota 2008 high-X”. Estos funcionales dependen de seis variables: densidades de giro ascendente y descendente ( $\rho_\alpha$  y  $\rho_\beta$ ), sus gradientes de densidad ( $\nabla\rho_\alpha$  y  $\nabla\rho_\beta$ ) y cinética de espín. densidades de energía ( $\tau_\alpha$  y  $\tau_\beta$ ). Se ha demostrado que estos funcionales reproducen con gran exactitud un gran número de magnitudes de relevancia química y física<sup>19</sup>.

### 3.2. FUNCIONES DE BASE.

El conjunto de cálculos matemáticos, así como los algoritmos utilizados en los métodos de química computacional requieren de funciones de base que definan la función de onda descrita por el sistema.

La forma de elegir la función de base más apropiada para el sistema a estudiar es considerando tanto el coste computacional que requiere, siendo óptimo cuando no es demasiado elevado. También es de tener en cuenta que el cálculo de integrales sea lo más sencillo posible, así como también que se proporcione una correcta descripción de la molécula.

---

<sup>18</sup> Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Exploring the Limit of Accuracy of the Global Hybrid Meta Density Functional for Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Theory Comput.* 2008, 4, 1849.

<sup>19</sup> Gould, Tim (2017). "What Makes a Density Functional Approximation Good? Insights from the Left Fukui Function". *J. Chem. Theory Comput.* 13 (6): 2373–2377)

A lo largo de este trabajo de fin de grado se han utilizado las siguientes bases de cálculo:

- Base 6-31+G (d, p)
- Base 6-311++G (2d, 2p)
- Base aug-cc-pVTZ

La base 6-31+G (d, p) es una base de Pople de las denominadas de valencia desdoblada, en particular es una base de calidad doble-zeta para los electrones de valencia descritos por una función contracción de 2 gaussianas primitivas y por una función primitiva. Además, se consideran funciones de polarización, representadas por (d,p), para tener en cuenta la distorsión que provoca el entorno molecular sobre el átomo especificado. En particular se han añadido funciones de tipo d y p, que supone tener en cuenta orbitales de tipo d para describir electrones de tipo p en átomos pesados (distintos de H) y funciones de tipo p en el átomo de hidrógeno.

La base 6-311++G(2d,2p) es una base de Pople de calidad triple-zeta para los electrones de valencia descritos por una función contracción de 3 gaussianas primitivas, 1 gaussiana primitiva y por una función primitiva. Incluye además 2 conjuntos de funciones de polarización, representadas por (2d,2p). La base incluye funciones difusas para átomos pesados y para átomos de hidrógeno representadas mediante (++) que permiten mejorar la descripción de los orbitales a distancias radiales largas.

Otra de las funciones de base de mayor aplicabilidad y calidad que se han utilizado en este Trabajo de Fin de Grado son las denominadas bases de Dunning<sup>20</sup>, suelen emplearse en métodos correlacionados, las cuales han sido diseñadas para métodos post-HF. Estos conjuntos de bases se nombran como:

**aug-cc-pVNZ** [N=D (*Double*), T (*Triple*), Q ...]

---

<sup>20</sup> T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. V. Core-valence basis sets for boron through neon. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007–1023 (1989)

Donde “cc” señala la consistencia en la correlación (*correlation consistent- polarized*), la “pVNZ” indica las funciones de polarización en la capa de valencia (*polarized- Valence- N-Zeta*) en donde *N* hace referencia al tamaño de la base (Double o Triple); y por último, el término “aug” que incluye las funciones difusas, similar al signo + en las bases de Pople.

Al igual que las de Pople pueden incluir funciones difusas con el término aug, quedando la forma aug-cc-pVXZ. En nuestro caso se ha utilizado la base aug-cc-pVTZ una base de calidad triple-z que incluye tanto funciones de polarización como difusas y que permite una descripción de gran calidad de las funciones de onda de un gran número de moléculas.

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

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

La teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM) de Bader es un modelo de la Química Cuántica que permite realizar un análisis topológico de la densidad electrónica  $\rho(r)$ . En concreto para este trabajo se ha usado el paquete de programas dentro del software AIMAll <sup>21</sup>.

El método desarrollado por Bader <sup>22</sup> está basado en la división de la molécula en regiones matemáticas que se corresponden con los átomos que forman la molécula. De esta forma se resuelve un problema químico de densidad electrónica de forma matemática.

---

<sup>21</sup> AIMAll (Version 19.10.12), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019 ([aim.tkgristmill.com](http://aim.tkgristmill.com)).

<sup>22</sup> R. F. Bader, W. A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications. *Chem. Rev.* **91**, 893–928 (1991).

Este método consiste en analizar cómo varía la densidad de carga electrónica de unas regiones a otras, sabiendo que es una función que da la probabilidad de encontrar un electrón en un volumen infinitesimal respecto a un punto central. Algunas de las propiedades de esta función son las que son de interés para el análisis del enlace. Lo más común es emplear la primera y segunda derivadas de la densidad.

Para el tratamiento de estas propiedades es necesario identificar los puntos críticos del sistema, que son aquellos en los que el gradiente de la función (derivadas primeras) se anula. Los puntos críticos de mayor significado químico son:

- (3, -3). Posición de los núcleos: Son máximos locales de  $\rho(r)$  en todas las direcciones. Indican donde se encuentran los átomos de la molécula.
- (3, -1). Puntos críticos de enlace: Son máximos en dos direcciones, pero en la tercera es un mínimo de la función.
- (3, +1). Puntos críticos de anillo: Son máximo en una dirección y mínimo en las otras dos.
- (3, +3). Puntos críticos de caja: Son mínimos locales de  $\rho(\mathbf{r})$ .

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

Para determinar la interacción que existe entre dos átomos es necesario analizar la laplaciana de  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ . Esta magnitud va a indicar en qué átomo existe deficiencia electrónica y en cual exceso. El análisis conjunto de este parámetro con el valor de la  $\rho(\mathbf{r})$  permite identificar los tipos de interacciones:

- Si  $\rho(\mathbf{r})$  tiene un valor elevado y  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) < 0$ , se considera que la carga electrónica se encuentra mayoritariamente en la zona internuclear, denotando por tanto que se comparte la carga, representa de esta forma un enlace covalente.
- Cuando  $\rho(\mathbf{r})$  es pequeña y  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r}) > 0$  se habla de interacción de capa cerrada, característica de enlaces iónicos, enlaces de hidrógeno o moléculas de van der Waals.
- Se dan diversas interacciones intermedias, cuando no se pueden clasificar categóricamente en una de las anteriores.

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

## 4. RESULTADOS.

En primer lugar, se lleva a cabo un análisis de los isómeros lineales para los sistemas de moléculas  $\text{MgC}_n\text{H}$ , con el fin de comparar la estabilidad relativa de todos los isómeros lineales, con movimiento de Mg a lo largo de la cadena, para las 6 moléculas diferentes planteadas:



Posteriormente se realiza un estudio sobre la energía incremental de enlace, a partir del isómero más estable de cada molécula, para obtener una gráfica de energías incrementales en función de 'n', siendo 'n' el número de carbonos en la molécula. De este modo se compara la estabilidad relativa de las moléculas con número de carbonos pares e impares, para su posterior análisis.

La siguiente tarea consiste en el análisis de moléculas con estado electrónico cuadruplete, para las moléculas que no han sido detectadas en el ISM.

Una vez estudiados los distintos isómeros se ha realizado un análisis del enlace dentro del contexto de la teoría de Bader.

Adicionalmente se plantean diferentes isómeros, para la molécula  $\text{MgC}_3\text{H}$ , debido a que su isómero más estable planteado en anteriores estudios es no lineal.

### 4.1. MOLÉCULAS $\text{MgC}_n\text{H}$ .

El paso inicial es la optimización y cálculo de frecuencias de los distintos isómeros lineales del sistema  $\text{MgC}_n\text{H}$ . En primer lugar, se realiza un nivel de cálculo B3LYP/6-31+G (d, p) de cada una de las especies lineales. A partir de esta optimización, se realiza una segunda optimización con una base de mayor tamaño, siendo en este caso B3LYP/6-311++G (2d, 2p). Esta última base de cálculo da resultados de calidad con un tiempo de

cálculo relativamente pequeño. Por último, se han refinado los cálculos para los sistemas de mayor estabilidad empleado el funcional M08-HX con la base aug-cc-pVTZ.

#### 4.2.1. ISÓMEROS LINEALES: ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD.

En este apartado del trabajo, se trata de analizar la estructura y energética de cada uno de los isómeros lineales o cuasi-lineales estudiados con el objeto de establecer la estabilidad relativa y obtener indicios que permitan razonar por qué se han detectado en el ISM las moléculas  $MgC_nH$  con un número par de átomos ( $MgC_2H$ ,  $MgC_4H$  y  $MgC_6H$ ), y no han sido detectadas las moléculas análogas con número impar de átomos de C.

Para ello, se comienza realizando un estudio de los distintos isómeros lineales posibles que se puedan formar para cada molécula. Teniendo en cuenta las condiciones de baja temperatura del medio interestelar se va a considerar como criterio de estabilidad el valor de la Energía Electrónica (EE) incluyendo la Energía en el Punto Cero (ZPE) de cada una de las moléculas.

En la Tabla 1 se muestran las energías relativas para cada uno de los isómeros de fórmula molecular  $MgCH$  obtenidas a los niveles B3LYP/6-31+G (d, p) y B3LYP/6-311++G (2d, 2p).

Tabla 1.. Energías relativas (respecto del isómero más estable) incluyendo la energía de vibración en el punto cero para los isómeros de  $MgCH$ .

Isómero	B3LYP/6-31+G (d, p)	B3LYP/6-311++G (2d, 2p).
	$\Delta E/kcal/mol^{-1}$	$\Delta E/kcal/mol^{-1}$
<b>MgCH (<math>^2A''</math>)</b>	8.17	8.86
<b>MgCH (<math>^4\Sigma^-</math>)</b>	0	0
<b>HMgC (<math>^2\Pi</math>)</b>	59.63	59.59

Como se puede observar, a los dos niveles de teoría empleados en este trabajo, el isómero más estable es el que contiene el átomo de magnesio en posición terminal. El isómero que presenta el átomo de magnesio en posición intermedia se encuentra mucho más alto en energía. Cabe destacar que en su estado fundamental el  $MgCH$  se encuentra en un estado

electrónico cuádruplete ( $^4\Sigma^-$ ) en consonancia con el estudio experimental sobre el MgCH llevado a cabo por Herne y col. en 2019.<sup>23</sup>

En la Figura 1 se muestran las geometrías optimizadas correspondientes al isómero más estable, MgCH en estado electrónico cuádruplete ( $^4\Sigma^-$ ), obtenidas a los tres niveles de teoría utilizados en este trabajo de fin de grado.

MgCH ( $^4\Sigma^-$ )	
B3LYP/6-31+G (d, p)	
B3LYP/6-311++G (2d, 2p)	
M08-HX/aug-cc-pVTZ.	

Figura 1. Geometrías para la molécula de MgCH ( $^4\Sigma^-$ ) optimizada a distintos niveles de teoría.

Como se puede observar también de la Figura 1 las geometrías obtenidas a los tres niveles de teoría están muy próximas.

En la Tabla 2 se muestran las energías relativas para cada uno de los isómeros de fórmula molecular  $\text{MgC}_2\text{H}$  obtenidas a los niveles B3LYP/6-31+G (d, p) y B3LYP/6-311++G (2d, 2p). En este sistema hemos incluido además del isómero con magnesio en posición terminal, el isómero en el que el magnesio se encuentra entre los dos átomos de carbono y el isómero con el átomo de magnesio unido al hidrógeno. Se vuelve a observar que, a los dos niveles de teoría empleados en este trabajo, el isómero más estable es el que contiene el átomo de magnesio en posición terminal. Le sigue en energía el isómero en el

<sup>23</sup> T. S. Hearne; E. Karakriakos; C. L. Dunford; M. Kettner; D. A. Wild y A. J. McKinley A matrix isolation ESR investigation of the MgCH radical J. Chem. Phys. 151, 124304 (2019)

que el magnesio se encuentra enlazado al átomo de hidrógeno y ya se encuentra mucho más alto en energía el isómero que tiene el átomo de magnesio enlazado a los dos átomos de carbono.

Tabla 2. Energías relativas (respecto del isómero más estable) incluyendo la energía de vibración en el punto cero para los isómeros de  $MgC_2H$

Isómero	B3LYP/6-31+G (d, p)	B3LYP/6-311++G (2d, 2p).
	$\Delta E/kcal/mol^{-1}$	$\Delta E/kcal/mol^{-1}$
<b>MgCCH</b> ( $^2\Sigma$ )	0	0
<b>CMgCH</b> ( $^2\Sigma$ )	166.95	170.93
<b>CCMgH</b> ( $^2\Sigma$ )	55.99	57.55

En la Figura 2 se muestran las geometrías optimizadas correspondientes al isómero más estable,  $MgC_2H$  en estado electrónico doblete ( $^2\Sigma$ ), obtenidas a los tres niveles de teoría utilizados en este trabajo de fin de grado.

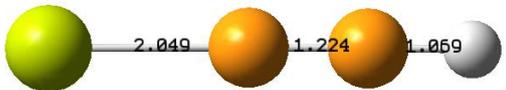
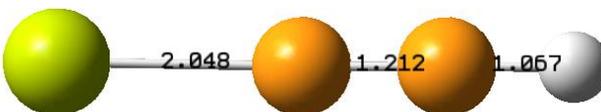
$MgC_2H$ ( $^2\Sigma$ )	
B3LYP/6-31+G (d, p)	
B3LYP/6-311++G (2d, 2p)	
M08-HX/aug-cc-pVTZ.	

Figura 2. Geometrías para la molécula de  $MgC_2H$  ( $^2\Sigma$ ) optimizada a distintos niveles de teoría.

Como se puede observar también de la Figura 2, las geometrías obtenidas a los tres niveles de teoría están muy próximas.

Tabla 3. Energías relativas (respecto del isómero más estable) incluyendo la energía de vibración en el punto cero para los isómeros  $MgC_3H$ . El isómero 1 está representado en la figura 8.

Isómero	B3LYP/6-31+G (d, p)	B3LYP/6-311++G (2d, 2p).
	$\Delta E/kcal/mol^{-1}$	$\Delta E/kcal/mol^{-1}$
<b>MgCCCH</b> $^2\Sigma$	33.31	1.93
<b>CMgCCH</b> $^2\Sigma$	144.46	107.43
<b>CCMgCH</b> $^2\Sigma$	114.23	80.27
<b>CCCMgH</b> $^2\Sigma$	58.09	28.39
<b>MgC<sub>3</sub>H isómero cíclico (1)</b>	0	0

En la Tabla 3 se muestran las energías relativas para cada uno de los isómeros de fórmula molecular  $MgC_3H$  obtenidas a los niveles B3LYP/6-31+G (d, p) y B3LYP/6-311++G (2d, 2p). En este sistema hemos incluido además del isómero con magnesio en posición terminal, los isómeros en el que el magnesio se encuentra entre dos átomos de carbono y el isómero con el átomo de magnesio unido al hidrógeno. Además, se incluye un isómero cíclico (al que llamamos isómero 1) debido a que se observa que es más estable. En este caso, este isómero cíclico es el más estable, seguido del isómero con Mg en posición terminal, y seguido del resto de isómeros. Se observa lo mismo para ambos niveles de cálculo, aunque las diferencias en energía son mayores en B3LYP/6-31+G (d, p).

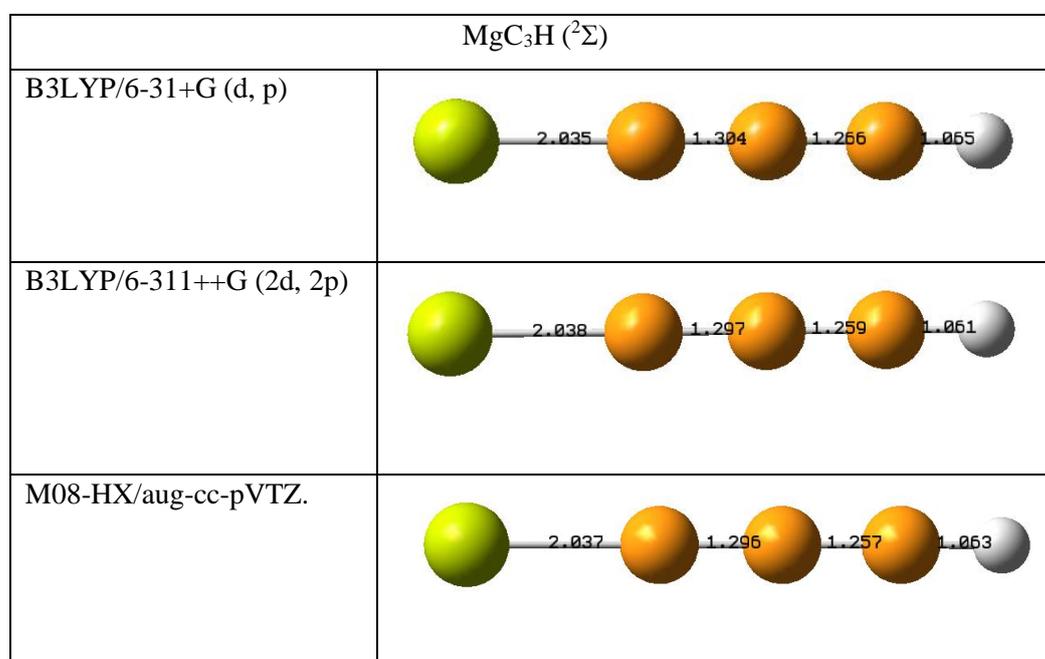


Figura 3. Geometrías para el isómero lineal de  $MgC_3H (^2\Sigma)$  más estable optimizado a distintos niveles de teoría.

Tabla 4. Energías relativas (respecto del isómero más estable) incluyendo la energía de vibración en el punto cero para los isómeros  $MgC_4H$ .

Isómero	B3LYP/6-31+G (d, p)	B3LYP/6-311++G (2d, 2p).
	$\Delta E/kcal/mol^{-1}$	$\Delta E/kcal/mol^{-1}$
<b>MgCCCCH</b> $^2\Sigma$	0	0
<b>CMgCCCH</b> $^2\Sigma$	118.96	120.01
<b>CCMgCCH</b> $^2\Sigma$	51.52	48.93
<b>CCCMgCH</b> $^2\Sigma$	113.35	121.81
<b>CCCCMgH</b> $^2\Sigma$	64.70	52.75

Se continúa observando que, a los dos niveles de teoría empleados en este trabajo, el isómero más estable es el que contiene el átomo de magnesio en posición terminal. El siguiente en energía es el isómero que está en medio de la cadena carbonada, siguiéndole en energía el isómero con el Mg unido al hidrógeno.

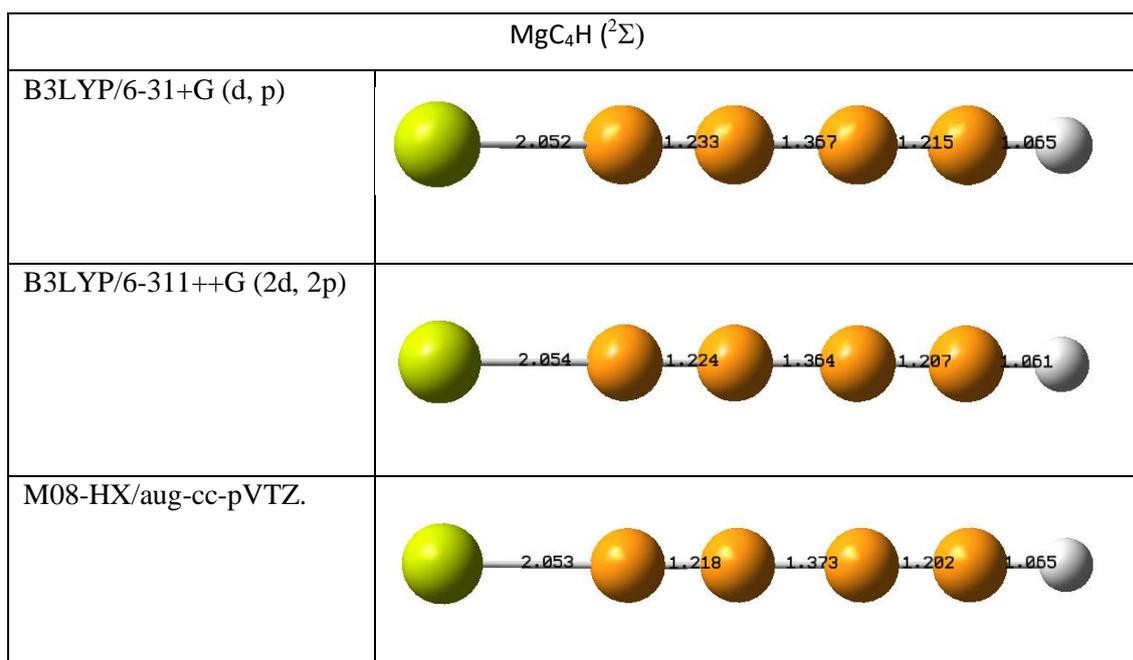


Figura 4. Geometrías para la molécula de  $MgC_4H$  ( $^2\Sigma$ ) optimizada a distintos niveles de teoría.

Como se puede observar también de la Figura 4, las geometrías obtenidas a los tres niveles de teoría están muy próximas entre si.

Tabla 5. Energías relativas (respecto del isómero más estable) incluyendo la energía de vibración en el punto cero para los isómeros  $MgC_5H$ .

Isómero	B3LYP/6-31+G (d, p)	B3LYP/6-311++G (2d, 2p).
	$\Delta E/kcal/mol^{-1}$	$\Delta E/kcal/mol^{-1}$
<b>MgCCCCCH</b> $^2\Sigma$	47.01	1.25
<b>CMgCCCCH</b> $^2\Sigma$	125.09	78.13
<b>CCMgCCCH</b> $^2\Sigma$	107.72	59.96
<b>CCCMgCCH</b> $^2\Sigma$	75.95	26.51
<b>CCCCMgCH</b> $^2\Sigma$	125.35	46.76
<b>CCCCCMgH</b> $^2\Sigma$	73.63	27.38
<b>MgCCCCCH</b> $^4\Sigma^-$	0	0

De igual modo, a los dos niveles de teoría empleados en este trabajo, el isómero más estable es el que contiene el átomo de magnesio en posición terminal, en estado electrónico cuadruplete, seguido del mismo isómero, pero en estado electrónico doblete. Los isómeros que presentan el átomo de magnesio en posición intermedia se encuentran mucho más altos en energía. Siguiendo al más estable se encuentra el isómero que contiene al Mg unido al H el resto de isómeros tienen mayor energía.

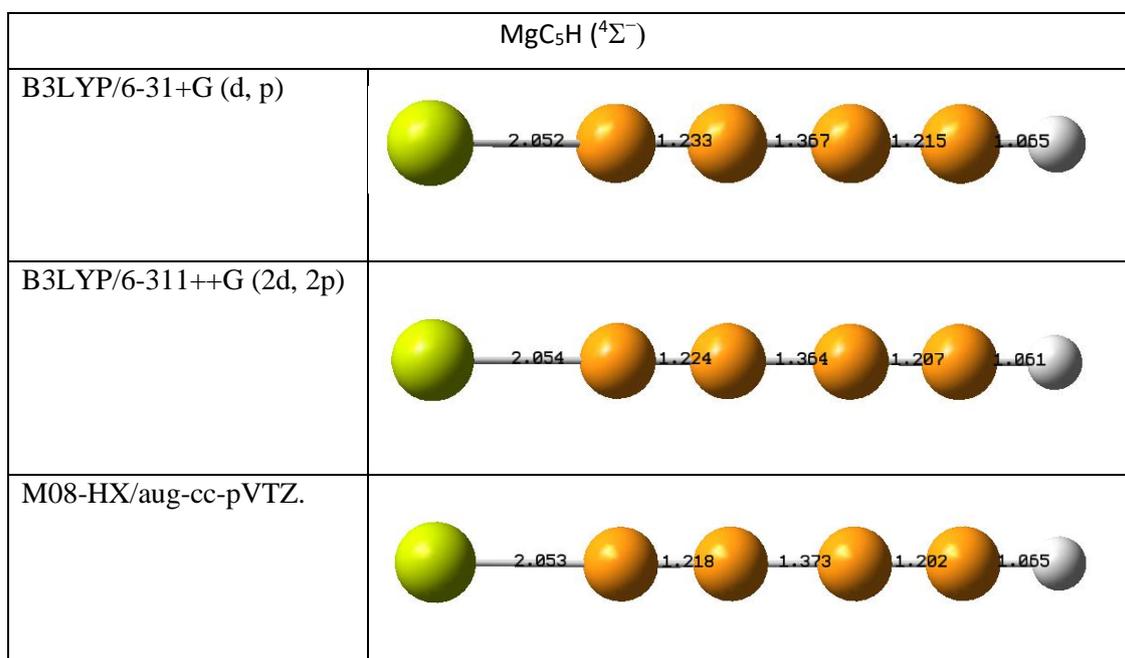


Figura 5. Geometrías para la molécula de  $MgC_5H (^4\Sigma^-)$  optimizada a distintos niveles de teoría.

Tabla 6. Energías relativas (respecto del isómero más estable) incluyendo la energía de vibración en el punto cero para los isómeros  $MgC_6H$ .

Isómero	B3LYP/6-31+G (d, p)	B3LYP/6-311++G (2d, 2p).
	$\Delta E/kcal/mol^{-1}$	$\Delta E/kcal/mol^{-1}$
<b>MgCCCCCH</b> $^2\Sigma$	0	0
<b>CMgCCCCCH</b> $^2\Sigma$	109.90	111.11
<b>CCMgCCCCCH</b> $^2\Sigma$	52.01	107.35
<b>CCCMgCCCH</b> $^2\Sigma$	90.89	91.28
<b>CCCCMgCCH</b> $^2\Sigma$	46.86	45.07
<b>CCCCCMgCH</b> $^2\Sigma$	106.02	106.70
<b>CCCCCCMgH</b> $^2\Sigma$	48.61	92.62

A los dos niveles de teoría empleados en este trabajo, el isómero más estable es el que contiene el átomo de magnesio en posición terminal. Los isómeros que presentan el átomo de magnesio en posición intermedia se encuentran mucho más altos en energía.

Los isómeros CCMgCCCCCH y CCCCCCCMgH presentan una diferencia significativa en energía relativa obtenida tras realizar sus optimizaciones con el nivel de cálculo B3LYP/6-311++G (2d, 2p).

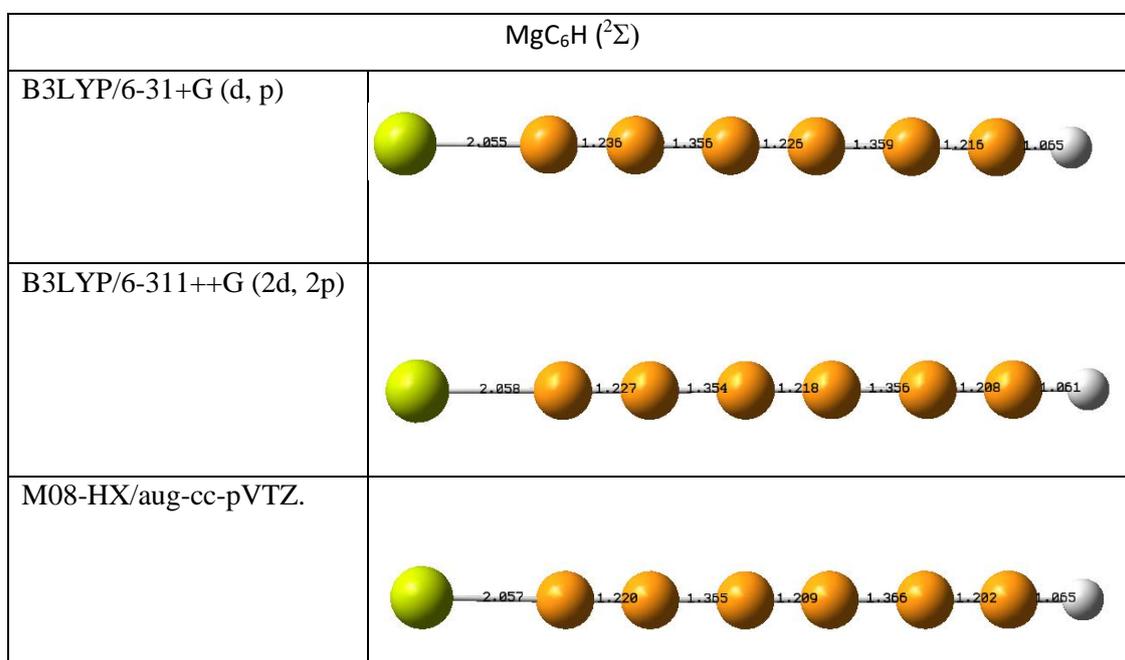


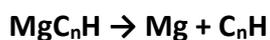
Figura 6. Geometrías para la molécula de  $MgC_6H$  ( $^2\Sigma$ ) optimizada a distintos niveles de teoría.

En todos los casos, las distancias Mg-C son similares. Esto mismo ocurre con las distancias C-H, que es similar en todos los casos. Por otro lado, las distancias entre carbonos a lo largo de la cadena carbonada varían ligeramente.

Aunque es difícil establecer conclusiones generales ya que las geometrías obtenidas corresponden a un conjunto de formas resonantes, se observa que los isómeros con un número par de átomos de carbono muestran distancias de enlace compatibles con estructuras acetilénicas alternando enlaces C-C sencillos con enlaces C≡C triple. En el caso de los isómeros con número impar de átomos de carbono las distancias de enlace ponen de manifiesto estructuras de resonancia dominantes de tipo cumulénico con enlaces dobles C=C. Estos isómeros, como se ha indicado en su estado fundamental, presentan estados electrónicos cuadrupletes, con los electrones desapareados en el Mg y en los dos carbonos terminales.

El objetivo de este primer estudio energético es la obtención de un gráfico que represente las energías incrementales de enlace en función de n, donde n es el número de carbonos presentes en la molécula. La obtención de esta gráfica se realiza a partir del estudio de las energías de disociación del Mg de la molécula.

El cálculo de la energía incremental se obtiene como el cálculo de la reacción correspondiente al proceso de disociación del magnesio de la cadena, generando magnesio libre y el resto de la cadena hidrocarbonada. La fórmula general de la reacción es:



Por lo tanto, el cálculo de la energía de esta reacción se obtiene mediante la fórmula:

$$\Delta E = [E(\text{Mg}) + E(\text{C}_n\text{H}) + \text{ZPE}(\text{C}_n\text{H})] - [E(\text{MgC}_n\text{H}) + \text{ZPE}(\text{MgC}_n\text{H})]$$

Para poder realizar estos cálculos energéticos, en primer lugar, se optimizan y obtienen los valores energéticos para todos los reactivos y productos de las correspondientes reacciones de disociación.

En la Figura 7 se muestra la variación de la energía incremental de enlace respecto del número de átomos de carbono

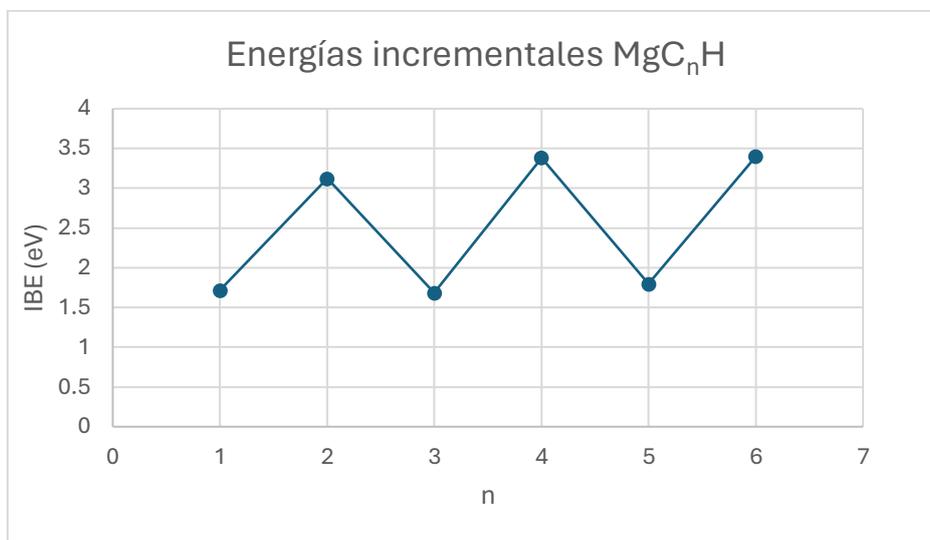


Figura 7. Representación de las energías incrementales de enlace en función de n para  $MgC_nH$ .

A partir de la representación obtenida en la Figura 7, se puede observar la alternancia par-impar que presenta esta serie de moléculas. Se puede predecir la diferente estabilidad de las moléculas estudiadas a partir de estos valores.

En todo caso, todos los valores son positivos, lo cual refleja que los reactivos están energéticamente más abajo que los productos. Sin embargo, esta diferencia de energía entre reactivos y productos es lo que difiere en las moléculas con número de carbonos pares, de las de carbonos impares. Los valores de energías incrementales para las moléculas con número de carbonos pares tienen un valor mayor que las de las moléculas con número impar de carbonos. Estos valores representan esa distancia entre reactivos y productos de la reacción de disociación del magnesio estudiada.

En el caso de las moléculas con número par de carbonos se obtienen los valores más altos en la representación. Esto indica que hay mayor diferencia energética entre reactivos y productos. Esta mayor diferencia indica que son estables frente a la disociación del magnesio.

Sin embargo, en el caso de las moléculas con número impar de carbonos presentan unas diferencias energéticas menores. Este dato indica que su disociación es más probable que en el caso de las moléculas con n par.

A partir de estos resultados, se observa la alternancia par-impar en energías incrementales de las distintas moléculas. Las moléculas  $\text{MgC}_2\text{H}$ ,  $\text{MgC}_4\text{H}$ ,  $\text{MgC}_6\text{H}$ , ya han sido detectadas, por lo tanto, sus valores de energías son de moléculas estables. Sin embargo, las moléculas  $\text{MgCH}$ ,  $\text{MgC}_3\text{H}$ ,  $\text{MgC}_5\text{H}$  no han sido detectadas. Este hecho puede surgir de que su estabilidad no sea suficiente como para estar presentes y poder ser detectadas.

#### 4.2.1. $\text{MgC}_3\text{H}$ : OTRAS ESTRUCTURAS.

Se elige la molécula  $\text{MgC}_3\text{H}$  para realizar cálculos a varios diferentes a los ya planteados, debido a que, en la investigación bibliográfica anterior al comienzo del estudio de este trabajo, se tuvo en cuenta un artículo en el cual se realizaban cálculos para estas moléculas. La intención de estos cálculos, que en este caso se realizan con otra base de cálculo distinta, en el estudio<sup>24</sup> han sido calculados a nivel ROCCSD(T)/cc-pVTZ, mientras que en este trabajo de fin de grado se realizan cálculos a nivel B3LYP/6-311++G (2d, 2p), es la obtención de valores termodinámicos para su posterior comparación con las moléculas estables, y a la vez, comparar si hay una diferencia significativa en energía entre moléculas lineales y no lineales, observando en este caso, si las no lineales son más estables.

Se lleva a cabo el mismo procedimiento de cálculo que para los isómeros anteriores. En la siguiente tabla se recogen las estructuras de los 8 isómeros adicionales, estudiados para  $\text{MgC}_3\text{H}$ .

---

<sup>24</sup> Sunanda Panda, Devipriya Sivadasan, Nisha Job, Aland Sinjari, Krishnan Thirumoorthy, Anakuthil Anoop, and Venkatesan S. Thimmakonda *The Journal of Physical Chemistry A. Why Are  $\text{MgC}_3\text{H}$  Isomers Missing in the Interstellar Medium?* **2022** 126 (27), 4465-4475 DOI: 10.1021/acs.jpca.2c02220

Tabla 7. Energías relativas (respecto del isómero más estable) incluyendo la energía de vibración en el punto cero para otros isómeros de  $\text{MgC}_3\text{H}$ .

Isómero	B3LYP/6-311++G (2d, 2p).
	$\Delta E/\text{kcal/mol}^{-1}$
MgCCCH	1.926454497
ISÓMERO 1	0
ISÓMERO 2	5.390307533
ISÓMERO 3	14.66489954
ISÓMERO 4	14.46409647
ISÓMERO 5	27.66062352
ISÓMERO 6	25.64631768
ISÓMERO 7	43.87547179
ISÓMERO 8	66.25246442

En la tabla 7 se ha llevado a cabo una comparación de energías entre el isómero lineal más estable y el resto de isómeros optimizados en este apartado del trabajo. Los resultados de las energías relativas considerados en esta tabla demuestran que el isómero más estable no es el lineal, sino que es el isómero 1, el cual posee un anillo en su estructura. Las estructuras de estos isómeros están incluidas en la figura 8.

La forma cíclica y lineal están muy próximas en energía, pero es ligeramente superior en energía el isómero lineal. Por lo tanto, se obtiene que, en este caso, para una molécula con número de carbonos impar, la presencia de un isómero no lineal es la estructura más probable en cuanto a su posible identificación.

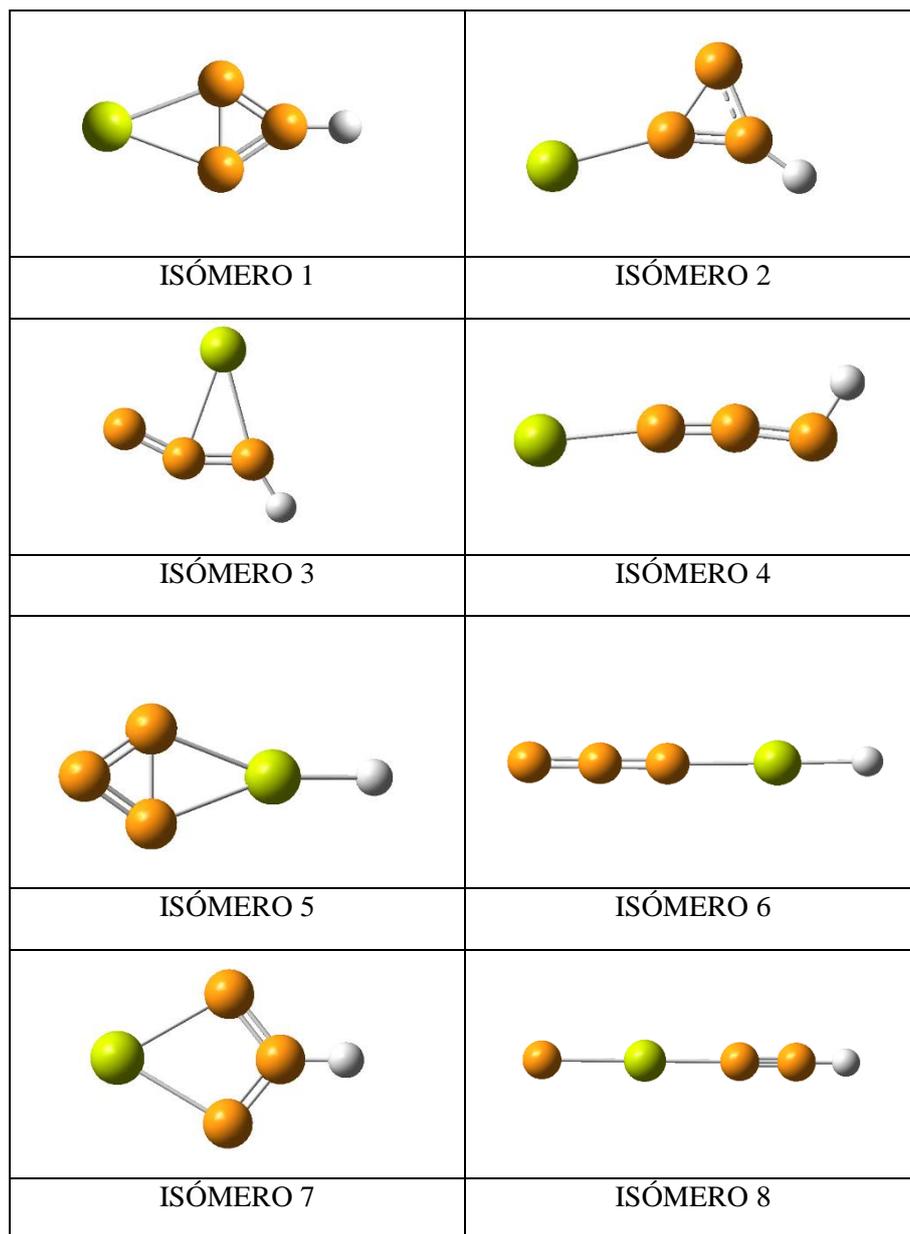


Figura 8. Geometrías para isómeros propuestos de la molécula de  $MgC_3H$ .

Se hace también una comparación de energías entre el isómero lineal más estable estudiado anteriormente y el isómero cíclico más estable de los últimos isómeros optimizados.

#### 4.2.4. ANÁLISIS DE ENLACE.

A lo largo de esta parte del trabajo, se han obtenido resultados de todas moléculas estudiadas en estado electrónico doblete. En el caso de las moléculas que contienen número impar de carbonos, también se han estudiado con estado electrónico cuadruplete.

En el caso de las moléculas con estado electrónico doblete, la estructura de la molécula posee un electrón desapareado. En el caso de las que tienen estado electrónico cuadruplete, son 3 electrones desapareados presentes en la estructura de la molécula.

Por lo tanto, se hace un análisis de cuál es la posición más probable de situación de los electrones desapareados a lo largo de la cadena de la molécula.

Se utiliza el paquete de programas AIMAll para llevar a cabo el análisis de la densidad electrónica en términos de la Teoría de Bader. Posteriormente se obtiene la visualización de los grafos moleculares. De este modo se pueden caracterizar las distintas interacciones de enlaces en las moléculas estudiadas.

En los grafos se muestran los puntos críticos de enlace como puntos verdes; puntos críticos de ciclos como puntos rojos.

Simultáneamente, con el objetivo de caracterizar las interacciones de enlace y ver la distribución de la densidad electrónica, se analiza la Laplaciana de la densidad electrónica a través de los mapas de contorno de la Laplaciana de densidad electrónica de los distintos isómeros.

Se realiza un estudio de los isómeros lineales más estables en su estado electrónico doblete, y posteriormente el mismo análisis, en este caso únicamente a las moléculas con número impar de carbonos, en estado electrónico cuadruplete.

Para cada una de las moléculas estudiadas hemos calculado la densidad electrónica,  $\rho(\mathbf{r})$ , de los puntos críticos de enlace, su Laplaciana,  $\Delta^2\rho(\mathbf{r})$ , y la densidad de energía total,  $H(\mathbf{r})$ . En todos los sistemas considerados en este Trabajo de Fin de Grado los parámetros

correspondientes a los enlaces C-C y C-H son compatibles con interacciones de capa cerrada típicas de enlaces covalentes: densidades electrónicas altas, Laplacianas y densidades de energía total negativas. Sin embargo las interacciones entre el átomo de magnesio y el carbono presentan características típicas de capa abierta: densidades electrónicas relativamente bajas y Laplacianas y densidades de energía total negativas (o positivas con magnitudes muy pequeñas).

A modo de ejemplo se muestran los resultados obtenidos de la densidad para la molécula de  $\text{MgC}_2\text{H}$  ( $^2\Sigma$ ). Como se puede observar las magnitudes de enlace muestran valores indicativos de interacciones covalentes para los enlaces C-C y C-H e interacciones iónicas para el enlace C-Mg

*Tabla8. Propiedades topológicas de puntos críticos de enlace expresadas en unidades atómicas. Densidad electrónica, Laplaciana de la densidad y Densidad de Energía total*

<b>Atoms</b>	$\rho(r)$	$\Delta^2\rho(r)$	$H(r)$
<b>C2 - H3</b>	0.294246	-1.149348	-0.323799
<b>C1 - C2</b>	0.419909	-1.45897	-0.648975
<b>C1 - Mg4</b>	0.057143	0.280839	-0.002663

En la figura 7 se muestran los mapas de contorno de la laplaciana de la densidad electrónica de las moléculas más estables de cada uno de los sistemas estudiados (cuadrupletes o dobletes).

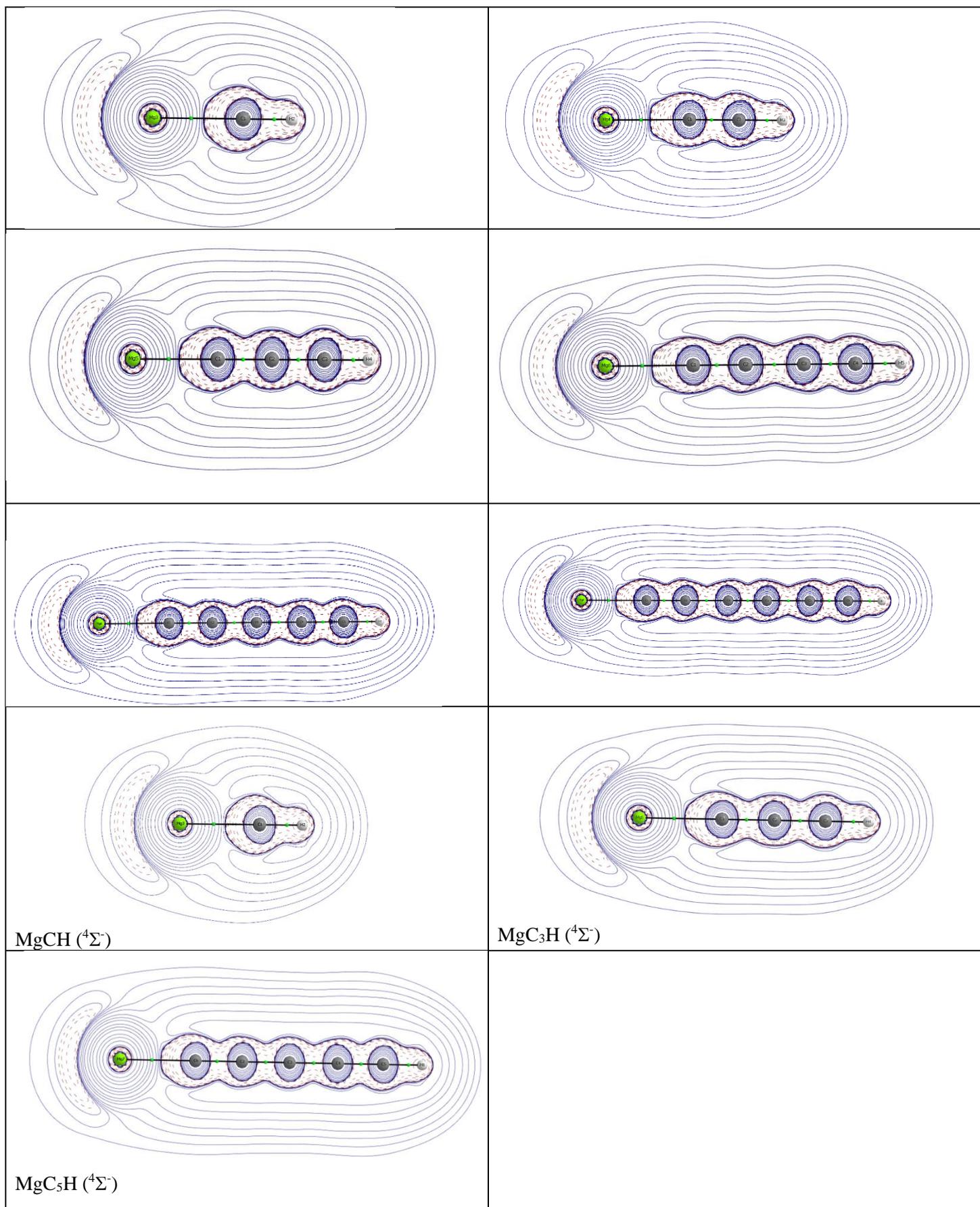


Figura 9. Mapas de contorno de la Laplaciana de la densidad electrónica y grafos moleculares para  $MgC_nH$  en estado electrónico doblete, y  $MgCH$ ,  $MgC_3H$ ,  $MgC_5H$ , en estado electrónico cuádruplete.

Las líneas rojas discontinuas representan interacciones compartidas. Estas interacciones son propias de enlaces covalentes. A su vez se representan también líneas continuas de color azul. Estas líneas representan las interacciones que son de capa cerrada. Estas interacciones son características en el caso de enlaces iónicos.

En los diferentes mapas mostrados, se observan interacciones compartidas a lo largo de la cadena hidrocarbonada, por lo tanto, está constituida por enlaces covalentes. Sin embargo, la interacción entre el Mg y el C al que está unido es de tipo interacción cerrada, lo cual representa un enlace iónico.

En el caso de los isómeros lineales con estado electrónico doblete, todos aparentan tener el mismo tipo de estructura. Poseen una cadena carbonada con un H en el extremo, toda ella formada por enlaces covalentes. Contiguo al C está el Mg, con el cual se tiene una interacción iónica.

A partir de los mapas de contorno de la laplaciana de densidad electrónica se podría asumir que el electrón desapareado está localizado en el Mg terminal, en todos los casos.

Debido a que se ha realizado un estudio de otras estructuras para  $\text{MgC}_3\text{H}$ , se lleva a cabo su análisis de enlace del mismo modo, para estado electrónico doblete.

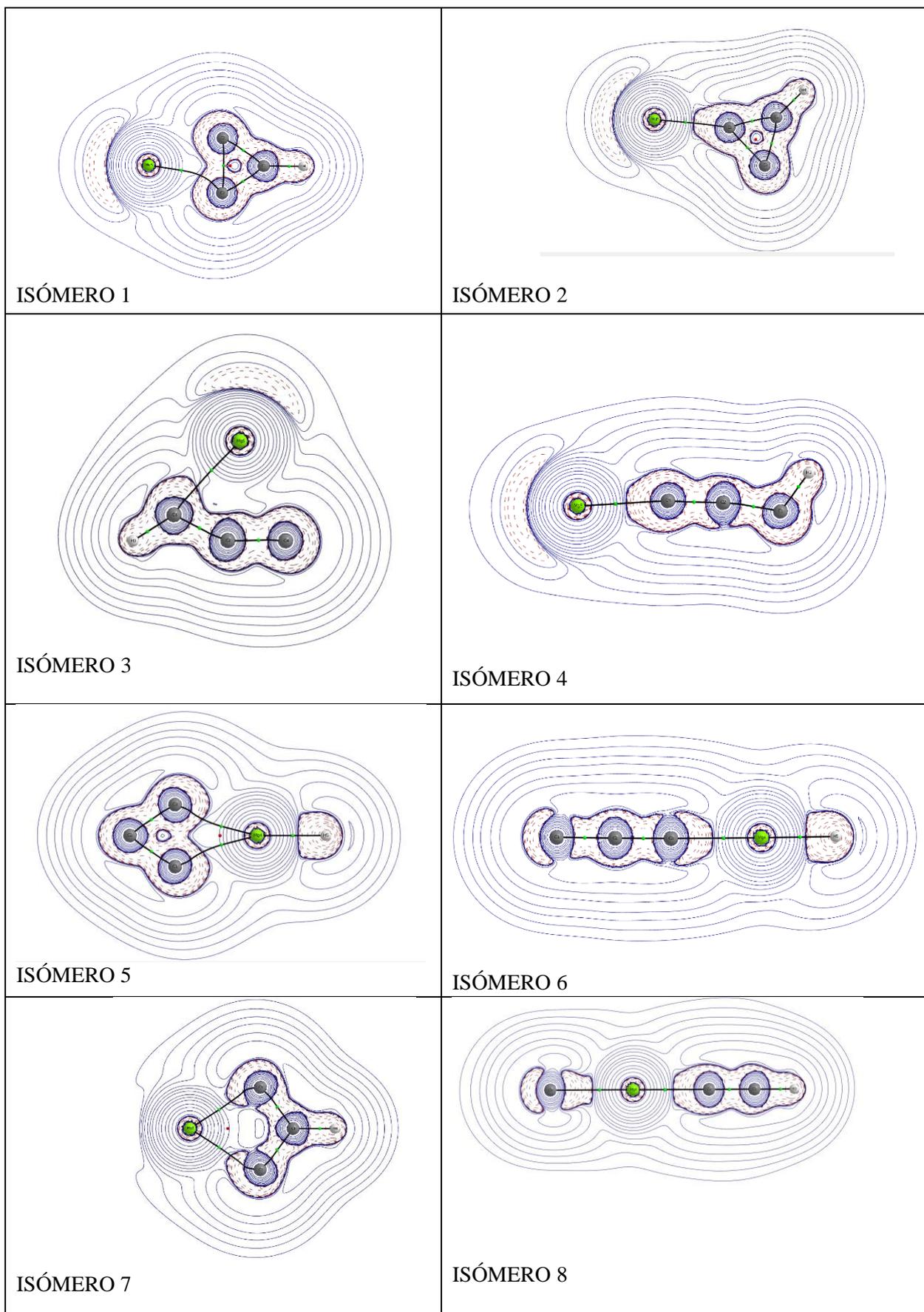


Figura 10. Mapas de contorno de la Laplaciana de la densidad electrónica y grafos moleculares para otros isómeros de  $MgC_3H$  en estado electrónico doblete.

En este caso, se tienen estructuras que poseen punto crítico de anillo, típico de estructuras cíclicas, como se observa en los isómeros 1,2,5,8. También se observa una región de líneas rojas discontinuas junto al átomo de Mg de las distintas moléculas estudiadas, lo cual podría ser la visualización del electrón desapareado.

#### 4.2.3. MAGNITUDES ESPECTROSCÓPICAS.

En este apartado se proporciona información espectroscópica para las moléculas estudiadas que esperamos facilite la caracterización en el laboratorio y la detección interestelar de estas moléculas mediante espectroscopía de microondas e infrarrojo.

Para todos los isómeros estudiados se han determinado los espectros de IR, las frecuencias vibracionales, las constantes de rotación y el momento dipolar. En este apartado se muestran los resultados obtenidos para los isómeros más estables de cada una de las familias estudiadas  $MgC_nH$  ( $n=1$  hasta 6) Todos los parámetros espectroscópicos y el espectro de IR se han calculado al nivel 6-311++G(2d,2p).

##### - MgCH

La molécula de MgCH (4S) presenta 4 modos normales de vibración (2 de ellos degenerados). En la Tabla 9 se presentan los valores de las frecuencias e intensidades de IR de todos los modos normales. Como se puede observar, el modo de vibración mas intenso corresponde al stretching Mg-C.

*Tabla 9. Modos de vibración correspondientes a la molécula MgCH.*

MODO	$\omega$ (cm-1)	I (km/mol)
1	-202.92	0.6584
2	-202.92	0.6584
3	618.44	94.8609
4	3112.97	29.6796

En la figura 11 se presenta el espectro de infrarrojo obtenido para esta molécula.

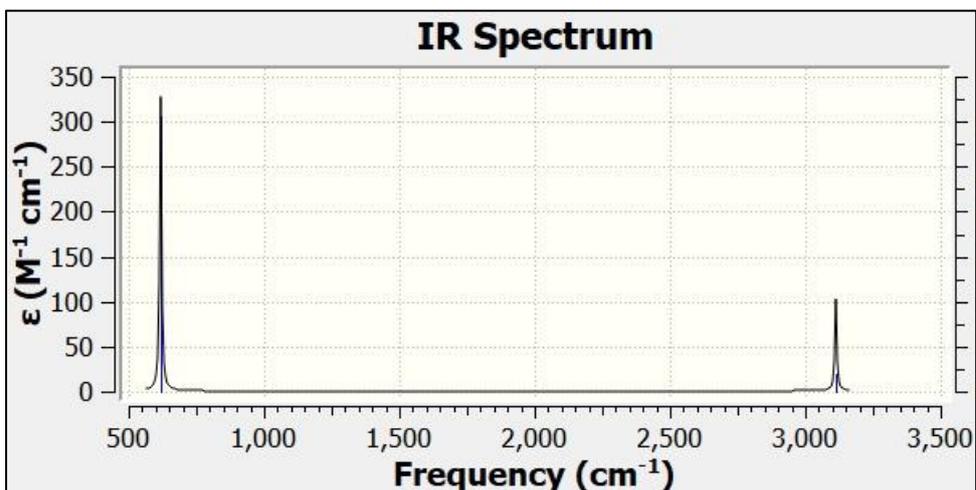


Figura11. Espectro de IR de MgCH.

- MgC<sub>2</sub>H.

La molécula de MgC<sub>2</sub>H tiene 6 modos de vibración. Entre los más intensos se encuentran los asignados en la tabla 10. El más intenso corresponde al modo stretching Mg-C.

Tabla 10. Modos de vibración correspondientes a la molécula MgC<sub>2</sub>H.

MODO	$\omega$ (cm-1)	I (km/mol)
2	487.27	95.2884
4	701.61	47.8220
3	700.05	44.0972

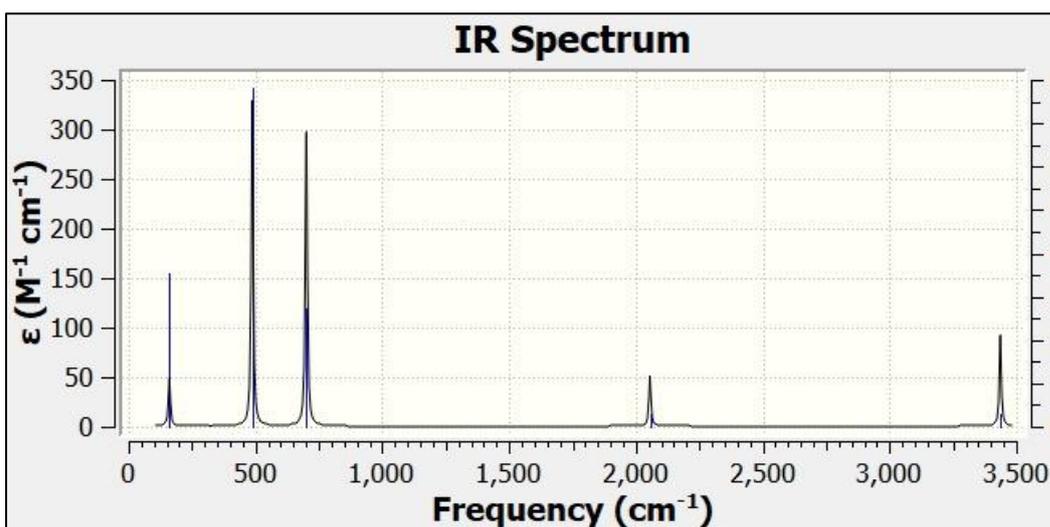


Figura 12. Espectro de infrarrojo para la molécula  $MgC_2H$ .

-  $MgC_3H$ .

Se ha estudiado el isómero lineal  $MgC_3H$  cuádruplete, para el cual se han obtenido 10 modos normales de vibración, entre los cuales los más intensos están incluidos en la tabla 11. El modo de vibración más intenso vuelve a corresponder al de stretching Mg-C.

Tabla 11. Modos de vibración correspondientes a la molécula  $MgC_3H$  lineal es estado electrónico cuádruplete.

MODO	$\omega$ (cm-1)	I (km/mol)
5	432.47	88.05
10	344.96	83.35
3	248.52	52.65

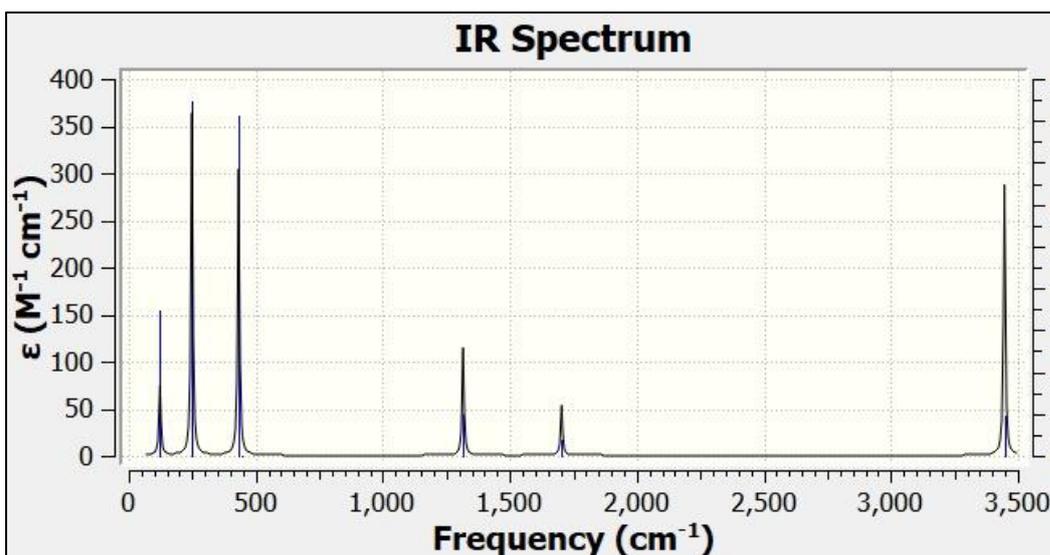


Figura 13. Espectro de infrarrojo para el isómero lineal en estado electrónico cuádruplete de  $MgC_3H$ .

-  $MgC_4H$ .

Se ha estudiado el isómero lineal más estable de  $MgC_4H$  para el cual se ha obtenido un espectro de infrarrojo, que se ilustra en la figura 14. Este espectro consta de 13 modos normales de vibración, de los cuales los 3 más intensos se encuentran incluidos en la tabla 12. El modo más intenso corresponde con stretching H-C.

Tabla 12. Modos de vibración más intensos para la molécula  $MgC_4H$  lineal más estable.

MODO	$\omega$ (cm-1)	I (km/mol)
13	3469.61	113.27
5	2085.74	88.03
11	972.15	76.58

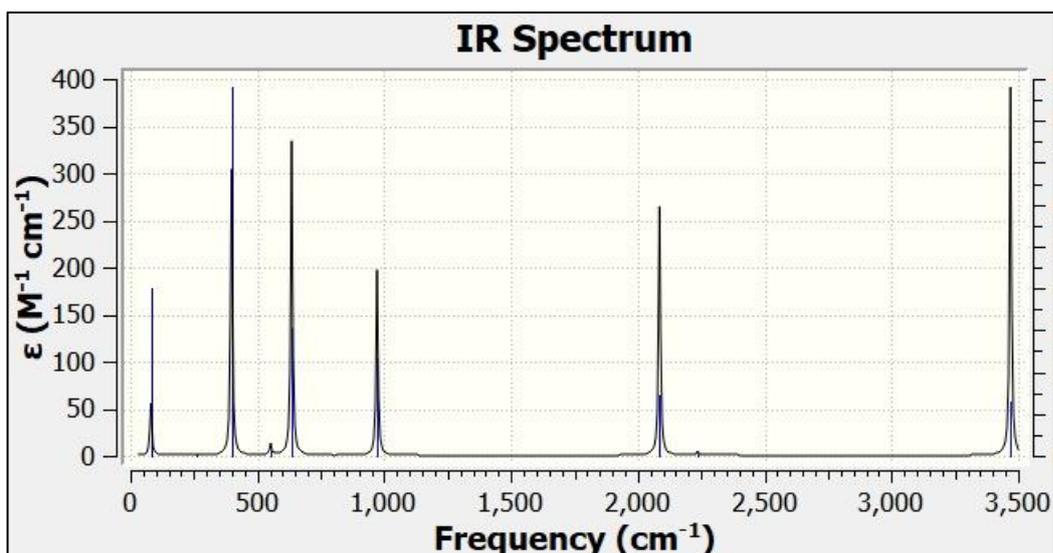


Figura 14. Espectro de infrarrojo para la molécula  $MgC_4H$  lineal más estable.

-  $MgC_5H$ .

Se realiza el estudio espectroscópico para el isómero con estado electrónico cuádruplete de  $MgC_5H$ . Esta molécula posee 16 modos normales de vibración. Se incluyen los 3 más intensos en la tabla 13. El modo más intenso corresponde con el modo stretching H-C.

Tabla 13. Modos de vibración más intensos para la molécula  $MgC_5H$  lineal en estado electrónico cuádruplete.

MODO	$\omega$ ( $cm^{-1}$ )	I (km/mol)
16	3457.43	136.87
13	1559.65	89.81
5	372.53	89.08

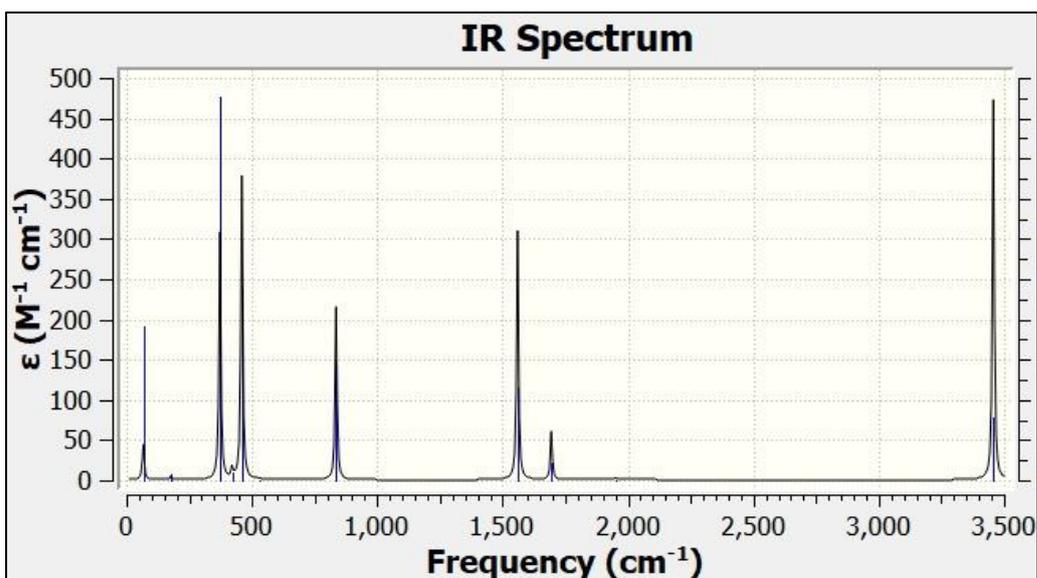


Figura 15. Espectro de infrarrojo para la molécula  $MgC_3H$  lineal en estado electrónico cuadruplete.

-  $MgC_6H$ .

En último lugar, se realiza el estudio espectroscópico para el isómero más estable lineal de  $MgC_6H$ , para el cual se obtienen 16 modos normales de vibración. Los 3 modos más intensos se incluyen en la tabla 14. El modo normal más intenso corresponde con el modo stretching H-C.

Tabla 14. Modos de vibración más intensos para la molécula  $MgC_6H$  lineal más estable.

MODO	$\omega$ (cm-1)	I (km/mol)
19	3467.56	159.92
14	709.06	86.32
7	350.85	77.60

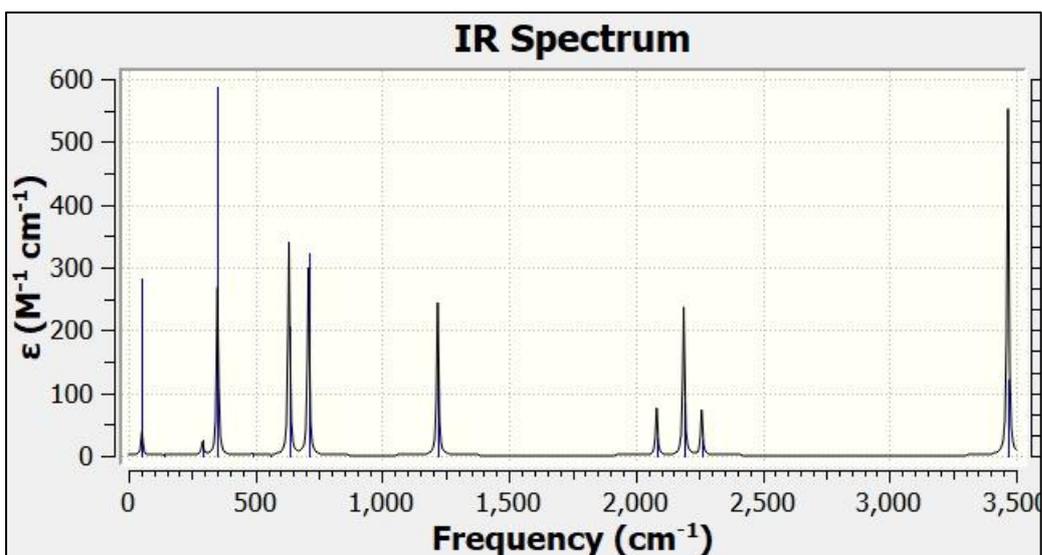


Figura 16. Espectro de infrarrojo para la molécula  $MgC_6H$  lineal más estable.

En la Tabla 15 se muestran las constantes de rotación y los momentos dipolares de las estructuras más estables dentro de cada familia  $MgC_nH$  de compuestos estudiados. Estos parámetros espectroscópicos son necesarios para la identificación por espectroscopía de rotación. Como se puede observar, los momentos dipolares de todas las moléculas son lo suficientemente elevados para que se puedan caracterizar mediante espectroscopía de rotación.

Tabla 15. Parámetros espectroscópicos para las moléculas lineales dobles para las que contienen  $n^\circ$  de carbonos pares, y en estado electrónico cuádruple para las de número impar de carbonos.

MOLÉCULA	$\mu$ dipolar (Debye)	$B_e$ (Ghz)
$MgCH$	1.42	13.63
$MgC_2H$	1.75	4.93
$MgC_3H$	1.75	2.38
$MgC_4H$	2.32	1.08
$MgC_5H$	2.49	0.86
$MgC_6H$	2.87	0.58

## 5. CONCLUSIONES

En este Trabajo de Fin de Grado se ha llevado a cabo un estudio computacional utilizando metodologías mecanocúanticas para distintos isómeros de fórmula molecular  $\text{MgC}_n\text{H}$  ( $n=1-6$ ). Además, se ha realizado un análisis topológico de la densidad electrónica con el propósito de analizar las interacciones de enlace.

Para las moléculas más estables de cada uno de los sistemas estudiados se ha realizado un estudio conformacional y espectroscópico con el objeto de aportar información que facilite su caracterización en el laboratorio o detección interestelar.

El estudio realizado permite extraer las siguientes conclusiones:

- I. Se han estudiado isómeros de fórmula molecular  $\text{MgC}_n\text{H}$  utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT). A todos los niveles de cálculo utilizados el isómero más estable es la molécula que presenta un estado electrónico cuadruplete en el caso de las moléculas con número impar de átomos de carbono y dobletes en los sistemas con número par de C.
- II. Con el objeto de caracterizar las interacciones de enlace, se ha aplicado la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas (AIM). Para ello se han analizado magnitudes relacionadas con la densidad electrónica y su Laplaciana en los puntos críticos de enlace. Los resultados obtenidos indican que de forma general todos los enlaces C-C y C-H muestran características típicas de interacciones compartidas. Mientras que los enlaces C-Mg presentan características típicas de interacciones de capa abierta.
- III. Se ha llevado a cabo un estudio de la energía incremental de enlace observándose una alternancia par/impar en la estabilidad de los isómeros. Nuestro estudio pone de manifiesto que los isómeros con número par de átomos de carbono son relativamente más estables con sus adyacentes con número impar de átomos de carbono. Creemos que esta característica permite explicar por qué no se han detectado hasta la fecha los sistemas de estructura lineal con número impar de átomos de carbono.
- IV. Se ha realizado un estudio de los distintos isómeros de fórmula molecular  $\text{MgC}_3\text{H}$  incluyendo especies cíclicas. Nuestros estudios muestran un isómero cíclico más

estable que el isómero lineal correspondiente. Creemos que esta especie cíclica podría ser candidata para detectarse en el ISM.

- V. Se ha realizado un estudio de las magnitudes vibracionales y rotacionales de los distintos isómeros
- VI. Los momentos dipolares calculados para los distintas moléculas estudiadas son lo suficientemente elevados para que puedan ser caracterizados mediante espectroscopía de microondas.