



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**CLUSTERS DE CARBONO DOPADOS CON HETEROÁTOMOS:  
ESTRUCTURA MOLECULAR DE  $ZnC_3$**

*Autor: Mónica Mata Rodríguez*

*Tutores: Carmen Barrientos y Antonio Largo*



## **ÍNDICE:**

❖ Resumen/Abstract.....	3
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>4</b>
<b>2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO .....</b>	<b>13</b>
<b>3. METODOLOGÍA .....</b>	<b>15</b>
3.1. Aproximación de Born-Oppenheimer: Superficies de Energía Potencial....	15
3.2. Superficie de energía potencial (SEP) .....	17
3.3. Métodos de resolución de la ecuación de ondas de Schrödinger .....	20
3.3.1. Método de Hartree-Fock.....	20
3.3.2. Métodos correlacionados .....	23
3.3.3. Métodos basados en el funcional de la densidad .....	28
3.4. Funciones de base.....	30
3.4.1. Funciones de base tipo Slater .....	31
3.4.2. Funciones de base tipo gaussiana .....	31
3.5. Análisis del enlace: Teoría de Bader .....	34
<b>4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN.....</b>	<b>38</b>
4.1. Estructura y estabilidad de los isómeros .....	40
4.2. Propiedades espectroscópicas.....	50
4.3. Análisis del enlace .....	58
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>65</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>67</b>
❖ Listado de tablas y figuras.....	72



## ❖ Resumen/Abstract

### Resumen

Se ha llevado a cabo un estudio teórico-computacional sobre distintos isómeros  $\text{ZnC}_3$ . El estudio se ha realizado utilizando distintas metodologías tales como B3LYP, MP2, CCSD y CCSD(T) empleando la base aug-cc-pVTZ. Hemos caracterizado estructuras de cadena abierta (lineales o “bent”), cíclicas bien romboidales (“kitelike”) o de tipo “fan” y estructuras que contienen un anillo de tres miembros. En nuestro estudio hemos realizado predicciones de distintas propiedades moleculares tales como parámetros estructurales, momentos dipolares, constantes de rotación y frecuencias de vibración que pueden ayudar a su detección experimental. El mínimo global es el isómero de cadena abierta “bent”, ZnCCC, con estado electrónico  $^1A'$  aunque el isómero con estructura rómbica de estado electrónico  $^1A_1$  se encuentra muy próximo en energía (2,11 kcal/mol a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ). Dentro de nuestro estudio, hemos llevado a cabo un análisis detallado del esquema de enlace en términos de la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas que nos ha permitido caracterizar las distintas interacciones de enlace.

### Abstract

A computational-theoretical study of the  $\text{ZnC}_3$  isomers has been carried out. The study has been performed using different methodologies such as B3LYP, MP2, CCSD and CCSD(T) with the aug-cc-pVTZ basis sets. We have characterized open-chain (either linear or bent) isomers, cyclic either kitelike or fan-type structures and finally structures with a three-membered ring. Predictions have been made for some of the molecular properties (geometries, dipole moments, rotational constants, and harmonic vibrational frequencies), which could help, in their experimental detection. The global ground state is predicted to be a bent ZnCCC species with  $^1A'$  state, however a rhombic kitelike four-membered ring ( $^1A_1$ ) lies very close in energy (2.11 kcal/mol at CCSD(T)/aug-cc-pVTZ level). In the framework of our study, a topological analysis of the electronic density in the context of the Bader's Quantum Theory of Atoms in Molecules has been carried out to characterize the different interactions between atoms.

# 1. INTRODUCCIÓN

Los clusters de carbono dopados con heteroátomos, también denominados compuestos binarios policarbonados  $C_nX$ , han sido objeto de estudio tanto experimental como teórico en los últimos años. Su interés se debe fundamentalmente a sus aplicaciones en dos campos. En primer lugar son interesantes en Astroquímica, ya que algunos de estos compuestos han sido detectados en el medio interestelar. Por otra parte son relevantes en la ciencia de nuevos materiales puesto que constituyen unidades estructurales básicas de compuestos más complejos con potenciales aplicaciones prácticas. Además estos compuestos presentan un claro interés desde el punto de vista de la Química Teórica y Computacional debido a su complejidad estructural.

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

Las aproximaciones teóricas a los problemas químicos llevan utilizándose desde hace bastantes años, pero hasta la formulación de la ecuación de Schrödinger por el físico austriaco Erwin Schrödinger, las técnicas disponibles eran algo toscas y especulativas. Actualmente se está utilizando la aplicación de diferentes métodos teóricos para diversas ramas de la Química. En una de estas ramas, la Química Cuántica, en la resolución de sistemas químicos, se obtienen unas ecuaciones muy complejas, cuya resolución ha sido efectiva gracias al desarrollo de otra rama de la química, como es la Química Computacional.

La Química computacional es una rama de la Química Teórica [1] cuyo objetivo es producir y utilizar programas informáticos que implementan métodos teóricos de utilidad para el estudio de las propiedades de sistemas químicos. Mientras que la Química Teórica se

basa en el desarrollo de algoritmos y teorías que permiten predecir de forma precisa propiedades atómicas, moleculares o caminos para las reacciones químicas; la Química Computacional utiliza los programas y metodologías disponibles y los aplica a problemas químicos de tipo específico. Existen dos aproximaciones diferentes a este problema:

- a) Estudios computacionales para encontrar un punto de partida para la síntesis en el laboratorio.
- b) Estudios computacionales para explorar sistemas y mecanismos de reacción y explicar lo que está teniendo lugar en reacciones ya estudiadas en el laboratorio.

La aplicación de los métodos teóricos de la Química Computacional al estudio de los sistemas y procesos químicos que se producen en el medio interestelar ha dado lugar al desarrollo de la Química Interestelar o también conocida como Astroquímica. Las condiciones físicas del medio interestelar, bajas temperaturas y presiones, no se pueden reproducir fácilmente en un laboratorio terrestre y hacen que la experimentación sea prácticamente imposible. Por lo tanto, se han estado empleando los métodos de la Química Teórica con la finalidad de poder caracterizar las especies moleculares o iones inestables presentes en el medio interestelar e incluso las reacciones que se producen entre ellas.

Hasta mediados de los años sesenta la región situada entre las estrellas, el medio interestelar, se consideraba demasiado hostil para la existencia de cantidades apreciables de moléculas. El medio interestelar, ISM (Interstellar Medium), no es más que el gas y el polvo existente entre las estrellas dentro de una galaxia.

El medio interestelar supone aproximadamente sólo el diez por ciento de nuestra galaxia y el noventa por ciento restante corresponde a las estrellas. Este espacio que queda entre las estrellas (medio interestelar) representa 5000 millones de veces la masa del Sol y está constituido, como ya hemos mencionado antes por átomos y moléculas en estado gas de baja densidad (99%) y además por partículas sólidas denominadas polvo interestelar.

Hasta mediados de los años 60 pocas eran las moléculas detectadas,  $\text{CH}^+$  [2],  $\text{CH}$  [3] y  $\text{CN}$  [4] que son moléculas sencillas que se pensaba eran resultado de la destrucción de moléculas más grandes. Años más tarde, fueron detectadas moléculas algo más

complejas como  $\text{NH}_3$  [5],  $\text{H}_2\text{O}$  [6],  $\text{H}_2\text{CO}$  [7] y  $\text{CH}_3\text{O}$  [8]. Desde entonces un gran número de moléculas han sido identificadas, tratándose no sólo de compuestos estables bien conocidos, sino también de especies inestables y difíciles de aislar en las condiciones terrestres. En la actualidad el número de moléculas detectadas en el medio interestelar supera las 180 [9].

Los compuestos binarios policarbonados constituyen una de las especies de mayor importancia interestelar. Hasta el momento han sido detectados en el espacio mediante observaciones radioastronómicas compuestos binarios policarbonados que contienen silicio y azufre:  $\text{SiC}_2$  [10],  $\text{SiC}_3$  [11],  $\text{SiC}_4$  [12],  $\text{SC}_2$  [13]  $\text{SC}_3$  [14] y  $\text{Si}_2\text{C}$  [15]. Cabe esperar, que a medida que se vaya obteniendo nueva información estructural, otros integrantes de esta familia de compuestos sean identificados en el espacio.

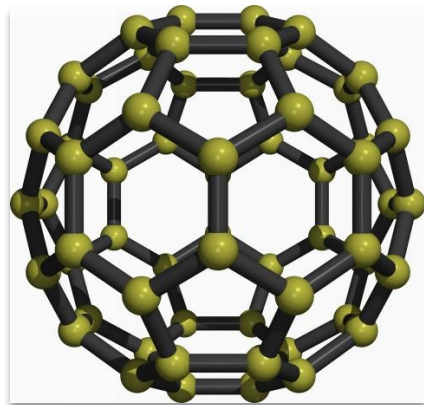
Las primeras moléculas que contenían elementos metálicos:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AlCl}$ , and  $\text{KCl}$  [16] fueron detectadas en el espacio en las capas circunestelares de estrellas ricas en carbono en 1987. El número de moléculas con elementos metálicos detectadas en el medio interestelar se ha incrementado en los últimos años. Hasta ahora la lista de moléculas interestelares que contienen elementos metálicos incluye especies con  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$  e incluso metales de transición como  $\text{Fe}$  o  $\text{Ti}$ .

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

Como ya hemos mencionado, los clusters de carbono presentan gran interés en el campo de la ciencia de nuevos materiales. El impacto del descubrimiento de los fullerenos en toda la comunidad científica muestra el poder de atracción que tienen estas formas topológicas. Son formas que se repiten en la naturaleza, constituidas por unidades planas



hexagonales que adquieren una inclinación de  $60^\circ$  cuando un hexágono es sustituido por un pentágono.



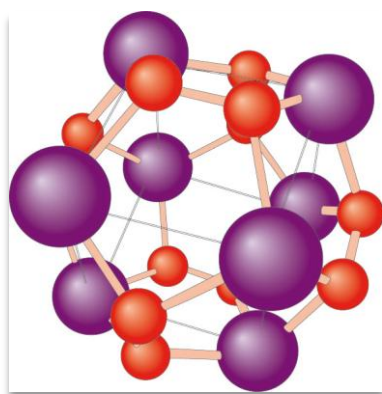
**Figura 1.1:** Fulereno de 60 carbonos, en el que se alternan hexágonos y pentágonos como una estructura de balón de fútbol.

Durante los últimos años han surgido numerosos estudios sobre algunos de los sistemas de mayor interés en el ámbito de la nanociencia, los constituidos por nanopartículas y por conglomerados (en inglés, clusters) pequeños. Estos, son carburos que responden a la fórmula general  $C_nX$ , cuyo tamaño está comprendido entre las décimas y los cientos de nanómetros. Su interés radica en que es posible manipular casi a discreción sus propiedades físicas, químicas, electrónicas y mecánicas variando la composición, el tamaño o el ordenamiento espacial de sus átomos y moléculas. Lo que provoca que estos compuestos sean interesantes en la química en fase gas, y en la ciencia de los materiales, así como en aplicaciones novedosas en catálisis, medicina y electrónica.

En estado sólido el dopado de compuestos carbonados con metales confiere a éstos unas propiedades (eléctricas y estructurales) interesantes. Los clusters de carbono que contienen heteroátomos están atrayendo una gran atención en los últimos años. Ello se debe a que los carburos de pequeño tamaño que incluyen heteroátomos constituyen las unidades básicas para la formación de carburos metálicos y metalocarbohedrenos (met-cars) [17].

Los metalocarbhedrenos (o met-cars), son un tipo de agregados, se encuentran compuestos de metales de transición y carbonos descubiertos en 1992 [18], tienen una estructura similar a la del fullereno.

Los compuestos de titanio y carbono son particularmente importantes desde el descubrimiento de los metalocarbhedrenos [18-21] (met-cars), de estequiometría  $M_8C_{12}$ . Los met-cars son clusters de metal-carbono en fase gas formados por metales de transición de la primera línea, un prototipo de esto es el  $Ti_8C_{12}$ . Cabe destacar, que el primer met-car ( $Ti_8C_{12}$ ) fue caracterizado como un pico dominante en un espectro de masas y rápidamente se propuso para esta especie una estructura de tipo fullereno, con los 20 átomos que forman su estructura formando 12 pentágonos y ningún hexágono. La química teórica ha estado bastante activa en este campo, ya que ha estudiado la estructura, predicho la química, determinado las propiedades físicas y espectroscópicas, etc.



**Figura 1.2:** Estructura met-car del  $Ti_8C_{12}$  donde las bolas moradas son titanios (mayor tamaño), mientras que las rojas son carbonos.

El desarrollo de nuestra sociedad depende cada vez más de los avances científicos y tecnológicos, se debe buscar un nivel de progreso que no esté en contradicción con la conservación del medioambiente. Por lo tanto, los clusters de carbono tienen futuro en el ámbito de los nuevos materiales-

Como ya hemos mencionado, han sido detectados en el medio interestelar algunos compuestos pertenecientes a la familia de compuestos binarios policarbonados, en su mayoría aquellos que contienen silicio o azufre como heteroátomos [10-14]. Esto ha

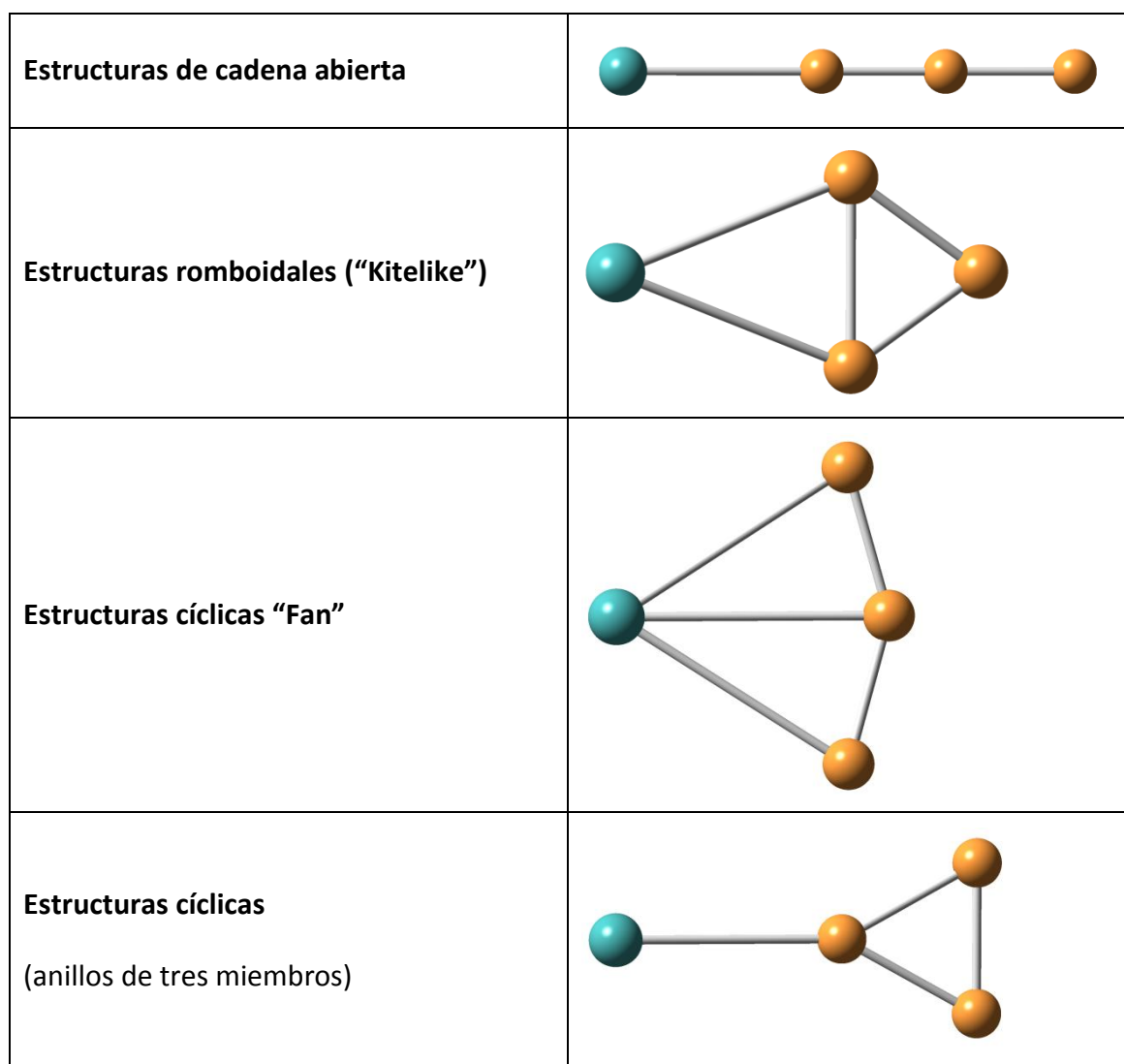
provocado que se lleven a cabo varios estudios experimentales [22-28] y teóricos [17, 29-42] de clusters de carbono formados por un heteroátomo correspondiente a los elementos de la segunda fila de la tabla periódica, con el fin de aclarar su estructura. Otros sistemas de clusters también han sido estudiados, como por ejemplo, sistemas que contienen átomos pesados; este es el caso de los clusters tipo  $PbC_n$  [43].

Por otro lado, en los últimos años se han llevado a cabo estudios de clusters de carbono que contienen un heteroátomo perteneciente a los metales de transición. Numerosos trabajos teóricos recientes han proporcionado resultados sobre los isómeros cíclicos de los clusters de  $CrC_n$  [44],  $YC_n$  [45],  $LaC_n$  [45, 46],  $NbC_n$  [47],  $PbC_n^+$  [48],  $PtC_n^+$  [49], y  $ScC_n$  [50, 51]. Como resultado de los estudios de compuestos binarios formados por átomos de carbono y metales de transición, se ha podido observar la importancia de la interacción entre el metal de transición y el carbono de la cadena de carbonos a la hora de entender los diferentes sistemas clusters, incluyendo: los endohedrofulerenos, el crecimiento catalítico de nanotubos de carbono y los metalocarbohedrenos.

En cuanto a la interacción que tiene lugar entre el heteroátomo dopado y el o los carbonos se debe saber que esta va a influir directamente en el compuesto que se vaya a formar. A partir de los estudios teóricos realizados de clusters de carbono con metales de transición se puede entender el mecanismo de crecimiento de varios materiales formados por carbono y metal, además de conseguir entender sus propiedades físicas y químicas.

En el presente trabajo de fin de grado, se ha llevado a cabo un estudio teórico utilizando diferentes niveles de cálculo de la molécula de  $ZnC_3$ . Como ya hemos mencionado, además de su potencial interés en Astroquímica y en la ciencia de materiales, desde el punto de vista de la química Teórica y Computacional estos compuestos metálicos policarbonados son de gran interés por sus peculiaridades estructurales ya que existe un número relativamente alto de posibles estructuras que representan isómeros muy próximos en energía. En los compuestos binarios con tres átomos de carbono,  $C_3X$ , se pueden caracterizar como mínimos auténticos estructuras de cadena abierta (lineales o cuasi-lineales "bent"), con el heteroátomo en posición terminal o central, de la cadena. También se encuentran diferentes estructuras cíclicas, entre las cuales se observan especies romboidales "kitelike" que provienen de la interacción del heteroátomo con uno de los lados de una unidad  $C_3$

cíclica. Otra estructura también cíclica (de tipo “fan”), aunque claramente diferenciada de la anterior, se puede visualizar como el resultado de la interacción lateral con una unidad  $C_3$  lineal. Finalmente podemos encontrar estructuras que contienen un anillo de tres miembros y uno de los átomos (bien el heteroátomo o uno de los carbonos) está en posición exocíclica.



**Figura 1.3:** Principales estructuras de los isómeros  $C_3X$ .

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

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

Hasta la fecha, únicamente se han llevado a cabo dos estudios teóricos sobre la estructura y estabilidad de clusters de carbono dopados con zinc tanto de cadena abierta como cíclicos [52,53]. Los estudios se realizaron dentro del contexto de la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando el funcional B3LYP [54,55] con la base de Pople 6-311+G(d) [56]. Recientemente ha sido detectado experimentalmente un isómero  $\text{ZnC}_3$  con estructura bent y estado electrónico  $^1\text{A}'$  en los productos de ablación laser dual de barras de carbono y zinc [57]. Los resultados experimentales obtenidos están en concordancia con los estudios teóricos previos [52,53], sin embargo existen dos isómeros uno lineal con estado triplete y otro cíclico con estado singlete muy próximos en energía.

En consecuencia, en el presente trabajo de fin de grado se ha llevado a cabo un estudio teórico-computacional a distintos niveles de cálculo, explorando de forma exhaustiva las superficies de energía potencial singlete y triplete de los isómeros  $\text{ZnC}_3$ . En particular hemos caracterizado distintas especies correspondientes a las estructuras de cadena abierta (bien lineales o angulares), romboidales donde el átomo de zinc se enlaza a través de uno de los lados de una unidad  $\text{C}_3$  cíclica, cíclicas (fan) resultantes de la interacción de un átomo de zinc con una estructura cuasi-lineal  $\text{C}_3$ , y finalmente estructuras conteniendo anillos de tres miembros. Es importante destacar que un isómero con estructura de ciclo de tres miembros puede corresponder a un auténtico anillo o a una estructura en forma de T o de Y, de esta forma los estudios teóricos pueden ayudar a entender no solo la estructura molecular sino también las interacciones de enlace. Además de analizar la estructura hemos estudiado su estabilidad relativa así como la competencia entre los isómeros de cadena abierta y los cíclicos.

Asimismo, proporcionamos información espectroscópica (constantes de rotación, frecuencias de vibración, intensidades de infrarrojo y momentos dipolares) que pueden ayudar a su detección experimental. Por último hemos llevado a cabo un análisis detallado de las interacciones de enlace. Como ya hemos mencionado recientemente [57] ha sido asignada una frecuencia de vibración al isómero  $\text{ZnC}_3$  con estructura bent y en estado

electrónico  $^1A'$ , pretendemos, de forma adicional, a través de nuestro estudio teórico corroborar la pertinencia de tal asignación. Debe señalarse la presencia de electrones 3d que incrementa el número de estados electrónicos de baja energía. Así, la información de estos estados puede servir como directrices útiles para la síntesis de compuestos relacionados, o para futuros estudios teóricos de clusters de carbono dopados con heteroátomos.

A través de estos estudios pretendemos no solo proporcionar información estructural, energética, espectroscópica y del enlace sobre los distintos isómeros  $ZnC_3$  sino también demostrar que utilizando de forma conjunta distintas herramientas mecanocuánticas se puede no sólo caracterizar el enlace químico en estas moléculas sino que además es posible racionalizar la preferencia estructural.

## 2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

### 2.1. Objetivos

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

1. Determinar la geometría de los cuatro tipos de isómeros del sistema  $\text{ZnC}_3$ : isómeros de cadena abierta, isómeros romboidales “kitelike”, isómeros de tipo “fan” e isómeros con anillos de tres miembros
2. Determinar las constantes de rotación y los momentos dipolares de los diferentes isómeros utilizando los mismos niveles de cálculo de las optimizaciones geométricas.
3. Determinar los parámetros espectroscópicos vibracionales y energías de vibración en el punto cero (ZPVE) para todos los isómeros con el objeto de que puedan ayudar a su detección experimental.
4. Confirmar si la frecuencia obtenida experimentalmente para el  $\text{ZnC}_3$  se corresponde con la estructura de cadena abierta en su estado singlete.
5. Determinar la estabilidad relativa de los diferentes isómeros.
6. Análisis del enlace en términos de la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas.

### 2.2. Plan de trabajo

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

1. Revisión bibliográfica.
2. Optimización de geometrías y determinación de constantes de rotación utilizando tres niveles de cálculo distintos:
  - a. B3LYP/aug-cc-pVTZ
  - b. MP2/aug-cc-pVTZ
  - c. CCSD/aug-cc-pVTZ
3. Análisis vibracional de los diferentes isómeros utilizando dos niveles de cálculo:

- a. B3LYP/aug-cc-pVTZ
  - b. MP2/aug-cc-pVTZ
4. Determinación de la estabilidad relativa de los diferentes isómeros empleando cuatro niveles de cálculo:
- a. B3LYP/aug-cc-pVTZ
  - b. MP2/aug-cc-pVTZ
  - c. CCSD/aug-cc-pVTZ
  - d. CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//CCSD/aug-cc-pVTZ
5. Análisis del enlace de los isómeros  $\text{ZnC}_3$ .
6. Obtención de conclusiones.
7. Elaboración de la memoria.



### **3.- METODOLOGÍA**

En este apartado se van a introducir y describir los distintos conceptos de la química cuántica que han sido utilizados en el trabajo realizado. Es fundamental el conocimiento del amplio abanico de metodologías que se pueden encontrar en la química cuántica, ya que el nivel de cálculo elegido a la hora de abordar un problema químico concreto, puede condicionar de una forma drástica los resultados obtenidos, pudiendo ser estos resultados erróneos o incompletos a casusa de las limitaciones de la metodología empleada.

El principal objetivo de la química cuántica es predecir e interpretar la estructura molecular y la reactividad química a partir de la Mecánica Cuántica. Para ello, ha sido necesario el desarrollo de aproximaciones para la resolución de la ecuación de Schrödinger. Para la mayoría de los casos es suficiente con resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, sin tener en cuenta los efectos relativistas, que son importantes para átomos pesados. En cuanto a esta ecuación se puede decir que fue resuelta por Schrödinger en el año 1926 para el átomo de hidrógeno y tuvo unas aplicaciones prácticamente inmediatas en la construcción de las teorías del enlace de valencia y de orbitales moleculares. Pero fue en 1930 cuando Hartree y Fock [58, 59] propusieron el método del campo autoconsistente (SCF), punto de partida de los métodos *ab initio* actuales. El término *ab initio* viene del latín y significa desde los principios, lo cual es característico ya que los cálculos están basados únicamente en las leyes fundamentales de la mecánica cuántica y únicamente emplean datos experimentales de las constantes físicas como la velocidad de la luz, las masas y las cargas de los electrones y núcleos, la constante de Planck, etc. Estos métodos solamente llevan a cabo aproximaciones de tipo matemático y son capaces de proporcionar predicciones cuantitativas muy exactas.

#### **3.1. APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER**

Se considera un sistema aislado y sin perturbar por ningún campo o radiación, se encuentra en un estado estacionario. En estas condiciones puede abordarse a través de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. El Hamiltoniano total, independiente del tiempo, se puede expresar como la suma del Hamiltoniano cinético de los núcleos y del

Hamiltoniano electrónico, que contiene los términos cinéticos de los electrones y los términos potenciales correspondientes a interacciones entre electrones y núcleos, entre los electrones entre sí y entre los núcleos entre sí.

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

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

El término cruzado de la ecuación (1):

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

impide separar las coordenadas electrónicas y nucleares y, por tanto, escribir la función de onda total como producto  $\Psi(r, R) = \Psi_e(r) \Psi_n(R)$  donde  $r$  representa el conjunto de coordenadas electrónicas y  $R$  todas las coordenadas nucleares. La aproximación de Born-Oppenheimer, asume esta separación entre coordenadas electrónicas y nucleares. Por lo que, de forma cualitativa, está basada en que la masa de los núcleos es, al menos del orden, de 1836 veces mayor que la de los electrones y, por esto, los electrones se van a mover mucho más rápido que los núcleos (se considera que los núcleos van a estar fijos con respecto al movimiento de los electrones). Los electrones van a experimentar un potencial estático debido a los núcleos, el cual varía dependiendo de la posición de los núcleos en cada instante de tiempo y a su vez los núcleos están sujetos a un potencial promedio creado por los electrones. Se puede fijar  $R$ , la configuración nuclear, en un valor determinado  $R_a$  y solucionar  $\Psi_e(r, R_a)$ ; la función de onda electrónica dependerá paramétricamente de  $R$ . Si se lleva a cabo esto para un intervalo de  $R$ , el resultado será la superficie de energía potencial sobre la cual se mueven los núcleos del sistema.

La función de onda electrónica  $\phi_e(r, R)$  se resuelve para unas coordenadas nucleares dadas:

$$\hat{H}_e \phi_e(r;R) = \left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{j=i>j}^M \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\} \phi_e(r;R) = E_e(R) \phi_e(r;R) \quad (3)$$

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

$$\hat{H}_n \phi_n(R) = \left\{ -\sum_\alpha \frac{1}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + E_e(R) + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^N \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} \right\} \phi_n(R) = E_{total} \phi_n(R) \quad (4)$$

El término de energía potencial en esta ecuación consiste en la suma de la energía potencial nuclear  $\hat{V}_{nn}(R)$  y de la energía electrónica obtenida de la solución de la ecuación de Schrödinger electrónica  $E_e(R)$  (3). Esta suma  $\hat{V}_n(R) + E_e(R)$ , generalmente se conoce como función de energía potencial o superficie de potencial.

### 3.2. SUPERFICIES DE ENERGÍA POTENCIAL (SEP)

Este concepto surge directamente de la aproximación de Born-Oppenheimer. Al resolver la ecuación electrónica (3) se obtiene la energía para una determinada configuración nuclear. El valor de esta energía (energía potencial) para todas las configuraciones nucleares posibles es lo que se denomina SEP.

El principal problema a la hora de obtener la SEP tiene lugar debido a la elevada dimensionalidad de la misma, lo cual significa que para calcular la superficie completa se necesita un número muy grande de cálculos electrónicos, ya que no existe ninguna forma de hallar una expresión analítica de la SEP. Para no llevar a cabo tantos cálculos se pueden emplear dos aproximaciones:

- La primera se basa en forzar algunas variables a permanecer constantes a lo largo de la reacción y optimizar el resto. Esto puede resultar computacionalmente muy caro.
- La segunda se basa en considerar todos los grados de libertad del sistema, pero únicamente estudia los puntos de la SEP que correspondan a estructuras

químicamente significativas, es decir, los puntos críticos o estacionarios. (Esta es la aproximación que hemos seguido en este trabajo).

Los puntos críticos o estacionarios son los que se define como aquellos puntos en los que las primeras derivadas de la energía respecto a las coordenadas R son nulas, es decir, tienen el gradiente igual a cero. Los puntos estacionarios se pueden dividir en:

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

Antes de elegir el método para calcular la energía en el estudio de SEPs se debe establecer un sistema de coordenadas y el tipo de método de búsqueda y localización de puntos estacionarios, que se describe a continuación.

Existen fundamentalmente dos tipos de sistemas de coordenadas, coordenadas cartesianas y coordenadas internas. Si se consideran las coordenadas cartesianas la dimensión de un determinado sistema molecular de N átomos es  $3N$ . Este sistema es el más simple y tiene un carácter global. Presenta un inconveniente y es que contiene configuraciones nucleares sin significado químico y con gran acoplamiento entre variables.

Dentro de las coordenadas internas las más utilizadas son las obtenidas mediante el método de la matriz Z [60, 61] que se basa en definir  $3N-6$  coordenadas internas necesarias para especificar la geometría del sistema molecular en términos de  $N-1$  distancias interatómicas,  $N-2$  ángulos de enlace y  $N-3$  ángulos diedros. Estas coordenadas son útiles en sistemas de cadena abierta presentando ciertos inconvenientes en sistemas cíclicos. Al usar coordenadas internas se pueden eliminar las traslaciones y las rotaciones globales del sistema. La utilización de estas coordenadas minimiza los acoplamientos (armónicos y anarmónicos) funcionando mejor en la optimización de las geometrías que las coordenadas cartesianas.

La localización de puntos críticos o estacionarios debe hacerse mediante procedimientos numéricos. La localización de un mínimo se puede basar únicamente en cálculos de energía. En este procedimiento se fundamentan los métodos de localización directa [62-65]. Son métodos que no suelen utilizarse en cálculos ab initio debido a su lenta convergencia y, por tanto, el gran número de pasos que requieren para su completa ejecución. La mayoría de las técnicas utilizadas actualmente incluyen el cálculo del gradiente [66-72] que proporciona la dirección de mayor disminución energética, son los métodos descendentes. Estos métodos necesitan al menos una estimación aproximada de la segunda derivada de la energía (Hessiano). Con estos métodos el número de pasos para la convergencia va a ser menos que en los métodos de localización directa, aunque suponga un mayor gasto computacional en cada paso.

Una vez que se ha conseguido el mínimo, se necesita comprobar que en el punto localizado, además de haber un gradiente nulo, la matriz de derivadas segundas de la energía tiene todos sus valores positivos. Al cumplir estos requisitos se puede asegurar que se trata de un mínimo de la SEP. Pero no se podrá asegurar que sea el único mínimo de la superficie o mínimo absoluto. Para esto debe llevarse a cabo un análisis exhaustivo de la SEP para obtener todas las posibles estructuras susceptibles de ser mínimo de energía.

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

$$X_i = x_i \sqrt{m_i} \quad (5)$$

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

$$v_i = (1/2\pi)\sqrt{k_i} \quad (6)$$

Para un mínimo los valores propios del Hessiano son todos positivos, como ya se ha señalado, por lo tanto poseerá todas las frecuencias positivas, mientras que un estado de transición posee una frecuencia negativa o imaginaria debido a que presenta un valor propio del Hessiano negativo y el resto positivo.

### 3.3. MÉTODOS DE RESOLUCIÓN DE LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER ELECTRÓNICA

Aunque la aproximación de Born-Oppenheimer simplifica el problema de la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica, aún se tiene un sistema de partículas (electrones moviéndose sobre un conjunto de núcleos fijos) que no puede ser resuelto de forma exacta, exceptuando el caso de átomos hidrogenoides. Por lo tanto, es necesario proponer una nueva aproximación que permita transformar la ecuación electrónica en algún tipo de ecuación o conjunto de ecuaciones que sean más fáciles de resolver.

#### 3.3.1. Método de Hartree-Fock

El método Hartree-Fock o aproximación del Campo Autoconsistente se basa en transformar el problema inicial N-electrónico en N problemas monoeléctricos, en el cual la repulsión interelectrónica (electrón-electrón) se incluye de forma promediada [73, 74]. Se asume un modelo de partículas independientes para aproximar la función de onda de varios electrones y aplica el principio variacional de la energía. La función de onda para un sistema de N electrones se toma como el producto de funciones de un electrón, conocidas como orbitales espaciales. La introducción del espín electrónico puede hacerse incorporando una función de espín por cada orbital espacial para formar lo que se llama un espín-orbital. Si la función de onda se expresa como un determinante (determinante de Slater) se incorpora de forma natural el principio de antisimetría en la función de onda.

Este método es un modelo monodeterminantal que trata de obtener los mejores orbitales posibles para un único determinante. La función de onda más simple

(antisimétrica) que se usa para describir el estado fundamental de un sistema de N electrones es un determinante de Slater de la forma [75]:

$$\Psi_e = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_n\rangle \quad (7)$$

siendo  $\chi_i$  cada uno de los espín-orbitales. Aplicando el principio variacional para minimizar la energía y teniendo en cuenta la condición de ortonormalidad de los espín-orbitales se van a obtener N-ecuaciones para los mejores espín-orbitales denominadas ecuaciones Hartree-Fock.

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a} \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(2) \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a} \left[ \int dx_2 \chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_a(2) \right] \chi_b(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (8)$$

donde  $h(1)$  representa la energía cinética del electrón 1 y la energía potencial de atracción por parte de todos los núcleos de la molécula y se expresa:

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \quad (9)$$

Resolviendo la ecuación de Hartree-Fock se obtiene un conjunto de espín-orbitales ortonormales  $\{\chi_a\}$  cuyas energías orbitales son  $\{\varepsilon_a\}$ . Los N espín-orbitales con energía más bajas se denominan orbitales ocupados y el resto orbitales virtuales o vacíos. El determinante de Slater, que va a estar formado por los orbitales ocupados proporciona la función de onda del estado fundamental y es la mejor aproximación variacional al estado fundamental del sistema dentro de la aproximación monodeterminantal.

Las ecuaciones Hartree-Fock deben resolverse de forma iterativa, partiendo de unos espín orbitales iniciales (Figura 3.1). Una vez que el proceso iterativo ha convergido, se dice que ha alcanzado la autoconsistencia o autocoherencia y se han obtenido unos espín-orbitales que son consistentes con el potencial creado por ellos mismos. Por este motivo, el método Hartree-Fock se llama también método de campo autoconsistente o SCF (*Self Consistent Field*).

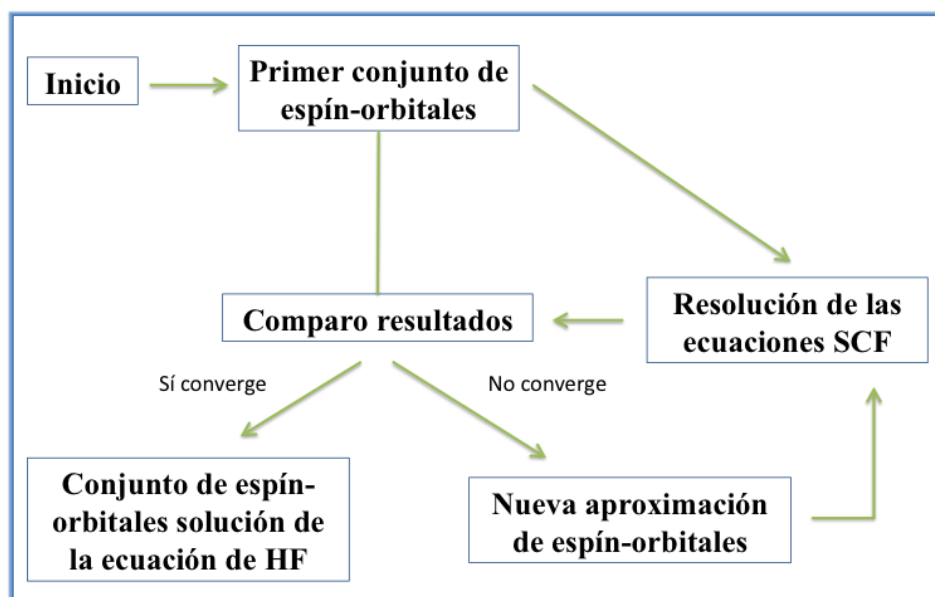


Figura 3.1. Esquema del método iterativo para la resolución de las ecuaciones Hartree-Fock.

La resolución de la ecuación de Hartree-Fock implica una gran dificultad práctica por tratarse de un sistema acoplado de ecuaciones integro-diferenciales, estas se pueden resolver mediante técnicas numéricas, pero cuya solución en sistemas moleculares es demasiado compleja. Para que el método sea aplicable a moléculas se necesita una nueva aproximación (aproximación de Roothaan [76]) que se basa en expresar los orbitales moleculares como combinación lineal de un conjunto conocido de funciones de base. De esta forma, el orbital molecular  $\Psi_i$  se podrá expresar como combinación lineal de un conjunto K de funciones de base  $\{\phi_\mu\}$

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \phi_\mu \quad (10)$$

Si el conjunto de funciones de base fuera completo se obtendrían las soluciones exactas de las ecuaciones de Hartree-Fock (límite de Hartree-Fock). En la práctica, es necesario truncar esta expresión en un valor finito dando lugar a las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan.

Cuando el sistema que se estudia es de capa cerrada ( $N\alpha = N\beta$ ) se utilizan espín-orbitales restringidos dando lugar a lo que se conoce como el método de Hartree-Fock restringido o RHF (*Restricted Hartree-Fock*) [76]. En los sistemas de capa abierta ( $N\alpha > N\beta$ ) son posibles dos tratamientos distintos: si se utilizan espín-orbitales no restringidos se obtiene el método de Hartree-Fock no restringido o UHF (*Unrestricted Hartree-Fock*) [77] y si



se utilizan espín-orbitales restringidos se obtiene el formalismo Hartree-Fock restringido de capa abierta o ROHF (*Restricted Open-Shell Hartree-Fock*) [78].

### 3.3.2. Métodos correlacionados

En los métodos Hartree-Fock la función de onda electrónica se expresa como un producto antisimétrico de espín-orbitales (determinante de Slater) y la energía se calcula aplicando el método variacional. En este método, los electrones se mueven en un campo potencial promedio creado por los electrones restantes. Esto es una aproximación, ya que el movimiento de los electrones va a depender de la posición instantánea de los otros electrones, es decir, su movimiento está relacionado. Cuando se usa un determinante de Slater el movimiento de los electrones de espín paralelo está correlacionado, pero el movimiento de los electrones de espín contrario no lo está, provocando un error conocido como error de correlación. La correlación entre electrones de espín contrario se denomina correlación de Coulomb mientras que la de electrones de igual espín se llama correlación de Fermi. Como consecuencia de esto, la energía que se obtiene es mayor que la real. El efecto de error de correlación es medido generalmente con la energía de correlación

*La energía de correlación para un cierto estado respecto a un Hamiltoniano determinado, es la diferencia entre el valor propio exacto del Hamiltoniano y el valor obtenido con la aproximación Hartree-Fock para el estado que se considera.*

$$E = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \hat{H} | X_i \rangle = E_{HF} + E_{corr} \quad (11)$$

donde  $E_{HF}$  es la energía de Hartree-Fock y  $E_{corr}$  representa la energía de correlación respecto al sistema de referencia elegido, que es negativa (estabilizante). La estimación de la energía de correlación se engloba dentro de lo que se conoce como métodos ab initio post-Hartree-Fock. Como no se puede determinar exactamente ni la energía real ni la energía límite HF, se tiene que hacer una estimación de esta energía de correlación. Aunque forma una fracción muy pequeña de la energía total ( $\approx 1\%$ ), en algunos casos, como el cálculo de energías de enlace químico, tiene un papel muy importante porque implica energías del mismo orden o mayores que las energías de reacción o activación de las reacciones químicas.

Existen distintas aproximaciones para calcular la energía de correlación electrónica [79]. La más usada se basa en expresar la función de onda como una combinación lineal de determinantes de Slater. A su vez, dentro de esta aproximación se pueden distinguir dos tipos:

- El primero de ellos está formado por aquellos métodos que utilizan espín-orbitales Hartree-Fock y el constituyente primero de la combinación lineal es la función de onda HF, dentro de esta clase se encuentran los métodos de interacción de configuraciones CI (*Configuration interaction*) [80], métodos Perturbacionales o MPn (*Møller-Plesset*) [73, 81] y de las teorías de Pares Agregados Acoplados o CC (*Coupled Cluster*) [82, 83].
- El otro tipo lo forman los métodos en que los espín-orbitales (combinaciones lineales de funciones de base) se optimizan variacionalmente al mismo tiempo que los coeficientes de una expansión reducida de determinantes de Slater. Aquí se engloban los métodos Multiconfiguracionales o MCSCF (*Multiconfiguration SCF*).

Al aplicar estos métodos puede surgir el problema de que la función de partida HF sea inestable. El uso de este tipo de funciones puede dar lugar a resultados erróneos, ya que la energía de correlación que se obtiene no corresponde sólo a los efectos de correlación [79].

### 3.3.2.1. Método de Perturbaciones Møller-Plesset (MPn)

Esta aproximación toma como base la teoría de perturbaciones de forma que se divide el Hamiltoniano del sistema en dos partes: una de orden cero ( $H_0$ ) cuyas funciones y valores propios son conocidos, y la otra es el término de perturbación  $V$  (que resulta pequeña respecto a  $H_0$ ). La energía exacta se expresa como suma de infinitas contribuciones, las cuales contienen los valores propios de  $H_0$  y los elementos matriciales del término de perturbación  $V$  con las funciones propias de  $H_0$ .

La teoría de perturbaciones utilizada se basa en la formulación de Rayleigh y Schrödinger que obtiene la energía de correlación como una expansión de perturbación tomando el Hamiltoniano Hartree-Fock como Hamiltoniano de orden cero. Esto se aplicó por

primera vez a un sistema de N electrones por Møller y Plesset [73], dando lugar a la teoría de perturbaciones Møller-Plesset (MPPT).

La idea central de la teoría de perturbaciones se basa en tratar de aprovechar las soluciones conocidas de la ecuación de Schrödinger dada por:

$$\hat{H}_0 \Psi_i^{(0)} = E_i^{(0)} \Psi_i^{(0)} \quad (12)$$

para obtener una aproximación a las soluciones de la ecuación:

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (13)$$

cuyo Hamiltoniano  $\hat{H}$ , difiere de  $\hat{H}_0$  en una perturbación,  $\hat{V}$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (14)$$

Con el fin de desarrollar un procedimiento que permita mejorar sistemáticamente las funciones y valores propios de:  $\hat{H}_0$ , para que se aproximen las funciones y valores propios de  $\hat{H}$ , se introduce en la ecuación (14) el parámetro  $\lambda$ , que define el grado de perturbación ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ).

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (15)$$

Si se supone que las soluciones de (13) son muy similares a las de (12), se podrán poner las funciones y valores propios  $\Psi_i$  y  $E_i$  de  $\hat{H}$  como expansión en serie de la perturbación.

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (16)$$

$$|\Psi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (17)$$

donde  $E_i^{(n)}$  es la energía de orden n para el estado i-ésimo. Al sustituir (16), (17) y (18) en (13) e identificando  $E_i^{(n)}$  los distintos órdenes de perturbación, se va a obtener un conjunto de ecuaciones no iterativas cuyas soluciones son las correcciones a la energía y a las funciones de onda de referencia. Cuando el Hamiltoniano sin perturbar,  $\hat{H}_0$ , es el Hamiltoniano de Hartree-Fock.

$$\hat{H}_0 = \sum_i (h(i) + v^{HF}(i)) \quad (18)$$

el operador de la perturbación **(14)** será:

$$\begin{aligned}\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 &= \sum_i h(i) + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i h(i) - \sum_i \sum_{j>i} \left( 2J_j(i) - \hat{K}(i) \right) = \\ &= \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i v^{HF}(i)\end{aligned}\quad (19)$$

por lo tanto,  $\hat{V}$  corresponde a la diferencia entre la verdadera repulsión interelectrónica y el potencial interelectrónico de Hartree-Fock,  $v^{HF}(i)$ , que como ya se ha visto es un potencial promedio.

En el desarrollo MP, la energía total corregida de primer orden coincide con la energía HF, de modo que la primera estimación de la energía de correlación electrónica se obtendrá a partir de la perturbación de segundo orden (MP2) [84].

$$E_i^{(2)} = \sum_{n \neq i} \frac{\left| \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (20)$$

donde  $\Psi_n^{(0)}$  es una configuración electrónica n-excitada con energía de orden cero  $E_n^{(0)}$ .

La energía MP2 es capaz de proporcionar aproximadamente un 80% de la energía de correlación [85]. Esto y el hecho de que no sea demasiado costoso de calcular, hace que este método sea ampliamente utilizado a la hora de introducir los efectos de la correlación electrónica en las energías y propiedades de átomos y moléculas. Al contrario que en los métodos de interacción de configuraciones, que son variacionales y proporcionan los valores de la energía superiores al valor exacto, en los métodos perturbacionales no existe tal garantía. En algunos casos, puede darse la situación en la que la energía obtenida sea inferior al valor exacto. Por otra parte, los métodos perturbacionales son “size-consistent”, lo que combinado con su menor coste computacional respecto de los métodos CI, los ha convertido en métodos muy utilizados para incluir la corrección electrónica. Otra ventaja es que no es necesario para su resolución un procedimiento iterativo.

### 3.3.2.2 Métodos Coupled-Cluster (CC)

Este tipo de métodos fueron introducidos por Cizek [86] y son los más populares en la

actualidad en el tratamiento de correlación electrónica [87]. Son métodos consistentes de tamaño pero no variacionales. El fundamento de la teoría CC es el desarrollo exponencial de la función de onda [88].

$$\Psi_{CC} = \exp(\hat{T})\Phi_0 = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots)\Phi_0 \quad (21)$$

donde  $\Phi_0$  es la función de referencia HF y  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots$  son los operadores cluster. La acción de estos operadores sobre la función de onda se basa en crear configuraciones excitadas. El tipo de excitación, simple, doble, triple, ... se indica mediante el subíndice del operador:

$$\begin{aligned} \hat{T}_1 &= \sum_{ia} a_i^a \hat{t}_i^a \\ \hat{T}_2 &= \frac{1}{4} \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \hat{t}_{ij}^{ab} \\ \hat{T}_3 &= \frac{1}{36} \sum_{ijkabc} a_{ijk}^{abc} \hat{t}_{ijk}^{abc} \end{aligned} \quad (22)$$

donde los subíndices  $i, j, k, \dots$  indican orbitales ocupados; los superíndices  $a, b, c, \dots$ , orbitales vacíos;  $\hat{t}_i^a, \hat{t}_{ij}^{ab}, \dots$ , son operadores de sustitución cuya acción consiste en generar determinantes mono, di, ... excitados a partir de un determinante de referencia. Los coeficientes  $a_i^a, a_{ij}^{ab}, \dots$  se determinarán posteriormente en la resolución de las ecuaciones a las que el método CC da lugar.

En el límite, teniendo en cuenta todas las posibles excitaciones, la función de onda (21) sería exacta y equivaldría a la función de onda full-CI. Sin embargo, cálculos con la función de onda exacta son demasiado costosos y únicamente pueden realizarse en sistemas muy pequeños.

Habitualmente los cálculos CC se realizan incluyendo excitaciones simples y dobles, dando lugar al método CCSD:

$$\Psi_{CCD} = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)\Phi_0 = \exp\left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2} + \frac{\hat{T}_2^2}{2} + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2\hat{T}_2}{2} + \dots\right)\Phi_0 \quad (23)$$

que incorpora triples desconectadas ( $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \Phi_0$ ), además de otras de orden superior. Esta

circunstancia facilita el tratamiento de sistemas con una elevada correlación electrónica.

El método CCSD recoge el 95% de la energía de correlación con una base dada para moléculas en su geometría de equilibrio y en su estado fundamental [85]. Si se quiere incorporar las excitaciones triples “conectadas” se tendría el método CCSDT:

$$Y_{CCD} = \exp(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3) F_0 = Y_{CCD} + \exp\left\{ \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_3 + \frac{\hat{T}_3^2}{2} + \dots \right\} F_0 \quad (24)$$

aunque muy preciso, presenta un elevado coste computacional lo que hace que no tenga, en la actualidad, una gran aplicabilidad y que se busquen tratamientos alternativos para incluir estas contribuciones. Una de las alternativas propuestas se basa en la estimación perturbacional de las excitaciones triples una vez alcanzada la convergencia de las ecuaciones CCSD, lo que da lugar al método CCSD(T), uno de los métodos más precisos para incluir la correlación electrónica. La fórmula para corregir el efecto de estas excitaciones consta de dos términos que provienen, respectivamente, de la interacción de las excitaciones triples con las simples y dobles [89]. El método CCSD(T) proporciona energías relativas dentro de la precisión química cuando se usa con bases suficientemente flexibles en sistemas en su geometría de equilibrio, por lo que hoy en día es uno de los más adecuados para el tratamiento de la energía de correlación.

### 3.3.3. Métodos basados en la teoría del funcional de la densidad

En este apartado se exponen los métodos del funcional de la densidad que además permiten calcular la energía de un sistema incluyendo la correlación electrónica, pero por un procedimiento alternativo. La base de la teoría del funcional de la densidad o DFT (*Density Functional Theory*) son los teoremas de Hohenberg y Kohn [90], el primero afirma que la energía del estado electrónico fundamental de un sistema puede determinarse si se conoce su densidad electrónica ( $\rho$ ). Es decir, existe una correspondencia biunívoca entre la densidad electrónica del sistema y su energía. Mientras que la complejidad de la función de onda aumenta con el número de electrones la densidad electrónica tiene el mismo número de variables, independiente del tamaño del sistema. El único problema es que, aunque ha sido demostrado que a cada densidad diferente le corresponde una energía fundamental distinta, el funcional que relaciona estas dos cantidades no es conocido. El segundo teorema

de Hohenberg y Kohn permite utilizar el principio variacional, dado que para un determinado funcional la densidad electrónica real es aquella que minimiza la energía [91].

El objetivo de los métodos DFT es diseñar funcionales que relacionen la densidad electrónica con la energía [92]. Un funcional es una fórmula para producir un número a partir de una función, que a su vez depende de variables. La energía, que depende de la función de onda o de la densidad electrónica, es un funcional y se nombrará,  $F[f]$ , funcional  $F$  que depende de la función  $f$ .

De esta forma la expresión general DFT para la energía queda:

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (25)$$

El subíndice  $s$ , de  $T_s$ , indica que es la energía cinética calculada a partir de  $N$  electrones sin interactuar. Al igualar  $E_{DFT}$  a la energía exacta, se puede definir  $E_{xc}$ , como la parte que resta después de eliminar la energía cinética de no interacción y los términos de energía potencial  $E_{ne}$  y  $J$

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (26)$$

el primer paréntesis en la ecuación anterior podría considerarse como la energía cinética de correlación, mientras que el segundo contiene las energías de correlación potencial y de intercambio.  $E_{xc}$  se suele expresar como suma de dos términos, un término de intercambio puro,  $E_x$ , y otro de correlación,  $E_c$ , aunque no es claro que esta aproximación sea válida.

Se han desarrollado distintos tipos de funcionales, los cuales pueden agruparse en tres grandes tipos, según las aproximaciones que se realizan para estimar  $E_{xc}$ :

- a. *Aproximación de la densidad local de espín (LSDA)*: se asume que el funcional sólo depende de la densidad, tratada como la de un gas uniforme de electrones.
- b. *Aproximación de gradiente generalizado (GGA)*: Para un sistema molecular el modelo de gas uniforme de electrones es una referencia muy simplificada para su uso en dicho sistema. Una primera mejora, a la aproximación anterior, se

obtiene haciendo que las energías de correlación e intercambio dependan no sólo de la densidad, sino también del módulo del gradiente de la densidad.

- c. *Aproximación meta-gradiente generalizado (MGGA)*: Además de la densidad y de su gradiente los funcionales meta-GGAs incorporan la densidad de la energía cinética y/o la laplaciana de la densidad
- d. *Funcionales híbridos*: Otro tipo de funcionales, denominados híbridos, se obtienen incorporando parte de la energía de intercambio HF. Esta aproximación se justifica por la llamada “conexión adiabática” como mezcla de HF y DFT. Definen  $E_{xc}$  como:

$$E_{xc} = C_{HF} E_x^{HF} + C_{DFT} E_{xc}^{DFT} \quad (27)$$

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

En este trabajo se han utilizado tres funcionales híbridos, B3LYP, MPW1K y M06-2X.

El funcional híbrido más popular es el B3LYP. En él, se define el potencial de correlación-intercambio como [93]:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0 (E_x^{exact.} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{LYP} \quad (28)$$

donde  $E_{xc}^{LSDA}$  es la LSDA que engloba la energía de correlación-intercambio,  $E_x^{exact.}$  es la energía de intercambio HF,  $\Delta E_x^{B88}$  es la corrección del gradiente para la LSDA y  $\Delta E_c^{LYP}$  es el funcional de correlación Lee, Yang y Parr que incluye los términos locales y no locales.

### 3.4. FUNCIONES DE BASE

Es necesario elegir cuales son las funciones de base que se van a utilizar antes de comenzar el proceso de resolución de las ecuaciones de Roothaan. Esta decisión presenta dos cuestiones: qué tipo de funciones y cuántas funciones. Ambos aspectos y sobre todo el segundo introducen una dependencia en la calidad de los resultados y suelen realizarse teniendo en cuenta consideraciones computacionales.

Las funciones de base que vamos a considerar son de dos tipos: las Gaussianas y las



de tipo Slater. En cuanto al número de funciones de base ( $m$ ), a medida que aumenta su número, la descripción molecular es mejor y la energía total disminuye. A partir de un número moderado de funciones de base la energía converge lentamente al valor límite Hartree-Fock (energía para un número infinito de funciones de base); obteniéndose resultados bastante precisos.

### 3.4.1 Funciones de base tipo Slater

En 1930 Slater propuso el uso de los denominados "orbitales tipo Slater" o STO (*Slater Type Orbitals*) [75].

$$C_{a,n,l,m} = N(n, \alpha) r^{n-1} e^{-\alpha r} Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \quad (29)$$

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

Se han realizado estudios sistemáticos para asignar a distintos sistemas atómicos conjuntos de funciones de base STO para su posterior uso en cálculos moleculares. Clementi [94] inició el estudio sistemático para, a partir de los sistemas atómicos en la Tabla Periódica, obtener funciones de base STO adecuadas para ser usadas en cálculos moleculares. Posteriormente, otros autores [95] han ampliado el estudio hasta el Radón.

### 3.4.2 Funciones de base tipo gaussiana

Las funciones de base tipo Gaussiana o GTO (*Gaussian Type Orbitals*) [96], están definidas por:

$$\chi_{\alpha,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = N(n,\alpha)r^{n+1}e^{-\alpha r^2}Y_{l,m}(\theta,\varphi) \quad (30)$$

$$N(n,\alpha) = \frac{2^{2n+3/2}}{(2n-1)!\sqrt{\pi}}\alpha^{2n+1/4} \quad (31)$$

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

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

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

- ✓ **Bases mínimas:** en este tipo de bases se desarrolla cada orbital STO correspondiente a una base mínima en una combinación lineal de funciones Gaussianas.
- ✓ **Bases extendidas:** Para mejorar la representación de los sistemas moleculares se comienza aumentando la flexibilidad. Cuando los átomos se unen para formar moléculas los orbitales atómicos más profundos (core) sufren muchos menos cambios que los orbitales

atómicos más externos (valencia). De ahí que los orbitales de valencia desempeñen el papel principal en la reactividad química. Las bases de valencia desdobladas (Split Valence) aumentan la flexibilidad de los orbitales de valencia. El desdoblamiento de la capa de valencia permite que cada orbital atómico se deforme de modo distinto al generar diferentes orbitales moleculares. De una forma general, representamos este tipo de bases  $N1-N2'N2''G$  o  $N1-N2'N2''N2'''G$  teniendo en cuenta si la capa de valencia está doble o triplemente desdoblada. Donde  $N1$  delante del guión indica cuantos PGTOs son usados para representar los orbitales del core y  $N2'$ ,  $N2''$  y  $N2'''$  después del guión indica cómo están divididos los orbitales de valencia y cuantos PGTOs son usados para cada representación.

También se pueden añadir **funciones de polarización** que permiten describir los desplazamientos del centro de densidad de carga. Esto se consigue introduciendo funciones de mayor número cuántico, es decir, funciones  $d$  o  $f$  en átomos pesados y funciones  $p$  en átomos de hidrógeno. Para describir bien los estados excitados se usan bases extendidas que incluyan **funciones difusas**. La introducción de estas funciones es importante también para la descripción de aniones, de complejos débilmente unidos por puentes de hidrógeno o de interacciones catión-molécula, etc. Las funciones difusas son Gaussianas con bajos exponentes de tipo  $s$  y  $p$  que se añaden al conjunto de funciones de base.

Las funciones de base que hemos utilizado en este trabajo son las **bases consistentes en correlación** (correlation consistent, cc). Estas funciones de base se han generado partiendo de un conjunto de funciones de base HF, a las que se añaden nuevas funciones (incluidas funciones de polarización) optimizando sus coeficientes y exponentes a nivel CISD. El nombre de correlación consistente se refiere al hecho de que las funciones de base se toman de manera que funciones que contribuyan de manera similar en la energía de correlación sean incluidas al mismo nivel, independiente del tipo de funciones. Un rasgo de las funciones de base cc es que el error de energía de las bases sp puede ser comparable al error de correlación, debido a que el espacio de polarización es incompleto. Se dispone de varios tamaños de funciones de base cc en términos del número final de funciones contraídas. Estas funciones de base cc se denominan: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z y cc-pV6Z (correlation consistent polarized Valence Doble/ Triple/ Quadruple/ Quintuple/ Sextuple Zeta). Si las bases incluyen funciones difusas se añade el prefijo aug- a las anteriores. Las usadas en este trabajo son funciones aug-cc-pVTZ [98].

La exactitud de los resultados se encuentra directamente relacionada con el conjunto de funciones de base que se utilice. Un estudio comparativo de funciones Gaussianas y de Slater [99] llegó a la conclusión de que la calidad es la misma para energías y las demás propiedades moleculares son comparables.

### 3.5. ANÁLISIS DEL ENLACE

Por último en este trabajo, se va a llevar a cabo el estudio del análisis del enlace mediante **la teoría de la estructura molecular de Bader** [100, 101]. Esta teoría consiste en un formalismo que permite definir de forma matemática el concepto de átomo en una molécula, el enlace químico, la estructura y la estabilidad molecular. Además permite analizar las conexiones entre átomos dentro de una misma molécula, se basa en cuantificar los distintos tipos de enlaces e interacciones entre esos átomos a través de una serie de parámetros, relacionándolos con los conceptos que habitualmente se manejan en química. Este formalismo permite también describir los tipos de enlace, ya que pueden existir situaciones de enlace extremas, como los son el enlace covalente, el enlace iónico, el enlace de Van der Waals, pero también se pueden dar situaciones intermedias.

La teoría de Bader gira en torno al análisis de la densidad de carga electrónica,  $\rho(r)$ . Las propiedades topológicas (sirven para describir si es un mínimo o un máximo) de  $\rho(r)$  vienen resumidas por el número y clase de los puntos críticos. Un punto crítico es un punto que se corresponde con un mínimo o un máximo en una superficie de energía potencial, matemáticamente se corresponden con aquellos puntos en los cuales su primera derivada sea igual a cero, es decir, aquellos en los que se anula su gradiente ( $\nabla\rho(r)=0$ ). Los puntos críticos se clasifican por un par de parámetros que son:  $(\omega, \sigma)$ , donde  $\omega$  es el rango (se corresponde con el número de valores propios del Hessiano o curvaturas de  $\rho(r)$  no nulas en el punto crítico), y  $\sigma$  es la signatura (que se corresponde con la diferencia entre el número de curvaturas positivas y negativas). Existen distintos tipos de puntos críticos, los más importantes desde el punto de vista químico y los que vamos a tratar a lo largo de este apartado son los que presentan un rango igual a 3. Los puntos críticos van a ser importantes para la descripción estructural de un sistema molecular, los diferentes puntos críticos obtenidos dependen de la signatura:

- a) (3,-3). Corresponden a los máximos locales de  $\rho(r)$  y se asocian a las posiciones de los núcleos, existirán tantos puntos críticos de este tipo como átomos presente la molécula.
- b) (3,-1). Máximos en dos direcciones y mínimos en la tercera. Corresponden a puntos críticos de enlace. Son los encargados de caracterizar matemáticamente la existencia de un enlace químico.
- c) (3,+1). Máximos en una dirección y mínimos en las otras dos. Corresponden a puntos críticos de anillo en estructuras cíclicas. Son los encargados de caracterizar matemáticamente la existencia de un anillo.
- d) (3,+3). Mínimo local de  $\rho(r)$ . Corresponden a puntos críticos de caja. Este tipo de puntos críticos tienen forma de cubo o de cualquier otro polígono. En nuestro caso no vamos a obtener ningún punto crítico que se corresponda con este tipo.

De todos los puntos críticos tratados son especialmente importantes los puntos (3,-1), ya que se encargan de caracterizar matemáticamente la existencia de enlace químico entre dos átomos, como ya hemos dicho. 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.

Por otra parte la estructura topológica de una molécula se puede estudiar en términos del **vector gradiente de  $\rho(r)$** . Las trayectorias del vector gradiente se originan y terminan en puntos donde el vector gradiente es nulo, es decir en puntos críticos, y dichas trayectorias no se cruzan ya que este vector define una dirección para cada punto  $r$ . De esta manera se pueden definir superficies interatómicas y delimitar consecuentemente la zona que le corresponde a cada átomo en la molécula.

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

carga ( $\nabla^2\rho(r)>0$ ). El análisis de la Laplaciana de  $\rho(r)$  permite identificar distintos tipos de interacciones entre átomos:

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

Una propiedad interesante es la **densidad de energía total  $H(r)$**  que se basa en la suma de las densidades de energía cinética  $G(r)$  y potencial  $V(r)$  en el punto crítico. La densidad de energía total es útil para caracterizar el grado de covalencia de un enlace. Dependiendo de los valores de  $H(r)$  se obtendrán unas interacciones u otras:

- a) Si  $H(r)$  es negativa, el sistema se estabiliza por la acumulación de densidad de carga electrónica en la región internuclear, característica típica de *interacciones covalentes*.
- b) Si  $H(r)$  es positiva, 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 el resultado obtenido del cociente:  $|V(r)|/G(r)$ .

- a) Si este cociente toma valores mayores de dos, tendrán lugar interacciones de tipo covalente.  $\frac{|V(r)|}{G(r)} > 2 \rightarrow \text{covalentes}$
- b) Si este cociente toma valores menores de uno, tendrán lugar interacciones de tipo iónico.  $\frac{|V(r)|}{G(r)} < 1 \rightarrow \text{iónicas}$

- c) Si este cociente toma valores comprendidos entre dos y uno, tendrán lugar interacciones de tipo covalente parcial.  $1 < \frac{|V(r)|}{G(r)} < 2 \rightarrow$  *covalente parcial*.

## 4.- ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este trabajo hemos llevado a cabo un estudio teórico de los distintos posibles isómeros de la especie de  $ZnC_3$ . De forma más individual, hemos determinado la estructura y distintas propiedades moleculares para cada isómero, con el fin de ayudar en el estudio experimental del tricarburo de zinc. Entre las distintas propiedades estudiadas y cuyos datos se irán recogiendo a lo largo de este apartado, cabe mencionar las energías absolutas y relativas, las frecuencias de vibración, momentos dipolares, las constantes de rotación y diferentes parámetros obtenidos del análisis de la estructura o del análisis del enlace. Todos los valores obtenidos para las propiedades consideradas estarán recogidos para los distintos niveles de cálculo utilizados para cada uno de los isómeros.

El primer paso que se ha llevado a cabo ha sido la optimización de las geometrías de las distintas estructuras. Asimismo hemos determinado los momentos dipolares de los diferentes isómeros tomando como origen el centro de masas en todos los casos. Para las optimizaciones geométricas, hemos realizado un estudio inicial utilizando el funcional B3LYP [54, 55]. Posteriormente hemos realizado cálculos *ab initio* utilizando las metodologías MP2 [102, 103] y Coupled Cluster, CCSD [104]. En todos los niveles de cálculo hemos utilizado las bases de Dunning y Kendall aug-cc-pVTZ [98] de calidad triple-zeta que incluye funciones de polarización y difusas. De esta forma los tres niveles de cálculo utilizados en las optimizaciones geométricas han sido:

- a. B3LYP/aug-cc-pVTZ
- b. MP2/aug-cc-pVTZ
- c. CCSD/aug-cc-pVTZ

Posteriormente hemos calculado mediante técnicas de gradiente analítico las correspondientes frecuencias de vibración. Este cálculo nos permite no sólo evaluar la energía de vibración en el punto cero (ZPVE), sino también determinar la naturaleza de los puntos estacionarios en la superficie de energía potencial, puesto que un mínimo verdadero debe tener todas las frecuencias de vibración reales, al contrario que un estado de transición que se caracteriza por tener una frecuencia de vibración imaginaria. Para el análisis vibracional hemos utilizado dos niveles de cálculo distintos:



- a. B3LYP/aug-cc-pVTZ
- b. MP2/aug-cc-pVTZ

Para el análisis energético realizamos un estudio inicial utilizando el funcional B3LYP [54, 55]. Posteriormente realizamos cálculos *ab initio* MP2 [102, 103]. Dentro del contexto de los métodos correlacionados hemos realizado cálculos energéticos a nivel Coupled Cluster, CCSD [104] utilizando la energía de vibración en el punto cero MP2. Por último hemos llevado a cabo refinamientos energéticos “single-point” a nivel CCSD(T) [104] utilizando las geometrías optimizadas a nivel CCSD. En resumen hemos utilizado cuatro niveles de cálculo distintos:

- a. B3LYP/aug-cc-pVTZ
- b. MP2/aug-cc-pVTZ
- c. CCSD/aug-cc-pVTZ
- d. CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//CCSD/aug-cc-pVTZ

Como los clusters  $ZnC_3$  poseen un número par de electrones (48), hemos considerado en nuestro estudio dos estados electrónicos: singlete y triplete.

Este tipo de sistemas como ya hemos indicado en la Introducción pueden adoptar gran variedad de geometrías que además suelen estar muy próximas en energía. Básicamente hemos trabajado con cuatro posibles tipos de estructuras:

1. Estructuras de cadena abierta (lineales o “bent”). En este caso, este tipo de estructuras lo podemos subdividir en dos, dependiendo de la posición del átomo de zinc.
  - a. Átomo de zinc situado en un extremo de la cadena.
  - b. Átomo de zinc situado en el interior de la cadena, posición 2.
2. Estructuras de tipo rómbico (“kitelike”). En este tipo de estructuras el zinc se enlaza esencialmente con los dos átomos de carbono terminales de la unidad cíclica  $C_3$ .
3. Estructuras de tipo rómbico “fan”. En estas estructuras el Zn está enlazado a los tres carbonos de una unidad  $C_3$  cuasilineal, formando una especie de abanico.
4. Estructuras que incluyen un anillo de tres miembros “3-ring”. En este tipo de estructuras el átomo de zinc se enlaza a un átomo de carbono de una unidad  $C_3$  cíclica.

Todos los cálculos llevados a cabo y registrados en este trabajo han sido realizados con los programas de cálculo GAUSSIAN-09 [105] y AIMAll [106, 107].

Vamos a dividir este apartado en 3 secciones:

- Estructura y estabilidad de los isómeros.
- Propiedades espectroscópicas.
- Análisis del enlace.

#### **4.1.- ESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE LOS ISÓMEROS.**

En las figuras 4.1 – 4.4 se muestran las estructuras de los diferentes isómeros localizados para el sistema  $ZnC_3$ . Los valores de los parámetros optimizados, distancias y ángulos de enlace, obtenidos a los distintos niveles de cálculo se presentan en las Tablas 4.1; 4.3; 4.5 y 4.7. Hay que señalar que las figuras que se presentan son las obtenidas al mayor nivel de cálculo empleado (CCSD/aug-cc-pVTZ).

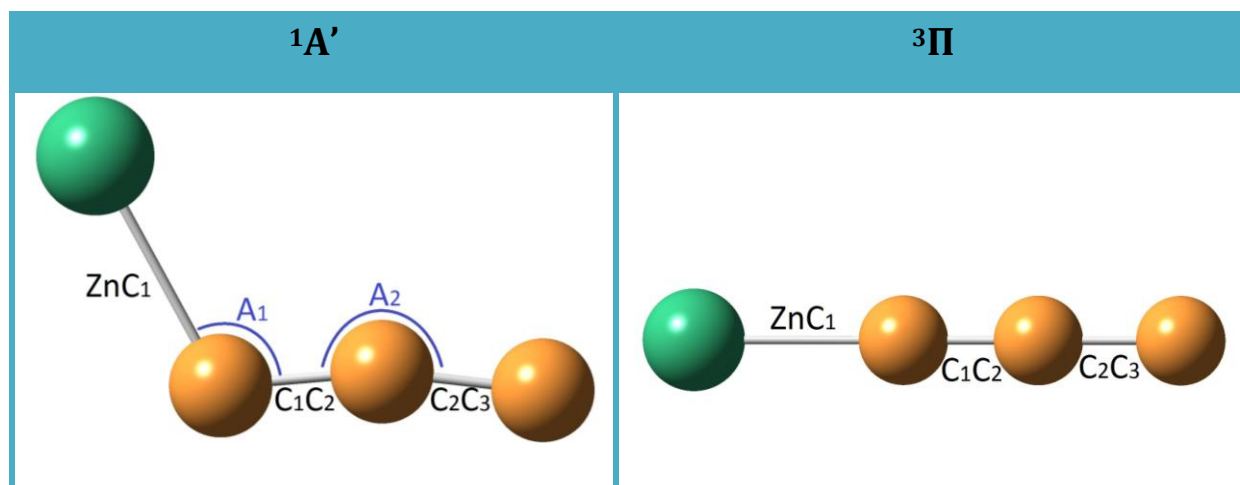
En las Tablas 4.2; 4.4; 4.6 y 4.8 se presentan las energías electrónicas absolutas incluyendo la energía de vibración en el punto cero (ZPVE) para cada estado electrónico de cada uno de los isómeros estudiados. Se incluye en las tablas el valor esperado del operador  $\langle S^2 \rangle$ . Este valor nos permite analizar la posible contaminación de espín de los estados implicados. Cuando las funciones obtenidas no son funciones propias del operador  $\langle S^2 \rangle$  se produce la denominada contaminación de espín. Esto hace que estados con una determinada multiplicidad puedan estar distorsionados con estados de multiplicidad mayor. Por último se muestra en estas tablas la energía relativa (en kcal/mol) con respecto al isómero más estable.

##### **4.1.1. Isómeros de cadena abierta con el Zn en posición terminal.**

Estos isómeros pueden considerarse que se forman a través de la interacción de un átomo de zinc con un carbono terminal de una unidad  $C_3$  lineal o cuasilineal.

En la Figura 4.1 se muestran las estructuras para este isómero en sus estados electrónicos singlete y triplete. Los correspondientes valores de los parámetros optimizados,

distancias y ángulos de enlace, obtenidos a los distintos niveles de cálculo se presentan en la Tabla 4.1.



**Figura 4.1.** Isómeros de cadena abierta de la molécula de  $\text{ZnC}_3$  con el Zn en la posición terminal para los estados singlete ( $^1A'$ ) y triplete ( $^3\Pi$ ) obtenidos tras la optimización CCSD/aug-cc-pVTZ.

	$^1A'$			$^3\Pi$		
	B3LYP	MP2	CCSD	B3LYP	MP2	CCSD
Zn-C <sub>1</sub> (Å)	2,157	2,055	2,104	1,963	1,939	1,959
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> (Å)	1,295	1,311	1,301	1,263	1,215	1,262
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> (Å)	1,292	1,304	1,300	1,318	1,336	1,332
A <sub>1</sub> (°)	115,9	114,5	113,6			
A <sub>2</sub> (°)	191,5	190,9	191,5			

**Tabla 4.1.** Parámetros optimizados de las distancias y ángulos de enlace para la molécula de  $\text{ZnC}_3$  con el Zn en posición terminal para el estado singlete ( $^1A'$ ) y triplete ( $^3\Pi$ ) a distintos niveles de cálculo. Las distancias están expresadas en Angstroms y los ángulos en grados.

Para el estado singlete el isómero de cadena abierta presenta estructura angular “bent” (el correspondiente isómero lineal presenta frecuencias imaginarias). Sin embargo en estado triplete presenta una geometría totalmente lineal de estado electrónico  $^3\Pi$ .

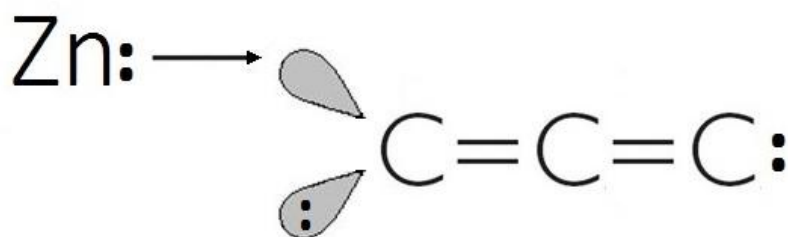
Como puede observarse en la Tabla 4.1 a todos los niveles de cálculo, excepto a nivel MP2 para el estado triplete, las distancias de los enlaces C-C presentan valores característicos de un doble enlace.

Es interesante realizar un inciso para llevar un análisis previo sobre el esquema de enlace en el isómero lineal triplete. El isómero en estado triplete presenta dos electrones desapareados, con lo que podríamos pensar en dos estructuras resonantes dependiendo de donde se encuentren dichos electrones:



Estas dos son las dos posibles estructuras obtenidas, a partir de los resultados de los parámetros optimizados mostrados en la Tabla 4.1. Como se puede observar las distancias entre los carbonos son bastante similares. Por lo tanto, la imagen resonante que más se aproxima al isómero triplete es la de tipo cumulénico que contiene dos dobles enlaces (estos enlaces poseen distancias intermedias entre doble y simple enlace).

Para el estado singlete los parámetros geométricos, así como el análisis de los orbitales moleculares sugieren un esquema resultante de un enlace dativo “ $\sigma$ ” entre el átomo de Zn y un orbital p vacío del carbono terminal de la unidad C<sub>3</sub>.

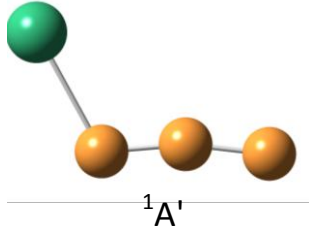
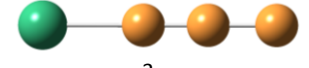


El análisis de la población de Mulliken obtenido a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ indica que el átomo de zinc lleva asociada una carga positiva (+0.3933) y el átomo de carbono adyacente C lleva asociada una carga negativa (-0.7623) por lo que el enlace Zn-C va a mostrar cierto grado de carácter iónico. Como consecuencia de este carácter iónico se van a encontrar momentos dipolares relativamente altos. Los momentos dipolares de este

isómero se muestran en la Tabla 4.10. La alta magnitud de los momentos dipolares es un parámetro que podría ayudar en la posible detección experimental de este tipo de especies.

Conviene señalar en este punto que se llevará a cabo un análisis de las interacciones de enlace más profundo en el último apartado.

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados energéticos obtenidos para el isómero de cadena abierta que incluye el átomo de zinc en posición terminal en los estados singlete y triplete. Las dos estructuras que se presentan en la tabla corresponden a auténticos mínimos en su correspondiente superficie de energía potencial, es decir todas las frecuencias son reales.

Isómero	Metodología	Estado	-E (au)	$\langle S^2 \rangle$	$\Delta(E)$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
 	B3LYP	<sup>1</sup> A'	1893,589450		0,00
		<sup>3</sup> Π	1893,581973	2,0208	4,69
	MP2	<sup>1</sup> A'	1892,171761		10,65
		<sup>3</sup> Π	1892,153767	2,2473	21,95
	CCSD	<sup>1</sup> A'	1892,135895		2,84
		<sup>3</sup> Π	1892,140425	2,3874	0,00
CCSD(T)	<sup>1</sup> A'	1892,194212		0,00	
	<sup>3</sup> Π	1892,183803	2,3873	6,53	

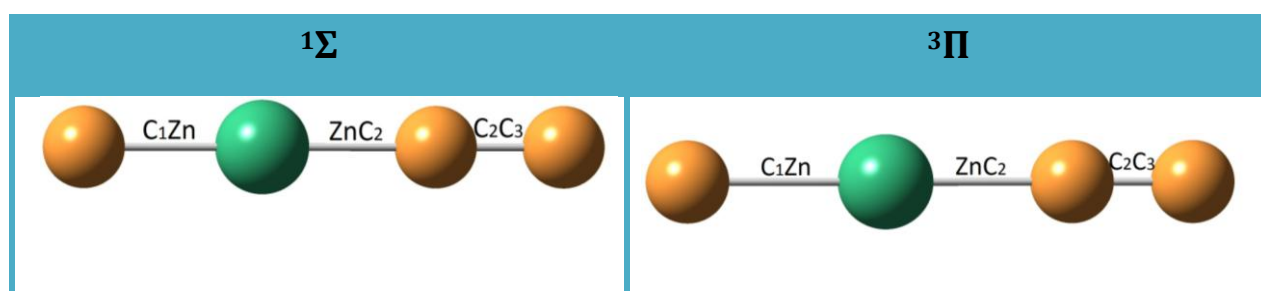
**Tabla 4.2.** Energías electrónicas, valores  $\langle S^2 \rangle$  y energías relativas a distintos niveles de cálculo para el isómero ZnC<sub>3</sub> de cadena abierta con el Zn en posición terminal.

Como puede deducirse de la Tabla a todos los niveles de cálculo excepto a nivel CCSD/aug-cc-pVTZ, la estructura de menor energía corresponde al estado singlete con estructura “bent” (<sup>1</sup>A'). Al mejor nivel de cálculo utilizado en el presente trabajo (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ) la diferencia de energía entre los dos estados es de 6.53 kcal/mol. Cabe destacar que a nivel MP2 el mínimo global corresponde a la estructura cíclica “kitelike” en estado singlete (ver Tabla 4.6).

#### 4.1.2. Isómero de cadena abierta con el Zn en posición intermedia.

Estos isómeros se pueden considerar que se forman a través de la interacción de un átomo de zinc con dos carbonos de una unidad  $C_3$  lineal, estando el Zn en una posición intermedia.

En la Figura 4.2 se muestran las estructuras para este isómero en sus estados electrónicos singlete y triplete. Los correspondientes valores de los parámetros optimizados, distancias y ángulos de enlace, obtenidos a los distintos niveles de cálculo se presentan en la Tabla 4.3.



**Figura 4.2.** Isómeros de cadena abierta de la molécula de  $ZnC_3$  con el Zn en posición intermedia para los estados singlete ( $^1\Sigma$ ) y triplete ( $^3\Pi$ ) obtenidos tras la optimización CCSD/aug-cc-pVTZ.

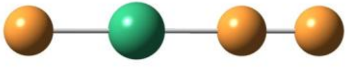
	$^1\Sigma$		$^3\Pi$	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
$C_1Zn$ (Å)	1,933	1,837	2,009	1,868
$ZnC_2$ (Å)	1,805	1,787	1,889	1,875
$C_2C_3$ (Å)	1,284	1,316	1,224	1,295

**Tabla 4.3.** Parámetros optimizados de las distancias de enlace para la molécula de  $ZnC_3$  con el Zn en posición intermedia para el estado singlete ( $^1\Sigma$ ) y triplete ( $^3\Pi$ ) a distintos niveles de cálculo. Las distancias están expresadas en Angstroms.

Como se puede observar, para este isómero, en ambos estados singlete y triplete los parámetros optimizados corresponden a estructuras lineales.

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados energéticos obtenidos para el isómero lineal que incluye el átomo de zinc en posición interior dentro de la cadena en los estados

singlete y triplete. De nuevo, las dos estructuras que se presentan en la tabla corresponden a auténticos mínimos en su correspondiente superficie de energía potencial, es decir todas las frecuencias son reales.

Isómero	Metodología	Estado	-E (au)	$\langle S^2 \rangle$	$\Delta(E)$ ( $kcal\ mol^{-1}$ )
 $^1\Sigma$ y $^3\Pi$	B3LYP	$^1\Sigma$	1893,404847		115,840
		$^3\Pi$	1893,440255	2,0263	93,621
	MP2	$^1\Sigma$	1891,985808		127,341
		$^3\Pi$	1892,002818	2,4257	116,668

**Tabla 4.4.** Energías electrónicas, valores  $\langle S^2 \rangle$  y energías relativas (respecto del isómero lineal  $^1A'$ ) calculadas a distintos niveles de cálculo para el isómero  $ZnC_3$  lineal con el Zn en una posición intermedia.

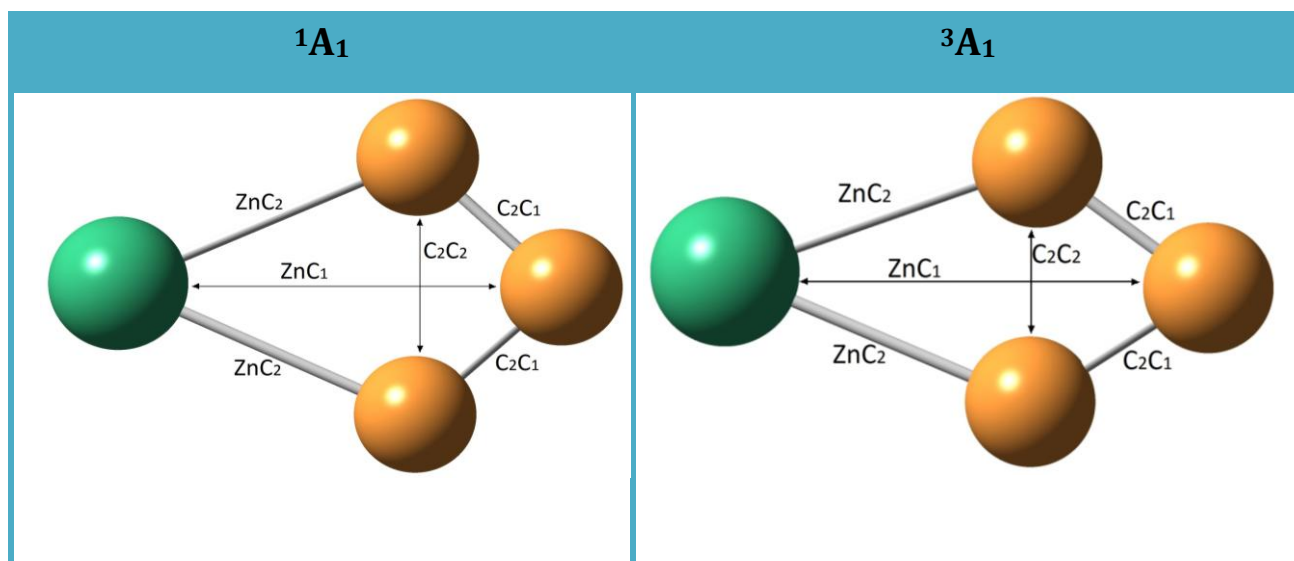
Como podemos observar en la Tabla 4.4 este isómero tanto en su estado singlete como triplete es muy inestable (se encuentra a más de 100 kcal/mol del isómero lineal  $^1A'$ ) por lo que únicamente se han llevado a cabo los cálculos para las dos metodologías que requieren menor coste computacional (B3LYP y MP2). En este caso el isómero de menor energía corresponde al estado triplete aunque como ya hemos mencionado se encuentra muy alto en energía respecto del isómero de cadena abierta con el átomo de Zn en posición terminal ( $^1A'$ ).

#### 4.1.3. Isómero cíclico: Rómbico.

Esta estructura también denominada “kitelike” presenta una geometría de tipo rómbica, con el átomo de aluminio situado en uno de los vértices del rombo. Este isómero puede considerarse como el resultado de la interacción de un átomo de zinc con uno de los lados de la unidad  $C_3$  cíclica.

En la Figura 4.3 se muestran las estructuras para este isómero en sus estados electrónicos singlete y triplete. Los correspondientes valores de los parámetros optimizados,

distancias y ángulos de enlace, obtenidos a los distintos niveles de cálculo se presentan en la Tabla 4.5.



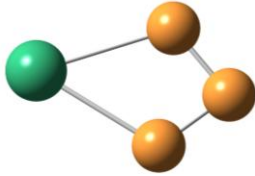
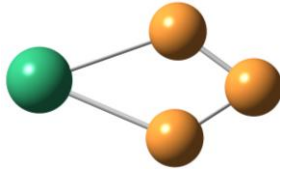
**Figura 4.3.** Isómeros de tipo cíclico de la molécula de  $ZnC_3$  con estructura rómbica para los estados singlete ( $^1A_1$ ) y triplete ( $^3A_1$ ) obtenidos tras la optimización CCSD/aug-cc-pVTZ.

	$^1A_1$			$^3A_1$		
	B3LYP	MP2	CCSD	B3LYP	MP2	CCSD
$ZnC_1$ (Å)	3,043	2,919	3,003	3,093	3,062	3,083
$ZnC_2$ (Å)	2,301	2,087	2,217	2,123	2,088	2,112
$C_2C_2$ (Å)	1,877	1,791	1,828	1,518	1,538	1,525
$C_1C_2$ (Å)	1,330	1,367	1,342	1,345	1,359	1,350

**Tabla 4.5.** Parámetros optimizados de las distancias de enlace para la molécula de  $ZnC_3$  con estructura rómbica para el estado singlete ( $^1A_1$ ) y triplete ( $^3A_1$ ) a distintos niveles de cálculo. Las distancias están expresadas en Angstroms.

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados energéticos obtenidos para el isómero rómbico en los estados singlete y triplete. De nuevo, todas las estructuras que se presentan en la tabla corresponden a auténticos mínimos en su correspondiente superficie de energía potencial, es decir todas las frecuencias son reales.



Isómero	Metodología	Estado	-E (au)	$\langle S^2 \rangle$	$\Delta(E)$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
 <sup>1</sup> A <sub>1</sub>	B3LYP	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	1893,574527		9,36
		<sup>3</sup> A <sub>1</sub>	1893,561487	2,0082	17,55
 <sup>3</sup> A <sub>1</sub>	MP2	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	1892,188739		0,00
		<sup>3</sup> A <sub>1</sub>	1892,171524	2,0323	10,80
	CCSD	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	1892,129375		6,93
		<sup>3</sup> A <sub>1</sub>	1892,130108	2,0320	6,47
	CCSD(T)	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	1892,190856		2,11
		<sup>3</sup> A <sub>1</sub>	1892,175886	2,0320	11,50

**Tabla 4.6.** Energías electrónicas, valores  $\langle S^2 \rangle$  y energías relativas calculadas a distintos niveles de cálculo para el isómero ZnC<sub>3</sub> con geometría rómbica.

Se puede observar como el estado electrónico singlete de la geometría rómbica calculado a nivel MP2 presenta un valor de menor energía, por lo tanto a nivel MP2 el mínimo global será la estructura rómbica “kitelike” en su estado singlete.

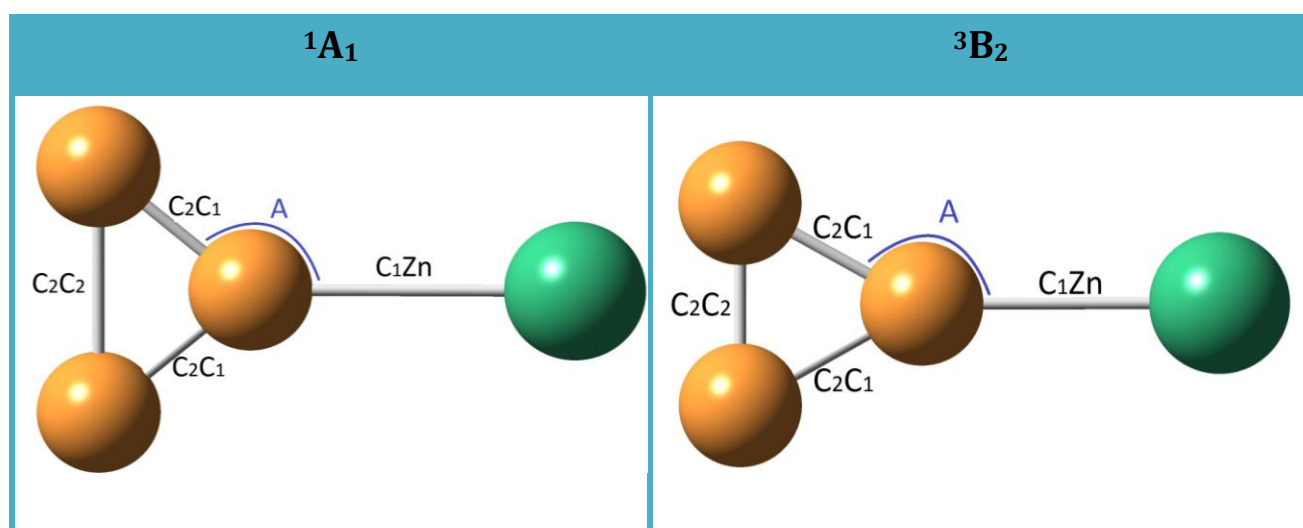
#### 4.1.4. Isómero Fan.

Otro tipo de geometría que puede presentar la molécula de ZnC<sub>3</sub> es lo que se conoce como geometría de tipo “fan” o “fanlike”, este tipo de geometría se asemeja a una especie de abanico en donde el átomo de zinc está unido a los tres átomos de carbono y estos a su vez se encuentran unidos entre sí. Esta estructura puede considerarse el resultado de la interacción de tipo p del átomo de zinc con una unidad C<sub>3</sub> cuasilineal. Sin embargo conviene señalar que no hemos podido caracterizar ninguna estructura “fanlike”. Todos nuestros intentos de optimización geometría condujeron a la estructura rómbica “kitelike”.

#### 4.1.5. Isómero cíclico: Ring.

Este isómero surge de la interacción de tipo  $\sigma$  entre el átomo de zinc y una unidad cíclica  $C_3$  a través de uno de los átomos de carbono y va a dar lugar a la formación de un ciclo o anillo de tres miembros. En principio cabe pensar en la existencia de enlaces entre los átomos de carbono aunque más adelante en el apartado de análisis del enlace podremos confirmar la existencia de tales enlaces entre los átomos de carbono de la unidad  $C_3$ .

En la Figura 4.4 se muestran las estructuras para este isómero en sus estados electrónicos singlete y triplete. Los correspondientes valores de los parámetros optimizados, distancias y ángulos de enlace, obtenidos a los distintos niveles de cálculo se presentan en la Tabla 4.7.

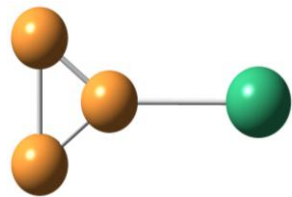
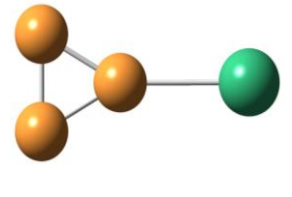


**Figura 4.4.** Isómeros de tipo cíclico de la molécula de  $ZnC_3$  con estructura de anillo o ring para los estados singlete ( $^1A_1$ ) y triplete ( $^3B_2$ ) obtenidos tras la optimización CCSD/aug-cc-pVTZ.

	$^1A_1$			$^3B_2$		
	B3LYP	MP2	CCSD	B3LYP	MP2	CCSD
ZnC <sub>1</sub> (Å)	2,179	2,034	2,173	2,052	1,979	2,007
C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (Å)	1,726	1,630	1,700	1,351	1,365	1,357
C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> (Å)	1,319	1,350	1,325	1,387	1,398	1,400
A	139,1°	142,9°	140,1°	150,9°	150,8°	151,0

**Tabla 4.7.** Parámetros optimizados de las distancias de enlace para la molécula de  $ZnC_3$  con estructura de anillo o ring para el estado singlete ( $^1A_1$ ) y triplete ( $^3B_2$ ) a distintos niveles de cálculo. Las distancias están expresadas en Angstroms.

En la Tabla 4.8 se presentan los resultados energéticos obtenidos para el isómero con forma de anillo en los estados singlete y triplete. Al igual que en los casos anteriores todas las estructuras que se presentan en la tabla corresponden a auténticos mínimos en su correspondiente superficie de energía potencial, es decir todas las frecuencias son reales.

Isómero	Metodología	Estado	-E (au)	$\langle S^2 \rangle$	$\Delta(E)$ ( $kcal\ mol^{-1}$ )
 $^1A_1$	<b>B3LYP</b>	$^1A_1$	1893,568965		12,854
		$^3B_2$	1893,574257	2,0099	9,534
 $^3B_2$	<b>MP2</b>	$^1A_1$	1892,172835		9,980
		$^3B_2$	1892,168982	2,0410	12,398
	<b>CCSD</b>	$^1A_1$	1892,121834		11,666
		$^3B_2$	1892,129820	2,0418	6,655
	<b>CCSD(T)</b>	$^1A_1$	1892,176104		11,363
		$^3B_2$	1892,174953	2,0418	12,085

**Tabla 4.8.** Energías electrónicas, valores  $\langle S^2 \rangle$  y energías relativas calculadas a distintos niveles de cálculo para el isómero  $ZnC_3$  con geometría de anillo o ring.

A todos los niveles de cálculo utilizados, excepto a nivel MP2, el isómero de estructura ring más estable corresponde al estado triplete. Sin embargo como se puede observar por los valores de energías relativas, el isómero con geometría ring no será el de mayor estabilidad energética en ninguno de los niveles de cálculo utilizados a lo largo de este trabajo.

Para finalizar este apartado nos ha parecido conveniente mostrar a modo de resumen una tabla (Tabla 4.9) que recoja las energías relativas de todos los isómeros estudiados.

		B3LYP	MP2	CCSD	CCSD(T)
Geometría	Estado	$\Delta(E)$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta(E)$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta(E)$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta(E)$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
Lineal	<sup>1</sup> A'	0,00	10,65	2,84	0,00
	<sup>3</sup> Π	4,69	21,95	0,00	6,53
Rómbico	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	9,36	0,00	6,93	2,11
	<sup>3</sup> A <sub>1</sub>	17,55	10,80	6,47	11,50
Ring	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	12,85	9,98	11,67	11,36
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub>	9,53	12,40	6,66	12,09

**Tabla 4.9.** Energías relativas en (kcalmol<sup>-1</sup>) calculadas a distintos niveles con la base aug-cc-pVTZ .

Como puede deducirse de la tabla, la estabilidad depende del nivel de cálculo utilizado. A nivel MP2, el mínimo global corresponde a la estructura rómbica en estado singlete. Sin embargo al mejor nivel de cálculo utilizado (CCSD(T)/aug-cc-pVTZ) el mínimo global corresponde a la estructura de cadena abierta “bent” en estado singlete. Los isómeros rómbico “kitelike” en estado singlete y lineal en estado triplete se encuentran muy próximos en energía (2.11 kcal/mol y 6.53 kcal/mol respectivamente a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ). De esta forma el orden de estabilidad a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//CCSD/aug-cc-pVTZ será:

Lineal (<sup>1</sup>A') > Rómbico (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) > Lineal (<sup>3</sup>Π) > Ring (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) ≈ Rómbico (<sup>3</sup>A<sub>1</sub>) > Ring (<sup>3</sup>B<sub>2</sub>)

#### 4.2.- PROPIEDADES ESPECTRÓSCÓPICAS.

Teniendo en cuenta que una molécula poliatómica tiene 3N-6 grados de libertad vibracionales (3N-5 si es lineal), su espectro de infrarrojo puede presentar dicho número de bandas de absorción, cuyas energías corresponderán a la frecuencia de cada modo vibracional. Para que una vibración dé lugar a una absorción de infrarrojo, debe causar un

cambio en el momento dipolar de la molécula. Así, la intensidad de una banda de infrarrojo será mayor cuanto mayor sea el cambio en el momento dipolar con la vibración.

En este apartado se ha llevado a cabo el estudio distintas propiedades que presentan interés a la hora de realizar estudios experimentales. Las propiedades de las cuales estamos hablando son: las frecuencias de vibración, la intensidad en el infrarrojo, el momento dipolar y por último, las constantes de rotación.

Como ya hemos mencionado este estudio se ha llevado a cabo a dos niveles de cálculo: B3LYP/aug-cc-pVTZ y MP2/aug-cc-pVTZ excluyendo así el cálculo a nivel Coupled Cluster puesto que el gasto computacional que supone es demasiado grande.

#### 4.2.1. *Isómero de cadena abierta con el Zn en posición terminal.*

	Metodología	Estado	Frecuencias de Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad IR ( $\text{km/mol}$ )	$\mu(\text{D})$	Constantes de Rotación (GHz)
LINEAL (Zn terminal)	B3LYP	$^1\text{A}'$	119(a') / 191(a'') / 237(a') / 419(a') / 1229(a') / 2011(a')	0,2 / 10,3 / 9,0 / 19,6 / 20,3 / 873,8	3,71	40,180 / 2,141 / 2,032
		$^3\Pi$	92( $\pi$ ) / 112( $\pi$ ) / 267( $\pi$ ) / 351( $\sigma$ ) / 414( $\pi$ ) / 1250( $\sigma$ ) / 1910( $\sigma$ )	4,4 / 0,1 / 2,5 / 53, 2 / 7,6 / 145,8 / 100,9	5,19	1,7904
	MP2	$^1\text{A}'$	129(a') / 205(a'') / 290(a') / 463(a') / 1197(a') / 1971(a')	1,9 / 13,9 / 2,6 / 22,4 / 8,0 / 479,0	3,30	39,358 / 2,273 / 2,149
		$^3\Pi$	117( $\pi$ ) / 148( $\pi$ ) / 380( $\sigma$ ) / 473( $\pi$ ) / 816( $\pi$ ) / 1208( $\sigma$ ) / 2331( $\sigma$ )	0,0 / 0,2 / 73,2 / 8,8 / 1,8 / 300,0 / 382,7	4,93	1,844

**Tabla 4.10.** Frecuencias de vibración, intensidad en el IR, momentos dipolares y constantes de rotación obtenidos a dos niveles de cálculo: B3LYP/aug-cc-pVTZ y MP2/aug-cc-pVTZ para el isómero  $\text{ZnC}_3$  de cadena abierta con el Zn en la posición terminal.

A continuación se muestran los espectros obtenidos para este isómero en ambos estados electrónicos al nivel de cálculo superior de los dos para los que se ha llevado a cabo el cálculo vibracional (MP2/aug-cc-pVTZ).

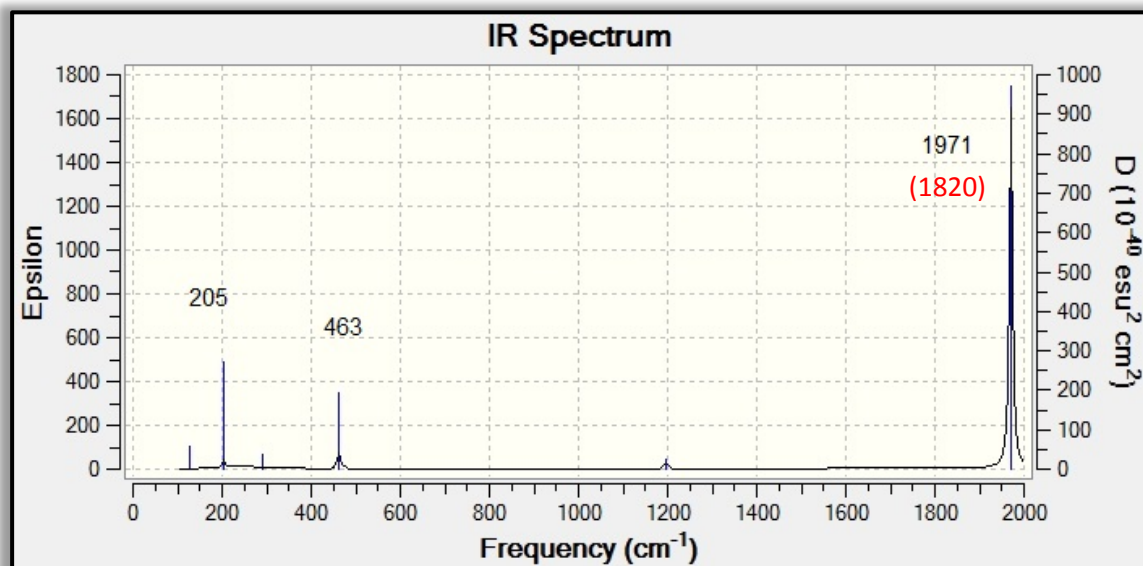


Figura 4.5. Espectro de infrarrojo del isómero ZnC<sub>3</sub> "bent" (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) obtenido a nivel MP2/aug-cc-pVTZ.

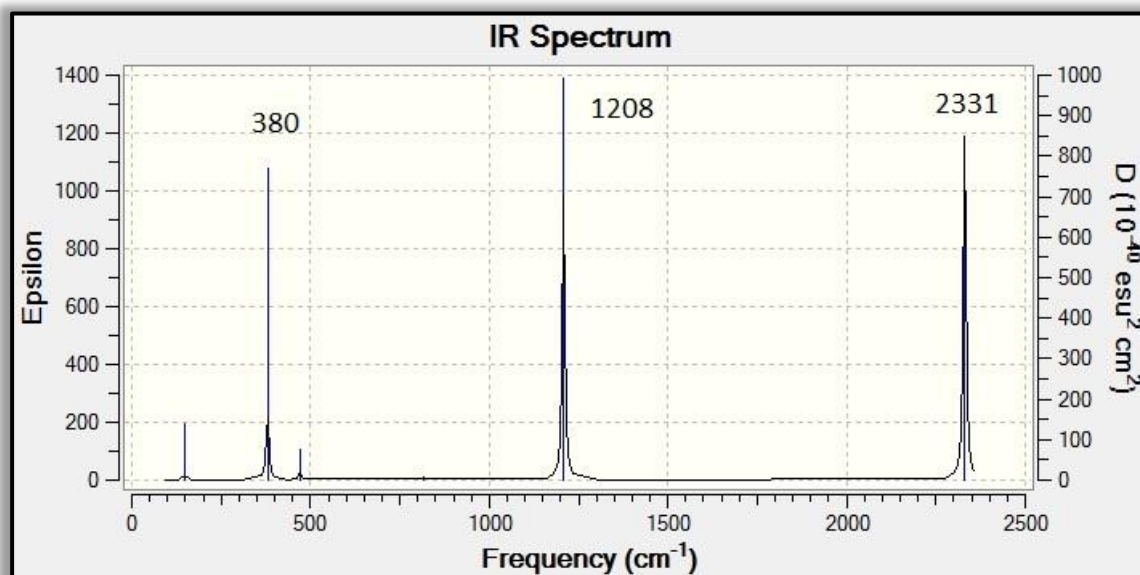


Figura 4.6. Espectro de infrarrojo del isómero ZnC<sub>3</sub> lineal (<sup>3</sup>Π) obtenido a nivel MP2/aug-cc-pVTZ.

Al analizar los resultados de las frecuencias de la Tabla 4.10 se puede ver que todos los valores obtenidos son positivos para ambos estados en los dos niveles de cálculo tratados, esto indica que se trata de un mínimo de energía en su respectiva superficie de energía potencial. En su estado singlete el isómero de cadena abierta presenta tres bandas intensas, situadas a 205, 463 y 1971  $\text{cm}^{-1}$ . Cabe destacar que nuestro valor calculado para la banda más intensa con frecuencia escalada (*Factor de escala 0.953*) de 1820  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde con el modo stretching asimétrico C-C está en excelente acuerdo con el valor observado experimentalmente de 1858,9  $\text{cm}^{-1}$ [57].

#### 4.2.2. Isómero lineal con el Zn en posición intermedia.

LINEAL (Zn intermedio)	Metodología	Estado	Frecuencias de Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad IR	$\mu(\text{D})$	Constantes de Rotación (GHz)
	B3LYP	$^1\Sigma$	22( $\pi$ ) / 22( $\pi$ ) / 108( $\pi$ ) / 108( $\pi$ ) / 498( $\sigma$ ) / 645( $\sigma$ ) / 1843( $\sigma$ )	3,6 / 3,6 / 8,3 / 8,3 / 26,8 / 43,3 / 705,8	5,77	2,722
		$^3\Pi$	77( $\pi$ ) / 78( $\pi$ ) / 150( $\pi$ ) / 159( $\pi$ ) / 442( $\sigma$ ) / 556( $\sigma$ ) / 2031( $\sigma$ )	4,2 / 4,9 / 8,7 / 6,2 / 25,1 / 0,5 / 191,8	1,02	2,597
	MP2	$^1\Sigma$	86( $\pi$ ) / 86( $\pi$ ) / 242( $\pi$ ) / 242( $\pi$ ) / 513( $\sigma$ ) / 716( $\sigma$ ) / 1741( $\sigma$ )	18,5 / 18,4 / 0,4 / 0,4 / 101,2 / 817,2 / 879,0	10,40	2,793258
$^3\Pi$		110( $\pi$ ) / 124( $\pi$ ) / 230( $\pi$ ) / 480( $\sigma$ ) / 689( $\sigma$ ) / 2010( $\sigma$ )	16,2 / 14,4 / 6,8 / 7,5 / 77,7 / 164,1	0,75	2,658825	

**Tabla 4.11.** Frecuencias de vibración, intensidades en el IR, momentos dipolares y constantes de rotación obtenidas a dos niveles de cálculo: B3LYP/aug-cc-pVTZ y MP2/aug-cc-pVTZ para el isómero  $\text{ZnC}_3$  lineal con Zn en una posición intermedia.

En la tabla se observa como los valores de frecuencia para ambos estados electrónicos obtenidos a los dos niveles de cálculo son mínimos de energía en sus

respectivas superficies de energía potencial debido a que todos los valores de las frecuencias de vibración obtenidos son positivos.

#### 4.2.3. Isómero cíclico: Rómbico o "kitelike"

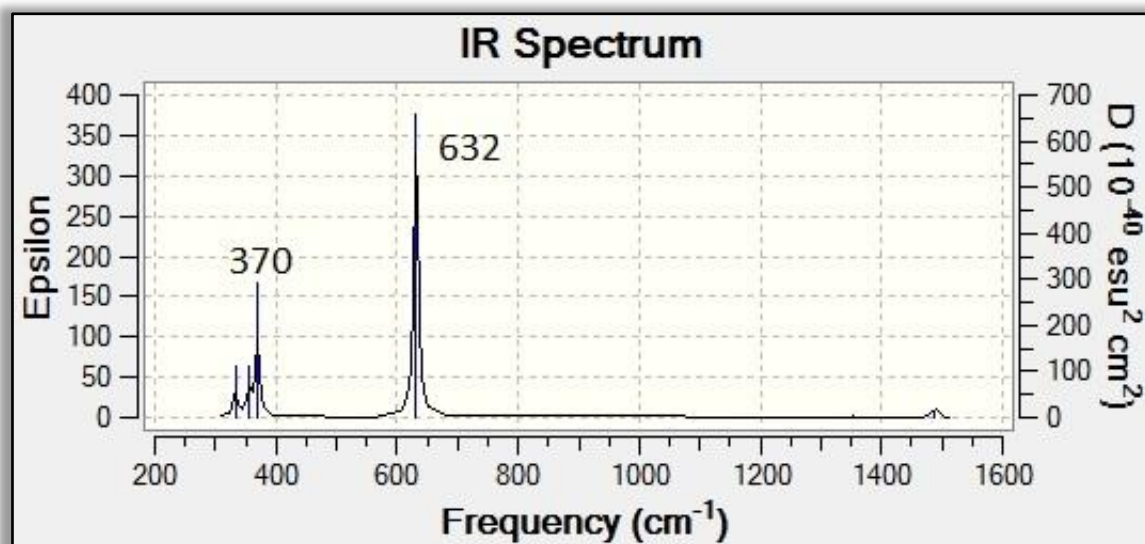
RÓMBICO "kitelike"	Metodología	Estado	Frecuencias de Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidad IR	$\mu(\text{D})$	Constantes de Rotación (GHz)
	B3LYP	$^1A_1$	185( $a_1$ ) / 240( $b_2$ ) / 318 ( $b_1$ ) / 451( $a_1$ ) / 1447( $b_2$ ) / 1484( $a_1$ )	16,8 / 21,5 / 5,3 /52,3/3,0 / 506,1	1,75	23,906 / 3,574 / 3,109
		$^3A_1$	108( $b_2$ ) / 211( $b_1$ ) / 347( $a_1$ ) / 865( $a_1$ ) / 1203( $b_2$ ) / 1628( $a_1$ )	23,4 / 0,1 / 58,8 / 5,7 / 3,4 /1,4	2,04	36,563 / 3,678 / 3,342
	MP2	$^1A_1$	333( $a_1$ ) / 356( $b_2$ ) / 370( $b_2$ ) / 632( $a_1$ ) / 1351( $b_2$ ) / 1489( $a_1$ )	9,5 / 9,9 / 27,2 / 104,6 / 1,0 / 3,9	4,36	26,261 / 4,107 / 3,552
$^3A_1$		171( $a_2$ ) / 225( $b_1$ ) / 366( $a_1$ ) / 849( $a_1$ ) / 1252( $b_2$ ) / 1571( $a_1$ )	25,8 / 0,4 / 65,0/ 0,2 / 1,4 / 4,3	1,65	35,607 / 3,787 / 3,423	

**Tabla 4.12.** Frecuencias de vibración, intensidad en el IR, momentos dipolares y constantes de rotación obtenidas a dos niveles de cálculo: B3LYP/aug-cc-pVTZ y MP2/aug-cc-pVTZ para el isómero  $\text{ZnC}_3$  con geometría cíclica, kitelike.

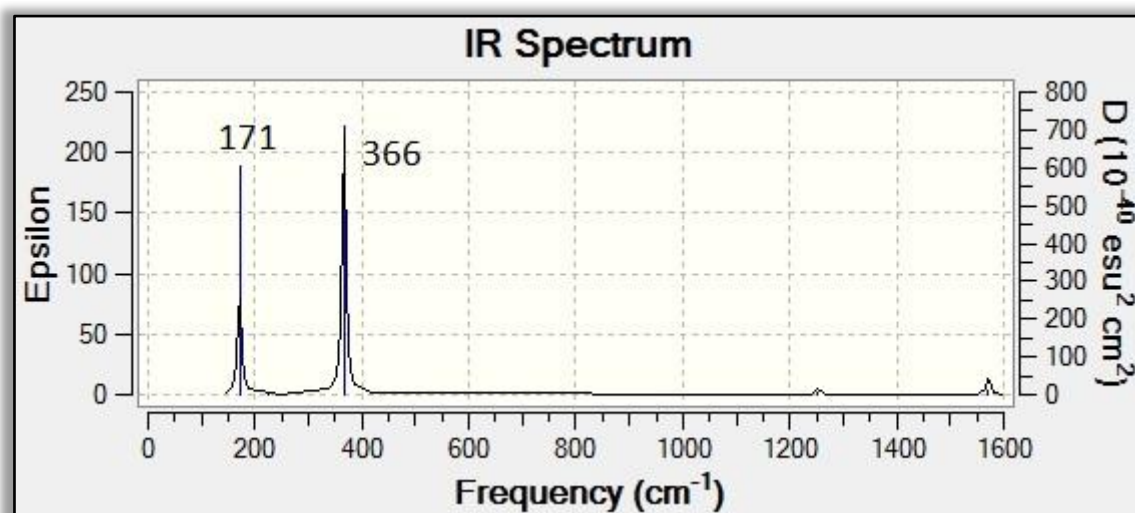
Al llevar a cabo el análisis de frecuencias en el isómero rómbico y al igual que en los casos anteriores se obtienen todos los valores de las frecuencias positivos. Por lo que se está hablando de un mínimo de energía.

Para estos isómeros, dada su estabilidad, se ha considerado conveniente mostrar los espectros obtenidos en ambos estados electrónicos al nivel de cálculo superior de los dos para los que se ha llevado a cabo (MP2/aug-cc-pVTZ).





**Figura 4.7.** Espectro de infrarrojo del isómero ZnC<sub>3</sub> rómbico o "kitelike" (<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) obtenido a nivel MP2/aug-cc-pVTZ.



**Figura 4.8.** Espectro de infrarrojo del isómero ZnC<sub>3</sub> rómbico o "kitelike" (<sup>3</sup>A<sub>1</sub>) obtenido a nivel MP2/aug-cc-pVTZ.

En ambos estados el isómero rómbico presenta dos bandas intensas situadas a 370 y 632 cm<sup>-1</sup> para el estado singlete y 171 y 366 cm<sup>-1</sup> para el estado triplete.

## 4.2.4. Isómero cíclico: Ring.

3-RING	Metodología	Estado	Frecuencias de Vibración (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad IR	μ(D)	Constantes de Rotación (GHz)
	B3LYP	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	172(a <sub>1</sub> ) / 228(b <sub>2</sub> ) / 257(b <sub>1</sub> ) / 334(a <sub>1</sub> ) / 1419(b <sub>2</sub> ) / 1577(a <sub>1</sub> )	36,2 / 0,0 / 4,9 / 214,9 / 87,8 / 46,7	5,03	28,261 / 2,601 / 2,382
		<sup>3</sup> B <sub>2</sub>	133(b <sub>2</sub> ) / 208(b <sub>1</sub> ) / 287(a <sub>1</sub> ) / 575(b <sub>2</sub> ) / 1228(a <sub>1</sub> ) / 1607(a <sub>1</sub> )	34,5 / 4,7 / 7,1 / 397,7 / 140,4 / 27,7	3,29	46,179 / 2,526 / 2,395
	MP2	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	238(b <sub>2</sub> ) / 268(b <sub>1</sub> ) / 287(a <sub>1</sub> ) / 615(a <sub>1</sub> ) / 1203(b <sub>2</sub> ) / 1538(a <sub>2</sub> )	0,2 / 4,1 / 11,9 / 13,8 / 31,5 / 126,0	6,57	31,718 / 2,751 / 2,531
<sup>3</sup> B <sub>2</sub>		165(b <sub>2</sub> ) / 236(b <sub>1</sub> ) / 349(a <sub>1</sub> ) / 1243(a <sub>1</sub> ) / 1617(a <sub>1</sub> ) / 2334(b <sub>2</sub> )	0,2 / 5,4 / 33,0 / 26,2 / 2,2 / 15974,5	4,17	45,234 / 2,640 / 2,494	

**Tabla 4.13.** Frecuencias de vibración, intensidad en el IR, momentos dipolares y constantes de rotación obtenidas a dos niveles de cálculo: B3LYP/aug-cc-pVTZ y MP2/aug-cc-pVTZ para el isómero ZnC<sub>3</sub> con geometría en forma de anillo.

Se puede observar en la Tabla 4.13 como los valores de frecuencia para los dos estados electrónicos obtenidos a ambos niveles de cálculo toman valores positivos siendo así mínimos de energía en sus respectivas superficies de energía potencial.

También para estos isómeros se ha considerado conveniente mostrar los espectros obtenidos en ambos estados electrónicos al nivel de cálculo superior de los dos para los que se ha llevado a cabo una optimización (MP2/aug-cc-pVTZ).

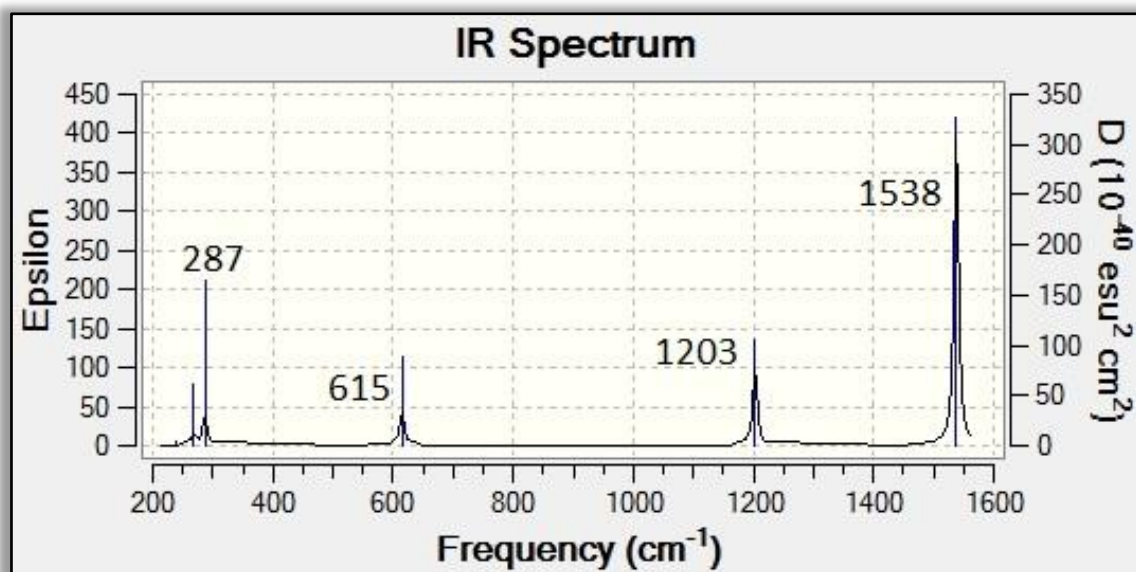


Figura 4.9. Espectro de infrarrojo del isómero  $ZnC_3$  ring ( $^1A_1$ ) obtenido a nivel MP2/aug-cc-pVTZ.

En el estado singlete el isómero cíclico “ring” presenta cuatro bandas intensas, situadas a 287, 615, 1203 y 1538  $cm^{-1}$ .

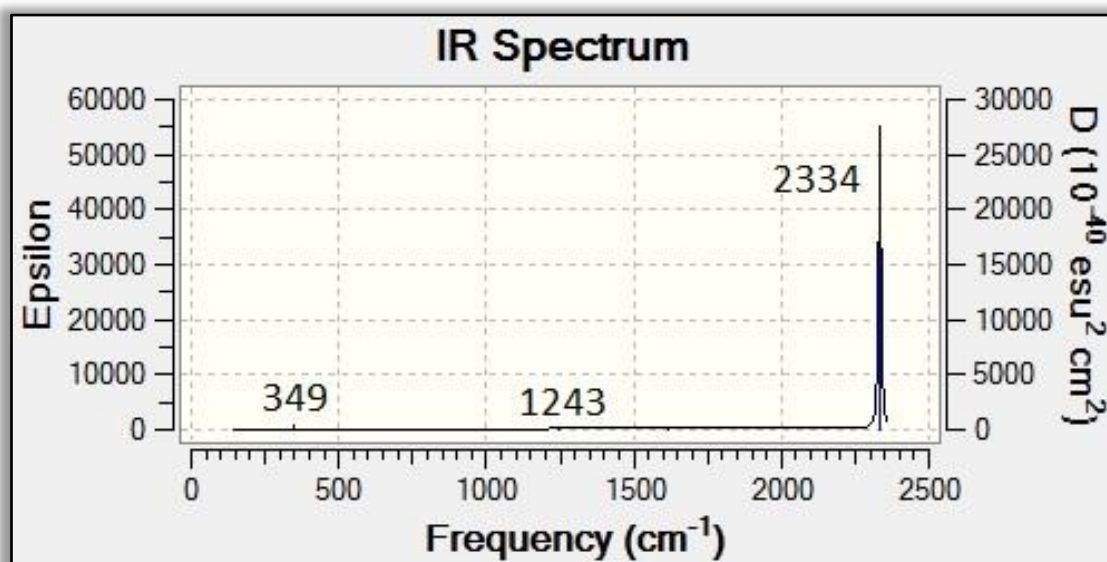


Figura 4.10. Espectro de infrarrojo del isómero  $ZnC_3$  ring ( $^3B_2$ ) obtenido a nivel MP2/aug-cc-pVTZ.

En el estado triplete el isómero cíclico “ring” presenta una banda intensa situada a  $2334\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.4.- ANÁLISIS DEL ENLACE.**

Por último, se va a llevar a cabo el análisis de la molécula de  $\text{ZnC}_3$  mediante la teoría de la estructura molecular de Bader de átomos en moléculas [100, 101]. Esta teoría permite definir de forma matemática el concepto de átomo en una molécula, el enlace químico, la estructura y la estabilidad molecular. Además permite analizar las conexiones entre átomos dentro de una misma molécula, se basa en cuantificar los distintos tipos de enlaces e interacciones entre átomos a través de una serie de parámetros, relacionándolos con los conceptos que habitualmente se manejan en química. Este formalismo permite también describir los tipos de enlace, ya que pueden existir situaciones de enlace extremas, como lo son el enlace covalente, el enlace iónico, el enlace de Van der Waals, pero también se pueden dar situaciones intermedias.

A continuación, en la Tabla 4.14, se muestran las propiedades topológicas de la densidad de distribución electrónica de carga calculados a la posición de los puntos críticos de enlace para las distintas especies. Las propiedades topológicas han sido explicadas anteriormente en el apartado de metodología y son los resultados que hay que observar a la hora aplicar la Teoría de Bader para el análisis de la estructura molecular. Dependiendo del valor de estas magnitudes se tendrá uno u otro tipo de enlace.

ESPECIE	ESTADO	ENLACE	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$\frac{ V(r) }{G(r)}$	H(r)	Tipo de enlace
Lineal	$^1A'$	Zn-C2	0,081	0,162	1,412	-0,028	Intermedio
		C2-C3	0,345	-0,927	3,501	-0,386	Covalente
		C3-C4	0,354	-1,027	3,640	-0,413	Covalente
	$^3\Pi$	Zn-C2	0,110	0,305	1,371	-0,045	Intermedio
		C2-C3	0,399	-1,152	3,160	-0,536	Covalente
		C3-C4	0,338	-0,985	3,953	-0,372	Covalente
Rómbico	$^1A_1$	Zn-C1	0,075	0,183	1,345	-0,024	Intermedio
		Zn-C2					
		C2-C4	0,297	-0,583	2,960	-0,298	Covalente
	$^3A_1$	Zn-C1	0,074	0,246	1,246	0,020	Intermedio
		Zn-C2					
		C2-C4	0,310	-0,579	2,836	-0,318	Covalente
Ring	$^1A_1$	Zn-C2	0,083	0,158	1,430	-0,030	Intermedio
		C2-C3	0,315	-0,655	2,986	-0,330	Covalente
		C2-C4					
	$^3B_2$	Zn-C2	0,103	0,246	1,401	0,041	Intermedio
		C2-C3	0,278	-0,272	2,351	-0,262	Covalente
		C2-C4					
C3-C4	0,321	-0,631	2,917	-0,330	Covalente		

**Tabla 4.14.** Propiedades topológicas (en u.a.) de la distribución de densidad de carga electrónica calculada en los puntos críticos de enlace de los diferentes isómeros. Densidad de carga  $\rho(r)$ , Laplaciano  $\nabla^2\rho(r)$ , la relación entre la densidad de energía potencial  $V(r)$  y la forma de Lagrange de la densidad de energía cinética  $G(r)$  y la densidad de energía total  $H(r)$ .

Teniendo en cuenta el valor numérico obtenido en los distintos parámetros tratados en la tabla para cada unión, se puede deducir de forma bastante aproximada que tipo de enlace tendrá lugar entre los átomos que se tienen en cuenta. En la columna de la derecha de la tabla se puede ver a qué tipo de enlace se corresponden esos valores, siempre tomando como referencia las explicaciones que se han dado en el apartado 3 “Metodología” de este mismo trabajo, donde se explica la teoría de Bader y el significado de los distintos parámetros a considerar.

Como puede observarse de la tabla todos los enlaces C-C presentan una densidad de carga electrónica alta, un valor de la laplaciana de la densidad de carga electrónica negativo, una relación  $|V(r)|/G(r)$  mayor que dos y una densidad de energía total negativa. Por tanto los enlaces C-C presentan todas las características típicas de una interacción covalente.

Los enlace Zn-C presentan una densidad de carga electrónica baja, un valor de la laplaciana de la densidad de carga electrónica positivo, una relación entre densidad de energía potencial y densidad de energía cinética próximo a uno y una densidad de energía total negativa. Por ello los enlaces Zn-C presentan una interacción de capa cerrada, pero con cierto carácter covalente.

Si analizamos de forma conjunta los resultados de la Tabla 4.14 y las distancias de enlace mostradas en las tablas 4.1, 4.3, 4.5 y 4.7 podemos observar que existe una clara correlación entre densidades electrónicas y longitudes de enlace. De esta forma, se observa que los enlaces que poseen la mayor densidad electrónica en el punto crítico de enlace corresponden con las distancias más cortas.

Otro aspecto de interés que se puede analizar en este apartado es la laplaciana de la densidad,  $\nabla^2\rho(r)$ , donde se llevan a cabo derivadas segundas de la densidad electrónica y cuyas representaciones mostramos en la Tabla 4.15.

La laplaciana de un campo se relaciona con la acumulación o fuga local de la carga. Por ejemplo: un punto con  $\nabla^2\rho(r) < 0$ , se identifica como un punto que tiene acumulación de carga con respecto a lo que lo rodea, pero, por el contrario, si se tiene un punto con  $\nabla^2\rho(r) > 0$ , se deduce que lo que se tiene es un punto con fuga de densidad de carga con respecto a sus alrededores. Esta interpretación de los valores de la laplaciana se basa en la existencia de un sistema principal de curvatura en cada punto del espacio.

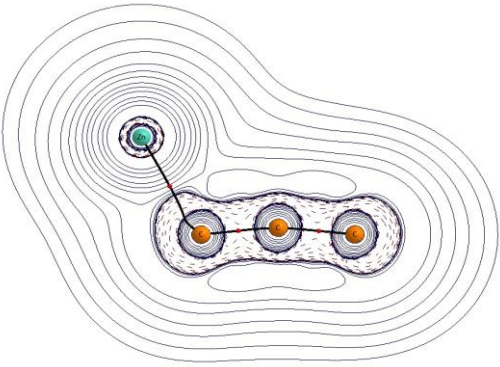
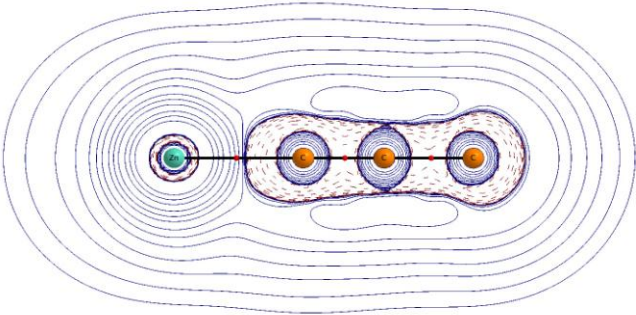
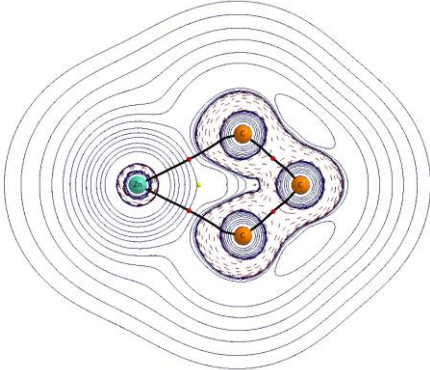
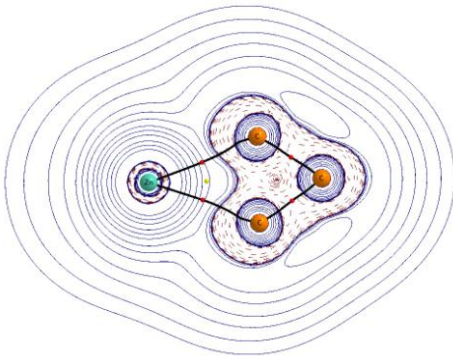
Por lo tanto, una laplaciana positiva corresponde a una o más direcciones principales de curvatura positiva cuya curvatura total es superior a la suma de las curvaturas a lo largo de cero o más direcciones principales con curvatura negativa.

A la hora de que un sistema de átomos forme una molécula puede ocurrir una reestructuración de  $\nabla^2\rho(r)$  este puede estudiarse en términos parecidos a la que sufre la propia densidad. En la Tabla 4.15, donde se pueden observar las imágenes de las laplacianas, aparecen representadas mediante líneas azules continuas las zonas que corresponden a lugares de fuga de densidad (laplaciana positiva), mientras que por el contrario las zonas representadas a trazos rojas son zonas de concentración de densidad (laplaciana negativa).

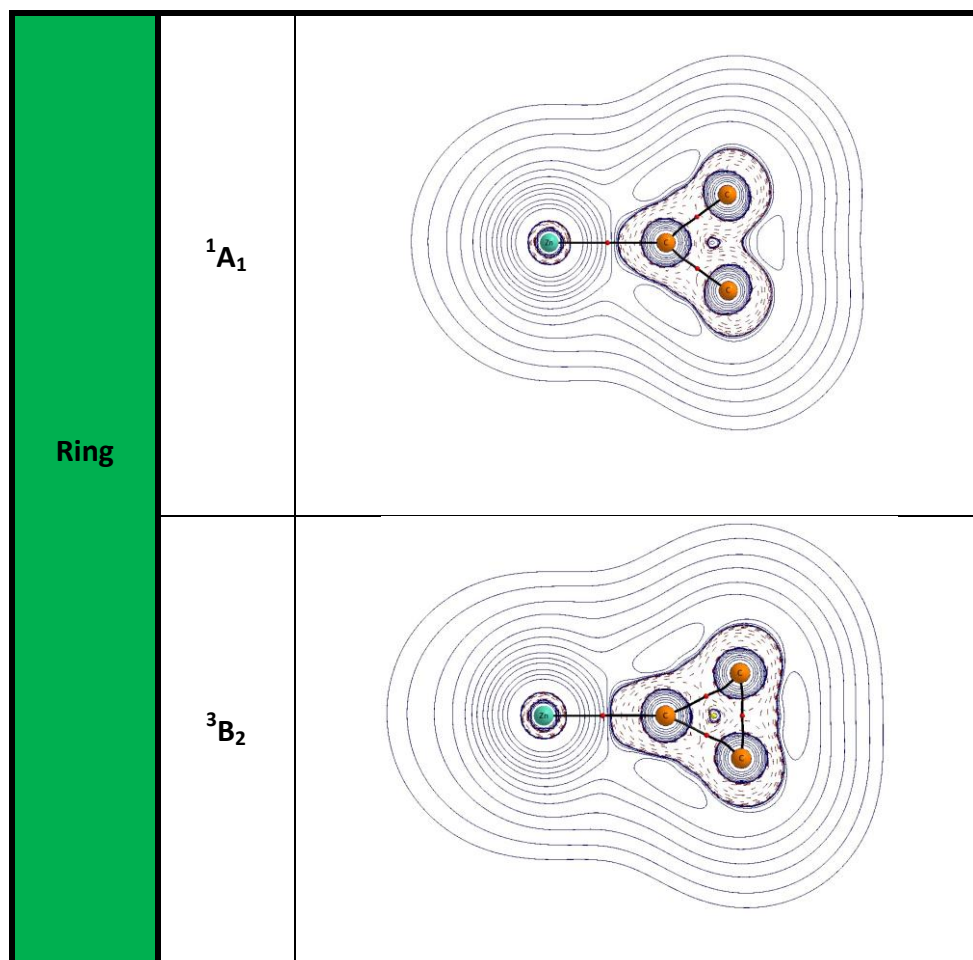
Al hablar de laplacianas es habitual dividir las interacciones en dos grandes tipos, dependiendo del valor que adquiera esta en la región de enlace (normalmente suele ser un punto crítico de enlace). Las interacciones pueden ser:

- **De capa compartida** – si lo que ha ocurrido es que se funden las concentraciones de carga de la capa de valencia (CCCV) de los átomos enlazados o si la región internuclear se encuentra en una zona de acumulación de carga, en definitiva, si  $\nabla^2\rho(r) < 0$ . *En nuestro caso se puede deducir que los enlaces entre los carbonos son de capas compartidas, existiendo una región de laplaciana negativa que envuelve toda esta zona (los 3 carbonos de la molécula).*
- **De capa cerrada** – si los átomos que se encuentran enlazados no comparten sus concentraciones de carga de la capa de valencia (CCCV) y la región del enlace es de fuga,  $\nabla^2\rho(r) > 0$ . Este tipo de interacción se presentan en sistemas que solemos denominar iónicos. *En nuestro caso se puede deducir que el enlace Zn-C es de capa cerrada.* [101]

A continuación, en la Tabla 4.15, se muestran las laplacianas que corresponden con la segunda derivada de  $\rho(r)$  en forma de imagen, donde se puede observar las zonas de concentración de la densidad de carga. Los pequeños puntos rojos que se pueden ver en estas figuras se corresponden con puntos críticos de enlace, tienen que existir cada vez que tenga lugar un enlace entre dos átomos. Mientras que los pequeños puntos amarillos que se observan se corresponden con los puntos críticos de anillo, que aparecen como indicadores de que se forma un anillo.

ESPECIE	ESTADO	IMAGEN LAPLACIANA
Lineal	${}^1A'$	
	${}^3\Pi$	
Rómbico	${}^1A_1$	
	${}^3A_1$	





**Tabla 4.15.** Puntos críticos de enlace (en rojo), puntos críticos de anillo (en amarillo) y laplaciana de los isómeros  $ZnC_3$ . Las líneas rojas discontinuas representan zonas de acumulación de densidad electrónica (laplacianas negativas). Las líneas continuas azules representan zonas de deficiencia de densidad electrónica (laplacianas positivas).

Como se puede observar de la Tabla 4.15 las dos estructuras de cadena abierta presentan tres puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces entre los átomos Zn-C y C-C (dos puntos críticos). Todos los enlaces C-C corresponden a interacciones covalentes, mientras que los enlaces Zn-C corresponden a interacciones de tipo intermedio.

Las dos estructuras rómbicas presentan cuatro puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces entre los átomos: Zn-C (dos puntos críticos) y C-C (2 puntos críticos). También aparece un punto crítico de anillo, señalado en color rojo en la Tabla 4.15. Puesto que sólo aparece un punto crítico se deduce que estos isómeros presentan una estructura monocíclica. Además como puede observarse no existe enlace transanular entre los átomos de carbono. Como en los isómeros anteriores de cadena abierta los enlaces Zn-C

corresponden a interacciones intermedias y el enlace C-C a una interacción claramente covalente.

Cabe destacar las distintas interacciones de enlace encontradas en los isómeros de tipo "ring". El isómero "ring" con estado singlete presenta tres puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces entre los átomos Zn-C, y C-C (dos puntos críticos). Por tanto al no existir un punto crítico de enlace entre los dos carbonos que no están unidos al átomo de zinc la estructura no presenta un punto crítico de anillo y por tanto no es una auténtica especie cíclica sino que podríamos denotarla como una estructura en forma de Y ("Y-shape"). Sin embargo en su estado triplete esta estructura presenta cuatro puntos críticos de enlace que corresponden a los enlaces entre los átomos Zn-C, y C-C (tres puntos críticos). Además se observa la presencia de un punto crítico de anillo. Por tanto en su estado triplete este isómero presenta una auténtica estructura de ciclo de tres miembros. De esta forma podemos observar que es necesario un análisis conjunto estructural-enlace para poder dilucidar la estructura de los distintos isómeros. Tanto en el estado singlete como en el triplete los enlaces Zn-C corresponden a una interacción intermedia y los enlaces C-C a interacciones covalentes.

## 5.- CONCLUSIONES

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha llevado a cabo un estudio teórico-computacional empleando distintas metodologías mecanocánticas que van desde la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) empleando el funcional B3LYP hasta la metodología Coupled Clusters (CCSD(T) utilizando la base aug-cc-pVTZ sobre los distintos isómeros del tricarburo de zinc. Hemos caracterizado estructuras de cadena abierta (lineales o “bent”), romboidales (“kitelike”), de tipo “fan” y estructuras que contienen un anillo de tres miembros. Hemos realizado predicciones de propiedades estructurales tales como parámetros estructurales, momentos de inercia, constantes de rotación y frecuencias de vibración que pueden ayudar a su detección experimental. Además se ha realizado un análisis del enlace. En base a los resultados obtenidos se obtienen las siguientes conclusiones:

- I. Al mejor nivel de cálculo utilizado (CCSD(T)) el mínimo global, corresponde a la especie de cadena abierta “bent” con estado electrónico  $^1A'$ .
- II. El siguiente isómero de menor energía presenta estructura rómbica con estado electrónico  $^1A_1$  y se encuentra situado a 2,11 kcal/mol respecto al isómero “bent” a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.
- III. El tercer isómero de menor energía es la especie lineal de estado electrónico  $^3\Pi$  que se encuentra situado a 6,53 kcal/mol respecto al isómero “bent” a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.
- IV. El orden de estabilidad de los isómeros estudiados a nivel CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//CCSD/aug-cc-pVTZ sigue la siguiente secuencia:
 
$$\text{Lineal } (^1A') > \text{Rómbico } (^1A_1) > \text{Lineal } (^3\Pi) > \text{Ring } (^1A_1) \approx \text{Rómbico } (^3A_1) > \text{Ring } (^3B_2)$$
- V. El isómero más estable (de cadena abierta “bent”,  $^1A'$ ) presenta un espectro de infrarrojo en el que la banda más intensa tiene una frecuencia escalada de 1820  $\text{cm}^{-1}$ . Este resultado está en excelente acuerdo con el valor observado experimentalmente. Esto confirma que la especie observada experimentalmente corresponde a la estructura de cadena abierta “bent”.

- VI. Para el isómero más estable los parámetros geométricos, así como el análisis de los orbitales moleculares sugieren un esquema de enlace resultante de un enlace dativo " $\sigma$ " entre el átomo de Zn y un orbital  $\pi$  vacío del carbono terminal de la unidad  $C_3$ .
- VII. Hemos llevado a cabo un análisis detallado del esquema de enlace en términos de la Teoría de Bader de Átomos en Moléculas que nos ha permitido caracterizar las distintas interacciones de enlace. Para todos los isómeros estudiados, las interacciones carbono-carbono presentan características típicas de enlaces covalentes. Mientras que las interacciones zinc-carbono pueden ser clasificadas como interacciones intermedias.

## 6.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Attila Szabo and Neil S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover Publications; New Ed edition (1996) ISBN-10: 0486691861, ISBN-13: 978-0486691862.
- [2] A.E. Douglas y G. Herzberg, J. Astrophys., 94 (1941) 381.
- [3] P. Swings, & L. Rosenfeld, J. Astrophys., 86 (1937) 483.
- [4] A. McKellar, Publ. Soc. Pacific., 52 (1940) 187-192.
- [5] A.C. Cheung, D.M. Rank, C.H. Townes, D.D. Thornton, y W.J. Welch, Phys. Rev. Lett., 21 (1968) 1701.
- [6] A.C. Cheung, D.M. Rank, C.H. Townes, D.D. Thornton, y W.J. Welch, Nature, 221 (1969) 626-628.
- [7] L.E. Snyder, D. Buhl, B. Zuckerman & P. Palmer, Phys. Rev. Lett., 22 (1969) 679.
- [8] J.A. Ball, C.A. Gorrlieb, A.E. Lilley & H. Radford, J. Astrophys., 162 (1970) L203.
- [9] <http://www.ph1.uni-koeln.de/cdms/> y <http://www.astrochymist.org/>
- [10] P. Thaddeus, S.E. Cummins y R.A. Linke, Astrophys. J. Lett., 283 (1984) L25.
- [11] A.J. Apponi, M.C. McCarthy, C.A. Gottlieb, P. Thaddeus y M. Guélin, J. Astrophys., 516 (1999) L103.
- [12] M. Ohishi, N. Kaifu, K. Kawaguchi, A. Murakami, S. Saito, S. Yamamoto, S. Ishikawa, Y. Fujita, Y. Shiratori y W.M. Irvine, Astrophys. J. Lett., 345 (1989) L83.
- [13] S. Saito, K. Kawaguchi, S. Yamamoto, M. Ohishi, H. Suzuki, N. Kaifu, J. Astrophys., 317 (1987) L115.
- [14] S. Yamamoto, S. Saito, K. Kawaguchi, N. Kaifu, H. Suzuki y M. Ohishi, J. Astrophys., 317 (1987) L119.
- [15] J. Cernicharo, M.C. McCarthy, C.A. Gottlieb, M. Agúndez, L. Velilla Prieto, J.H. Baraban, P.B. Changala, M. Guélin, C. Kahane, M.A. Martin-Drumel, N.A. Patel, N.J. Reilly, J.F. Stanton, G. Quintana-Lacaci, S. Thorwirth y K.H. Young., J. Astrophys., 806 (2015) L3.
- [16] J. Cernicharo y M. Guélin, Astron. Astrophys., 183 (1987) L10.
- [17] A. Largo, P. Redondo y C. Barrientos, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 14611.
- [18] B.C. Guo, K.P. Kearns, A. W. Castleman, Science 255 (1992) 1411.
- [19] B.C. Guo, S. Wei, J.Purnell, S. Buzza, A.W. Castleman, Science 256 (1992) 515.

- [20] S. Wei, B.C. Guo, J. Purnell, S. Buzza, A.W. Castleman, *Science*, 256 (1992) 818.
- [21] S. Wei, B.C. Guo, J. Purnell, S. Buzza, A.W. Castleman, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 4166.
- [22] T. Kimura, T. Sugai, H. Shinohara, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 269.
- [23] I. K. Ahmad, H. Ozeki, S.Saito, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 1301.
- [24] Z. Y. Liu, R.B. Huang, Z.C. Tang, L.S. Zheng, *Chem. Phys* 229 (1998) 335
- [25] J. van Wijngaarden, A. Batalov, I. Shnitko, J. Fulara, J.P. Maier, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 4219.
- [26] J. van Wijngaarden, A. Batalov, I. Shnitko, P. Kolek, J. Fulara, J.P. Maier, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 5553.
- [27] R. Tarroni, S. Carter, *J. Chem. Phys.* 123 (2005) 014320.
- [28] Y. Sumiyoshi, K. Katoh, Y. Endo, *Chem. Phys. Lett.* 414 (2005) 82.
- [29] S. Lee, *Chem. Phys. Lett* 268 (1997) 69.
- [30] J.L. Fye, M.F. Jarrold, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 1836.
- [31] G. Pascoli, H. Lavendy, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 173 (1998) 41.
- [32] G. Pascoli, H. Lavendy, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 177 (1998) 31.
- [33] G. Pascoli, H. Lavendy, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 3518.
- [34] A. Largo, A. Cimas, P. Redondo, C. Barrientos, *Int. J. Quantum Chem.* 84 (2001) 127.
- [35] A. Largo, P. Redondo, C. Barrientos, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 4217.
- [36] P. Redondo, C. Barrientos, A. Largo, *Int. J. Quantum Chem.* 96 (2004) 615.
- [37] P. Redondo, C. Barrientos, A. Cimas, A. Largo, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 4676.
- [38] P. Redondo, C. Barrientos, A. Cimas, A. Largo, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 6317.
- [39] A. Largo, P. Redondo, C. Barrientos, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 6421.
- [40] P. Redondo, C. Barrientos, A. Largo, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 11132.
- [41] P. Redondo, C. Barrientos, A. Cimas, A. Largo, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 212.
- [42] G. Li, Z. Tang, *J. Phys Chem. A* 107 (2003) 5317.
- [43] G. Li, X. Xing, Z. Tang, *J. Phys Chem.* 118 (2004) 6884.
- [44] H.C. Urey, *phys. Rev.* 88 (1952) 242.
- [45] A. Lobel, A.K. Dupree, R. P. Srefanik, G. Torres, G. Israelian, N. Morrison, C. De Jager, H. Nieuwenhuijzen, I. Ilyin and F. Musaev, *Astrophys. J.* 583 (2003) 923.
- [46] H.J. Zhai, L.S. Wang, P. Jena, P.; G.L. Gutsev, C.W. Bauschlicher Jr., *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 8996.
- [47] D. L. Strout, M.B. Hall, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 18007.

- [48] S. Roszak, K. Balasubramanian, J. Phys Chem. 106 (1997) 158.
- [49] D. L. Strout, M.B. Hall, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 641.
- [50] P. Redondo, C. Barrientos, A. Largo, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 8594.
- [51] P. Redondo, C. Barrientos, A. Largo, J. Phys. Chem. A 110 (2006) 4057.
- [52] C. Barrientos, P. Redondo y A. Largo, J. Chem Theor. Comput. 3 (2007) 657.
- [53] C. Barrientos, P. Redondo y A. Largo, J. Int. J. Mass Spectrom. 273 (2008) 87.
- [54] A.D. Becke, J. Phys. Chem. 97 (1992) 9173
- [55] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1998) 785.
- [56] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, J. Phys. Chem. 72 (1980) 650.
- [57] M. Bejjani, R.E. Kinzer, C.M. Rittby, R.M. Graham, J. Phys Chem. 136 (2012) 114501.
- [58] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc , 24 (1928) 328.
- [59] V.A. Fock, Z. Phys. 15 (1930) 126.
- [60] W.J. Henne, J.A. Radon, J.A. Pople, & J.V. Schleyer, *Ab Initio Molecular Theory*. (1986) New York: John Wiley & Sons.
- [61] H.B. Schlegel, J. Bertran, & I.G. Csizsmodia, *Some Practical Suggestions for Optimizing Geometries and Locating Transition States in New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*. (1989) Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- [62] R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization*. (1981) Chichester: Wiley.
- [63] P.E. Gill, W. Murray, & M.H. Wright, (1981). *Practical Optimization*. New York: Academic Press.
- [64] M.J. Powell, *Non-Linear Optimization*. (1982) New York: Academic Press.
- [65] L.E. Scales, *Introduction to Non-Linear Optimization*. (1985) Basingstoke: Macmillan.
- [66] W.C. Davidon, J. Comput. 11 (1968) 406.
- [67] R. Fletcher, J. Comput. 12 (1970) 317.
- [68] D. Goldfarb, *Math. Comput.* 24 (1970) 647.
- [69] Jr. Mciver, J. W., & A. Komorniki, J. Am. Chem. Soc. , 94 (1972) 2625.
- [70] B.A. Murtagh, & R.W. Sargent, Comput. J., 13 (1972) 185.
- [71] H.J. Jensen, P. Jørgensen, & T.J. Helgaker, J. Chem. Phys., 85 (1986) 3917.
- [72] J.D. Head, B. Weiner, & M.C. Zerner, Int. J. Quant. Chem., 33 (1988) 177.
- [73] N.S. Ostlund, & A. Szabo, *Modern Quantum Chemistry. Introduction To Advanced Electronic Structure Theory*. (1982) New York: McGraw-Hill Publishing Company.

- [74] F.L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*. (1990) New York: McGraw-Hill Publishing Company.
- [75] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 36 (1930) 57.
- [76] C.C. Roothaan, *J. Rew. Mod. Phys.*, 23 (1951) 69.
- [77] J.A. Pople, & R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 571.
- [78] J.S. Binkley, J.A. Pople, & W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 939.
- [79] R. McWeeny, *The New World of Quantum Chemistry*. (1976) New York: B.
- [80] J. Shavitt, *Methods of Electronic Structure Theory*. (1977) New York: Plenum Press.
- [81] S. Willson, *Methods in Computational Molecular Physics*. (1983) Dordrecht: Reidel Publishing Company.
- [82] W. Kutzelnigg, *Methods of Electronic Structure Theory*. (1977) New York: Plenum Press.
- [83] J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel, & J.S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem.*, 14 (1978) 545.
- [84] C. Møller, & M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 618.
- [85] M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13213.
- [86] J. Cizek, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 4265.
- [87] R. Barlett, *Coupled-Cluster Theory: an Overview and Recent Developments in Modern Electronic Structure Theory* (1995) (Vol. II). Singapore: World Scientific.
- [88] R.J. Barlett, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 1697.
- [89] K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, & M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 157 (1989) 479.
- [90] P. Hohenberg, & W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864.
- [91] D.B. Cooks, *Ab Initio Valence Calculations in Chemistry*. (1974) Inglaterra: Flecher and Son LTD.
- [92] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. (1999) Inglaterra: John Wiley & Sons.
- [93] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
- [94] E. Clementi, *Table of Atomic Functions*. 9 (1965) 2.
- [95] S. Fraga, *Química Teórica*. Centro Superior de Investigaciones Científicas. (1987).
- [96] S.F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, 36 (1930) 57.
- [97] D.E. Woon, & Jr. Dunning, T. H., *J. Chem. Phys.*, 103 (1995) 4572.



- [98] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 90 (1989) 1007
- [99] P. Cársky, & M. Urban, *Ab Initio Calculations. Methods and Applications in Chemistry*. (1980). Berlin: Springer Verlag.
- [100] R.W.F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press, New York, (1990).
- [101] R.W.F. Bader, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 893.
- [102] C. Moller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 618.
- [103] W.J. Hehre, L. Radom, P.V.R. Schleyer, J.A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, (1986).
- [104] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 479.
- [105] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. *Gaussian 09*, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, (2010).
- [106] T.A. Keith, . AIMAll, version 13.11.04, Professional, TK Gristmill Software: Overland Park, KS, (2013).
- [107] <http://aim.tkgristmill.com>

## ❖ Listado de tablas y figuras

TABLA	DESCRIPCIÓN	Página
<b>Tabla 4.1</b>	Presenta los parámetros optimizados de las distancias y ángulos de enlace para la molécula de $ZnC_3$ con el Zn en posición terminal para el estado singlete ( $^1A'$ ) y triplete ( $^3\Pi$ ) a distintos niveles de cálculo. Las distancias están expresadas en Angstroms y los ángulos en grados.	41
<b>Tabla 4.2</b>	Presenta las energías electrónicas, valores $\langle S^2 \rangle$ y energías relativas a distintos niveles de cálculo para el isómero $ZnC_3$ de cadena abierta con el Zn en posición terminal.	43
<b>Tabla 4.3</b>	Presenta los parámetros optimizados de las distancias de enlace para la molécula de $ZnC_3$ con el Zn en posición intermedia para el estado singlete ( $^1\Sigma$ ) y triplete ( $^3\Pi$ ) a distintos niveles de cálculo. Las distancias están expresadas en Angstroms.	44
<b>Tabla 4.4</b>	Presenta las energías electrónicas, valores $\langle S^2 \rangle$ y energías relativas (respecto del isómero lineal $^1A'$ ) calculadas a distintos niveles de cálculo para el isómero $ZnC_3$ lineal con el Zn en una posición intermedia.	45
<b>Tabla 4.5</b>	Presenta los parámetros optimizados de las distancias de enlace para la molécula de $ZnC_3$ con estructura rómbica para el estado singlete ( $^1A_1$ ) y triplete ( $^3A_1$ ) a distintos niveles de cálculo. Las distancias están expresadas en Angstroms.	46
<b>Tabla 4.6</b>	Presenta las energías electrónicas, valores $\langle S^2 \rangle$ y energías relativas calculadas a distintos niveles de cálculo para el isómero $ZnC_3$ con geometría rómbica.	47
<b>Tabla 4.7</b>	Presenta los parámetros optimizados de las distancias de enlace para la molécula de $ZnC_3$ con estructura de anillo o ring para el estado singlete ( $^1A_1$ ) y triplete ( $^3B_2$ ) a distintos niveles de cálculo.	48

	Las distancias están expresadas en Angstroms.	
<b>Tabla 4.8</b>	Presenta las energías electrónicas, valores $\langle S^2 \rangle$ y energías relativas calculadas a distintos niveles de cálculo para el isómero $ZnC_3$ con geometría de anillo o ring.	49
<b>Tabla 4.9</b>	Tabla resumen de todas las energías relativas en Kcal/mol obtenidas a los distintos niveles de cálculo con los que se ha trabajado y con la base aug-cc-pVTZ.	50
<b>Tabla 4.10</b>	Muestra las frecuencias de vibración, intensidad en el IR, momentos dipolares y constantes de rotación obtenidos a dos niveles de cálculo: B3LYP/aug-cc-pVTZ y MP2/aug-cc-pVTZ para el isómero $ZnC_3$ de cadena abierta con el Zn en la posición terminal.	51
<b>Tabla 4.11</b>	Muestra las frecuencias de vibración, intensidades en el IR, momentos dipolares y constantes de rotación obtenidas a dos niveles de cálculo: B3LYP/aug-cc-pVTZ y MP2/aug-cc-pVTZ para el isómero $ZnC_3$ lineal con Zn en una posición intermedia.	53
<b>Tabla 4.12</b>	Muestra las frecuencias de vibración, intensidad en el IR, momentos dipolares y constantes de rotación obtenidas a dos niveles de cálculo: B3LYP/aug-cc-pVTZ y MP2/aug-cc-pVTZ para el isómero $ZnC_3$ con geometría cíclica, kitelike.	54
<b>Tabla 4.13</b>	Muestra las frecuencias de vibración, intensidad en el IR, momentos dipolares y constantes de rotación obtenidas a dos niveles de cálculo: B3LYP/aug-cc-pVTZ y MP2/aug-cc-pVTZ para el isómero $ZnC_3$ con geometría en forma de anillo.	56
<b>Tabla 4.14</b>	En esta tabla se muestran para los distintos isómeros los puntos críticos de enlace y anillo presentes, la densidad de carga $\rho(r)$ , el Laplaciano $\nabla^2\rho(r)$ , la relación entre la densidad de energía potencial $V(r)$ y la forma de Lagrange de la densidad de energía cinética $G(r)$ , por último, muestra la densidad de energía total $H(r)$ .	59

<b>Tabla 4.15</b>	Se pueden observar en esta tabla las imágenes de las laplacianas de los isómeros $ZnC_3$ donde los puntos críticos de enlace (aparecen en rojo), los puntos críticos de anillo (en amarillo). Mientras que las líneas rojas discontinuas representan zonas de acumulación de densidad electrónica (laplacianas negativas). Las líneas continuas azules representan zonas de deficiencia de densidad electrónica (laplacianas positivas).	62
-------------------	--	----

FIGURA	DESCRIPCIÓN	Página
<b>Figura 1.1</b>	Representación gráfica de un fullereno de 60 carbonos, en el que se alternan hexágonos y pentágonos como una estructura de balón de fútbol.	7
<b>Figura 1.2</b>	Representación gráfica de la estructura del met-car del $Ti_8C_{12}$ donde las bolas moradas son titanios (tienen un mayor tamaño), mientras que las rojas corresponden a los carbonos.	8
<b>Figura 1.3</b>	Representación gráfica de las principales estructuras de los isómeros $C_3X$ .	10
<b>Figura 3.1</b>	Representación esquemática del método iterativo para la resolución de las ecuaciones Hartree-Fock.	22
<b>Figura 4.1</b>	Imágenes de los isómeros de cadena abierta de la molécula de $ZnC_3$ con el Zn en la posición terminal para los estados singlete ( $^1A'$ ) y triplete ( $^3\Pi$ ) obtenidos tras la optimización CCSD/aug-cc-pVTZ.	41
<b>Figura 4.2</b>	Imágenes de los isómeros de cadena abierta de la molécula de $ZnC_3$ con el Zn en posición intermedia para los estados singlete ( $^1\Sigma$ ) y triplete ( $^3\Pi$ ) obtenidos tras la optimización CCSD/aug-cc-pVTZ.	44
<b>Figura 4.3</b>	Imágenes de los isómeros de tipo cíclico de la molécula de $ZnC_3$ con estructura rómbica para los estados singlete ( $^1A_1$ ) y triplete ( $^3A_1$ ) obtenidos tras la optimización CCSD/aug-cc-pVTZ.	46
<b>Figura 4.4</b>	Imágenes de los isómeros de tipo cíclico de la molécula de $ZnC_3$ con estructura de anillo o ring para los estados singlete ( $^1A_1$ ) y triplete ( $^3B_2$ ) obtenidos tras la optimización CCSD/aug-cc-pVTZ.	48
<b>Figura 4.5</b>	Representación del espectro de infrarrojo para el isómero $ZnC_3$ "bent" ( $^1A_1$ ) obtenido a nivel MP2/aug-cc-pVTZ.	52

<b>Figura 4.6</b>	Representación del espectro de infrarrojo para el isómero $\text{ZnC}_3$ lineal ( $^3\Pi$ ) obtenido a nivel MP2/aug-cc-pVTZ.	52
<b>Figura 4.7</b>	Representación del espectro de infrarrojo para el isómero $\text{ZnC}_3$ con geometría cíclica, “kitelike” ( $^1A_1$ ) obtenido a nivel MP2/aug-cc-pVTZ.	55
<b>Figura 4.8</b>	Representación del espectro de infrarrojo para el isómero $\text{ZnC}_3$ con geometría cíclica, “kitelike” ( $^3A_1$ ) obtenido a nivel MP2/aug-cc-pVTZ.	55
<b>Figura 4.9</b>	Representación del espectro de infrarrojo para el isómero $\text{ZnC}_3$ con geometría en forma de anillo ( $^1A_1$ ) obtenido a nivel MP2/aug-cc-pVTZ.	57
<b>Figura 4.10</b>	Representación del espectro de infrarrojo para el isómero $\text{ZnC}_3$ con geometría en forma de anillo ( $^1A_1$ ) obtenido a nivel MP2/aug-cc-pVTZ.	57