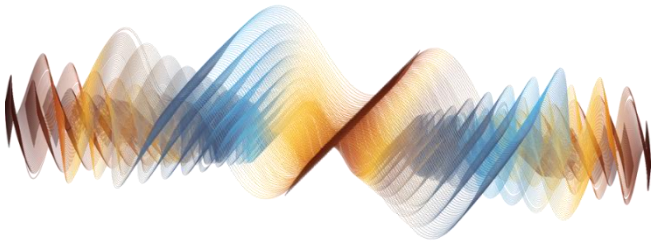
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Posgrado en Ciencias Químicas

Facultad de Ciencias Químicas-Centro de Química

Caracterización espectroscópica *ab initio* de clusters y cadenas en el medio interestelar



TESIS

Para obtener el título de:

Maestra en Ciencias Químicas

Presenta:

Valeria Estefania Iniesta Chávez

Directores de Tesis:

Dra. María Eugenia Castro Sánchez

Dr. Francisco Javier Melendez Bustamante

Heroica Puebla de Zaragoza Enero de 2023

Agradecimientos

En la elaboración de esta tesis participaron varias personas e instituciones, que con su apoyo y confianza permitieron la finalización de esta investigación. Mi más profundo agradecimiento:

A mis directores de tesis: la Dra. María Eugenia Castro Sánchez y al Dr. Francisco Javier Melendez Bustamante con quienes tuve la fortuna de trabajar, gracias por compartir sus conocimientos y tiempo de manera incondicional.

A la Dra. Norma Angelica Caballero Concha, al Dr. José Manuel Pérez Aguilar, al Dr. Miguel Chávez Dagostino y al Dr. Thomas Scior por sus aportaciones y comentarios a la tesis.

A mi amado esposo Esteban por su paciencia, comprensión, empeño, fuerza, y sobre todo por su amor.

Al Laboratorio de Química Teórica de la Facultad de Ciencias Químicas, al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS-BUAP) por las facilidades y recursos otorgados para realizar esta investigación.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por el apoyo brindado a través de su programa de Maestría en Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Químicas y del Centro de Química del ICUAP.

Al CONACyT por la beca brindada a través del Programa de Becas para Estudios de Posgrado PND 2018-2024, 00535-Maestría en Ciencias Químicas número 794040.

Los resultados de este trabajo fueron expuestos en los siguientes foros nacionales:

1. **XIX Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica**, "Estudio comparativo de los isómeros más estables del C_7H en el medio interestelar", por Valeria E. Iniesta, María Eugenia Castro, Norma A. Caballero, José Manuel Pérez-Aguilar, Francisco J. Melendez, del 18 al 19 de noviembre de 2021, modalidad virtual.

2. **XXVII Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas**, "Caracterización espectroscópica ab initio de clusters y cadenas en el medio interestelar", por Valeria E. Iniesta, María Eugenia Castro, Francisco J. Melendez, del 7 al 10 de noviembre de 2022, modalidad virtual.

3. **XX Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica**, "Búsqueda de los isómeros más estables de la molécula interestelar de C_7H usando métodos ab initio y DFT" realizado por Valeria E. Iniesta, María Eugenia Castro, Norma A. Caballero, José Manuel Pérez-Aguilar, Francisco J. Melendez, que se llevó a cabo en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, del 17 al 19 de noviembre de 2022.

4. Segundo lugar en el **1er Concurso de Infografías y Podcast de Divulgación** organizado por el Instituto de Ciencias (ICUAP) y la Comisión de Divulgación, con la presentación de la infografía "**Cadenas de Carbono en el Espacio**", por Valeria E. Iniesta, María Eugenia Castro, Francisco J. Melendez, que se llevó a cabo en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, el 14 de octubre de 2022.

Dedicatoria

A mí amado Esteban

“Nos definen las acciones, no las palabras”

-El capitán fantástico, 2016

Índice

Introducción 1

Capítulo I

1. Antecedentes 3

1.1. Detección y abundancia de las cadenas de C_nH en el medio interestelar 3

1.2. Importancia de las cadenas de C_nH en el medio interestelar 5

1.3. Isómeros de las cadenas de carbono C_nH 7

Capítulo II

2. Marco teórico 13

2.1 Ecuación de Schrödinger y cálculos de estructura electrónica 13

2.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT) 16

2.3 Método de Coupled-Cluster (CC) 17

2.4 Funciones de base 19

2.5 Análisis poblacional 20

2.6 Constantes rotacionales 25

Capítulo III

3. Justificación, Hipótesis y Objetivos 27

3.1 Justificación 27

3.2 Hipótesis 28

3.3 Objetivos 28

3.3.1 Objetivo general 28

3.3.2 Objetivos particulares 28

Capitulo IV

4. Metodología 29

Capítulo V

5. Resultados y discusión 31

5.1. Cálculos de los isómeros del C_7H 31

5.2. Análisis poblacional 38

5.3. Cálculo de las constantes rotacionales y momentos dipolares 42

Capítulo VI

6. Conclusiones 48

Bibliografía 51

Anexo A: Estructuras iniciales de los 104 isómeros construidos divididas en 6 familias (A-F). 57

Anexo B: Estructuras iniciales (**Anexo A**) y finales de los 104 isómeros obtenidos en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p). 62

Anexo C: Porcentaje de población de los 46 isómeros obtenidos en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p). 66

Índice de Figuras

Figura 1. Densidades en columna observadas (cuadrados) y predichas (estrellas) de los radicales de cadena de carbono C_nH en IRC+10216 [15]. 4

Figura 2. Reacciones de formación de cadenas de carbono en nubes moleculares [3]. 9

Figura 3. (a) Espectro obtenido en el laboratorio de la transición J=74,5 ← 73,5 del C_7H en el estado $^2\Pi_{1/2}$. (b) Estructura molecular detectada en laboratorio para el C_7H y (c) Tabla con las constantes espectroscópicas obtenidas; subíndice **a**: incertidumbres 1 σ (entre paréntesis) están en las unidades de los últimos dígitos significativos; **b**: Valor esperado a partir de C_5H (Gottlieb, Gottlieb y Thaddeus 1986; Gottlieb et al. 1996); **c**: Valor esperado tomado de Pauzat *et al.* (1991); **d**: valor escalado a partir del cálculo cc-pVDZ de C_6H (Woon, 1995); **e**: Valor esperado a partir de C_6O (Ohshima *et al.* 1995); **f**: Valor escalado a partir de C_5H en el supuesto de precesión pura [20]. 10

Figura 4. Tabla con los parámetros observados, frecuencias de transición e intensidades de línea para el C_7H [19]. 10

Figura 5. Espectros que cubren 4 transiciones rotacionales de C_7H (los componentes del doblete se indican con flechas verticales) [19]. 11

Figura 6. Familias de isómeros propuestos para el C_7H; FA familia lineal, FB-FD estructuras con uno o dos ciclos en su cadena; FE estructuras cíclicas con ramificaciones y FF estructura cíclica. 28

Figura 7. Estructura de los isómeros propuestos por Thadeus *et al.* en 1998 obtenidos en el laboratorio [9] (izquierda) y los propuestos por Dua *et al.* en 1999 obtenidos en el nivel de teoría B3LYP/aug-cc-pVDZ//B3LYP/6-31G* [62] (derecha). 35

Figura 8. Estructura de los isómeros propuestos por Takahashi en 2002, obtenidos en el nivel de teoría QCISD/6-31G** [63] (izquierda) y los isómeros G1, G2, G7 y G8 del C_7H obtenidos en este trabajo en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p) (derecha), ordenados de forma ascendente de estabilidad, siendo G1 (isómero lineal) el más estable. 36

Figura 9. Porcentaje de población de los 46 isómeros a una temperatura de 15 K obtenidos en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p). 39

Figura 10. Porcentaje de población (eje y) en un intervalo de temperatura de 20-50 K (eje x) obtenidos en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p). El primer gráfico (arriba) con la línea azul muestra el porcentaje para el isómero G1 y el segundo gráfico (abajo) con la línea anaranjada muestra el porcentaje para el isómero G2. 40

Figura 11. Estructura de los isómeros G1-G8 poblados a 15 K del C_7H obtenidos a nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p). 42

Índice de Tablas

Tabla 1. 46 geometrías finales (G1-G46) obtenidas en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p) a partir de las 104 isómeros construidos. Energía en Hartrees (E_h), diferencia de energía con respecto al isómero más estable A1 (ΔE en kcal/mol) y momento dipolar (μ) en Debyes. 30

Tabla 2. Energías libres relativas (kcal/mol) en el intervalo de temperatura de 15 a 30 K de los 46 isómeros obtenidos en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p). 37

Tabla 3. Porcentajes de población de los primeros 10 isómeros más estables obtenidos en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p) en el intervalo de temperatura de 15–50 K. 41

Tabla 4. Constantes rotacionales (en GHz) y momentos dipolares, μ (en Debyes) de los ocho isómeros (G1-G8) que mostraron un % de población significativo, obtenidas en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p) y DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p). 43

Tabla 5. Valores experimentales y teóricos de la constante rotacional ***B*** (en GHz) y del momento dipolar μ (en Debyes) de G1 (isómero lineal) de investigaciones previas, comparados con los obtenidos en el nivel teoría M06-2X/6-31+G(d,p) y DLPNO-CCSD(T)/ 6-31+G(d,p). 44

Introducción

El medio interestelar y las nubes circunestelares representan fuentes inagotables de especies moleculares nuevas. Las características químicas de las fuentes se definen a partir de las moléculas más abundantes y bien definidas [1]. Se conocen ciertas regiones del medio interestelar, que son de poco volumen y densidades extremadamente bajas de 10^{2}-10^{-2} átomos/cm^{3} denominadas nubes moleculares, dentro de estas existen regiones con mayor densidad de entre 10^{4}-10^{5} átomos/cm^{3}, donde se produce el nacimiento de estrellas y que se denominan comúnmente como "núcleos densos". Generalmente las nubes moleculares tienen, entre otras características, bajas temperaturas, aproximadamente de 10-10^{5} K, en comparación con el medio que las rodea. A 490 años-luz (ly, por su abreviatura en inglés, light-year) del sistema solar, hay varias nubes moleculares que tienen este tipo de núcleos y que han sido catalogadas durante muchas décadas. TMC-1 e IRC+20216 son ejemplo de ello: Tauro 1 (TMC-1) es una nube molecular gigante y CW Leonis (como se le conoce a IRC+20216) una estrella rica en carbono que está en la fase final de su vida, en la cual pierde masa y está envuelta en un caparazón de gas y polvo.

Las cadenas de carbono juegan un papel muy importante en la química interestelar, representando aproximadamente cerca del 40% de las especies moleculares interestelares detectadas [2]. Son abundantes en nubes oscuras sin estrellas y envolturas circunestelares de estrellas de tipo tardío ricas en carbono. Las cadenas carbonadas pueden ser especies estables o intermediaros químicos clave en reacciones de formación de moléculas grandes de carbono. Las cadenas cortas se han observado como especies aisladas relativamente estables en muchas de estas fuentes. Las cadenas lineales de carbono (C_nH, n=2, 8) son de particular interés ya que son poco familiares en la Tierra, se cree que se forman en la fase gaseosa en los bordes de las envolturas circunestelares. La abundancia de las cadenas de carbono tiene que ver con los procesos de formación y de adición de un átomo C^{+}, siendo C_8H menos abundante que C_6H, lo cual se traduce en que el proceso de formación es ineficiente para cadenas más grandes. Una forma de discriminar entre estos procesos de formación es medir las abundancias de las cadenas más largas posibles [3]. Las moléculas

lineales pueden identificarse más fácilmente que los isómeros no lineales, debido a sus espectros rotacionales [4].

Su gran importancia astrofísica y astroquímica han sido objeto de investigaciones en espectroscopia de alta resolución y cálculos *ab initio* de alto nivel, estos últimos representan una herramienta auxiliar para la investigación y detección de especies moleculares. Los cálculos teóricos permiten predecir estructuras estables y propiedades moleculares, evaluar e interpretar datos experimentales, e incluso y con un gran acierto, direccionar la investigación experimental. Este trabajo tiene por objetivo realizar un análisis estructural de 104 isómeros propuestos para la especie molecular C_7H, empleando los métodos basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT, Density Functional Theory) y *ab initio* (desde el principio). Estos métodos proporcionan las características estructurales, energías electrónicas, constantes rotacionales y momentos dipolares con una alta precisión [5, 6].

Capítulo I

1. Antecedentes

1.1 Detección y abundancia de las cadenas C_nH en el medio interestelar

El medio interestelar (Interstellar Medium, ISM) se conoce como el entorno tenue y frío en el cual se pueden encontrar átomos y moléculas, y en este medio se produce la formación de estrellas; la nube molecular TMC-1 y la estrella IRC+20216 [4] son un ejemplo de ello. El entorno de estos objetos son nubes frías cuya composición, al igual que en el resto de las nubes moleculares, varía con el tiempo. Las especies con un momento dipolar permanente cero, como los grupos de carbono lineal, C_n (n=>2), se detectan a través de transiciones rovibracionales activas infrarrojas o mediante transiciones electrónicas. Sin embargo, la presencia del átomo de hidrógeno en la especie C_nH asegura un momento dipolar permanente más o menos fuerte y su observación utilizando técnicas variadas [6]. Éstas se pueden detectar a través de sus espectros de emisión y absorción en zonas espectrales muy diversas, comprendidas desde el UV hasta la zona sub-milimétrica. Las primeras moléculas catalogadas, CH, CN y CH^+, se observaron mediante astronomía óptica. Las técnicas más difundidas son la radioastronomía y la espectroscopia en el infrarrojo lejano, aunque continúan empleándose los espectros electrónicos, y el IR medio y cercano [5]. Desde 1950 se detectaron en el medio interestelar las primeras moléculas. Actualmente, se han detectado 281 moléculas en el medio interestelar y circunestelar según "List of Observed Interstellar Molecules" [7]. Las moléculas las conforman únicamente 12 elementos de la tabla periódica, siendo el C, H, O y N los más abundantes. Estas especies abarcan isómeros, radicales, iones moleculares y especies neutras. Los compuestos con carbono destacan por sus insaturaciones y pocas cadenas ramificadas, y también se han detectado algunos compuestos cíclicos [8, 9].

La mayoría de las moléculas poliatómicas más pequeñas son también cadenas de carbono, estructuras acetilénicas con enlaces simples (C-C) y triples (C≡C) alternados, y algunos cumulenos, con dobles enlaces (C=C) sucesivos [10]. Es interesante que el carbono altamente insaturado de este tipo sea tan común en regiones donde el hidrógeno es el

elemento químicamente activo más abundante. Se sabe que el estudio de los grupos de carbono presentes en el espacio es necesario para adquirir una comprensión profunda de estos entornos químicos complejos. Se cree que los conglomerados de carbono son intermediarios en la química de la fase gaseosa que tiene lugar en los sistemas de deposición de vapor químico para la producción de películas delgadas de diamante y carburo de silicio [11-14]. Claramente, es importante un conocimiento detallado de las propiedades físicas y químicas de los conglomerados de carbono, para comprender una gran variedad de sistemas químicos.

El descubrimiento de la serie homóloga de cumuleno y compuestos C_nH en nubes interestelares y circunestelares en algunos casos fue anterior a su caracterización en el laboratorio. Los homólogos con un número par de carbonos, C_2H [15] y C_4H [16], fueron los primeros en ser detectados tanto en el medio galáctico, como en el laboratorio. Más tarde se descubrió que las especies de carbonos, C_3H [17], C_5H [18, 19] y C_7H [20, 21] asimismo estaban presentes en las envolturas circunestelares; estos se detectaron casi simultáneamente en experimentos astrofísicos y terrestres a través de la espectrometría de masas. Las especies C_6H [21] y C_8H [22] igualmente se han detectado en el medio interestelar. El descubrimiento de C_8H alrededor de IRC+10216 [23] junto con la detección de otro radical de cadena de carbono lineal, C_7H [20], completan la familia de cadenas acetilénica (C_nH) observada en el espacio hasta n=8.

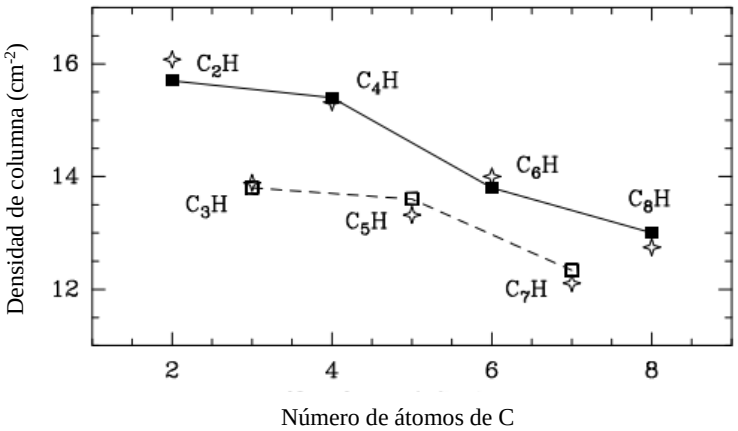


Figura 1. Densidad de columna observadas (cuadrados) y predichas (estrellas) de los radicales de cadena de carbono C_nH en IRC+10216 [16].

Las especies C_nH de *n* impar son generalmente menos abundantes en el entorno interestelar que sus homólogos *n* pares (ver Figura 1). Se ha sugerido que los miembros pares de la serie son relativamente estables y se forman mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno de una cadena acetilénica [24]. Por el contrario, los miembros impares son más reactivos con hasta tres valencias incompletas. Además de estas consideraciones prácticas, los grupos de carbono son ejemplos fascinantes de la riqueza y variedad de la química del carbono en sí misma. Debido a la enorme flexibilidad de unión del carbono, su capacidad única para formar enlaces simples, dobles o triples estables, los grupos de carbono aparecen en una amplia gama de formas estructurales que se sintetizan espontáneamente en plasmas caliente [25]. Esclarecer la evolución de la estructura del grupo de carbono, desde cadenas lineales hasta anillos y jaulas a nanotubos, que tiene lugar a medida que aumenta el tamaño del grupo, constituye un desafío científico importante y requiere una interacción imprescindible de técnicas experimentales y teóricas de vanguardia.

1.2 Importancia de las cadenas de C_nH en el medio interestelar

Durante los últimos años se ha investigado sobre cadenas de carbono pequeñas [25-28], neutras y aniónicas, hidrocarbonadas [29] o combinadas con heteroátomos [30] y moléculas no-rígidas prebióticas como el glicoaldehído (el monosacárido más pequeño) [5], la glicina (el aminoácido más pequeño) [31] o etil-metil-éter [32]. La flexibilidad del átomo de carbono para formar estructuras muy diversas facilita la formación de muchas especies distintas, algunas de gran tamaño como los fullerenos o los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAHs). Por este motivo, la química del carbono es tan relevante para la astroquímica, la nanociencia y la nanotecnología [33].

Se ha reportado la existencia de diferentes formas de materiales de carbono cósmico, incluidos fullerenos [9, 34]. Es probable que estas moléculas de carbono desempeñen un papel clave en la evolución física y química del medio interestelar [35, 36]. Se consideran moléculas de relevancia astrofísica a las especies detectadas, y a muchas otras, que teniendo en cuenta las características químicas de las fuentes, se cree que

pueden llegar a detectarse o a jugar un papel importante en la reactividad química. Fundamentalmente, son compuestos de H, C, O y N, que representan junto a los primeros gases nobles, los elementos cosmológicamente más abundantes, aunque también hay compuestos de S, Si, P, F, Cl, Al, Na y Mg. Las características químicas de las fuentes se definen a partir de las moléculas más abundantes [5]. Las cadenas cortas se han observado como especies aisladas relativamente estables en muchas fuentes, aunque también se les considera como posibles intermediarios químicos de reacciones en fase gaseosa y como "bloques de construcción" de PAHs y fullerenos [37]. Las cadenas lineales de carbono (C_nH, n=2-8), por su parte son de particular interés para la química interestelar. Son poco comunes en la Tierra y se cree que se forman en fase gaseosa por reacciones de C=CH, C=C, C o C^+ con hidrocarburos, especialmente con acetileno [38, 39]. En los bordes de las envolturas circunestelares y en nubes moleculares, también pueden evaporarse de los granos de polvo [40]. Una forma de discriminar entre estos procesos es medir las abundancias de las cadenas más largas posibles. Se ha propuesto que las moléculas de cadena larga de carbono pueden captar una cantidad sustancial de carbono interestelar, mediante la inserción de C^+ y generar algunas de las bandas interestelares difusas (diffuse interstellar bands, DIB), las cuales se deben a la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos y otras moléculas grandes que contienen carbono y son características de los espectros de absorción de objetos astronómicos [41].

Además, se plantea que la agregación de pequeñas moléculas orgánicas proporciona una fuente para la formación de moléculas orgánicas complejas, incluidos los aminoácidos en la atmósfera terrestre primitiva [42], mientras que los procesos incluidos en la evolución del medio interestelar [43] que condujeron al origen de la vida siguen siendo un rompecabezas [44]. La presencia de nanoestructuras de carbono en capas de polvo en el ISM se ha propuesto en muchos estudios [45]. Sin embargo, se sabe muy poco sobre la interacción entre estas nanoestructuras de carbono y las moléculas circundantes y su papel en la evolución del ISM.

1.3 Isómeros de cadenas de carbono C_nH

De las 281 moléculas detectadas en el espacio interestelar y circunestelar, las moléculas de cadena de carbono representan aproximadamente el 40% de las especies moleculares detectadas [2]. Algunas tienen estructuras moleculares con una cadena de carbonos (lineal) o un anillo de carbonos de tres miembros (cíclico). Ya se han detectado muchas moléculas lineales, debido a que tienen espectros rotacionales simples [1] y pueden identificarse más fácilmente que los isómeros no lineales. Sin embargo, recientemente también se han detectado más isómeros no lineales [5].

Las cadenas de carbono C_n y C_nH (n=2–8) presentan una amplia variedad de isómeros [4, 5], con un comportamiento dependiente de la paridad de n. De esta forma, cadenas con n impar, como C_5H, tienen una estructura lineal predilecta con un estado fundamental doblete. Por otro lado, cadenas con n par, como el C_4H, presentan al menos dos isómeros con estabilidad parecida, uno lineal triplete y otro cíclico. Recientemente, se ha despertado un interés muy grande por los aniones como consecuencia de la detección del C_6H^- [46] y la localización posterior del C_3N^- [47] y el C_4H^- [48]. Los aniones lineales se estabilizan notablemente con la captación de un electrón [48]. El cálculo de aniones es más complicado que el de las especies neutras por la difusión y deslocalización de la carga adicional en la molécula. En cuanto a C_3H y C_5H, se ha detectado un isómero cíclico en nubes oscuras [49], teóricamente se han descrito estructuras neutras y cargadas, aunque se presta especial atención a las formas lineales y cíclicas estables de los aniones por ser las especies más comunes y estables. Para C_3H se ha confirmado la existencia de tres formas neutras isoméricas, tres con carga positiva y tres con carga negativa. Por otro lado, para C_5H se confirmaron cuatro isómeros estables, a raíz de esto surge la duda si hay otros isómeros no lineales de C_nH (n=2-8) que sean detectables [5]. Por analogía, se esperaría que las especies con C_5H-cíclico, C_3H_2-cíclico, C_nH_2-anillo-cadena (n=5, 7, 9) y las cadenas C_nH-anillo-cadena (n=5, 7, 9) puedan ser detectables.

Las moléculas astrofísicas se pueden detectar a través de sus espectros de emisión y absorción en zonas espectrales muy diversas, comprendidas desde el UV hasta la zona submilimétrica. Las técnicas más difundidas son la radioastronomía y la espectroscopia en el infrarrojo lejano, aunque continúan empleándose los espectros electrónicos y el IR medio y cercano. Con estos últimos, las especies se detectan a través de sus modos vibracionales de elongación, mientras que, con infrarrojo lejano, a través de los modos de torsión y flexión [3].

La envoltura estelar de carbono IRC+10216 es uno de los objetos astronómicos mejor estudiados [50-54]. La estrella central de baja masa CW Leonis, que pierde masa a un ritmo elevado $3{,}3X10^{-5}$ masas solares ($M_{\odot}$) por año, ya que esta al final de su vida, está inmersa en una envoltura de gas y polvo formada por material arrastrado por el viento solar, se han detectado, entre otros elementos, C, N, O, Si, Fe y agua. Siendo una fuente relativamente cercana (150 pársec, pc), es uno de los objetos infrarrojos más brillantes y con fuentes moleculares más ricas con más de 80 moléculas detectadas [55]. La exploración de las abundancias moleculares en las capas frías y densas (108-1014 cm^{-3}) requiere la observación de las líneas de energía rotacionales o ro-vibracionales que se encuentran en las regiones milimétricas, submilimétrica e infrarroja del espectro, que apenas pueden observarse desde el Tierra.

Con el descubrimiento del C_8H en 1996 [23], la segunda molécula de cadena de carbono más larga en el espacio después del $HC_{11}N$ [56] en la envoltura de la estrella de carbono IRC+10216, se observó que es menos abundante que C_6H, el siguiente radical acetilénico más largo. La disminución en su abundancia puede significar que la formación de C_4H y C_6H sea ineficiente para cadenas más grandes (ver Figura 2), en comparación con las observadas para los cianopolímeros: HC_5N [57], HC_7N [57, 58], HC_9N [58, 59], o con las cadenas con un número impar de átomos de C: C_3H y C_5H.

Respecto a la detección del C_7H, dado que las cadenas de átomos de C pares e impares pueden formarse a través de diferentes procesos, es importante medir la abundancia de C_7H y compararlo con el C_5H, la cadena con C impar anterior.

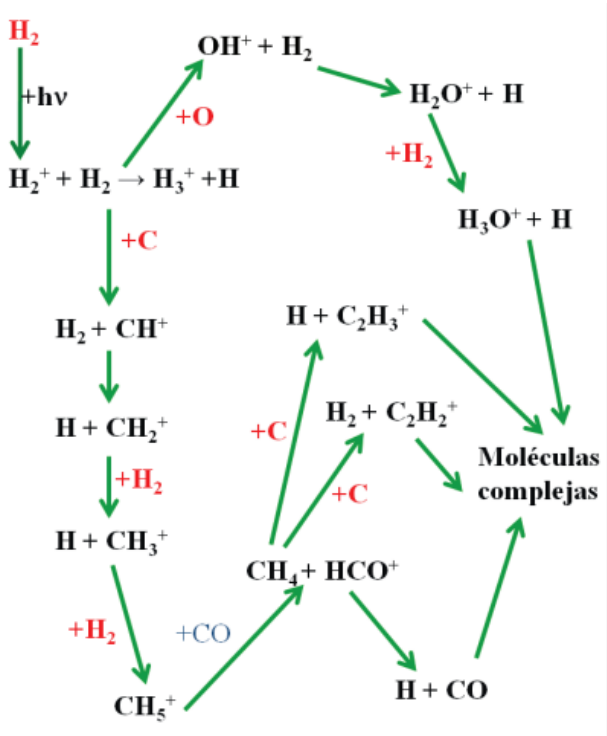
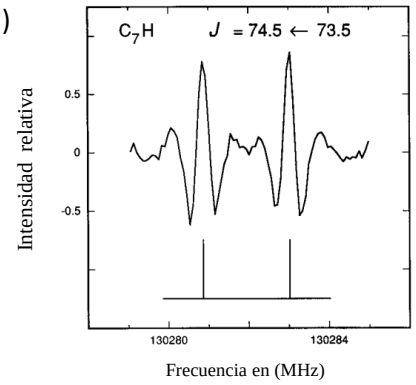


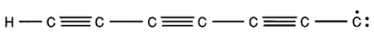
Figura 2. Reacciones de formación de cadenas de carbono en nubes moleculares [4].

Con la detección del radical C_8H en la envoltura circunestelar del IRC+110216 [23] y en el laboratorio [60], el C_7H, hasta 1996 era el único radical entre el CH y C_8H que no se había detectado en el espacio. El momento dipolar del este radical ya había sido estimado a partir de cálculos de campo autoconsistente (self-consistent field, SCF) ($\mu_\circ$=5.09 Debyes(D)) [61], a partir de cálculos de Coupled-Cluster (CC) de alto nivel con un conjunto de base de correlación consistente ($\mu_\circ$=5.95 D) [62], a partir de cálculos con funcionales híbridos (B3LYP) y funciones base polarizadas (6-31G*) y Dunning aumentadas (aug-cc-pVDZ) para 3 de 7 isómeros propuestos ($\mu_\circ$=7.6013, 4.4912 y 3.5914 D) [63] y a partir de cálculos *ab initio* QCISD/6-31G** para el isómero lineal y tres isómeros con un ciclo de tres átomos de carbono dentro de su cadena ($\mu_\circ$=5.29 y 4.12 D, respectivamente) [64].

a)



b)



c)

Constante [a]	Observada	Esperada
A_{eff}	769735(16) (25.68 cm^{-1})	725000[b] (24 cm^{-1})
B	875.48405(6)	873(2)[c], 876[d]
$D \times 10^6$	11.280(4)	9.3(5)[e]
$p + 2q$	1.574(11)	1.462[f]
q.....	−0.0164(2)	−0.0418[f]

Figura 3. (a) Espectro obtenido en el laboratorio de la transición J=74,5 ← 73,5 del C_7H en el estado $^2\Pi_{1/2}$. (b) Estructura molecular detectada en laboratorio para el C_7H y (c) Tabla con las constantes espectroscópicas obtenidas; subíndice **a**: incertidumbres 1 σ (entre paréntesis) están en las unidades de los últimos dígitos significativos; **b**: Valor esperado a partir de C_5H (Gottlieb, Gottlieb y Thaddeus 1986; Gottlieb et al. 1996); **c**: Valor esperado tomado de Pauzat *et al.* (1991); **d**: valor escalado a partir del cálculo cc-pVDZ de C_6H (Woon, 1995); **e**: Valor esperado a partir de C_6O (Ohshima *et al.* 1995); **f**: Valor escalado a partir de C_5H en el supuesto de precesión pura[1] [21].

Aprovechando los avances en el laboratorio necesarios para detectar el C_8H, se detectó el C_7H (ver Figura 3 (b)) en condiciones muy similares [21]. La detección en laboratorio ha permitido una identificación inequívoca de la molécula y ha proporcionado una caracterización muy precisa de su espectro (Figura 3 (a)). Se observaron 50 transiciones rotacionales, 23 en el estado basal $^2\Pi_{1/2}$ y 27 en el estado excitado $^2\Pi_{3/2}$ (37K). Sobre la base de estos datos se logró detectar con éxito esta molécula en la envoltura de IRC+10216 en 1996 con el telescopio IRAM 30 m. Las constantes espectroscópicas (Figura 3 (c)) son cercanas a las observadas astronómicamente [20]. Al detectar C_7H en la envoltura de gas de IRC+10216, se observaron 3 líneas rotacionales para el estado basal $^2\Pi_{1/2}$ y para el estado excitado $^2\Pi_{3/2}$, las líneas espectrales tienen frecuencias entre 83 y 87 GHz y números cuánticos J entre 47.5 y 49.5 (ver Figura 4).

[1] Movimiento asociado con el cambio de dirección en el espacio, que experimenta el eje instantáneo de rotación de un cuerpo que no esta sometido a un campo magnético externo.

Frecuencia (MHz)	Transición $\Omega, J \rightarrow J'$	Obs. - Calc. (MHz)	E_u/k (K)	$\int T_a^* dv$ (K.kms^{-1})
83072.9‡ (15)	1/2, 47.5–46.5	1.0	92.7	0.06(2)
83261.0‡ (8)	3/2, 47.5–46.5	0.6	129.7	0.08(2)
84819.5 (10)	1/2, 48.5–47.5	-1.1	96.6	0.08(2)
85013 (2)	3/2, 48.5–47.5	2.5	133.7	0.03(2)
86571.5‡ (10)	1/2, 49.5–48.5	1.3	100.7	0.07(2)

Figura 4. Tabla con los parámetros observados, frecuencias de transición e intensidades de línea para el C_7H [20].

Las tres transiciones del estado basal del C_7H $^2\Pi_{1/2}$ J= 47,5←46,5, 48,5←47,5 y 49,5←48,5 y los componentes del doblete $^2\Pi_{3/2}$ J=47,5-46,5 se muestran en la Figura 5 con flechas verticales. La línea más clara (84820 MHz) está bien descrita cercana a la detectada para el MgCN.

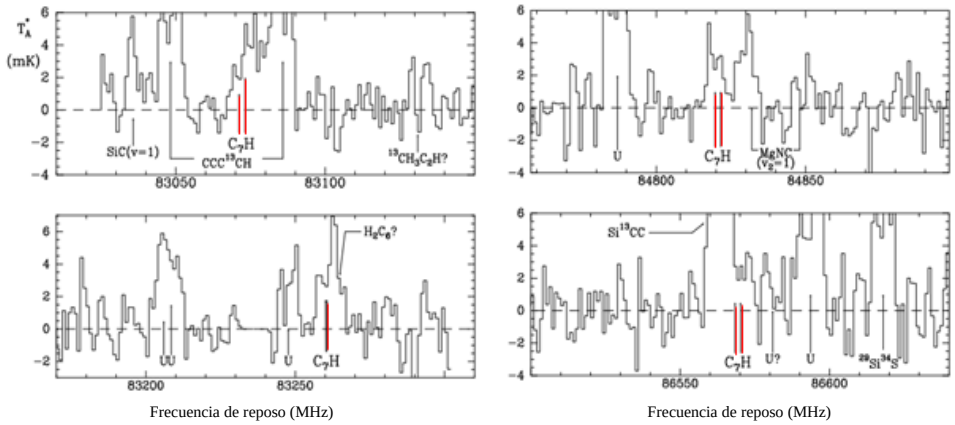


Figura 5. Espectros que cubren 4 transiciones rotacionales de C_7H (los componentes del doblete se indican con flechas verticales) [20].

La relevancia de la espectroscopía rovibracional no se basa exclusivamente en su capacidad para proporcionar información sobre la estructura molecular y la simetría de los sistemas, sino que también puede proporcionar información sobre las propiedades electrónicas de sistemas conjugados de electrones π [65]. Esto se debe al fuerte acoplamiento electrón-fonón que caracteriza a los compuestos conjugados [65, 66]. En este sentido, la espectroscopía rovibracional sin duda ayuda a obtener información sobre la alternancia de la longitud en las cadenas de carbono [67-69]. Se han derivado relaciones

estructura-propiedad para correlacionar datos vibracionales específicos (en términos de la frecuencia o la intensidad de las transiciones vibracionales) con geometrías moleculares específicas. Desde el punto de vista teórico estas estructuras moleculares son especies simples que presentan estados electrónicos fundamentales dobletes, varios confórmeros intertransformables e isómeros. Su localización, así como caracterización son importantes para interpretar sus espectros [4]. Además, presentan niveles de energía que se localizan en la zona del infrarrojo lejano y pueden estar poblados a muy bajas temperaturas [4, 31].

Capítulo II

2. Marco Teórico

2.1 Ecuación de Schrödinger y cálculos de estructura electrónica

La química teórica es un complemento de la química experimental, explica los cambios que sufre la materia ante perturbaciones externas. Una parte de esta disciplina se encarga de estudiar la estructura electrónica de átomos, moléculas o sistemas cristalinos a nivel molecular a través de la función de onda. Debido a la complejidad para obtener con precisión la función de onda a través de la ecuación de Schrödinger, se tienen varios niveles de aproximación.

La ecuación de Schrödinger, $\hat{H}\psi = E\psi$, es una ecuación diferencial cuya solución proporciona la función de onda del sistema y su energía. Para predecir el estado fundamental o excitado de un sistema, en mecánica cuántica se usa una función de onda o de estado ψ, la cual describe a las partículas en función de su posición y del tiempo $\psi = \psi(q,t)$, donde q representa cualquier coordenada espacial. La ecuación de Schrödinger se puede escribir como:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(q,t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(q,t) \qquad (1)$$

donde i es un número imaginario definido como $i = \sqrt{-1}$ y $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

En esta ecuación, $\hat{H}$, representa al operador hamiltoniano, que se define como la suma de dos operadores, cuya expresión para un sistema unidimensional es:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \qquad (2)$$

donde la energía cinética $\hat{T}$ es también escrita como $\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}\right)$ y $\hat{V}$ es la energía potencial a la que está sometida una partícula.

Para poder resolver la ecuación (1) se propone a la función de onda como el producto de dos funciones, una temporal y otra espacial, $\psi(q,t) = \psi(q)\psi(t)$; por lo que la

ecuación de Schrödinger puede resolverse por medio del método de separación de variables, en una parte dependiente del tiempo y otra independiente del tiempo.

Por lo general, en química cuántica se estudian a los estados estacionarios, por lo que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la posición de la partícula en coordenadas cartesianas se expresa como:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \tag{3}$$

donde la $\psi(r)$ es la función de onda en coordenadas cartesianas y E es la energía que es un valor constante.

El hamiltoniano de la ecuación (2) es válido para sistemas atómicos, sin embargo, en los sistemas moleculares es necesario considerar un hamiltoniano más complejo. El hamiltoniano molecular en unidades atómicas sin considerar entre otras, la interacción spin-órbita se expresa como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha}\nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_\alpha^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} + \sum_i \sum_{j>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} \tag{4}$$

donde los índices α y β denotan a los núcleos y los índices i y j a los electrones. El término ∇^2 es el operador laplaciano que se define para coordenadas cartesianas como:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{5}$$

Los dos primeros términos de la ecuación (4) corresponden a los operadores de energía cinética de los núcleos y de los electrones, mientras que los últimos tres términos corresponden a los términos del operador de la energía potencial; el tercer término corresponde a las interacciones coulombianas entre núcleos y electrones, el cuarto término representa las interacciones repulsivas entre los núcleos y el quinto término corresponde a las interacciones repulsivas entre los electrones. Entonces, las funciones de onda y las energías de una molécula son obtenidas al utilizar la ecuación:

$$\hat{H}(r_i, r_\alpha) = E\psi(r_i, r_\alpha) \tag{6}$$

donde r_i y r_α representan a las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente. El operador hamiltoniano de la ecuación (4) es complejo de resolver y conforme el sistema molecular es más grande, puede llegar a ser aún todavía más complejo. Afortunadamente, se han propuesto aproximaciones que permiten simplificar el operador hamiltoniano. Una de estas aproximaciones es la aproximación Born-Oppenheimer [70], que considera el hecho de que los núcleos son mucho más pesados que los electrones y, por lo tanto, éstos últimos se mueven más rápido que los núcleos, lo que permite considerar a los núcleos de manera fija, omitiendo los términos de energía cinética nuclear para obtener un operador hamiltoniano puramente electrónico $\widehat{H}_{el}$:

$$\widehat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>\alpha} \frac{e^2}{r_{ij}} \qquad (7)$$

Por lo tanto, cuando se utiliza el hamiltoniano de la ecuación (7) se obtiene la ecuación de Schrödinger:

$$\widehat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \qquad (8)$$

donde E_{el} es la energía electrónica. Mientras que la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear es:

$$\widehat{H}_N\psi_N = E\psi_N \qquad (9)$$

En donde el operador hamiltoniano nuclear $\widehat{H}_N$ es:

$$\widehat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha}\nabla_\alpha^2 + U(q_\alpha) \qquad (10)$$

siendo $U(q_\alpha)$ la energía potencial para el movimiento nuclear. En la ecuación (9) la energía no depende de ninguna coordenada ya que es un valor propio del hamiltoniano nuclear. Así la aproximación de Born-Oppenheimer desde el punto de vista matemático indica que la verdadera función de onda molecular se aproxima adecuadamente mediante:

$$\psi(q_i, q_\alpha) = \psi_{el}(q_i, q_\alpha)\psi_N(q_i, q_\alpha) \qquad (11)$$

Calcular la ecuación de Schrödinger es más complejo en moléculas poliatómicas que en las moléculas diatómicas que solo depende de un parámetro que es la distancia

internuclear. Las moléculas poliatómicas dependen de muchos parámetros tales como las distancias de enlace, los ángulos de enlace y los ángulos diedros, por lo que para un cálculo adecuado se debe calcular la función de onda electrónica, ψ_{el}, para un intervalo específico de cada parámetro. Existen cuatro aproximaciones para poder calcular las propiedades moleculares: los métodos semiempíricos, los métodos de mecánica molecular, los métodos *ab-initio* y los métodos basados en la DFT.

Los métodos semiempíricos utilizan un operador hamiltoniano simple, consideran un hamiltoniano monoelectrónico y las integrales de los enlaces son parámetros ajustables. La mecánica molecular no es un método mecánico cuántico, por lo que no utiliza un hamiltoniano o una función de onda, si no que visualiza a las moléculas como un conjunto de átomos unidos por enlaces y la energía se expresa considerando las constantes de fuerza para la flexión y tensión de los enlaces [71]. Los métodos *ab-initio* utilizan un operador hamiltoniano exacto y los cálculos se basan solamente en constantes físicas fundamentales, mientras que los métodos basados en DFT calculan la densidad de probabilidad electrónica molecular ρ.

2.2 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Una alternativa a los métodos *ab initio* que están basados en el uso de una función de onda, es la DFT, que surge de la búsqueda de funciones que impliquen menos variables que la función de onda y que se puedan utilizar para calcular la energía y otras propiedades. En la DFT la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas están determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0, la cual es una función total que depende de tres variables independientemente del número de electrones [72]. La energía total que depende de ρ_0 se expresa como:

$$E_0[\rho_0] = E_{en}[\rho_0] + V_{nn} + J[\rho_0] + T[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0] \qquad (12)$$

Los términos de los funcionales de energía cinética y de intercambio-correlación ($T[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0]$) no tienen forma conocida y se evalúan de acuerdo con distintos

modelos. En general, se considera al término de intercambio-correlación como suma de un término de intercambio y otro de correlación de la siguiente forma:

$$E_{xc}\,[\rho_0] \;=\; E_x\,[\rho_0] \;+\; E_c\,[\rho_0] \qquad (13)$$

Los métodos DFT se clasifican según el método utilizado para calcular el término de intercambio-correlación. Los métodos híbridos son ampliamente utilizados, en ellos se considera que se obtiene un valor exacto del término de intercambio mediante el método Hartree-Fock, HF y se aproxima el valor de la correlación con una expresión adecuada [72].

En esta investigación se utilizó el funcional híbrido de intercambio-correlación M06-2X [74] para calcular las estructuras electrónicas. El funcional M06 está parametrizado incluyendo a metales de transición y no metales, mientras que el funcional M06-2X es un funcional de alta no-localidad con el parámetro doble de intercambio no-local (2X), y se encuentra parametrizado sólo para los no metales. Se recomienda para aplicaciones de termoquímica, cinética, interacciones no-covalentes y energías de excitación electrónica para estados de valencia y estados Rydberg [73].

2.3 Método de Coupled-Cluster (CC)

El método de clusters acoplados (Coupled-Cluster, CC) es la variante perturbativa de la teoría de muchos electrones (Many-Electron Theory, MET) que es la solución exacta (y variacional) del problema de muchos electrones, por lo que también se le llamó MET de par acoplado (Coupled Pair Many-Electron Theory, CPMET) [74, 75]. Su uso más común es el de un método *ab initio* post-HF. El método CC toma el método orbital molecular básico de HF y construye funciones de onda de múltiples electrones utilizando el operador de clúster exponencial para tener en cuenta la correlación de los electrones. Algunos de los cálculos más precisos para moléculas de tamaño pequeño a mediano utilizan este método.

Los métodos CC son similares a los métodos perturbacionales como CI (Configuration Interaction), pero aquí la función a optimizar es exponencial, no lineal. Así, en lugar de expresar la función de onda como:

$$\psi_{full-CI} = C_0\psi_0 + \sum_i^{\alpha} C_i^{\alpha}\psi_i^{\alpha} + \sum_{ij}^{\alpha b} C_{ij}^{\alpha b}\psi_{ij}^{\alpha b} + \sum_{ijk}^{\alpha bc} C_{ijk}^{\alpha bc}\psi_{ijk}^{\alpha bc} + \cdots \qquad (14)$$

donde los términos $\sum_i^{\alpha} C_i^{\alpha}\psi_i^{\alpha}$, $\sum_{ij}^{\alpha b} C_{ij}^{\alpha b}\psi_{ij}^{\alpha b}$, $\sum_{ijk}^{\alpha bc} C_{ijk}^{\alpha bc}\psi_{ijk}^{\alpha bc}$, corresponden a excitaciones, simples, dobles, triples, etc., de acuerdo con la configuración electrónica de referencia $C_0\psi_0$, la función de onda se expresa en la forma:

$$\psi_{cc} = e^T\psi_0 = (1 + T + \frac{1}{2!}T^2 + \frac{1}{3!}T^3 + \cdots)\psi_0 \qquad (15)$$

donde el operador T es la suma de operadores de *Cluster*, es decir se define el operador no hermítico:

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \cdots \qquad (16)$$

donde T_i es un operador de excitación, por ejemplo, los operadores simples y dobles son:

$$T_1 = \sum_{aj} t_i^a a_a^+ a_i \qquad T_2 = \sum_{a>b}\sum_{i>j} t_{ij}^{ab} a_a^+ a_b^+ a_i a_j \quad \ldots$$

Se puede llegar a truncar la expansión en un determinado orden de magnitud. El orden más bajo corresponde a solamente incluir T_1 y T_2: CCSD (el cual se lee como: Coupled Cluster con Simples y Dobles excitaciones). En el siguiente orden se incluyen las excitaciones triples: CCSD(T). La ventaja de CC respecto a la configuración de iteraciones (Iteration Configuration, CI), es que al truncar el operador CC, se conserva la consistencia de tamaño, ya que por ejemplo en el CCSD aparecen también las excitaciones triples, cuádruples, etc., que se obtienen como producto de excitaciones simples y dobles, consecuentemente, la energía CCSD recupera mucha más energía de correlación. En el límite de FCC (Full Coupled Cluster), se obtiene FCI (Full Configuration Interaction).

Finalmente, la función CC se diferencia de Hartree-Fock (HF), Multi-Configurational Self-Consistent Field (MCSCF) y CI, en que no es variacional. Las amplitudes de la función con CC se obtienen por proyección de la ecuación de Schrödinger en la forma:

$$e^{-T}\hat{H}e^T\psi^{HF} = E_{CC}\psi^{HF} \qquad (17)$$

donde ψ^{HF} es la función de onda de referencia, que suele ser un determinante de Slater[2] construido a partir de orbitales moleculares de Hartree-Fock, $e^{-T}\hat{H}e^{T}$, también se puede expresar como:

$$\hat{H} = e^{-T}\hat{H}e^{T} = \hat{H} + \left[\hat{H}, T\right] + \frac{1}{2!}\left[\left[\hat{H}, T\right], T\right] + \cdots = \left(\hat{H}e^{T}\right)c \qquad (18)$$

El operador hamiltoniano resultante no es hermitiano, lo que proporciona como resultado diferentes vectores y funciones de onda para el mismo estado de interés. Con el análisis del procedimiento matemático anterior, se llegan a obtener finalmente las ecuaciones resultantes que son un conjunto de ecuaciones no lineales, las cuales se resuelven de forma iterativa.

2.4 Funciones de base

Un conjunto de base es el grupo de funciones utilizadas para describir la forma de los orbitales en el átomo. Los orbitales moleculares y la función de onda son creadas tomando una combinación lineal de funciones base y funciones angulares. La combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA) utilizada como función de base para átomos en moléculas tiene como principio construir un conjunto de base útil para la solución de la ecuación de Schrödinger [76].

Algunos tipos de conjunto de funciones de base más utilizadas son: los conjuntos de funciones base mínima [77] y las bases extendidas o *split-valence* [78], a las cuales se les pueden añadir funciones de polarización [79] y funciones difusas [80]. Los conjuntos de funciones de polarización permiten cambiar la forma de los orbitales aumentando la flexibilidad y permitiendo una mayor deformación de la nube electrónica de los átomos en el campo de la molécula. Por ejemplo, un conjunto de funciones base polarizada añade funciones tipo *d* a los átomos de carbono y funciones tipo *p* a los átomos de hidrógeno. Algunos ejemplos de bases polarizadas son 6-31G(d) y 6-311G(d,p). Las funciones difusas se utilizan para que los orbitales ocupen una región del espacio más grande, estas son útiles en sistemas donde los enlaces son débiles, como es el caso de enlaces por puente de

[2] Se usa para generar funciones de ondas antisimétricas que describan los estados colectivos de varios fermiones y que cumplan el principio de exclusión de Pauli.

hidrógeno y en el caso donde los electrones están lejos de los núcleos, como los aniones, compuestos con pares solitarios, los dímeros con enlaces de hidrógeno, estado excitados, entre otros, los cuales tienen densidad electrónica significativa a grandes distancias del núcleo. Las funciones base difusas están representadas por los signos "+" y "++". Algunos ejemplos de funciones base difusas son 3-21+G(d), 6-31+G(d) y 6-31++G (d,p) las cuales fueron desarrolladas por Pople y colaboradores [81].

2.5 Análisis poblacional

En mecánica estadística, la distribución de Boltzmann, también llamada distribución de Gibbs, al ser considerada para cuerpos que son partes relativamente pequeñas de grandes sistemas cerrados [82], es una distribución de probabilidad que proporciona la probabilidad de que un sistema se encuentre en cierto estado en función de la energía de ese estado y la temperatura del sistema. La distribución se expresa de la forma:

$$p_i = \frac{e^{-E_i/(kT)}}{\sum_{i=1}^{M} e^{-E_i/(kT)}} \tag{19}$$

donde p_i es la probabilidad del estado i, E_i la energía del estado i, k la constante de Boltzmann, T la temperatura del sistema y M es el número de estados accesibles al sistema. La suma es sobre todos los estados accesibles para el sistema. La distribución muestra que los estados con la energía más baja siempre tendrán una probabilidad más alta de estar ocupados que los estados con energía más alta.

La relación de probabilidades entre dos estados se conoce como el factor de Boltzmann y característicamente solo depende de la diferencia de energía de los estados:

$$\frac{p_i}{p_j} = e^{(E_j - E_i)/(kT)} \tag{20}$$

donde p_i es la probabilidad del estado i, p_j la probabilidad del estado j, y E_i y E_j son las energías de los estados i y j, respectivamente. La proporción correspondiente de poblaciones de niveles de energía también debe tener en cuenta sus degeneraciones, es decir, que un mismo nivel de energía (autovalor del operador hamiltoniano) posea más de un estado asociado (autofunción del operador hamiltoniano con el mismo autovalor).

Si se tiene un sistema que consta de muchas partículas, la probabilidad de que una partícula esté en el estado i es prácticamente la probabilidad de que, si se toma una partícula al azar de ese sistema y se verifica en qué estado se encuentra, se encontrará que está en el estado i. Esta probabilidad es igual al número de partículas en el estado i dividido por el número total de partículas en el sistema, que es la fracción de partículas que ocupan el estado i:

$$p_i = \frac{N_i}{N} \tag{21}$$

donde N_i es el número de partículas en el estado i y N es el número total de partículas en el sistema. Esta probabilidad es igual a la fracción de partículas que se encuentran en el estado i. Entonces, la ecuación que provee la fracción de partículas en el estado i como función de la energía de ese estado es:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/(kT)}}{\sum_{j=1}^{M} e^{-E_j/(kT)}} \tag{22}$$

El denominador en la ecuación anterior también se conoce como la función de partición canónica, comúnmente representada por Q (o como Z).

$$Q = \sum_{i=1}^{M} e^{-E_i/(kT)} \tag{23}$$

Por lo tanto, la distribución de Boltzmann también se puede escribir como:

$$p_i = \frac{1}{Q}\sum_{i=1}^{M} e^{-E_i/(kT)} \tag{24}$$

La función de partición (Q) proporciona toda la información necesaria para calcular las propiedades termodinámicas de los sistemas moleculares (densidad, volumen, etc.) [83]. Además, indica los estados accesibles al sistema a la temperatura T, por lo que las funciones termodinámicas se calculan utilizando la función de partición dependiente de la temperatura:

$$Q(T) = \sum_{s} e^{-\beta E_s} \tag{25}$$

donde $\beta=\frac{1}{k_B T}$ [84, 85]. Cuanto mayor sea el valor de Q, mayor será el número de estados que puede ocupar el sistema molecular. Se distingue entre la función de partición del conjunto, Z y la de una molécula individual, Q. Dado que Z representa una suma sobre todos los estados accesibles al sistema, puede escribirse como:

$$Z(N,V,T) = \sum_{i,j,k,\ldots} e^{-\beta(E_i,E_j,E_k,\ldots)} \quad (26)$$

En mecánica clásica, las variables son continuas y la sumatoria anterior debe ser sustituida por una integral:

$$Z = \frac{1}{N!\hbar^{3N}} \int e^{-\beta H(p_i \ldots p_N, x_{i\ldots x_N})} d^3p_i \ldots d^3p_N \, d^3x_i \ldots d^3x_N \quad (27)$$

donde p_i representa el momento de la partícula i, x_i su posición; d^3 es una notación abreviada aludiendo a que x_i y p_i son vectores de un espacio tridimensional, ħ es una cantidad infinitesimal con dimensiones de acción (se suele tomar el valor de la constante de Planck con el fin de que los resultados sean consistentes con la mecánica cuántica) y H es el hamiltoniano clásico representado por la siguiente ecuación:

$$H(x_i, p_i) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i<j} U_{ij} \quad (28)$$

donde U_{ij} es el potencial de interacción. La función de partición resultante al sustituir la ecuación (27) en (28) e integrarla es:

$$Z = \frac{1}{N!\lambda^{3N}} \int e^{-\beta \sum_{i<j} U_{ij}} d^3x_i \ldots d^3x_N \quad (29)$$

donde $\lambda = \left(\frac{\hbar^2}{2\pi m k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}$ es la longitud de onda térmica de De Broglie. Por lo tanto, la probabilidad de que el sistema ocupe un microestado s es:

$$p_s = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_s} \quad (30)$$

La normalización de esta expresión, asegurando que la suma de las probabilidades de todos los microestados sea igual a uno, proporciona la función de partición Z:

$$\sum_s p_s = \frac{1}{Z} \sum_s e^{-\beta E_s} = \frac{1}{Z};\ Z = 1 \quad (31)$$

A partir de la función de partición es posible obtener una expresión para ciertas funciones de estado [86]. Por ejemplo, el valor esperado de la energía interna U del sistema es la suma de la energía de los microestados multiplicada por su probabilidad:

$$U = \frac{1}{Z}\sum_s e^{-\beta E_s} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \tag{32}$$

Para la presión se tiene:

$$pV = k_B T lnZ = -\frac{\partial lnZ}{\partial V} \tag{33}$$

donde V es el volumen.

Para la entropía se tiene:

$$S = \frac{\partial}{\partial T}(k_B T lnZ) = -\frac{\partial A}{\partial T} \tag{34}$$

donde A es la energía de Helmholtz, descrita como:

$$A = U - TS = -k_B T lnZ \tag{35}$$

En termodinámica, la energía de Gibbs es un potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva con unidades de energía, que proporciona la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constantes). Se simboliza con la letra G mayúscula y se expresa como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{36}$$

donde $H = U + pV$ y $pV = nRT$, la cantidad de gas $nR = Nk_B$, donde, N es el número de partículas de gas. La variación se denota con Δ, es el cambio de energía libre, entalpía o entropía de un estado i con respecto a uno j y viene dada por:

$$\Delta G = \sum_i G_i - \sum_j G_j \tag{37}$$

donde G_i es la energía libre para el estado i y G_j es la energía libre para el estado j, sin embargo, las condiciones cambian rápidamente dependiendo de las características del sistema. A medida que evoluciona, varía la concentración de los reactivos y el sistema ya

no tiene una energía libre ΔG^0 sino ΔG. Ambas magnitudes se relacionan según la expresión:

$$\Delta G^0 = \Delta G + RTlnQ \tag{38}$$

donde ΔG es la energía libre para las condiciones dadas, ΔG^0 la energia libre estándar, R la constante de los gases, T la temperatura y Q es el cociente de reacción en función de las presiones parciales, se sabe que para una reacción en equilibrio la $\Delta G^0 = 0$ por lo que se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta G = -RTlnQ \tag{39}$$

Si se desea determinar el valor de Q a una temperatura dada, se puede obtener a través de la siguiente expresión:

$$Q = e^{-\Delta G/RT} \tag{40}$$

Las propiedades observadas en una molécula son promedios estadísticos sobre el conjunto de conformaciones geométricas o isómeros accesibles [87]. Así, las propiedades moleculares se rigen por las distribuciones de Boltzmann de los isómeros que pueden cambiar debido al término entrópico de la temperatura [88-90]. Las poblaciones de Boltzmann de los isómeros de baja energía se calculan mediante las probabilidades definidas en la siguiente ecuación:

$$p(T) = \frac{e^{-\Delta G/RT}}{\sum e^{-\Delta G/RT}} \tag{41}$$

donde ΔG es la energía de Gibbs del isómero j con respecto al i. La ecuación (41) establece que la distribución de las moléculas será entre niveles de energía en función de la energía y la temperatura. La ecuación (41) se restringe de manera que la suma de todas las probabilidades, a temperatura fija T, $p(T) = 1$, expresada en la ecuación (31).

La diferencia energética entre isómeros es determinante en el cálculo de la transición de una estructura a otra (punto T_{ss}). El punto T_{ss} se produce cuando dos estructuras que compiten entre sí se igualan energéticamente, y hay una coexistencia simultánea de isómeros en T. En otras palabras, el punto T_{ss} es una función de la diferencia

de energía entre dos isómeros y la energía relativa ΔG que posee el cúmulo. La distribución de Boltzmann encuentra muchas aplicaciones como la búsqueda de estructuras de mínima energía, velocidad de reacción química [91], entre otras.

2.6 Constantes rotacionales

La espectroscopía rotacional es un tipo de espectroscopia que se dedica a la medición de las energías de transición entre estados rotacionales cuantizados de moléculas en fase gaseosa. La energía rotacional de moléculas polares puede medirse como absorción o emisión de microondas [92] o mediante espectroscopia infrarroja lejana (IR). En ocasiones es llamada "pura", para distinguirla de la espectroscopia rovibracional, donde los cambios en la energía rotacional están sobrepuestos con los cambios en la energía vibracional. También sirve para distinguirla de la espectroscopia ro-vibrónica, donde los cambios de energía rotacional, vibracional y electrónica están sobrepuestos.

Para la espectroscopia rotacional, las moléculas se clasifican de acuerdo con su simetría en esféricas, $I_A = I_B = I_C$, lineales, $I_A = 0, I_B = I_C$, altamente simétricas, $I_A = I_B < I_C$ o $I_A < I_B = I_C$ y las moléculas asimétricas, $I_A \neq I_B \neq I_C$. En general, los momentos de inercia I se refieren a los ejes principales A, B y C. Las energías rotacionales se derivan teóricamente considerando a las moléculas como rotores rígidos que giran alrededor de su centro de masa (CM) [93], y cuyas funciones propias están representadas por armónicos esféricos y sus energías posibles son:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \tag{42}$$

Después, aplicando correcciones para la distorsión centrífuga [94], la estructura fina, la estructura hiperfina y el acoplamiento de Coriolis [95], el ajuste de las expresiones para los espectros experimentales arroja valores numéricos del momento angular de inercia de los cuales se derivan valores precisos de longitudes y ángulos de enlace. Es habitual definir una constante de rotación B para la molécula, como:

$$B = \frac{\hbar^2}{2\, I_{ABC}} = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_{ABC}} \tag{43}$$

de manera que las soluciones para los estados de energía de un rotor rígido se pueden expresar como:

$$E_J = BJ(J+1) \tag{44}$$

La rotación alrededor de cada eje está asociada con un conjunto de niveles de energía cuantizados dependientes del momento de inercia y de un número cuántico. Por lo tanto, para moléculas lineales, los niveles energéticos se describen con un único momento de inercia y un único número cuántico rotacional $J = 0,1,2, \ldots$, que define la magnitud del momento angular rotacional. Para moléculas no lineales que son rotores simétricos, existen dos momentos de inercia y cuya energía depende también de un segundo número cuántico rotacional $K = 0, \pm J$, que define el componente vectorial del momento angular rotacional alrededor del principal eje de simetría [92].

El análisis de datos espectroscópicos se basa en la determinación cuantitativa de los valores de momento de inercia (I) y a partir de estos valores de inercia se pueden obtener las dimensiones de las moléculas.

Capítulo III

3. Justificación, Hipótesis y Objetivos

3.1 Justificación

La química del medio interestelar (ISM) se suscita por las condiciones ambientales y por la disponibilidad de moléculas. La presencia de especies en el ISM está determinada por los procesos químicos y por sus constantes de velocidad que dependen directamente de las energías de activación. Muchas de las especies no detectadas astrofísicamente, tampoco se han detectado en el laboratorio. Sin embargo, algunas que han sido observadas en experimentos, están caracterizadas deficientemente, ya que son inestables, de vida media muy corta o difícilmente observables. Algunas moléculas prebióticas despiertan mucho interés ya que su detección tiene mucho que ver con la aparición de la vida. Por este motivo la búsqueda en fuentes astrofísicas de moléculas complejas como la glicina, el primer aminoácido, o el glicoaldehído, el primer monosacárido, es continua. Desde el punto de vista teórico, estas estructuras son especies muy simples, que en su mayoría presentan estados electrónicos fundamentales dobletes, o varios confórmeros intertransformables e incluso numerosos isómeros.

Su detección, así como caracterización son importantes para interpretar sus espectros. En sistemas de pocos átomos, los métodos *ab initio* de alto nivel y métodos basados en la DFT para llevar a cabo su caracterización son fundamentales para comprender sus reacciones de formación, ruptura de enlaces, estructura, abundancia y estabilidad, aportando información relevante para la caracterización y posible detección en el medio interestelar.

3.2 Hipótesis

Se planteó la siguiente hipótesis:

Es completamente viable llevar a cabo una evaluación de las propiedades estructurales, electrónicas, poblacionales y espectroscópicas mediante métodos *ab initio* y DFT de la química teórica-computacional de los isómeros estructurales posibles de la especie C_7H, en un intervalo de temperatura de 15-50 K, para su búsqueda en el espacio interestelar.

3.3 Objetivos

3.3.1 Objetivo general

Realizar un estudio teórico-computacional de diversas propiedades estructurales, electrónicas y espectroscópicas de los isómeros estructurales posibles de la especie C_7H usando métodos *ab initio* y métodos basados en la DFT y evaluar el efecto de la temperatura sobre la distribución poblacional de los isómeros en un intervalo de 15-50 K.

3.3.2 Objetivos particulares

1. Obtener las estructuras optimizadas de mayor estabilidad energética empleando métodos basados en la DFT de los isómeros posibles para la especie C_7H.

2. Evaluar el efecto de la temperatura sobre la distribución poblacional de los isómeros posibles de la especie C_7H, en un intervalo de 15-50 K.

3. Determinar las propiedades espectroscópicas a través de métodos *ab initio Coupled Cluster* de los isómeros posibles de la especie C_7H.

Capítulo IV

4. Metodología

Se utilizó la siguiente metodología:

1. Se construyeron 104 isómeros del C_7H proponiendo diferentes familias en cadenas lineales y cíclicas. Se ordenaron en 6 familias ilustradas en la Figura 6: Familia A (FA) para las estructuras lineales, Familia B (FB) para estructuras con uno o dos ciclos de tres átomos, Familia C (FC) para estructuras con uno o dos ciclos de cuatro y tres átomos, Familia D (FD) para estructuras con uno o dos ciclos de cinco y tres átomos, Familia E (FE) para estructuras cíclicas de seis átomos con ramificaciones y Familia F (FF) con una estructura cíclica de siete átomos y un hidrógeno.

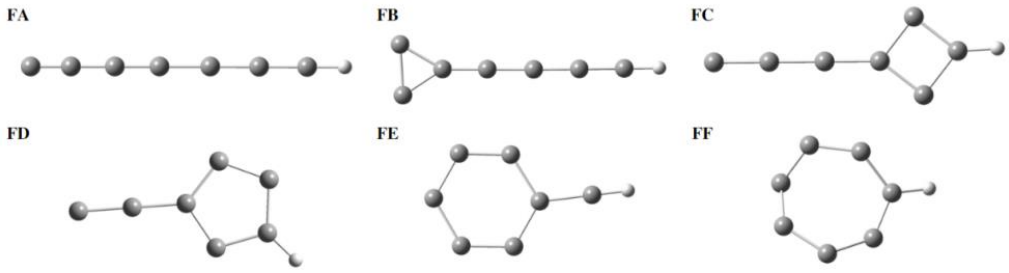


Figura 6. Familias de isómeros propuestos para el C_7H; FA familia lineal, FB-FD estructuras con uno o dos ciclos en su cadena; FE estructuras cíclicas con ramificaciones y FF estructura cíclica.

2. Las estructuras de cada familia se pueden consultar en el anexo A. La familia A está formada por 27 estructuras, FB por 43 estructuras, FC por 26 estructuras, FD por 3 estructuras, FE por 4 estructuras y FF con 1 estructura.

3. Se realizaron cálculos de optimización y de frecuencias vibracionales de las estructuras de cada familia (FA-FF) en el nivel de teoría M06-2X [73] con el conjunto base 6-31+G(d,p) [81] en el programa Gaussian16 [96]. Sobre las

geometrías optimizadas se analizaron las poblaciones relativas en un intervalo de temperatura de 15-50 K, usando la ecuación (41) para obtener los isómeros más probables de encontrar en el medio interestelar.

4. La caracterización espectroscópica (constantes rotacionales, momentos dipolares y espectros) se realizó en el nivel de teoría DLPNO-CCSD(T) [97] con el conjunto base 6-31+G(d,p) en el programa ORCA [98].

Capítulo V

5. Resultados y Discusión

5.1 Cálculo de los isómeros del C_7H

A partir de los 104 isómeros construidos (ver **Anexo A**), se obtuvieron 46 estructuras diferentes como se muestra en la Tabla 1. Para diferenciar las estructuras obtenidas de las originales se les asignó la etiqueta G*n* (*n*=1-46). En el **Anexo B** se muestran las estructuras iniciales y finales de los 104 isómeros en estudio.

Tabla 1. 46 geometrías finales (G1-G46) obtenidas en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p) a partir de las 104 isómeros construidos. Energía en Hartrees (E_h), diferencia de energía con respecto al isómero más estable A1 (ΔE en kcal/mol) y momento dipolar (μ) en Debyes (D).

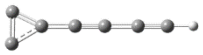
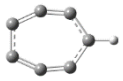
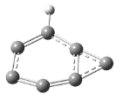
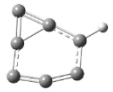
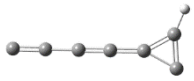
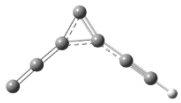
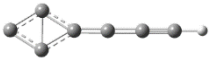
Isómero		E(E_h)	ΔE (kcal/mol)	μ (D)
G1		-266.9002	0.0000	5.95
G2		-266.8949	3.2773	4.51
G3		-266.8780	13.9175	1.92
G4		-266.8773	14.3355	2.00
G5		-266.8712	18.1701	1.53
G6		-266.8679	20.2336	2.00
G7		-266.8658	21.5667	4.98
G8		-266.8630	23.3032	5.66
G9		-266.8540	28.9516	5.12

Tabla 1. Continuación

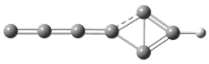
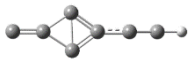
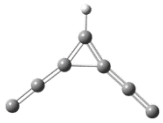
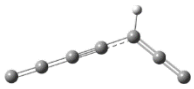
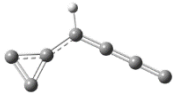
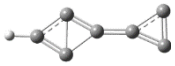
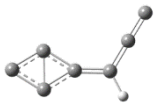
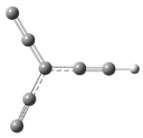
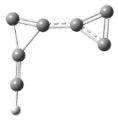
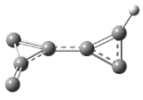
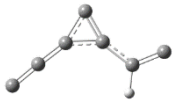
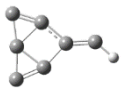
G10		-266.8283	45.1310	8.78
G11		-266.8230	48.4083	6.29
G13		-266.8218	49.1953	5.68
G14		-266.8206	49.9566	3.65
G15		-266.8176	51.8375	2.66
G16		-266.8150	53.4655	5.42
G17		-266.8082	57.7244	3.50
G18		-266.8052	59.6109	5.02
G19		-266.8042	60.2624	1.59
G20		-266.8028	61.1291	3.64
G21		-266.7987	63.6740	7.87
G22		-266.7874	70.7959	3.85
G23		-266.7873	70.8141	6.00

Tabla 1. Continuación

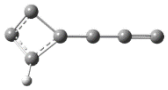
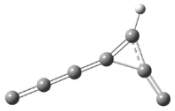
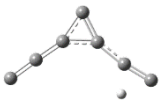
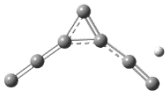
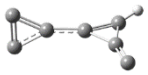
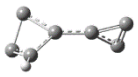
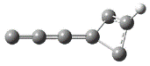
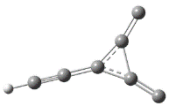
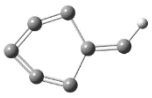
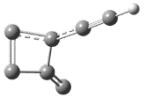
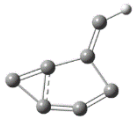
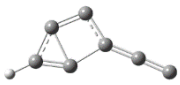
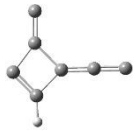
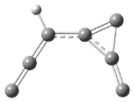
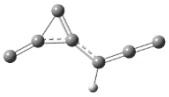
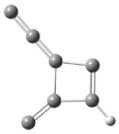
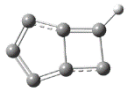
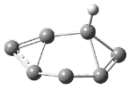
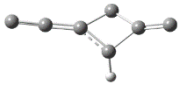
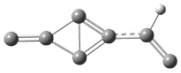
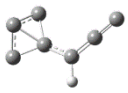
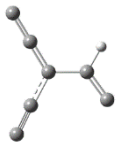
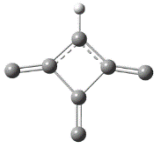
G24		-266.7867	71.2447	3.24
G25		-266.7862	71.5152	4.64
G26		-266.7858	71.7605	3.64
G27		-266.7855	71.9733	2.07
G28		-266.7839	72.9781	4.13
G29		-266.7828	73.6716	3.38
G30		-266.7821	74.1046	2.96
G31		-266.7818	74.2847	4.64
G32		-266.7793	75.8650	1.66
G33		-266.7784	76.4041	3.64
G34		-266.7746	78.8034	2.57
G35		-266.7698	81.8492	6.48
G36		-266.7690	82.3010	5.32

Tabla 1. Continuación

G37		-266.7690	82.3487	3.30
G38		-266.7669	83.6610	2.70
G39		-266.7662	84.0752	5.52
G40		-266.7585	88.8939	2.58
G41		-266.7557	90.6719	1.58
G42		-266.7554	90.8401	3.69
G43		-266.7460	96.7546	5.08
G44		-266.7460	96.7834	2.95
G45		-266.7344	104.0209	3.11
G46		-266.7095	119.6468	3.13

Los cálculos a nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p) mostraron que 17 isómeros convergieron en estructuras que no presentan ciclos, las cuales corresponden a G1 (isómero lineal) (9), G14 (2), G18 (5) y G45 (1) (ver **Anexo B**). 41 estructuras convergieron en isómeros que contienen un ciclo de tres átomos correspondiendo a los isómeros G2 (4), G7 (6), G8 (9), G13 (4), G15 (4), G22 (2), G25 (3), G26 (1), G27 (2), G31 (2), G37 (1) y G38 (3). 16 estructuras convergieron en isómeros con un ciclo de cuatro átomos como G9 (1), G10 (1), G11 (1), G17 (2), G21 (1), G24 (1), G30 (1), G33 (1), G36 (1), G39 (1), G42 (1), G43 (2), G44 (1) y G46 (1). 11 estructuras convergieron a isómeros con dos ciclos de tres átomos correspondiendo a G19 (2), G20 (6) y G28 (3). 5 estructuras convergieron a isómeros con 1 ciclo de tres átomos y otro ciclo de cuatro átomos: G12 (3), G16 (1) y G29 (1). 8 estructuras presentaron biciclos con un ciclo de 3 átomos y uno de 4 átomos como G35 (1), con un ciclo de 3 átomos y uno de 5 átomos como G34 (1), con un ciclo de 3 átomos y uno de 6 átomos como G5 (2) y G6 (3), o con un ciclo de 4 átomos y uno de 5 átomos como G40 (1), el cual mantuvo su estructura original. 2 estructuras formaron triciclos como G23 (1) con un ciclo de 4 átomos y dos ciclos de 3 átomos, o como G41 (1) con un ciclo de 5 átomos y dos ciclos de 3 átomos. Finalmente, se obtuvo 1 estructura con un ciclo de 6 átomos como G32 (1) y 3 estructuras con ciclos de 7 átomos como G3 (2) y G4 (1) (ver **Anexo B**).

G1 es el isómero más estable con una energía de -266.9002 Hartrees, que presenta una estructura lineal, la diferencia de energía con respecto a G1 de los siguientes isómeros más estables es de 3.27 kcal/mol para una estructura con un ciclo de tres átomos (G2), y de 13.91-18.17 kcal/mol para estructuras con dos ciclos (G5 y G6) o bien con un ciclo de 7 átomos (G3 y G4), ver Tabla 1.

En la literatura, Guélin *et al.* [20] a partir de observaciones astronómicas, Thaddeus *et al.* [10], Travers *et al.* [21], McCarthy *et al.* [99, 100] a partir de observaciones en el laboratorio, Pauzat *et al.* [61], Woon [62], Dua *et al.* [3 y Takahashi [64] a partir de cálculos teóricos, obtenidos en los niveles de teoría UHF/3-21G, UHF/SVP [61], RCCSD(T)/cc-pVDZ [62], B3LYP/aug-cc-pVDZ//B3LYP/6-31G* [63] y QCISD/6-31G** [64], respectivamente, reportaron la estructura lineal (isómero G1 en nuestro trabajo). Adicionalmente, Thaddeus

et al. en 1998 en su estudio de laboratorio [10] hipotetizó la existencia del isómero G2 (ver Figura 7).

Dua *et al.* en 1999 propuso 7 isómeros para el radical C_7H [63] a partir de cálculos teóricos realizados en el nivel de teoría B3LYP/aug-cc-pVDZ//B3LYP/6-31G*. Éstos corresponden a los isómeros G1 (13), G2 (11), G8 (8), G13 (9), G14 (14) y G18 (12) (la numeración entre paréntesis se refiere a los isómeros reportados por Dua *et al.*, ver Figura 7 y Tabla 1), el isómero etiquetado con el número (10) no coincide con ninguno de los obtenidos con M06-2X/6-31+G(d,p) en este trabajo, pero si concuerda con el isómero B21 construido (ver **Anexo A**). Estos autores reportaron las energías relativas con respecto a G1 (13) y los momentos dipolares de tres isómeros. Debido a que la síntesis de aniones con un anillo insaturado de tres miembros sería extremadamente difícil, no presentaron resultados para los isómeros 8-11. El isómero G1 (13) lo reportaron con una energía de -267.05526 Hartrees, este resultado difiere en 0.15506 Hartrees con los que se obtuvieron en esta investigación. G18 (12) y G14 (14) fueron reportados con una diferencia de 618.7 y 491.0 kcal/mol.

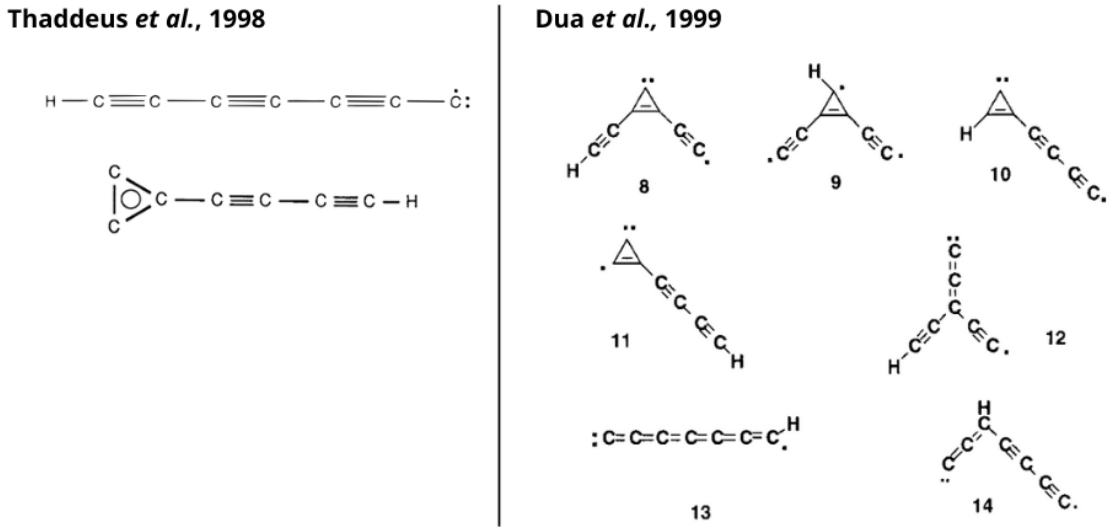


Figura 7. Estructura de los isómeros propuestos por Thadeus *et al.* en 1998 obtenidos en el laboratorio [9] (izquierda) y los propuestos por Dua *et al.* en 1999 obtenidos en el nivel de teoría B3LYP/aug-cc-pVDZ//B3LYP/6-31G* [63] (derecha).

Takahashi en 2002 [64], usando cálculos teóricos en el nivel de teoría QCISD/6-31G**, propuso cuatro isómeros que corresponden a los isómeros G1, G2, G7 y G8 en este trabajo. G2, G7 y G8 contienen un ciclo de tres átomos dentro de su cadena (ver Figura 8 y Tabla 1). En el estudio de Takahashi [64] no se calcularon las constantes rotacionales al igual que los momentos dipolares para los isómeros propuestos de C_7H. Sin embargo, se propone un determinado orden de estabilidad y abundancia con respecto al isómero lineal (G1): G1<G2<G7<G8. Nuestro isómero G2 corresponde al segundo isómero más estable con una energía relativa de 3.2773 kcal mol^{-1} respecto al isómero G1 con energía absoluta de -266.8949 Hartrees y el cual corresponde al propuesto en el trabajo de Takahashi [64].

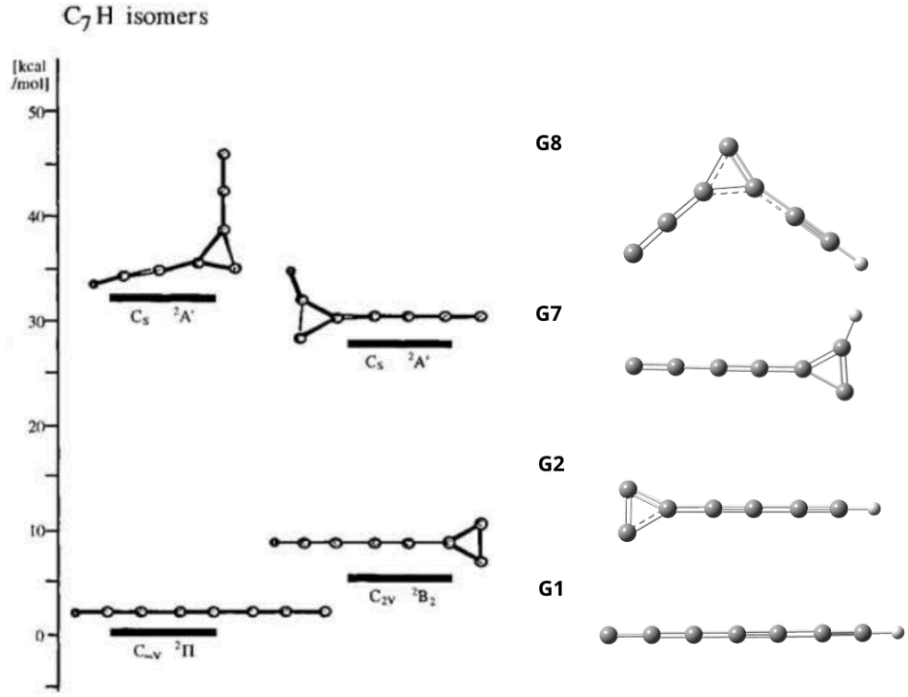


Figura 8. Estructura de los isómeros propuestos por Takahashi en 2002, obtenidos en el nivel de teoría QCISD/6-31G** [64] (izquierda) y los isómeros G1, G2, G7 y G8 del C_7H obtenidos en este trabajo en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p) (derecha), ordenados de forma ascendente de estabilidad, siendo G1 (isómero lineal) el más estable.

5.2 Análisis poblacional

El porcentaje de población de cada isómero fue obtenido usando la ecuación (41): $p(T) = \frac{e^{-\Delta G/RT}}{\sum e^{-\Delta G/RT}}$, a partir de las energías libres de Gibbs relativas. El análisis poblacional de las 46 estructuras mostró que, para las temperaturas comprendidas entre 15 y 50 K, la población relativa está fuertemente dominada por el isómero de mínima energía, G1 de simetría $C_{\infty v}$ con una energía libre de -266.859 Hartrees, seguido por G2 con simetría C_{2v}. Los isómeros siguientes están entre 2.13 a 116.28 kcal/mol por encima de los mínimos G1 y G2 en el intervalo de 15–50 K (ver Tabla 2).

Tabla 2. Energías libres de Gibbs relativas (kcal/mol) en el intervalo de temperatura de 15 a 30 K de los 46 isómeros obtenidos en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p).

Isómero	ΔG							
	15	20	25	30	35	40	45	50
G1	0	0	0	0	0	0	0	0
G2	0.0041	0.0037	0.0039	0.0038	0.0037	0.0036	0.0034	0.0033
G3	0.0233	0.0230	0.0231	0.0230	0.0229	0.0228	0.0228	0.0227
G4	0.0241	0.0237	0.02395	0.0301	0.0237	0.0236	0.0235	0.0234
G5	0.0304	0.0300	0.0302	0.0329	0.0300	0.0299	0.0298	0.0297
G6	0.0332	0.0328	0.0330	0.0333	0.0328	0.0327	0.0326	0.0325
G7	0.0321	0.0321	0.0319	0.0318	0.0317	0.0316	0.0315	0.0314
G8	0.0356	0.0353	0.0354	0.0353	0.0352	0.0351	0.0350	0.0349
G9	0.0437	0.0434	0.0435	0.0434	0.0433	0.0432	0.0431	0.0430
G10	0.0675	0.0672	0.0673	0.0672	0.0671	0.0670	0.0669	0.0668
G11	0.0739	0.0736	0.0737	0.0736	0.0735	0.0734	0.0733	0.0732
G12	0.0755	0.0751	0.0753	0.0752	0.0751	0.0750	0.0749	0.0747
G13	0.0756	0.0752	0.0754	0.0752	0.0751	0.0750	0.0749	0.0748
G14	0.0772	0.0769	0.0770	0.0769	0.0768	0.0767	0.0766	0.0765
G15	0.0796	0.0793	0.0794	0.0793	0.0792	0.0791	0.0790	0.0789
G16	0.0814	0.0810	0.0811	0.0810	0.0808	0.0808	0.0807	0.0806
G17	0.0899	0.0896	0.0897	0.0896	0.0895	0.0894	0.0893	0.0892
G18	0.0938	0.0934	0.0935	0.0934	0.0933	0.0932	0.0931	0.0930
G19	0.0916	0.0912	0.0914	0.0913	0.0912	0.0911	0.0909	0.0908
G20	0.0944	0.0940	0.0942	0.0941	0.0939	0.0938	0.0937	0.0936
G21	0.0985	0.0981	0.0983	0.0982	0.0981	0.0980	0.0979	0.0978
G22	0.1088	0.1085	0.1086	0.1085	0.1084	0.1083	0.1082	0.1080

Tabla 2. Continuación.

Isómero	ΔG							
	15	20	25	30	35	40	45	50
G23	0.1102	0.1098	0.1099	0.1099	0.1098	0.1097	0.1096	0.1095
G24	0.1099	0.1096	0.1097	0.1096	0.10956	0.1094	0.1093	0.1092
G25	0.1092	0.1088	0.1090	0.1089	0.1088	0.1086	0.1085	0.1084
G26	0.1081	0.1077	0.1078	0.1077	0.1076	0.1075	0.1074	0.1073
G27	0.1086	0.1082	0.1084	0.1083	0.1082	0.1080	0.1079	0.1078
G28	0.1117	0.1113	0.1115	0.1114	0.1113	0.1112	0.1110	0.1109
G29	0.1142	0.1139	0.1140	0.1139	0.1138	0.1137	0.1136	0.1135
G30	0.1150	0.1146	0.1148	0.1147	0.1146	0.1145	0.1144	0.1143
G31	0.1139	0.1135	0.1137	0.1135	0.1134	0.1133	0.1132	0.1131
G32	0.1190	0.1186	0.1188	0.1187	0.1186	0.1185	0.1184	0.1183
G33	0.1185	0.1182	0.1183	0.1182	0.1181	0.1180	0.1179	0.1178
G34	0.1235	0.1232	0.1233	0.1232	0.1231	0.1230	0.1229	0.1229
G35	0.1278	0.1274	0.1276	0.1275	0.1274	0.1273	0.1272	0.1271
G36	0.1291	0.1288	0.1289	0.1288	0.1287	0.1286	0.1285	0.1284
G37	0.1277	0.1273	0.1274	0.1273	0.1272	0.1271	0.1270	0.1269
G38	0.1295	0.1291	0.1293	0.1292	0.1291	0.1290	0.1288	0.1287
G39	0.1321	0.1317	0.1319	0.1318	0.1317	0.1316	0.1315	0.1314
G40	0.1410	0.1406	0.1408	0.1407	0.1406	0.1405	0.1404	0.1403
G41	0.1428	0.1424	0.1426	0.1425	0.1424	0.1423	0.1422	0.1421
G42	0.1413	0.1409	0.1411	0.1410	0.1409	0.1408	0.1407	0.1406
G43	0.1484	0.1480	0.1482	0.1481	0.1480	0.1479	0.1478	0.1477
G44	0.1505	0.1501	0.1503	0.1502	0.1501	0.1500	0.1499	0.1497
G45	0.1624	0.1620	0.1622	0.1621	0.1620	0.1619	0.1617	0.1616
G46	0.1852	0.1849	0.1850	0.1849	0.1848	0.1847	0.1846	0.1845

La Figura 9 muestra las poblaciones de los 46 isómeros a los 15 K, los isómeros que presentan un porcentaje significativo de población son: G1 con una población del 51.37%, G2 con 33.24%, G3 con 4.31%, G4 con 3.97, G5 con 2.04%, G6, G7 y G8 con 1.52%, 1.70% y 1.17%, respectivamente. Los isómeros siguientes presentaron una probabilidad menor al 1%. Para las temperaturas de 20 a 50 K los isómeros más poblados son G1 y G2. En el intervalo de 20 a 35 K, G1 presenta un porcentaje de 98.16% (20 K), 98.43% (25 K), 98.25% (30 K) y 98.06% (35 K), mientras que G2 presenta una población de 1.83% (20 K), 1.56% (25 K), 1.74% (30 K) y 1.93% (35 K). A temperaturas mayores, en el intervalo de 40 a 50 K G1 y G2 siguen siendo los isómeros más probables con poblaciones de 97.84% y 2.15% (40 K),

97.60% y 2.39% (45 K), 97.32% y 2.67% (50K), aumentando ligeramente la población de G2, ver Figura 10.

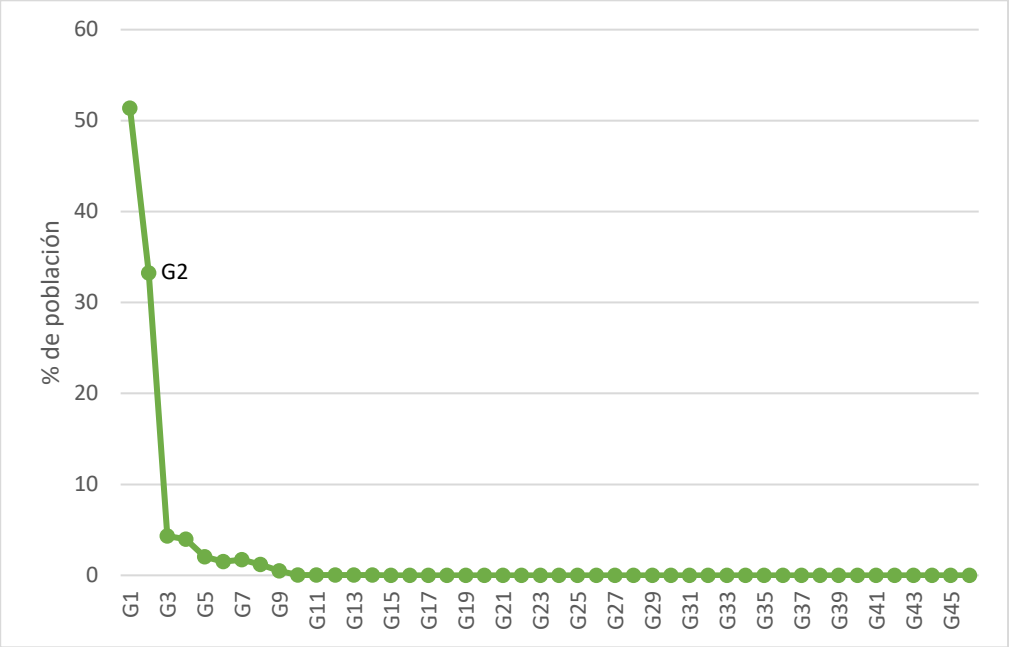


Figura 9. Porcentaje de población de los 46 isómeros a una temperatura de 15 K obtenidos en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p).

A los 15 K el isómero G1 coexiste y compite con las estructuras G2, G3, G4, G5, G6, G7 y G8, mientras que en el intervalo de temperatura de 20 a 50 K G1 solo coexiste con G2, esto implica que a temperaturas bajas (15 K) la probabilidad de encontrar más geometrías accesibles para el C_7H, mientras que a temperaturas más altas (20-50 K) las únicas dos geometrías accesibles serán G1 (lineal) y G2 (con un ciclo de tres átomos en su cadena), ver Tabla 1.

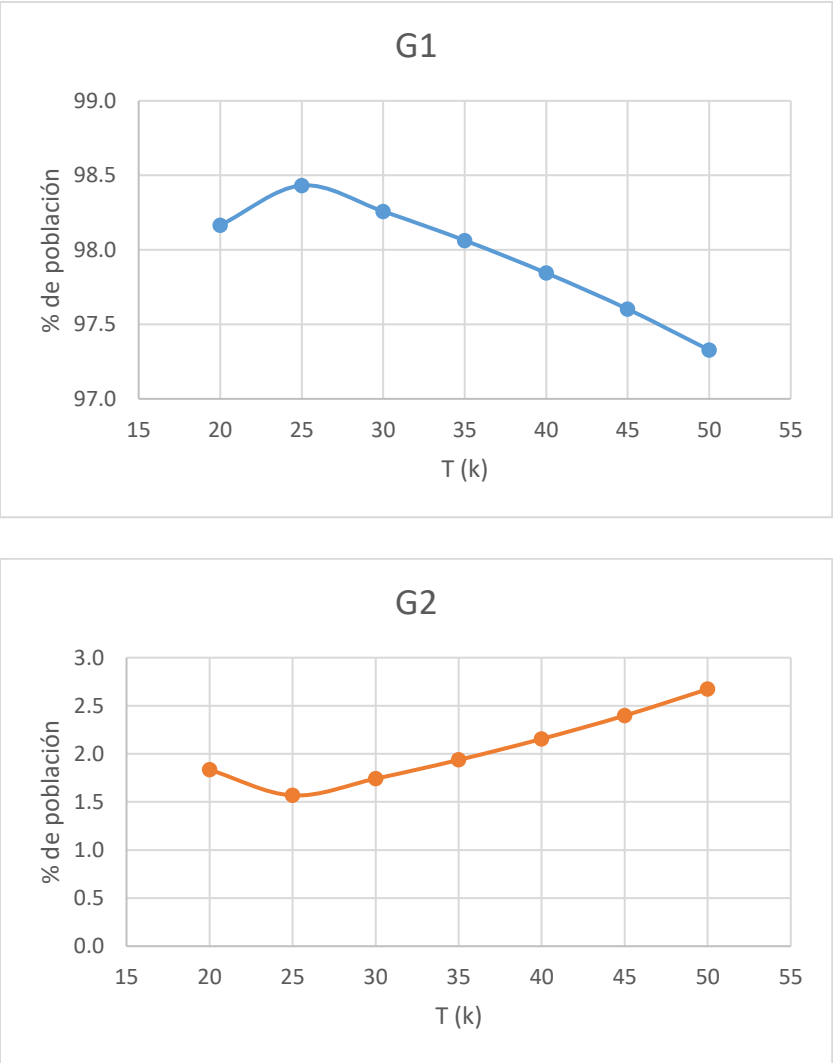


Figura 10. Porcentaje de población (eje y) en un intervalo de temperatura de 20–50 K (eje x) obtenidos en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p). El primer gráfico (arriba) con la línea azul muestra el porcentaje para el isómero G1 y el segundo gráfico (abajo) con la línea anaranjada muestra el porcentaje para el isómero G2.

Las poblaciones relativas que presentan los isómeros G3 a G46 decrecen significativamente a partir de los 20 K. Los valores de las energías libres de Gibbs relativas son responsables de los diferentes valores de población para estos isómeros con diferente simetría de grupo puntual. En la Tabla 3 se muestran los porcentajes de población obtenidos para los 10 primeros isómeros más estables, para el conjunto de isómeros de G3-G46 a partir de los 20 K tienden a cero. Un aumento o disminución del valor de la temperatura cambia la energía libre de Gibbs y se refleja en la población (ver **Anexo C**).

Tabla 3. Porcentajes de población de los primeros 10 isómeros más estables obtenidos en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p) en el intervalo de temperatura de 15–50 K.

Isómero	15	20	25	30	35	40	45	50
G1	51.3791	98.1650	98.4320	98.2580	98.0631	97.8447	97.6022	97.3276
G2	33.2405	1.8349	1.56796	1.7419	1.9368	2.1552	2.3977	2.6723
G3	4.3161	$2.49x10^{-09}$	$2.12x10^{-09}$	$2.35x10^{-09}$	$2.60X10^{-09}$	$2.87X10^{-09}$	$3.16X10^{-09}$	$3.48X10^{-09}$
G4	3.9797	$1.11X10^{-09}$	$9.44X10^{-10}$	$1.33X10^{-12}$	$1.16X10^{-09}$	$1.28X10^{-09}$	$1.41X10^{-09}$	$1.55X10^{-09}$
G5	2.0434	$1.41x10^{-12}$	$1.20X10^{-12}$	$6.92X10^{-14}$	$1.47X10^{-12}$	$1.62X10^{-12}$	$1.78X10^{-12}$	$1.96X10^{-12}$
G6	1.5209	$7.36\ x10^{-14}$	$6.26X10^{-14}$	$4.63X10^{-14}$	$7.65X10^{-14}$	$8.45X10^{-14}$	$9.31X10^{-14}$	$1.03X10^{-13}$
G7	1.7011	$1.55\ x10^{-13}$	$1.94X10^{-13}$	$2.16X10^{-13}$	$2.40X10^{-13}$	$2.68X10^{-13}$	$2.98X10^{-13}$	$3.32X10^{-13}$
G8	1.1742	$5.60\ x10^{-15}$	$4.83X10^{-15}$	$5.41X10^{-15}$	$6.06X10^{-15}$	$6.78X10^{-15}$	$7.60X10^{-15}$	$8.50X10^{-15}$
G9	0.4970	$1.02\ x10^{-18}$	$8.72X10^{-19}$	$9.67X10^{-19}$	$1.07X10^{-18}$	$1.19X10^{-18}$	$1.32X10^{-18}$	$1.47X10^{-18}$
G10	0.0400	$1.20x10^{-29}$	$1.02X10^{-29}$	$1.13X10^{-29}$	$1.25X10^{-29}$	$1.39X10^{-29}$	$1.54X10^{-29}$	$1.71X10^{-29}$

5.3 Cálculo de las constantes rotacionales y momentos dipolares

Los valores de las constantes rotacionales son el principal punto de comparación entre los cálculos actuales, los datos experimentales y astronómicos. Los valores obtenidos para los 8 isómeros del C_7H se muestran en la Tabla 4. La viabilidad de los métodos utilizados para el cálculo de las constantes rotacionales se discutirá comparando con los resultados de investigaciones previas del isómero lineal (G1) de este sistema. En la Tabla 4 se comparan las constantes rotacionales obtenidas de los cálculos de optimización total en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p) con los cálculos de energía usando el nivel de teoría DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p) para los isómeros G1-G8 poblados a temperatura de 15 K, los cuales se muestran en la Figura 11.

Se observa que los valores obtenidos en M06-2X/6-31+G(d,p) y DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p) no difieren significativamente para los isómeros G1-G6 y G8 (con 0.010-0.0025% de diferencia), sin embargo, para G7 los valores para ***A***, ***B*** y ***C*** difieren en 1.58115, 0.34815 y 0.32227 GHz, respectivamente. En general los resultados muestran que ambos métodos conducen a resultados similares. Los errores en el cálculo de energías relativas y otros parámetros del esquema DLPNO-CCSD(T) son relativamente insensibles a la elección del

conjunto base, pero aumentan notoriamente con el tamaño del sistema [101], en este caso para sistemas pequeños se esperaban resultados precisos y confiables.

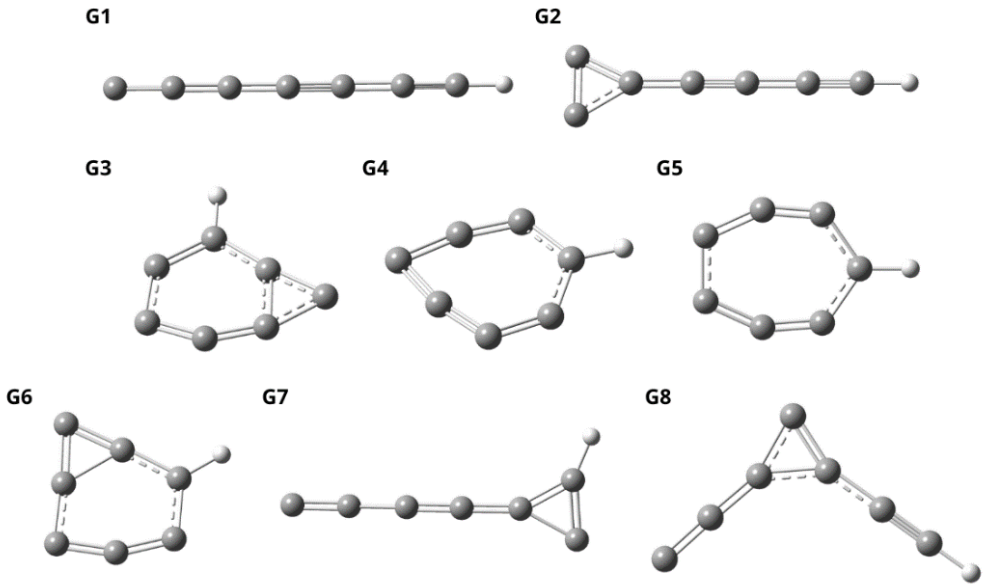


Figura 11. Estructura de los isómeros G1-G8 poblados a 15 K del C_7H obtenidos en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p).

Debe tenerse en cuenta que, para estos sistemas no comunes para la química de la Tierra, el cálculo Hartree-Fock sin restricción (Unrestricted Hartree-Fock, UHF) es necesario para el tratamiento de sistemas de capa abierta como el caso de sistemas de spin doblete, como el C_7H en estudio. Dentro de la teoría de Hartree-Fock (HF), la función de onda se aproxima como un determinante de Slater de los spin orbitales. Para un sistema de capa abierta, la aproximación de la Teoría de Campo Medio (MFT, Mean Field Theory)[3] del método de HF dando lugar a diferentes ecuaciones para los orbitales α y β. En consecuencia, hay dos enfoques que se pueden tomar: forzar la doble ocupación de los orbitales más bajos restringiendo las distribuciones espaciales α y β para que sean iguales (Hartree-Fock de capa abierta restringida, ROHF) o permitir una libertad variacional completa (Hartree-Fock no restringido, UHF).

[3] La Teoría de Campo Medio consiste en considerar los efectos que producen todos los componentes del sistema sobre uno de ellos como un único efecto promedio, reduciendo un problema de muchos cuerpos a otro problema de uno solo [101].

El cálculo UHF suele generar problemas de convergencia o de contaminación de spin (es decir, el spin no está bien definido en la función de onda), por lo que no puede emplearse ningún método post-HF adecuado por sí solo sobre este cálculo. Sin embargo, el método DLPNO-CCSD(T) es capaz de utilizar la función de onda de Kohn-Sham como función inicial, lo que resuelve los problemas antes mencionados para el cálculo UHF [103], por su parte el funcional M06-2X al ser un funcional de intercambio-correlación ya incluye la función de onda de Kohn-Sham [73].

Tabla 4. Constantes rotacionales (en GHz) y momentos dipolares, μ (en Debyes) de los ocho isómeros (G1-G8) que mostraron un % de población significativo, obtenidas en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p) y DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p).

Isómero	M06-2X/6-31+G(d,p)				DPLNO-CCSD(T)/ 6-31+G(d,p)			
	A	*B*	*C*	μ (D)	*A*	*B*	*C*	μ (D)
G1	—	0.86917	0.86917	5.95	—	0.86839	0.86839	5.10
G2	45.31389	1.06155	1.03725	4.51	45.27244	1.06061	1.03633	4.34
G3	6.35091	4.13037	2.50271	1.92	6.34514	4.12676	2.50049	3.24
G4	6.22629	4.05799	2.45678	2.00	6.22059	4.05447	2.45460	3.06
G5	7.29463	3.81395	2.50450	1.53	7.28842	3.81046	2.50226	1.74
G6	5.98228	4.54158	2.58166	2.00	5.97709	4.53745	2.57936	2.48
G7	34.73283	1.43579	1.37879	4.98	36.31398	1.08764	1.05601	3.65
G8	6.68262	1.77769	1.40416	5.66	6.67668	1.77612	1.40292	4.23

La Tabla 5 muestra los valores para la constante ***B*** para G1, en el estado basal, obtenidos experimental y teóricamente en trabajos previos, comparados con nuestros valores. Los valores obtenidos de 0.86917 GHz (M06-2X) y 0.86839 GHz (DLPNO-CCSD(T)) GHz son muy cercanos a los valores experimentales reportados por menos de 0.01 GHz [20, 21, 99, 100]. Respecto a los valores obtenidos teóricamente en los niveles de teoría UHF/3-21G y UHF/SVP [61], también difieren en menos de 0.01 GHz comparados con nuestros valores usando el funcional DFT-M06-2X y la función de onda canónica sobre la aproximación DLPNO-CCSD(T). Mientras que los valores teóricos reportados en el nivel de teoría RCCSD(T)/cc-pVDZ [62] están por debajo de los nuestros en menos de 0.1 GHz, los resultados obtenidos a nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p) son los más cercanos a los

datos experimentales con un valor para ***B*** de 0.86917 GHz, este nivel de teoría puede ser una alternativa con desviaciones pequeñas para reducir los tiempos computacionales sin ninguna pérdida significativa de precisión. Para los sistemas con correlación estática de electrones despreciable, el enfoque más robusto es DLPNO-CCSD(T).

Tabla 5. Valores experimentales y teóricos de la constante rotacional ***B*** (en GHz) y del momento dipolar μ (en Debyes) de G1 (isómero lineal) de investigaciones previas, comparados con los obtenidos en el nivel teoría M06-2X/6-31+G(d,p) y DLPNO-CCSD(T)/ 6-31+G(d,p).

		Referencia	μ (D)	*B*	*B* esperada
Experimental	Obs. Astron.	Guélin, M., *et al.* (1997) [20]	5.95 [b]	0.87548 [c]	0.873 [a]
	Laboratorio	Travers, M. J. *et al.* (1996) [21]	5.95 [b]	0.87548	0.873 [a], 0.876 [b]
		McCarthy, M. C. *et al.* (1997) [99]	5.95 [b]	0.87548 [c]	—
		McCarthy, M. C., Thaddeus, P. (2005) [100]	—	0.87548 [c]	—
Teórica		UHF/3-21G [61]	—	0.86734	0.873 [d]
		UHF/SVP [61]	5.09	0.86119	0.873 [d]
		RCCSD(T)/cc-pVDZ [62]	5.95	0.84200	—
		B3LYP/aug-cc-pVDZ//B3LYP/6-31G* [63]	6.22	—	—
		QCISD/6-31G** [64]	5.29	—	—
Este trabajo		M06-2X/6-31+G(d,p)	5.95	0.86917	—
		DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p)	5.10	0.86839	—

[a] Valores obtenidos a partir de cálculos teóricos de la referencia [61].

[b] Valores obtenidos a partir de cálculos teóricos de la referencia [62].

[c] Valores de la constante medida en laboratorio [56].

[d] Valores estimados a partir de las constantes reportadas de los miembros iniciales de la serie C_nH con un error de estimación de $\pm 0.001 - 0.002$ [61].

El funcional DFT debe ser elegido cuidadosamente y los resultados deben tratarse con precaución, analizando los tipos de sistemas físicos en los que cada uno de estos funcionales trabaja mejor [103]. Los valores para ***B*** esperados de la Tabla 5 se refieren a los valores estimados a partir de cálculos teóricos de la especie C_7H [61, 62] y los calculados para miembros superiores de la serie (C_nH; n=<6) a partir de los valores observados para los miembros iniciales de la serie (C_nH; n=1-6) con un factor de error del $\pm 0.001 - 0.002$ [61].

Por su parte los valores de las constantes rotacionales calculadas para el isómero G2 (estructura que contiene un ciclo de 3 átomos dentro de su cadena, ver Figura 11) han sido reportadas con valores de ***A***=44.356, ***B***=1.053 y ***C***=1.029 GHz, obtenidas en el nivel de teoría QCISD/6-31G** [64], los cuales concuerdan con nuestros valores obtenidos en M06-2X/6-31+G(d,p) y DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p). Siendo los más cercanos a los reportados nuestros valores obtenidos en el nivel de teoría DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p).

Respecto a los valores de momento dipolar, los isómeros obtenidos muestran momentos dipolares de μ=1.53-8.78 D, ver Tabla 1. En la mayoría de los casos, las geometrías obtenidas, los enlaces dobles y triples alternados provocan un desplazamiento de la densidad electrónica, induciendo un momento dipolar pequeño.

Los valores de momento dipolar mostrados en la Tabla 4, obtenidos con ambas metodologías, M06-2X/6-31+G(d,p) y DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p), muestran que los valores son sobreestimados en un intervalo de 0.17-1.43 Debyes para los isómeros G1, G2, G7 y G8, mientras que los valores son subestimados en un intervalo de 0.21-1.32 Debyes para los isómeros G3-G6 usando el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p). Las mayores diferencias se observan en los isómeros G3, G7 y G8, con 1.32, 1.33 y 1.43 Debyes, respectivamente. Estos isómeros corresponden a las estructuras que contienen un ciclo de 7 átomos (G3) y un ciclo de tres átomos en su cadena (G7 y G8) (ver Figura 11). El momento dipolar de molécula lineal C_7H ha sido estimado con anterioridad a partir de cálculos UHF/3-21G y UHF/SVP (μ= 5.09 Debyes) [61], cálculos UCCSD(T)/cc-pVDZ (μ= 5.95 Debyes) [62], cálculos B3LYP/aug-cc-pVDZ//B3LYP/6-31G* (μ= 6.22 Debyes) [63] y cálculos QCISD/6-31G** (μ= 5.24 Debyes) [64], ver Tabla 5. Dado que es probable que los cálculos SCF subestimen el valor de μ en un 15% [104], los valores obtenidos en esta investigación se compararon con el valor estimado de μ= 5.95 Debyes en UCCSD(T)/cc-pVDZ, siendo consistente con nuestro valor obtenido con M06-2X/6-31+G(d,p).

Por otro lado, para el isómero G2, los valores del momento dipolar mostrados en la Tabla 4, obtenidos con ambas metodologías, M06-2X/6-31+G(d,p) (μ= 4.51 Debyes) y DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p) (μ= 4.34 Debyes), son demasiado subestimados respecto al

valor calculado en el nivel de teoría QCISD/6-31G** (μ= 4.12 Debyes) [64]. El valor más cercano de μ para el isómero G2 es el obtenido en el nivel de teoría DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p), al igual que para las constantes rotacionales del isómero G2.

Dua *et al.* reportaron el momento dipolar de dos isómeros más, G14 (14) (μ= 3.59 Debyes) y G18 (12) (μ= 4.49 Debyes) (la numeración entre paréntesis se refiere a los isómeros reportados por Dua *et al.*, ver Figura 7 y Tabla 1) obtenidos en el nivel de teoría B3LYP/aug-cc-pVDZ//B3LYP/6-31G*. Estos valores concuerdan con nuestros resultados obtenidos en M06-2X/6-31+G(d,p), con una diferencia de 0.06 Debyes para G14 (μ= 3.65 Debyes) y 0.53 D para G18 (μ= 5.02 Debyes), ver Tabla 1.

Esta investigación es un parteaguas en cuanto al desarrollo tecnológico y de técnicas avanzadas como radiotelescopios, supercomputadoras, espectroscopía de alta resolución, simulaciones y modelos estadísticos para predecir y caracterizar este tipo de moléculas en diferentes sistemas y ambientes propios del espacio. Específicamente, los estudios teóricos proporcionan información relevante sobre la composición química del universo, formación de estrellas, la interacción de las moléculas con su entorno, así como su posible origen y evolución, lo que ayudará a los astrónomos a identificarlas con mayor precisión.

Por último, se proponen algunas de las perspectivas y temas claves a desarrollar en este campo. Predecir los espectros rotacionales es crucial en la caracterización de las moléculas en el espacio, ya que permite determinar su estructura molecular, rotación y dinámica molecular. Para ello se requiere del desarrollo de un software específico para tratar moléculas que en muchos casos no son accesibles en entornos terrestres y tampoco en laboratorios. Además, se recomienda probar métodos y conjuntos de funciones bases con el fin de parametrizar los resultados obtenidos para moléculas no convencionales en la química orgánica. Los estudios de reacción de formación de moléculas complejas en el medio interestelar, así como su papel en la dinámica estelar, composición atmosférica de planetas y el origen de la vida, son algunos temas sugeridos para futuras investigaciones teóricas en colaboración con grupos astronómicos.

Capítulo VI

6. Conclusiones

Con los análisis realizados es posible obtener las siguientes conclusiones:

1. La estabilidad relativa del isómero lineal (G1) y el isómero con un ciclo de tres átomos de carbono (G2) es muy significativa ya que, como muestran los cálculos a nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p), otras 13 estructuras propuestas convergieron a estas geometrías.
2. Otros autores reportaron algunos isómeros estables de C_7H que corresponden a las estructuras de los isómeros G1 [10, 20, 21, 61-64, 99, 100], G2 [10, 64], G7 [64], G8 [63, 64], G13, G14 y G18 [63], obtenidos en detecciones en el medio interestelar, en el laboratorio o en otros trabajos teóricos previos y que están en excelente acuerdo cuantitativa y cualitativamente con los valores conseguidos en este trabajo.
3. Las poblaciones relativas del C_7H son dependientes de la temperatura, lo que se demuestra por su porcentaje de población, indicando que hay ocho isómeros, G1-G8, coexistiendo a 15 K, mientras que en el intervalo de 20-50 K solamente hay dos isómeros que coexisten, G1 y G2. Las temperaturas bajas (aproximadamente 15K) favorecen la probabilidad de encontrar más geometrías accesibles para el C_7H, en este caso ocho estructuras son probables, por lo que se espera que G1-G8 sean detectadas. A temperaturas relativamente más altas (20K-50K) G1 y G2 son las únicas geometrías estables y tienen la mayor probabilidad de ser detectados. Cabe hacer notar que para los isómeros de C_7H no han sido reportados valores de poblaciones previamente.
4. Los valores calculados teóricamente de la constante rotacional $\boldsymbol{B}$ para el isómero G1, correspondiente al isómero lineal de la molécula C_7H, están cercanos a los valores experimentales [20, 21, 99, 100], evidenciando la eficacia y fiabilidad de los métodos basados en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p) y DPLNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p), con diferencias entre 0.00631 (M06-2X) y 0.00709 (DLPNO-CCSD(T)) GHz, para calcular las propiedades espectroscópicas de cúmulos pequeños de

carbono no comunes para la química terrestre. Para el caso de la constante rotacional ***B*** el resultado obtenido a nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p) (0.86917 GHz) es el más cercano al valor experimental reportado (0.87548 GHz). Una vez validadas estas metodologías es posible predecir con precisión y confiabilidad las constantes rotacionales de los otros isómeros no lineales.

5. Los valores calculados teóricamente de las constantes rotacionales ***A***, ***B*** y ***C*** para el isómero G2, con un ciclo de tres átomos en su cadena, tampoco presentaron diferencias significativas (menores a 1 GHz) comparados con las obtenidas con QCISD/6-31G** [64], siendo la mejor aproximación la obtenida con el nivel de teoría DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p). Para los isómeros G3-G8 no hay valores reportados previamente de las constantes rotacionales.
6. Los valores calculados de los momentos dipolares, específicamente el valor obtenido con el funcional M06-2X/6-31+G(d,p) para G1, es la mejor aproximación a los datos experimentales, concordando satisfactoriamente con el valor obtenido en UCCSD(T)/cc-pVDZ de 5.95 Debyes y difiere ligeramente respecto a nuestro valor de 5.10 Debyes obtenido en DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p). Cabe mencionar que los momentos dipolares para la especie C_7H son pequeños lo que dificulta su detección, aunque un momento dipolar grande mejora la probabilidad de detectar una especie, también aumenta la atracción de largo alcance para otras moléculas y puede llevar a la destrucción rápida de los radicales y cadenas C_nH más largas que no se han detectado.
7. Para el valor calculado del momento dipolar, μ del isómero G2 se obtuvieron valores ligeramente más altos en ambas metodologías M06-2X/6-31+G(d,p) (4.51 Debyes) y DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p) (4.34 Debyes), respecto al valor reportado en el nivel de teoría QCISD/6-31G** (4.12 Debyes) [65]. Siendo el valor más cercano el obtenido en el nivel de teoría DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p). Para los isómeros G3-G8 no hay valores reportados previamente del momento dipolar.
8. Para determinar las estructuras y otras propiedades de las cadenas lineales y no lineales de C_nH, el funcional M06-2X con conjuntos de base polarizadas y difusas,

es ampliamente recomendado. Los cálculos puntuales de energía usando el nivel de teoría DPLNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p) no aportan ningún cambio significativo en los resultados de las constantes rotacionales, debido a que los cálculos se realizados fueron a partir de la geometría obtenida con el funcional M06-2X, sin embargo si existen cambios característicos en los valores del momento dipolar, los cuales fueron resultados confiables utilizando el esquema DPLNO-CCSD(T) comparados con otros cálculos de alto nivel QCISD.

9. Finalmente, los isómeros G3-G8, cuyos valores de momento dipolar (μ) no han sido reportados con anterioridad, existen diferencias desde 0.21 hasta 1.43 Debyes cuando son utilizadas las metodologías M06-2X/6-31+G(d,p) y DLPNO-CCSD(T)/6-31+G(d,p), por lo que es necesario un análisis más exhaustivo para determinar la precisión de ambos métodos, por ejemplo, incluir cálculos de optimización en el esquema DLPNO-CCSD(T) u otra metodología post-Hartree-Fock de alto nivel para evaluar la influencia de la función de onda obtenida en la predicción de las constantes rotacionales y los momentos dipolares.

Bibliografía

1. Kulczak-Jastrzebska, M. (2018). Deuterated Molecules in Star-Forming Regions. Acta Astronom., 68(2), 125-140.
2. Araki, M., Takano, S., Sakai, N., Yamamoto, S., Oyama, T., Kuze, N., Tsukiyama, K. (2017). Long Carbon Chains in the Warm Carbon-chain-chemistry Source L1527: First Detection of C_7H in Molecular Clouds. ApJ, *847*(1), 51.
3. Senent, M. L. (2009). El rol fundamental de los métodos *ab initio* en Astroquímica. In An. R. Soc. Esp. Quím. (No. 4, pp. 257-264). Real Sociedad Española de Química.
4. Fonfría, J. P., Agúndez, M., Cernicharo, J., Richter, M. J., Lacy, J. H. (2018). Carbon chemistry in IRC+10216: infrared detection of diacetylene. ApJ., 852(2), 80.
5. Senent, M. L., Villa, M., Meléndez, F. J., Domínguez-Gómez, R. (2005). *Ab initio* study of the rotational-torsional spectrum of methyl formate. ApJ., 627(1), 567.
6. Bennedjai, S. C., Hammoutène, D., Senent, M. L. (2019). Theoretical Characterization of C_3H and C_5H and Their Anions. ApJ., 871(2), 255.
7. Araki, M. (2023). List of Observed Interestellar Molecules. 2023, Sitio web: http://molecules-in.space/index.html
8. Shaw, A. M. (2021). Astrochemistry: The Physical Chemistry of the Universe. John Wiley & Sons.
9. Qi, H., Picaud, S., Devel, M., Liang, E., Wang, Z. (2018). Adsorption of organic molecules on onion-like carbons: insights on the formation of interstellar hydrocarbons. ApJ., 867(2), 133.
10. Thaddeus, P., McCarthy, M. C., Travers, M. J., Gottlieb, C. A., Chen, W. (1998). New carbon chains in the laboratory and in interstellar space. Faraday Discuss., 109, 121-135.
11. Allendorf, M. D. (1993). Equilibrium predictions of the role of organosilicon compounds in the chemical vapor deposition of silicon carbide. J. Electrochem. Soc., 140(3), 747.
12. Shestakov, V. A., Ermakova, E. N., Sysoev, S. V., Kosyakov, V. I., Kosinova, M. L. (2018). Thermodynamic modeling of the deposition of Si—C—N films from the gas phase during the decomposition of organosilicon compounds. Russ. Chem. Bull., 67(6), 980-985.
13. Koinuma, H., Horiuchi, T., Inomata, K., Ha, H. K., Nakajima, K., Chaudhary, K. A. (1996). Synthesis of carbon clusters and thin films by low temperature plasma chemical vapor deposition under atmospheric pressure. Pure Appl. Chem., 68(5), 1151-1154.
14. Su, J., Zhang, C., Chen, X., Liu, S., Huang, T., Yu, A. (2018). Carbon-shell-constrained silicon cluster derived from Al-Si alloy as long-cycling life lithium-ion batteries anode. J. Power Sources, 381, 66-71.
15. Wootten, A., Bozyan, E. P., Garrett, D. B., Loren, R. B., Snell, R. L. (1980). Detection of C_2H in cold dark clouds. ApJ., 239, 844-854.
16. Guélin, M., Green, S., Thaddeus, P. (1978). Detection of the C_4H radical toward IRC plus 10216. ApJ., 224, L27-L30.
17. Gottlieb, C. A., Vrtilek, J. M., Gottlieb, E. W., Thaddeus, P., Hjalmarson, A. (1985). Laboratory detection of the C_3H radical. ApJ., 294, L55-L58.
18. Cernicharo, J., Kahane, C., Gomez-Gonzalez, J., Guélin, M. (1986). Tentative detection of the C_5H radical. Astron. Astrophys., 164, L1-L4.
19. Gottlieb, C. A., Gottlieb, E. W., Thaddeus, P. (1986). Laboratory detection of the C_5H radical. Astron. Astrophys., 164, L5.

20. Guélin, M., Cernicharo, J., Travers, M. J., McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., Thaddeus, P., M. Ohishi, S. Saito, Yamamoto, S. (1997). Detection of a new linear carbon chain radical: C_7H. Astron. Astrophys., 317, L1-L4.
21. Travers, M. J., McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., Thaddeus, P. (1996). Laboratory detection of the C_7H radical. ApJ., 465(1), L77.
22. Suzuki, H., Ohishi, M., Kaifu, N., Ishikawa, S. I., Kasuga, T. (1986). Detection of the interstellar C_6H radical. Publ Astron Soc Jpn Nihon Tenmon Gakkai, 38, 911-917.
23. Cernicharo, J., Guélin, M. (1996). Discovery of the C_8H radical. Astron. Astrophys. 309, L27-L30.
24. Dua, S., Bowie, J. H., Blanksby, S. J. (1999). Generation of three isomers of C_7H^- in the gas phase. A joint experimental and theoretical study. Eur. J. Mass Spectrom., 5(5), 309-317.
25. Zhang, K., Zhang, Y., Shi, L. (2020). A review of linear carbon chains. Chin. Chem. Lett., 31(7), 1746-1756.
26. Massó, H., Senent, M. L. (2009). *Ab initio* characterization of C_6. J. Phys. Chem. A, 113(45), 12404-12410.
27. Senent, M. L., Massó, H., Hochlaf, M. (2007). Anharmonic spectroscopic study of the ground electronic state of various C_4 radical isotopomers. ApJ., 670(2), 1510.
28. Massó, H., Veryazov, V., Malmqvist, P. Å., Roos, B. O., Senent, M. L. (2007). *Ab initio* characterization of C_5. J. Chem. Phys., 127(15), 154318.
29. Massó, H., Senent, M. L., Rosmus, P., Hochlaf, M. (2006). Electronic structure calculations on the C_4 cluster. J. Chem. Phys., 124(23), 234304.
30. Senent, M. L. (2004). *Ab initio* study of the torsional spectrum of glycolaldehyde. J. Phys. Chem. A, 108(30), 6286-6293.
31. Senent, M. L., Villa, M., Domínguez-Gómez, R., Fernández-Clavero, A. (2005). *Ab initio* study of the far infrared spectrum of glycine. Int. J. Quantum Chem., 104(4), 551-5
32. Cernicharo, J., Agúndez, M., Cabezas, C., Tercero, B., Marcelino, N., Pardo, J. R., de Vicente, P. (2021). Pure hydrocarbon cycles in TMC-1: Discovery of ethynyl cyclopropenylidene, cyclopentadiene and indene. arXiv preprint arXiv:2104.13991.
33. Delgado, J. L., Herranz, M. Á., León, N. M. (2007). Nanoestructuras de carbono: un nuevo desafío científico. An. R. Soc. Esp. Quím., 103(4), 5-5.
34. Cami, J., Bernard-Salas, J., Peeters, E., Malek, S. E. (2010). Detection of C_{60} and C_{70} in a young planetary nebula. Science, 329(5996), 1180-1182.
35. Chen, X. H., Li, A., Zhang, K. (2017). On Graphene in the Interstellar Medium. ApJ., 850(1), 104.
36. Krasnokutski, S. A., Goulart, M., Gordon, E. B., Ritsch, A., Jäger, C., Rastogi, M., Scheier, P., *et al.* (2017). Low-temperature condensation of carbon. ApJ., 847(2), 89.
37. Doddipatla, S., Galimova, G. R., Wei, H., Thomas, A. M., He, C., Yang, Z., Morozov N. A., Shingledecker N. C., Mebel M. A., Kaiser, R. I. (2021). Low-temperature gas-phase formation of indene in the interstellar medium. Sci. Adv., 7(1), eabd4044.
38. Fonfría, J. P., Agúndez, M., Cernicharo, J., Richter, M. J., Lacy, J. H. (2018). Carbon chemistry in IRC+10216: infrared detection of diacetylene. ApJ., 852(2), 80.
39. Bâldea, I. (2019). Long Carbon-Based Chains of Interstellar Medium Can Have a Triplet Ground State. Why Is This Important for Astrochemistry? ACS Earth Space Chem., 3(5), 863-872.

40. Guélin, M., Zylka, R., Mezger, P. G., Haslam, C. G. T., Kreysa, E. (1995). Cold dust emission from spiral arms of M51. Astron. Astrophys., 298, L29.
41. Thaddeus, P. (1995). Carbon chains and the diffuse interstellar bands. In The Diffuse Interstellar Bands (pp. 369-378). Springer, Dordrecht.
42. Miller, S. L., Urey, H. C. (1959). Organic compound synthesis on the primitive earth. Science, 130(3370), 245-251.
43. Scoville N., Lee N., Vanden Bout P., Diaz-Santos T., Sanders D., Darvish B., Bongiorno A., Casey C.M., Murchikova L., Koda J., Capak P., Vlahakis C., Ilbert O., Sheth K., Morokuma-Matsui K., Ivison J.R., Aussel H., Laigle C., McCracken H.J., Armus L., Pope A., Toft S., Masters D. (2017). Evolution of interstellar medium, star formation, and accretion at high redshift. ApJ., 837(2), 150.
44. Codella, C. L. A. U. D. I. O., Ceccarelli, C., Caselli, P., Balucani, N., Barone, V., Fontani, F. R. A. N. C. E. S. C. O.,Yamamoto, S., et al. (2017). Seeds of Life in Space (SOLIS)-II. Formamide in protostellar shocks: Evidence for gas-phase formation. Astron. Astrophys., 605, L3.
45. Anderson, D. E., Bergin, E. A., Blake, G. A., Ciesla, F. J., Visser, R., Lee, J. E. (2017). Destruction of refractory carbon in protoplanetary disks. ApJ., 845(1), 13.
46. McCarthy, M. C., Gottlieb, C. A., Gupta, H., Thaddeus, P. (2006). Laboratory and astronomical identification of the negative molecular ion C_6H^-. ApJ., 652(2), L141.
47. Thaddeus, P., Gottlieb, C. A., Gupta, H., Brünken, S., McCarthy, M. C., Agúndez, M., Guélin M., Cernicharo, J. (2008). Laboratory and astronomical detection of the negative molecular ion C_3N^-. ApJ., 677(2), 1132.
48. Senent, M. L., Dayou, F., Dumouchel, F., Balança, C., Feautrier, N. (2019). Inelastic rate coefficients for collisions of C_4H^- with para-H_2 (j= 0) at low temperatures. MNRAS, 486(1), 422-429.
49. Yamamoto, S., Saito, S., Ohishi, M., Suzuki, H., Ishikawa, S. I., Kaifu, N., Murakami, A. (1987). Laboratory and astronomical detection of the cyclic C_3H radical. ApJ., 322, L55-L58.
50. Morris, M., Gilmore, W., Palmer, P., Turner, B. E., Zuckerman, B. (1975). Detection of interstellar SiS and a study of the IRC+10216 molecular envelope. ApJ., 199, L47-L51.
51. Morris, M. (1975). The IRC+10216 molecular envelope. The Astrophysical Journal, 197, 603-610.
52. Cernicharo, J., Guélin, M., Agúndez, M., Kawaguchi, K., McCarthy, M., Thaddeus, P. (2007). Astronomical detection of C, the second interstellar anion. A&A, 467(2), L37-L40.
53. Fonfría, J. P., Agúndez, M., Cernicharo, J., Richter, M. J., Lacy, J. H. (2018). Carbon chemistry in IRC+10216: infrared detection of diacetylene. ApJ., 852(2), 80.
54. Fonfría, J. P., DeWitt, C. N., Montiel, E. J., Cernicharo, J., Richter, M. J. (2022). Detection of the S (1) Rotational Line of H_2 toward IRC+10216: A Simultaneous Measurement of the Mass-loss Rate and CO Abundance. ApJ., 927(2), L33.
55. Agúndez, M., Fonfría, J. P., Cernicharo, J., Kahane, C., Daniel, F., Guélin, M. (2012). Molecular abundances in the inner layers of IRC+ 10216. A&A, 543, A48.
56. Travers, M. J., McCarthy, M. C., Kalmus, P., Gottlieb, C. A., Thaddeus, P. (1996). Laboratory detection of the linear cyanopolyyne $HC_{11}N$. ApJ., 469(1), L65.
57. Winnewisser, G., Walmsley, C. M. (1978). The detection of HC_5N and HC_7N in IRC+10216. A&A, 70, L37-L39.

58. Pardo, J. R., Bermúdez, C., Cabezas, C., Agúndez, M., Gallego, J. D., Fonfría, J. P., Fonfría, L., Velilla-Prieto G., Quintana-Lacaci, B., Tercero M. Guélin, Cernicharo, J. (2020). Detection of vibrationally excited HC_7N and HC_9N in IRC+10216. A&A, 640, L13.
59. Broten, N. W., Oka, T., Avery, L. W., MacLeod, J. M., Kroto, H. W. (1978). The detection of HC_9N in interstellar space. ApJ., 223, L105-L107.
60. McCarthy, M. C., Travers, M. J., Kovács, A., Gottlieb, C. A., Thaddeus, P. (1996). Laboratory detection of the C_8H radical. A&A, 309, L31-L33.
61. Pauzat, F., Ellinger, Y., McLean, A. D. (1991). Is interstellar detection of higher members of the linear radicals C_nCH and C_nN feasible? ApJ., 369, L13-L16.
62. Woon, D. E. (1995). A correlated *ab initio* study of linear carbon-chain radicals C_nH (n=2−7). Chem. Phys. Lett., 244(1-2), 45-52.
63. Dua, S., Bowie, J. H., Blanksby, S. J. (1999). Generation of three isomers of C_7H^- in the gas phase. A joint experimental and theoretical study. Eur. J. Mass Spectrom., 5(5), 309-317.
64. Takahashi, J. (2000). *Ab Initio* Calculations for Detectable New Isomers of Interstellar Carbon-Chain Radicals C n (n= 2–8). Publ. Astron. Soc. Jpn., 52(3), 401-407.
65. Massó, H., Senent, M. L. (2009). *Ab initio* characterization of C_6. J. Phys. Chem. A., 113(45), 12404-12410.
66. Senent, M. L., Massó, H., Hochlaf, M. (2007). Anharmonic spectroscopic study of the ground electronic state of various C_4 radical isotopomers. ApJ. 670(2), 1510.
67. Jochnowitz, E. B., Maier, J. P. (2008). Electronic spectroscopy of carbon chains. Molecular Physics, 106(16-18), 2093-2106.
68. Innocenti, F., Milani, A., Castiglioni, C. (2010). Can Raman spectroscopy detect cumulenic structures of linear carbon chains?. Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering, 41(2), 226-236.
69. McCarthy, M. C., Thaddeus, P. (2001). Microwave and laser spectroscopy of carbon chains and rings. Chem. Soc. Rev., 30(3), 177-185.
70. Born, M., Oppenheimer, R. Zur quantentheorie der molekeln. Annalen der Physik, 1927, 389(20), 457-484.
71. Ira N. Levine. Química Cuántica. 7ma edición. Pearson Educación: Madrid. 2018 [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. A 136 (1964) 864.
72. Parr R.G., Yang W. (1989) Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford Univ. Press, New York.
73. Zhao, Y., Truhlar, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. Theor. Chem. Acc., 120(1), 215-241.
74. Čížek, J. (1966). On the correlation problem in atomic and molecular systems. Calculation of wavefunction components in Ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. The Journal of Chemical Physics, 45(11), 4256-4266.
75. Shavitt, I., Bartlett, R. J. (2009). Many-body methods in chemistry and physics: MBPT and coupled-cluster theory. Cambridge university press.
76. Lewars, E. (2011). Computational chemistry. Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics, 318.

77. Hehre W.J., Stewart R.F., Pople J.A. (1969) Self-Consistent Molecular Orbital Methods. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals. J. Chem. Phys. 51, 2657- 2664.
78. Binkley J.S., Pople J.A., Hehre W J. (1980) Self-Consistent Molecular Orbital Methods. 21. Small Split-Valence Basis Sets for First-Row Elements, J. Am. Chem. Soc. 102: 939- 947.
79. Hariharan P.C., Pople J.A. (1973) Influence of polarization functions on molecular- orbital hydrogenation energies. Theor. Chem. Acc. 28: 213-222.
80. Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.v.R. (1983) Efficient diffuse function-augmented basis-sets for anion calculations. 3. The 3-21+G basis set for 1st-row elements, Li-F, J. Comp. Chem., 4: 294-301.
81. Hariharan, P. C., Pople, J. (1974). Accuracy of AH n equilibrium geometries by single determinant molecular orbital theory. Mol Phys., 27(1), 209-214.
82. Landau, L. D., Lifshitz, E. M. (2013). Statistical Physics: Volume 5 (Vol. 5). Elsevier.
83. Blinder, S. M. (2020). Introduction to quantum mechanics. Academic Press.
84. Hakala, R.W. (1967). Simple justification of the form of Boltzmann's distribution law. Journal of Chemical Education. 44(11), 657. doi: 10.1021/ed044p657
85. Grigorenko, I, Garcia, M.E. (2002). Calculation of the partition function using quantum genetic algorithms. Physica A: Satistical Mechanics and its Applications. 313. 463-470. Retrieved from http://www.sciencedirect.com/science...78437102009883
86. Herrero, J. M. S. (2006). Curso de física estadística (Vol. 28). Edicions Universitat Barcelona.
87. Teague, S. J. (2003). Implications of protein flexibility for drug discovery. Nature reviews Drug discovery, 2(7), 527-541.
88. An, W., Bulusu, S., Gao, Y., Zeng, X. C. (2006). Relative stability of planar versus double-ring tubular isomers of neutral and anionic boron cluster B_{20} and B_{20}^-. J. Chem. Phys., 124(15), 154310.
89. Grigoryan, V. G., Springborg, M. (2019). Temperature and isomeric effects in nanoclusters. Phys. Chem. Chem. Phys., 21(10), 5646-5654.
90. Zribi, B., Roy, E., Pallandre, A., Chebil, S., Koubaa, M., Mejri, N., H. Magdinier Gomez, C. Sola, H. Korri-Youssoufi, Haghiri-Gosnet, A. M. (2016). A microfluidic electrochemical biosensor based on multiwall carbon nanotube/ferrocene for genomic DNA detection of Mycobacterium tuberculosis in clinical isolates. Biomicrofluidics, 10(1), 014115.
91. Dzib, E., Cabellos, J. L., Ortíz-Chi, F., Pan, S., Galano, A., Merino, G. (2019). Eyringpy: A program for computing rate constants in the gas phase and in solution. Int. J. Quantum Chem., 119(2), e25686.
92. Gordy, W., Cook, R. L., Weissberger, A. (1984). Microwave molecular spectra (Vol. 18). New York: Wiley.
93. Atkins, P., Atkins, P. W., de Paula, J. (2014). Atkins' physical chemistry. Oxford university press.
94. Marsden, J. E., Ratiu, T. S. (2013). Introduction to mechanics and symmetry: a basic exposition of classical mechanical systems (Vol. 17). Springer Science & Business Media
95. Silver, K. (2011). An intuitive approach to the Coriolis Effect. Persson, A. (2005).
96. Gaussian 16, Revision B.01, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al., Wallingford CT, 2016.
97. Stanton, J. F. (1997). Why CCSD (T) works: a different perspective. Chem. Phys. Lett., 281 (1-3), 130-134.
98. Neese, F. (2022). Software update: The ORCA program system—Version 5.0.

Wiley Interdisciplinary Reviews: Comput. Mol. Sci., 12(5), e1606.
99. McCarthy, M. C., Travers, M. J., Kovács, A., Gottlieb, C. A., Thaddeus, P. (1997). Eight new carbon chain molecules. ApJ., 113(1), 105.
100. McCarthy, M. C., Thaddeus, P. (2005). Rotational spectrum and carbon-13 hyperfine structure of the C_3H, C_5H, C_6H, and C_7H radicals. J. Chem. Phys. 122(17), 174308.
101. Sandler, I., Chen, J., Taylor, M., Sharma, S., Ho, J. (2021). Accuracy of DLPNO-CCSD (T): Effect of Basis Set and System Size. J. Phys. Chem. A., 125(7), 1553-1563.
102. Scott, A. D., Sokal, A. D. (2005). The repulsive lattice gas, the independent-set polynomial, and the Lovász local lemma. J. Stat. Phys., 118(5), 1151-1261.
103. Chamkin, A. A., Serkova, E. S. (2020). DFT, DLPNO-CCSD (T), and NEVPT2 benchmark study of the reaction between ferrocenium and trimethylphosphine J. Comput. Chem., 41(28), 2388-2397.
104. Spackman, M. A. (1989). Accurate prediction of static dipole polarizabilities with moderately sized basis sets. J. Phys. Chem. A., 93(22), 7594-7603.

Anexo A

Estructuras iniciales de los 104 isómeros construidos divididas en 6 familias (A-F).

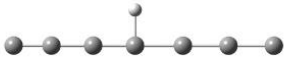
Familia A

A1

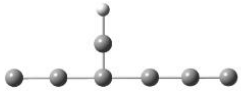
A2

A3

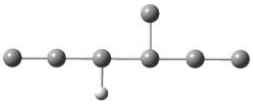
A4



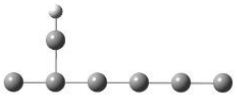
A5



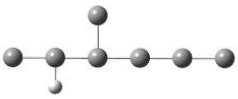
A6



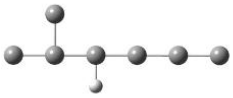
A7



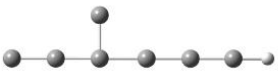
A8



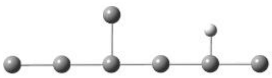
A9



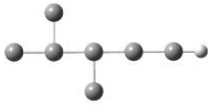
A10



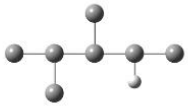
A11



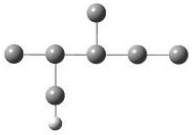
A12



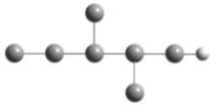
A13



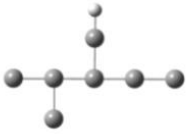
A14



A15

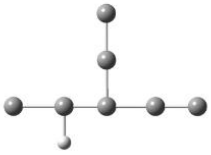


A16

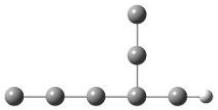


A17

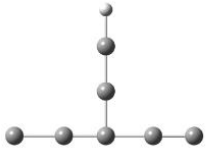
A18



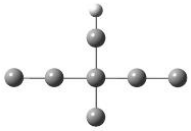
A19



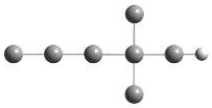
A20



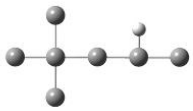
A21



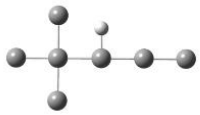
A22



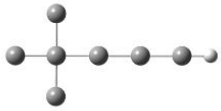
A23



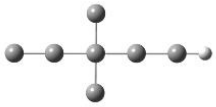
A24



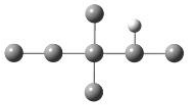
A25



A26

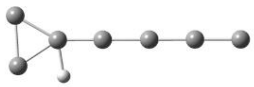


A27

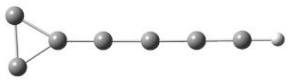


Familia B

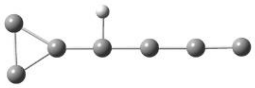
B1



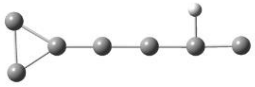
B2



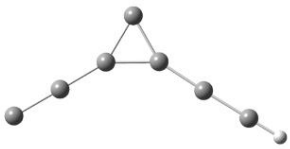
B3



B4



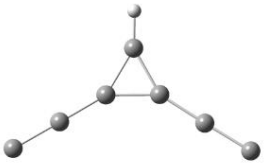
B5



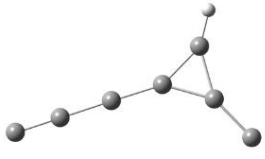
B6

B7

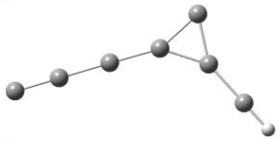
B8



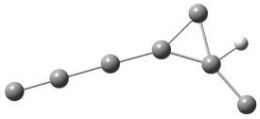
B9



B10



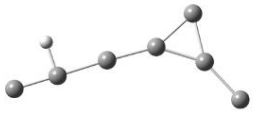
B11



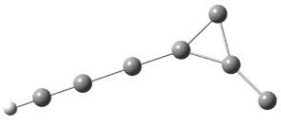
B12

B13

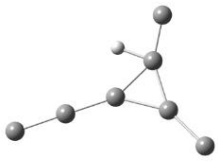
B14



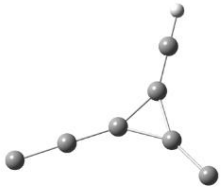
B15



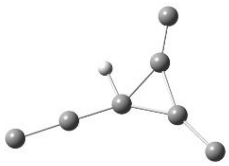
B16



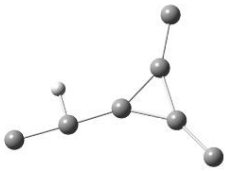
B17



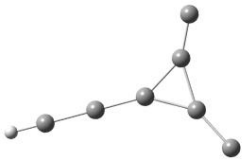
B18



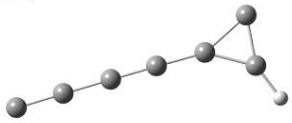
B19



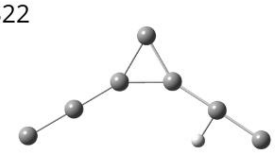
B20



B21

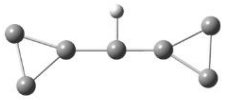


B22

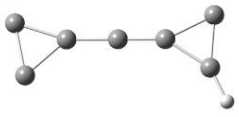


B23

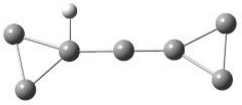
B24



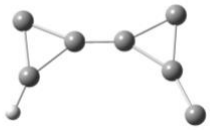
B25



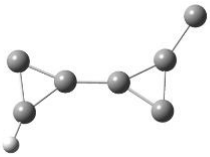
B26



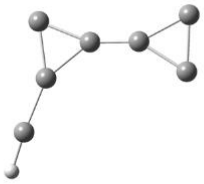
B27



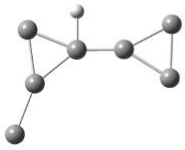
B28



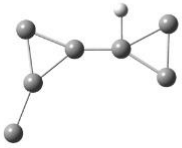
B29



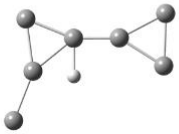
B30



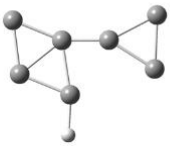
B31



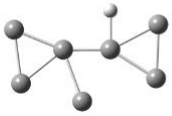
B32



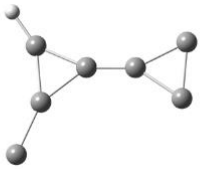
B33



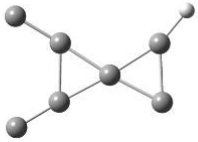
B34



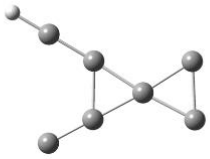
B35



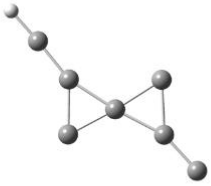
B36



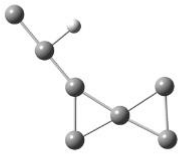
B37



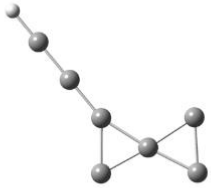
B38



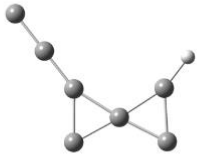
B39



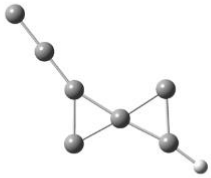
B40



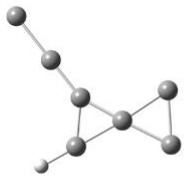
B41



B42

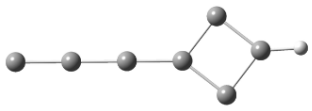


B43

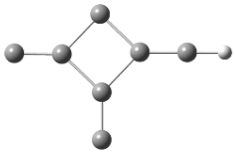


Familia C

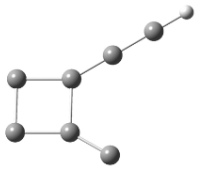
C1



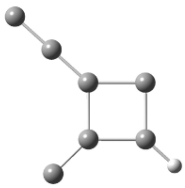
C2



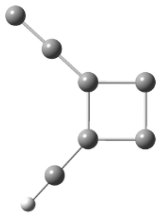
C3



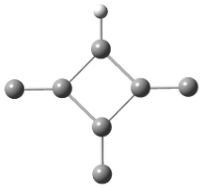
C4



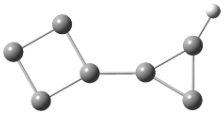
C5



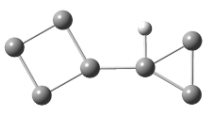
C6



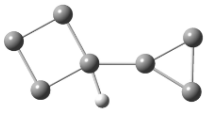
C7



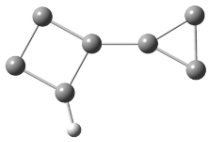
C8



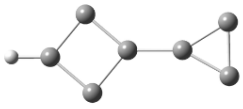
C9



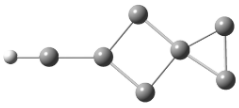
C10



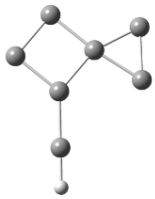
C11



C12

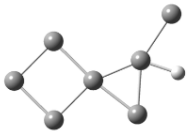


C13

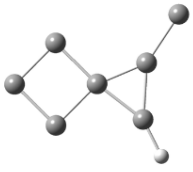


C14

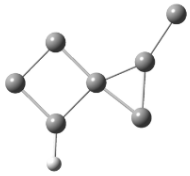
C15



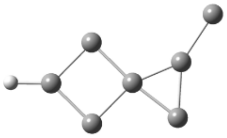
C16



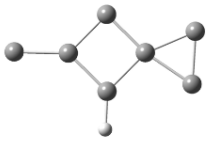
C17



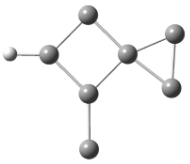
C18



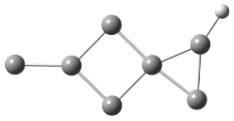
C19



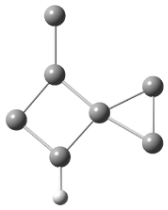
C20



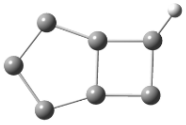
C21



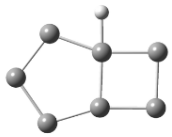
C22



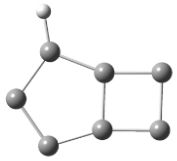
C23



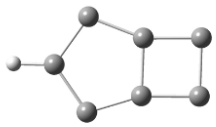
C24



C25

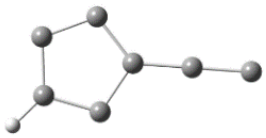


C26

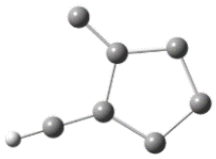


Familia D

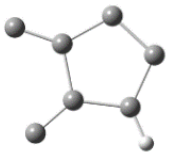
D1



D2

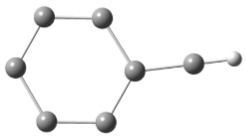


D3

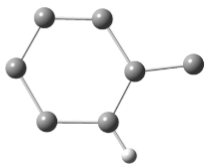


Familia E

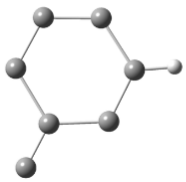
E1



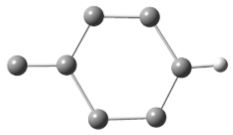
E2



E3

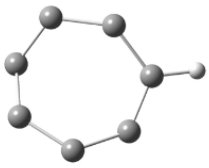


E4



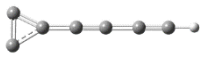
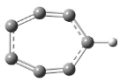
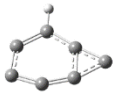
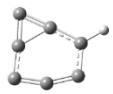
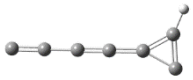
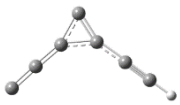
Familia F

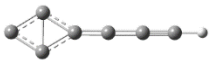
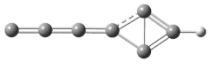
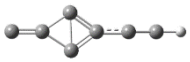
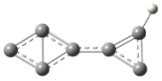
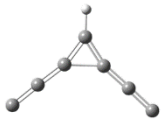
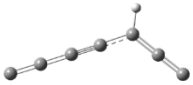
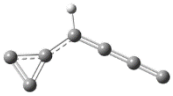
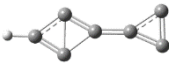
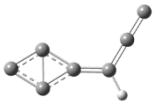
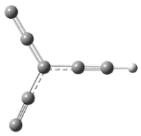
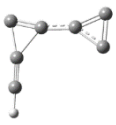
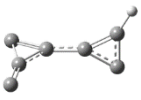
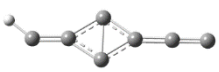
F1

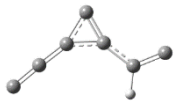
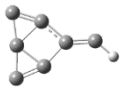
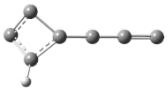
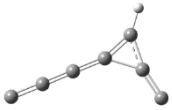
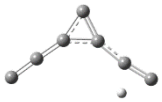
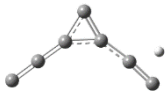
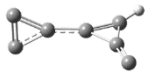
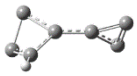
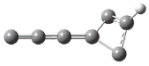
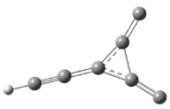
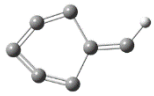
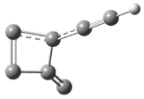
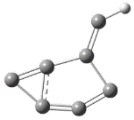
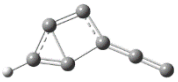


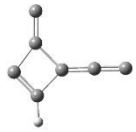
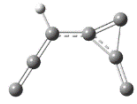
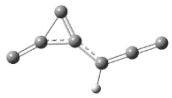
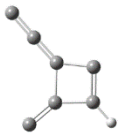
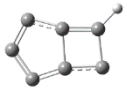
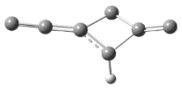
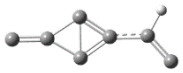
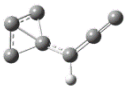
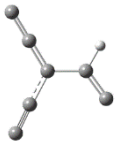
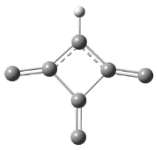
Anexo B

Estructuras iniciales (Anexo A) y finales de los 104 isómeros obtenidos en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p).

Isómero			E(E_h)	ΔE (kcal)	μ (D)
	Final				
A1	G1		-266.900221	0	5.9584
A2			-266.900221	0	5.9540
B10			-266.900221	0	5.9551
B11			-266.900221	0	5.954901
A25			-266.90022	0.000627	5.955403
A17			-266.900219	0.001255	5.958202
B14			-266.900219	0.001255	5.955202
B38			-266.900218	0.001882	5.955706
B15			-266.900214	0.004393	5.954308
C15	G2		-266.894999	3.277306	4.512649
B4			-266.894998	3.277934	4.512854
B32			-266.894998	3.277934	4.51329
B2			-266.894994	3.280444	4.515023
C26	G3		-266.878045	13.91757	1.952368
E4			-266.878045	13.91757	1.953839
F1	G4		-266.877379	14.33555	2.004922
C25	G5		-266.871269	18.170162	1.537045
E2			-266.871269	18.170162	1.535955
C19	G6		-266.867981	20.233698	2.009216
D3			-266.867981	20.233698	2.008262
E3			-266.867981	20.233698	2.010375
A7	G7		-266.865857	21.566712	4.984283
A23			-266.865857	21.566712	4.985826
B1			-266.865857	21.566712	4.982242
B25			-266.865856	21.567339	4.984793
B21			-266.865855	21.567967	5.002278
B42			-266.865855	21.567967	4.987315
D2	G8		-266.86309	23.303270	5.669625
A11			-266.863089	23.303898	5.667492
B5			-266.863089	23.303898	5.662937
C13			-266.863089	23.303898	5.671321
A10			-266.863088	23.304525	5.664637
B37			-266.863087	23.305153	5.670907
B40			-266.863087	23.305153	5.669603
B39			-266.863086	23.305781	5.65891

A12			-266.863084	23.307036	5.684101
C14	G9		-266.85409	28.951635	5.126804
C1	G10		-266.82831	45.131063	8.787325
A26	G11		-266.823088	48.408369	6.297
A15	G12		-266.821905	49.150816	3.356575
C7			-266.821905	49.150816	3.356151
C8			-266.821904	49.151443	3.349497
B8	G13		-266.821834	49.195375	5.682901
A4			-266.821833	49.196003	5.697813
B7			-266.821832	49.196630	5.679406
A5			-266.821829	49.198513	5.657103
A3	G14		-266.820621	49.956649	3.652094
B26			-266.820618	49.958532	3.664003
A9	G15		-266.817624	51.837555	2.665653
B3			-266.817624	51.837555	2.672826
B24			-266.817622	51.838810	2.624877
B43			-266.81762	51.840065	2.647302
C11	G16		-266.81503	53.465539	5.420452
C9	G17		-266.808244	57.724406	3.506882
C16			-266.808244	57.724406	3.50788
B17	G18		-266.805238	59.610960	5.028002
A20			-266.805237	59.611587	5.024063
B19			-266.805236	59.612215	5.026275
C5			-266.805236	59.612215	5.021335
B16			-266.805235	59.612843	5.022371
B29	G19		-266.8042	60.262405	1.597505
B33			-266.804199	60.263032	1.566961
B28	G20		-266.802819	61.129115	3.641625
B34			-266.802819	61.129115	3.643318
A14			-266.802818	61.129742	3.637783
B31			-266.802818	61.129742	3.638982
C18			-266.802818	61.129742	3.634456
B27			-266.802816	61.130998	3.642748
C12	G21		-266.798764	63.674017	7.877212

A13	G22		-266.787416	70.795978	3.8631
B41			-266.787415	70.796605	3.853291
A21	G23		-266.787387	70.814178	6.001386
C17	G24		-266.786701	71.244709	3.24303
A19	G25		-266.78627	71.515203	4.645666
B9			-266.786269	71.515830	4.641453
B12			-266.786266	71.517713	4.635061
B6	G26		-266.785879	71.760593	3.643802
A8	G27		-266.78554	71.973348	2.078785
B22			-266.78554	71.973348	2.076212
A16	G28		-266.783939	72.978129	4.137432
B30			-266.783938	72.978757	4.140429
B35			-266.783936	72.980012	4.143016
C10	G29		-266.782834	73.671623	3.385007
A22	G30		-266.782144	74.104664	2.963129
B20	G31		-266.781857	74.284784	4.640902
A18			-266.781853	74.287295	4.651414
E1	G32		-266.779339	75.865071	1.660097
C3	G33		-266.77848	76.404176	3.641846
C2	G34		-266.774657	78.8034767	2.572651
D1	G35		-266.769804	81.849200	6.482316

C22	G36		-266.769084	82.301069	5.322837
B13	G37		-266.769008	82.348767	3.309872
A6	G38		-266.766917	83.661070	2.701839
B23			-266.766916	83.661698	2.699689
B18			-266.766913	83.663580	2.712146
C4	G39		-266.766257	84.075283	5.522496
C23	G40		-266.758579	88.89396	2.583848
C24	G41		-266.755746	90.671946	1.582671
C20	G42		-266.755478	90.84014	3.695934
A27	G43		-266.746054	96.754607	5.083768
C21			-266.746053	96.755235	5.098987
A24	G44		-266.746008	96.783477	2.952006
B36	G45		-266.734476	104.02091	3.112323
C6	G46		-266.709578	119.64680	3.138806

Anexo C

Porcentaje de población de los 46 isómeros obtenidos en el nivel de teoría M06-2X/6-31+G(d,p).

isómero	15	20	25	30	35	40	45	50
G1	51.3791	98.1650	98.4320	98.2580	98.0631	97.8447	97.6022	97.3276
G2	33.2405	1.8349	1.56796	1.7419	1.9368	2.1552	2.3977	2.6723
G3	4.3161	$2.49x10^{-09}$	$2.12x10^{-09}$	$2.35x10^{-09}$	$2.60X10^{-09}$	$2.87X10^{-09}$	$3.16X10^{-09}$	$3.48X10^{-09}$
G4	3.9797	$1.11X10^{-09}$	$9.44X10^{-10}$	$1.33X10^{-12}$	$1.16X10^{-09}$	$1.28X10^{-09}$	$1.41X10^{-09}$	$1.55X10^{-09}$
G5	2.0434	1.41x10-^{12}	$1.20X10^{-12}$	$6.92X10^{-14}$	$1.47X10^{-12}$	$1.62X10^{-12}$	$1.78X10^{-12}$	$1.96X10^{-12}$
G6	1.5209	$7.36 x10^{-14}$	$6.26X10^{-14}$	$4.63X10^{-14}$	$7.65X10^{-14}$	$8.45X10^{-14}$	$9.31X10^{-14}$	$1.03X10^{-13}$
G7	1.7011	$1.55 x10^{-13}$	$1.94X10^{-13}$	$2.16X10^{-13}$	$2.40X10^{-13}$	$2.68X10^{-13}$	$2.98X10^{-13}$	$3.32X10^{-13}$
G8	1.1742	$5.60 x10^{-15}$	$4.83X10^{-15}$	$5.41X10^{-15}$	$6.06X10^{-15}$	$6.78X10^{-15}$	$7.60X10^{-15}$	$8.50X10^{-15}$
G9	0.4970	$1.02 x10^{-18}$	$8.72X10^{-19}$	$9.67X10^{-19}$	$1.07X10^{-18}$	$1.19X10^{-18}$	$1.32X10^{-18}$	$1.47X10^{-18}$
G10	0.0400	$1.20x10^{-29}$	$1.02X10^{-29}$	$1.13X10^{-29}$	$1.25X10^{-29}$	$1.39X10^{-29}$	$1.54X10^{-29}$	$1.71X10^{-29}$
G11	0.0203	$1.35X10^{-32}$	$1.15X10^{-32}$	$1.27X10^{-32}$	$1.41X10^{-32}$	$1.56X10^{-32}$	$1.72X10^{-32}$	$1.91X10^{-32}$
G12	0.0172	$2.55X10^{-33}$	$2.19X10^{-33}$	$2.44X10^{-33}$	$2.72X10^{-33}$	$3.05X10^{-33}$	$3.41X10^{-33}$	$3.81X10^{-33}$
G13	0.0170	$2.35X10^{-33}$	$2.03X10^{-33}$	$2.27X10^{-33}$	$2.55X10^{-33}$	$2.86X10^{-33}$	$3.20X10^{-33}$	$3.59X10^{-33}$
G14	0.0143	$4.05X10^{-34}$	$3.49X10^{-34}$	$3.91X10^{-34}$	$4.39X10^{-34}$	$4.93X10^{-34}$	$5.54X10^{-34}$	$6.23X10^{-34}$
G15	0.0110	$3.14X10^{-35}$	$2.71X10^{-35}$	$3.03X10^{-35}$	$3.40X10^{-35}$	$3.82X10^{-35}$	$4.29X10^{-35}$	$4.83X10^{-35}$
G16	0.0092	$5.10X10^{-36}$	$4.36X10^{-36}$	$4.83X10^{-36}$	$5.36X10^{-36}$	$5.95X10^{-36}$	$6.60X10^{-36}$	$7.32X10^{-36}$
G17	0.0037	$5.70X10^{-40}$	$4.88X10^{-40}$	$5.43X10^{-40}$	$6.05X10^{-40}$	$6.73X10^{-40}$	$7.48X10^{-40}$	$8.32X10^{-40}$
G18	0.0024	$1.00X10^{-41}$	$8.64X10^{-42}$	$9.69X10^{-42}$	$1.09X10^{-41}$	$1.22X10^{-41}$	$1.37X10^{-41}$	$1.53X10^{-41}$
G19	0.0031	$1.01X10^{-40}$	$8.67X10^{-41}$	$9.68X10^{-41}$	$1.08X10^{-40}$	$1.21X10^{-40}$	$1.35X10^{-40}$	$1.50X10^{-40}$
G20	0.0023	$5.24X10^{-42}$	$4.50X10^{-42}$	$5.03X10^{-42}$	$5.62X10^{-42}$	$6.30X10^{-42}$	$7.05X10^{-42}$	$7.90X10^{-42}$
G21	0.0015	$6.75X10^{-44}$	$5.74X10^{-44}$	$6.35X10^{-44}$	$7.03X10^{-44}$	$7.77X10^{-44}$	$8.58X10^{-44}$	$9.48X10^{-44}$
G22	0.0005	$1.18X10^{-48}$	$1.02X10^{-48}$	$1.14X10^{-48}$	$1.28X10^{-48}$	$1.43X10^{-48}$	$1.62X10^{-48}$	$1.82X10^{-48}$
G23	0.0004	$2.87X10^{-49}$	$2.45X10^{-49}$	$2.72X10^{-49}$	$3.01X10^{-49}$	$3.34X10^{-49}$	$3.68X10^{-49}$	$4.07X10^{-49}$
G24	0.0004	$3.67X10^{-49}$	$3.15X10^{-49}$	$3.50X10^{-49}$	$3.90X10^{-49}$	$4.34X10^{-49}$	$4.82X10^{-49}$	$5.36X10^{-49}$
G25	0.0004	$8.01X10^{-49}$	$6.91X10^{-49}$	$7.73X10^{-49}$	$8.66X10^{-49}$	$9.71X10^{-49}$	$1.09X10^{-48}$	$1.22X10^{-48}$
G26	0.0005	$2.68X10^{-48}$	$2.31X10^{-48}$	$2.59X10^{-48}$	$2.90X10^{-48}$	$3.25X10^{-48}$	$3.65X10^{-48}$	$4.08X10^{-48}$
G27	0.0005	$1.51X10^{-48}$	$1.30X10^{-48}$	$1.46X10^{-48}$	$1.63X10^{-48}$	$1.83X10^{-48}$	$2.05X10^{-48}$	$2.30X10^{-48}$
G28	0.0003	$5.57X10^{-50}$	$4.79X10^{-50}$	$5.37X10^{-50}$	$6.03X10^{-50}$	$6.78X10^{-50}$	$7.64X10^{-50}$	$8.63X10^{-50}$
G29	0.0002	$3.92X10^{-51}$	$3.35X10^{-51}$	$3.73X10^{-51}$	$4.14X10^{-51}$	$4.60X10^{-51}$	$5.11X10^{-51}$	$5.68X10^{-51}$
G30	0.0002	$1.70X10^{-51}$	$1.45X10^{-51}$	$1.62X10^{-51}$	$1.80X10^{-51}$	$2.01X10^{-51}$	$2.23X10^{-51}$	$2.48X10^{-51}$
G31	0.0002	$5.65X10^{-51}$	$4.86X10^{-51}$	$5.45X10^{-51}$	$6.11X10^{-51}$	$6.85X10^{-51}$	$7.69X10^{-51}$	$8.64X10^{-51}$
G32	0.0001	$2.48X10^{-53}$	$2.12X10^{-53}$	$2.35X10^{-53}$	$2.60X10^{-53}$	$2.88X10^{-53}$	$3.18X10^{-53}$	$3.51X10^{-53}$
G33	0.0001	$4.11X10^{-53}$	$3.52X10^{-53}$	$3.93X10^{-53}$	$4.38X10^{-53}$	$4.88X10^{-53}$	$5.42X10^{-53}$	$6.03X10^{-53}$
G34	0.0001	$1.99X10^{-55}$	$1.70X10^{-55}$	$1.88X10^{-55}$	$2.09X10^{-55}$	$2.31X10^{-55}$	$2.55X10^{-55}$	$2.82X10^{-55}$

G35	$6.75X10^{-05}$	$2.22X10^{-57}$	$1.89X10^{-57}$	$2.11X10^{-57}$	$2.34X10^{-57}$	$2.60X10^{-57}$	$2.88X10^{-57}$	$3.19X10^{-57}$
G36	$5.85X10^{-05}$	$5.27X10^{-58}$	$4.53X10^{-58}$	$5.05X10^{-58}$	$5.63X10^{-58}$	$6.27X10^{-58}$	$6.99X10^{-58}$	$7.78X10^{-58}$
G37	6.85X10+	$2.56X10^{-57}$	$2.20X10^{-57}$	$2.47X10^{-57}$	$2.76X10^{-57}$	$3.10X10^{-57}$	$3.47X10^{-57}$	$3.90X10^{-57}$
G38	$5.63X10^{-05}$	$3.64X10^{-58}$	$3.13X10^{-58}$	$3.51X10^{-58}$	$3.94X10^{-58}$	$4.42X10^{-58}$	$4.97X10^{-58}$	$5.60X10^{-58}$
G39	$4.28X10^{-05}$	$2.31X10^{-59}$	$1.98X10^{-59}$	$2.21X10^{-59}$	$2.46X10^{-59}$	$2.75X10^{-59}$	$3.06X10^{-59}$	$3.41X10^{-59}$
G40	$1.66X10^{-05}$	$1.85X10^{-63}$	$1.57X10^{-63}$	$1.74X10^{-63}$	$1.93X10^{-63}$	$2.14X10^{-63}$	$2.37X10^{-63}$	$2.63X10^{-63}$
G41	$1.38X10^{-05}$	$2.87X10^{-64}$	$2.44X10^{-64}$	$2.69X10^{-64}$	$2.97X10^{-64}$	$3.27X10^{-64}$	$3.60X10^{-64}$	$3.96X10^{-64}$
G42	$1.61X10^{-05}$	$1.35X10^{-63}$	$1.15X10^{-63}$	$1.28X10^{-63}$	$1.42X10^{-63}$	$1.58X10^{-63}$	$1.75X10^{-63}$	$1.94X10^{-63}$
G43	$7.61X10^{-06}$	$7.32X10^{-67}$	$6.25X10^{-67}$	$6.94X10^{-67}$	$7.70X10^{-67}$	$8.55X10^{-67}$	$9.50X10^{-67}$	$1.05X10^{-66}$
G44	$6.10X10^{-06}$	$8.02X10^{-68}$	$6.88X10^{-68}$	$7.69X10^{-68}$	$8.58X10^{-68}$	$9.60X10^{-68}$	$1.07X10^{-67}$	$1.20X10^{-67}$
G45	$1.72X10^{-06}$	$2.66X10^{-73}$	$2.29X10^{-73}$	$2.57X10^{-73}$	$2.87X10^{-73}$	$3.22X10^{-73}$	$3.61X10^{-73}$	$4.04X10^{-73}$
G46	$1.53X10^{-07}$	$8.34X10^{-84}$	$7.14X10^{-84}$	$7.95X10^{-84}$	$8.86X10^{-84}$	$9.88X10^{-84}$	$1.10X10^{-83}$	$1.23X10^{-83}$