

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Químicas

Posgrado en Ciencias Químicas
(Área de Fisicoquímica)

Estudio Espectroscópico de Radicales Interstelares

Tesis para obtener el grado de
Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica)

Presenta

Rafael Flores Larrañaga

Directores de Tesis

Dr. Francisco Javier Meléndez Bustamante

Dra. María Eugenia Castro Sánchez



HEWLETT-PACKARD COMPANY

BUAP



BUAP

Oficio PCQ/034/2023

Mtro. Alfredo Avendaño Arenaza
Director General de Bibliotecas
Presente

A través de este medio me dirijo a usted para informarle que la tesis con título **Estudio Espectroscópico de Radicales Interestelares**, ha sido avalada bajo los preceptos de integridad académica; por tanto se autoriza la impresión de tesis del alumno:

Nombre del alumno: **Rafael Flores Larrañaga**

Matrícula: **221470089**

Facultad: **Facultad de Ciencias Químicas – Instituto de Ciencias**

Programa Educativo: **Maestría en Ciencias Químicas**

Licenciatura o Posgrado: **Posgrado**

Sin más por el momento, agradezco la atención al presente.

ATENTAMENTE
“Pensar bien, para vivir mejor”
H. Puebla de Z., a 27 de febrero de 2023


Dra. Jaqueline Jiménez Hernández
Secretaria Académica




Dr. Francisco Javier Meléndez Bustamante
Director de Tesis


Dra. María Eugenia Castro Sánchez
Codirectora de Tesis

RESUMEN

En las últimas décadas, hemos visto un gran avance en los campos de la astronomía, astrofísica, astroquímica, astrobiología y la exploración espacial. Como consecuencia, cerca de 280 especies moleculares se han detectado en el medio interestelar y circunestelar hasta la fecha. En este gran compendio de moléculas detectadas, las cadenas de carbono e hidrocarburos tienen una amplia distribución en diversas regiones del medio interestelar y circunestelar. Para el presente trabajo, las moléculas C_6H_2 , C_7H y C_8H son de particular interés debido a su cercanía con la molécula de estudio, C_7H_2 . Dicha molécula es un caso especial, ya que se han realizado esfuerzos para predecir sus características espectroscópicas a pesar de no ser detectada con éxito. En el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT), empleando el nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p), este trabajo investiga la reacción $HC_6H+C \rightarrow C_7H_2$, así como también los diversos isómeros que pueden existir. Además, se emplea el método *ab initio* DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ para analizar el momento dipolar de los intermediarios y productos obtenidos, así como también refinar la energía calculada previamente. Como el principal producto de la reacción, la molécula C_7H_2 , no ha sido detectada experimentalmente, se hace un gran esfuerzo por comprender que esta molécula puede encontrarse en el medio interestelar y circunestelar. Se espera que el presente trabajo ofrezca información relevante que pueda ayudar en su detección.

"El estado de transición fue simplemente un concepto durante unas tres décadas a partir de mediados de 1930. Hoy, uno puede visualizarlos explícitamente en monitores de computadora utilizados para cálculos teóricos. Se espera que llegue pronto, el día en que se puedan observar directamente las diversas propiedades del estado de transición en equipos experimentales. Si una monografía con el mismo título que el presente volumen se publica en un futuro próximo, sin duda estará llena de hallazgos experimentales relacionados con la observación directa del fascinante estado químico que se denomina estado de transición"

Takayuki Fueno - 1999

Agradecimientos

A mi hermano, a mi papá y a mi mamá, por todo lo que han hecho tantos años, por forjar el carácter y la persona que soy hoy en día, y por apoyarme en las decisiones que he tomado, tanto buenas como malas.

A mis amigos Diego, Delie y Mali por estar conmigo durante los últimos años, apoyándome y aconsejándome en los momentos decisivos de mi vida, regalándome risas y momentos que nunca cambiaría.

A mis directores de tesis, el Dr. Francisco Javier Meléndez Bustamante y a la Dra. María Eugenia Castro Sánchez, quienes me han depositado toda su confianza y me han compartido su tiempo y conocimiento para mi formación académica y personal, así como por toda la supervisión y apoyo durante la realización de esta tesis.

A todo el Laboratorio de Química Teórica (LabQT) de la BUAP, por compartir su tiempo, sus enseñanzas y los buenos momentos, además de ser un excelente grupo de trabajo y quienes me han recibido en sus vidas como un amigo.

Agradecimientos

Finalmente, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de posgrado con número 794073, a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) de la BUAP, al Laboratorio Nacional de Supercómputo de Sureste de México (LNS-BUAP) por los recursos computacionales, y al Dr. Gabriel Merino del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV-Mérida) por su colaboración en este proyecto de tesis.



Vicerrectoría de Investigación
y Estudios de Posgrado



Cinvestav



Laboratorio Nacional de Supercómputo
del Sureste de México

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

XIX Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica, Estudio DFT de la formación de isómeros de la molécula interestelar C_7H_2 , Rafael Flores-Larrañaga, María Eugenia Castro, Jose Manuel Pérez Aguilar, Norma A. Caballero, Francisco J. Meléndez, del 18 al 19 de noviembre de 2021, modalidad virtual.

Simposio Interno XXVII del posgrado en Ciencias Químicas, Estudio espectroscópico DFT de radicales interestelares, Rafael Flores-Larrañaga, María Eugenia Castro, Francisco J. Meléndez, del 7 al 10 de noviembre de 2022, modalidad virtual.

XX Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica, Estudio Espectroscópico de Radicales Interestelares, Rafael Flores-Larrañaga, María Eugenia Castro, Norma A. Caballero, Gabriel Merino, Francisco J. Meléndez, Cuernavaca, Morelos, México, del 17 al 19 de noviembre de 2022.

LatinXChem, Mecanismo de reacción para la formación de la especie interestelar C_7H_2 . Rafael Flores-Larrañaga, María Eugenia Castro, Norma. A. Caballero, Gabriel Merino, Francisco J. Meléndez, 28 de noviembre de 2022, modalidad virtual.

A Delie Ramírez de León

Introducción	1
Capítulo 1. Antecedentes	4
1.1 El medio interestelar	4
1.2 Química en el medio interestelar	8
1.2.1 Reacciones químicas en fase gas	9
1.2.2 Química del carbono en nubes difusas	10
1.2.3 Química del carbono en nubes moleculares	12
1.3 Moléculas de carbono detectadas en el medio interestelar y circunestelar	15
1.4 Características de la molécula C_7H_2	20
1.5 Mecanismo de reacción de $HC_6H + C \rightarrow C_7H_2$	28
Capítulo 2. Planteamiento del Problema, Hipótesis y Objetivos	31
Capítulo 3. Marco Teórico	33
3.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	33
3.2 Funcional APFD	37
3.3 Teoría de Coupled Cluster (CC)	39
3.4 Método DLPNO-CCSD(T)	41
3.5 Momento dipolar y constantes rotacionales	41
Capítulo 4. Metodología	45

4.1	Establecimiento de los complejos de colisión	45
4.2	Determinación de estados de transición y cálculos IRC	45
4.3	Tratamiento computacional para las moléculas que pierden un átomo de H y reacciones sin barrera	46
4.4	Búsqueda de otros complejos de colisión basados en estudios sobre isómeros de C_6H_2	46
4.5	Exploración de los isómeros de la molécula C_7H_2 y características espectroscópicas de C_7H_2	47
Capítulo 5. Resultados y Discusión		48
5.1	Complejos de colisión (C1 Y C5)	48
5.2	Mecanismo de reacción C1	49
5.3	Mecanismo de reacción C5	54
5.4	Otros isómeros de C_6H_2	56
5.5	Otros isómeros de C_7H_2	63
5.6	Características espectroscópicas de C_7H_2	65
Capítulo 6. Conclusiones		69
Bibliografía		71
Apéndice A Isómeros optimizados de C_7H_2		80
Apéndice B Parámetros espectroscópicos		89

Índice de Figuras y Tablas

Figuras

Figura 1.2.1	Tipos de reacciones químicas interestelares	9
Figura 1.2.2	Reacciones químicas del carbono en una nube difusa	10
Figura 1.2.3	Reacciones químicas de $C_6H_2 + C^*$ en una nube difusa	12
Figura 1.2.4	Reacciones químicas de C_6H_2 en una nube molecular	15
Figura 1.3.1	Estructura detectada en laboratorio por McCarthy <i>et al.</i> (1997)	17
Figura 1.3.2	Isómeros propuestos y calculados por Sattelmeyer y Stanton (2000)	18
Figura 1.3.3	Estructura propuesta por McCarthy y Thaddeus (2002)	19
Figura 1.3.4	Estructura calculada por Woon (1995)	19
Figura 1.3.5	Estructura del radical $\cdot C_8H$ y el ión C_8H^+	20
Figura 1.4.1	Estructuras calculadas por Aoki e Ikuta (1994)	22
Figura 1.4.2	Estructuras calculadas por Thimmakonda y Karton (2017)	23
Figura 1.4.3	Estructura detectada por Fulara <i>et al.</i> (1995)	24
Figura 1.4.4	Estructuras calculadas por Dua <i>et al.</i> (2000)	25
Figura 1.4.5	Espectro de la cadena de carbono lineal HC_7H obtenido por Ball <i>et al.</i> (1999, 2000)	26
Figura 1.4.6	Estructura detectada por McCarthy <i>et al.</i> (1997)	27
Figura 1.4.7	Estructura detectada experimentalmente por Apponi <i>et al.</i> (2000)	27
Figura 1.5.1	Complejos de colisión calculados por Sun <i>et al.</i>	29
Figura 1.5.2	Resumen de las vías más probables calculadas por Sun <i>et al.</i> (2000)	30

Figura 5.1.1	Simulación de la reacción entre la molécula lineal HC_6H y el átomo de C	49
Figura 5.1.2	Geometrías optimizadas de los complejos de colisión C1 y C5	49
Figura 5.2.1	Primera parte de la vía de reacción C1	52
Figura 5.2.2	Continuación. Segunda parte de la vía de reacción C1	53
Figura 5.3.1	Vía de reacción C5	55
Figura 5.4.1	Simulación de la reacción del isómero 1 de C_6H_2 (ISO1)	58
Figura 5.4.2	Simulación de la reacción del isómero 2 de C_6H_2 (ISO2)	59 60
Figura 5.4.3	Simulación de la reacción del isómero 3 de C_6H_2 (ISO3)	61
Figura 5.4.4	Simulación de la reacción del isómero 4 de C_6H_2 (ISO4)	62
Figura 5.4.5	Simulación de la reacción del isómero 5 de C_6H_2 (ISO5)	63
Figura 5.4.6	Simulación de la reacción del isómero 6 de C_6H_2 (ISO6)	
Figura 5.5.1	Isómeros de menor energía de C_7H_2	64
Figura 5.5.2	Orbitales de la estructura 54 (C1)	65
Figura 5.5.3	Orbitales de la estructura 01 (I4_2)	65

Tablas

Tabla 1.3.1	Moléculas de carbono de 2 a >12 átomos detectadas en el medio interestelar y circunestelar	16
Tabla 1.3.2	Parámetros calculados por Sattelmeyer y Stanton (2000)	18
Tabla 1.4.1	Parámetros calculados por Aoki e Ikuta (1994)	21
Tabla 1.4.2	Parámetros calculados por Thimmakondur y Karton (2017)	24
Tabla 5.2.1	Moléculas de p_nH de la vía C1	51
Tabla 5.3.1	Molécula p_5H de la vía C5	56
Tabla 5.4.1	Isómeros de HC_6H	57
Tabla 5.6.1	Parámetros espectroscópicos calculados comparados con los obtenidos en otros	66
Tabla 5.6.2	Parámetros espectroscópicos calculados comparados con los obtenidos por Thimmakondur y Karton	67
Tabla 5.6.3	Parámetros espectroscópicos obtenidos de las moléculas p_nH	68

INTRODUCCIÓN

A medida que se detectan más moléculas en el espacio, la comprensión de la química interestelar y circunestelar se vuelve más compleja o desafiante, dependiendo de cuánto se salga de los límites de la comprensión relacionada con la química orgánica convencional.^[1] La detección de moléculas interestelares o circunestelares requiere de la identificación adecuada, de un objeto que probablemente está presente, mediante instrumentos astronómicos de alta resolución y de alta sensibilidad. Desde la primera detección de una molécula en el medio interestelar y circunestelar en 1937,^[2] gracias a los avances tecnológicos y científicos en los instrumentos de búsqueda astronómica de las últimas décadas,^[3] ha sido posible detectar cerca de 280 especies moleculares en el medio interestelar y circunestelar.^[4] Sus características espectrales se deben a que las moléculas absorben o emiten un fotón de luz cuando se produce una transición entre dos niveles de energía. El espectro de una molécula en particular está definido por las reglas de selección dentro de la química cuántica, espectroscopia y simetría molecular. Dichos espectros pueden ser simples y fáciles de identificar, o bien pueden ser espectros muy complejos que hacen que una molécula sea muy difícil de detectar.^[5]

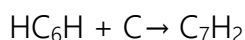
De este gran compendio de moléculas detectadas destacan los hidrocarburos y las cadenas carbonadas, siendo exitosamente detectadas las moléculas CH ,^[2, 6-9] CH^+ ,^[7, 10-11] C_2 ,^[12] $\cdot\text{C}_2\text{H}$,^[13] C_2H_2 ,^[14-15] C_3 ,^[16-17] $\cdot\text{C}_3\text{H}$,^[13] $\cdot\text{c-C}_3\text{H}$,^[18] C_3H^+ ,^[19] $\text{I-C}_3\text{H}^+$,^[20-22] $\text{I-C}_3\text{H}_2$,^[23] $\text{c-C}_3\text{H}_2$,^[24] $\cdot\text{C}_4\text{H}$,^[25] C_4H^- ,^[26] C_2H_4 ,^[27] $\text{I-HC}_4\text{H}$,^[28] C_5 ,^[29] $\cdot\text{C}_5\text{H}$,^[30-32] $\cdot\text{c-C}_5\text{H}$,^[33] C_5H^+ ,^[19] $\text{I-C}_5\text{H}_2$,^[34] $\text{c-C}_5\text{H}_6$,^[35] $\cdot\text{C}_6\text{H}$,^[36-37] C_6H^- ,^[38] C_6H_2 ,^[28] $\text{o-C}_6\text{H}_4$,^[39] C_6H_6 ,^[28] $\cdot\text{C}_7\text{H}$,^[40] $\cdot\text{C}_8\text{H}$,^[41] C_8H^- ,^[42-43] $\text{c-C}_9\text{H}_8$,^[35, 44] $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$,^[45-46] $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$ ^[47] y moléculas muy grandes como los fullerenos C_{60} ,^[48-49] C_{60}^+ ^[50-51] y C_{70} .^[48] Entre estas moléculas detectadas, y que son de particular interés, se encuentran la molécula C_6H_2 y los radicales $\cdot\text{C}_7\text{H}$ y $\cdot\text{C}_8\text{H}$. Aunque la molécula C_7H_2 no ha sido detectada de manera exitosa en el medio interestelar y circunestelar, se han realizado algunos esfuerzos por predecir sus características espectroscópicas, alimentando la esperanza y el deseo de encontrar y poder detectar a esta molécula.^[52-59]

Además de la detección de moléculas interestelares y circunestelares, también existen otros trabajos enfocados al estudio de los mecanismos de reacción para la formación de estas especies. Numerosos equipos de investigación se han dado a la tarea de investigar los mecanismos de reacción de algunas moléculas presentes en el

medio interestelar y circunestelar, donde detallan los procesos y el posible origen de formación de estas moléculas.

Entre las moléculas estudiadas en estos trabajos destacan las moléculas con átomos de C, H, O y N, como CH₃NO (formamida),^[60-61] el radical •C₂N₂H₅,^[62] HCOCN (cianuro de formilo),^[63] CH₃NH₂ (metilamina),^[64] y también moléculas que solo tienen átomos de C y de H como el benceno,^[65] los cationes C₄H₃⁺, C₆H₃⁺, C₆H₅⁺,^[66] y C₇H₂.^[67] Esta última molécula fue estudiada a detalle por Sun *et al.*,^[67] donde evalúan la reacción C + HC₆H y determinan varios mecanismos de reacción a partir de cinco complejos de colisión denominados C1, C2, C3, C4 y C5. En su estudio, muestran las estructuras, las energías y la cinética de reacción de estas cinco moléculas, así como los productos obtenidos en los mecanismos de reacción. Sin embargo, las estructuras de los estados de transición no son caracterizadas por completo.

En el presente trabajo, nuestro objetivo es contribuir a la comprensión de la reacción



empleando cálculos de mecánica cuántica basados en la teoría DFT y cálculos *ab initio* para conocer sus propiedades espectroscópicas. Esta reacción se investigó a detalle, proporcionando interesantes vías de reacción que conducen a los posibles reactivos, intermediarios, estados de transición y productos, así como de detallar los momentos dipolares de los productos e intermediarios calculados a partir de métodos *ab initio*. Además, buscamos otros isómeros de la molécula C₆H₂ para investigar otras posibles vías para la formación de la molécula C₇H₂, así como también exploramos la isosuperficie de potencial de la molécula C₇H₂.

El presente trabajo se estructura de la siguiente manera:

En el *Capítulo 1. Antecedentes*, se presentan los antecedentes que preceden a esta investigación. Se resumen los antecedentes acerca del medio interestelar, la composición química del polvo interestelar, las reacciones que ocurren en este medio, las moléculas detectadas poniendo especial énfasis en las cadenas de carbono y, por último, la dificultad para detectar la molécula C₇H₂ y los esfuerzos que se han hecho por predecir sus propiedades espectroscópicas.

En el *Capítulo 2. Planteamiento del problema, Hipótesis y Objetivos*, se expone la problemática que motiva el desarrollo de esta tesis, se explica por qué estudiar la molécula C₇H₂ y comprender los mecanismos de reacción de esta molécula, y se

presentan los objetivos, tanto el objetivo general y los objetivos particulares logrados en el presente trabajo.

En el *Capítulo 3. Marco teórico*, se expone de manera breve la teoría DFT, además de mencionar al funcional APFD y el esquema DLPNO-CCSD(T), que fueron ocupados a lo largo de toda la investigación. Además, se proporciona un panorama de la espectroscopia molecular y su aplicación en el medio interestelar, los estudios computacionales acerca de mecanismos de reacción y, finalmente, un estudio acerca del mecanismo de reacción de $\text{HC}_6\text{H} + \text{C} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_2$.

En el *Capítulo 4. Metodología*, se exponen los métodos y técnicas computacionales empleadas. Se proveen los detalles del *software* empleado, y se especifica el proceso que se siguió a lo largo de la investigación para estudiar la molécula C_7H_2 .

En el *Capítulo 5. Resultados y Discusión*, se muestran los resultados obtenidos y su interpretación. Se describen a detalle los mecanismos de reacción encontrados, así como los complejos de colisión que generan toda la vía de reacción. Posteriormente, se discuten otros posibles complejos de colisión para la molécula C_6H_2 basándose en la literatura para proponerlos. Además, se procede a exponer todas las características espectroscópicas de la molécula C_7H_2 , así como la exploración de la isosuperficie de potencial de la misma.

En el *Capítulo 6. Conclusiones*, se presentan las conclusiones a las cuales la discusión de resultados ha conducido. Finalmente, se presenta la *Bibliografía* que fue empleada a lo largo de este trabajo.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

1.1 El medio interestelar

Bajo el cielo nocturno, si uno se detiene a mirarlo, a primera vista se aprecian las estrellas brillando, a muchos años luz, puntos luminosos donde entre ellos existe un enorme vacío. En realidad, no existe como tal ese vacío en el medio interestelar. Si uno se preguntara ¿Qué elemento químico se podría encontrar en tal aparente vacío? La respuesta sería, seguramente, un átomo de hidrógeno o bien, uno de helio. Además, si se mira el cielo nocturno con la ayuda de un telescopio, se podrá percatar de cúmulos estelares, galaxias, y, no yendo tan lejos, el sol u otros planetas dentro de nuestro sistema solar. Esta perspectiva vacía del universo es, en realidad, errónea.

Aunque la Vía Láctea, nuestra galaxia, está aparentemente vacía, con estrellas separadas por aproximadamente 2 parsecs (pc) en el vecindario solar, el espacio interestelar está lleno de trazas de gases compuestos por átomos de hidrógeno y helio, así como de átomos pesados. Estos elementos pueden ser neutros, estar ionizados, o pueden encontrarse en fase gas o sólida.^[68] La densidad de materia que existe en este varía desde regiones donde la densidad de materia es muy escasa o casi vacía, a regiones donde hay una densidad de materia enorme.^[69]

Alrededor del 99% de la composición del medio interestelar se encuentra en forma de gas, sea en átomos individuales o en moléculas. De los elementos más abundantes del medio interestelar se encuentran el hidrógeno y el helio, dos de los elementos más considerables de las estrellas, aunque no exclusivos de ellas, por ejemplo, las estrellas Wolf-Rayet, que son estrellas supermasivas con una deficiencia de hidrógeno, también contienen altas concentraciones de átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno y se denominan WC, WO y WN, respectivamente.^[70-71]

El otro 1% de la materia que compone al medio interestelar se encuentra en forma sólida, y se denomina granos o polvo interestelar. Este polvo o grano interestelar proporciona una superficie para la acreción de especies en fase gas y estas reacciones son estudiadas bajo la química de superficie de grano,^[72] una rama de la química que explica las reacciones químicas que dan lugar a moléculas

fundamentales para procesos de evolución de las nubes moleculares y regiones que forman estrellas.^[73-74]

Los astrónomos se refieren a toda esta materia que existe entre las estrellas como materia interestelar, y toda esta materia como conjunto se ha denominado medio interestelar. La materia interestelar está distribuida de manera compleja, parte de ella se concentra en nubes gigantes, las cuales se conocen como nebulosas. Estas nubes interestelares no durarán para siempre, al igual que las nubes de la Tierra, están en constante cambio. Algunas de éstas se vuelven densas o masivas y cuando colapsan bajo su propia gravedad pueden formar nuevas estrellas.^[75-76] En cambio, cuando las estrellas mueren parte del material del que están compuestas es arrojado violentamente al espacio interestelar mediante reacciones químicas.^[77-78] Este material puede formar nuevas nubes interestelares y el ciclo comienza nuevamente, por lo que el medio interestelar representa un papel fundamental en la evolución de la galaxia.^[68]

Si bien el medio interestelar tiene una estructura compleja, a menudo se le define como el material que llena el espacio entre las estrellas y que comienza cuando uno sale de la heliopausa de nuestro sistema solar.^[79-80]

1.1.1 Polvo Interestelar

Una parte sustancial de la materia que compone las nubes interestelares consiste en partículas de polvo o granos cuyos tamaños son sub-micrométricos. Los granos interestelares tienen un tamaño que va desde moléculas que contienen solo diez átomos a partículas tan grandes de $\sim 0.3 \mu\text{m}$, conteniendo $\sim 10^{10}$ átomos.^[77, 81] Los granos de polvo interestelar son irregulares y comúnmente porosos. La mayor parte del polvo interestelar se encuentra en nubes moleculares. No obstante, el polvo interestelar no es exclusivo de estas nubes y su procedencia es fascinante. El polvo interestelar en su mayoría es proporcionado por flujos de salida de estrellas^[82] y pueden ser destruidos cuando el gas donde están contenidos es alcanzado por una onda de choque con una velocidad $\geq 200 \text{ km s}^{-1}$, como las causadas por una supernova o procesos tardíos en la evolución de una estrella.^[81, 83]

Los pequeños granos de polvo interestelar absorben o dispersan la luz, protegen algunas regiones de la radiación ultravioleta, pero también limitan nuestra capacidad para detectar fotones que han sido emitidos por objetos astronómicos, como por ejemplo, la extinción o el enrojecimiento de la luz cuando se observan las

estrellas.^[81] También, la polarización de la luz de una estrella es causada por grandes granos de polvo interestelar que se alinean en el campo magnético galáctico y resulta tener un efecto de absorción dicróica.^[84] Además, se pueden producir nebulosas de reflexión, que son nubes de polvo interestelar que reflejan la luz de estrellas cercanas, donde la energía de estas estrellas cercanas es insuficiente para ionizar gas de la nebulosa, pero, tienen la suficiente energía para dispersar la luz y hacer que el polvo interestelar sea visible.^[85]

Por otro lado, el polvo y los granos interestelares tienen también otros efectos en el medio interestelar. Una fracción de la energía que es absorbida es regresada a través de emisiones fotoeléctricas de electrones la cual calienta a las moléculas en fase gas del medio interestelar, y constituye una de las fuentes dominantes de calor en el medio interestelar difuso.^[86] De manera similar, el polvo también afecta el balance térmico del medio interestelar, atrapando átomos en diferentes estados de oxidación cuya notación hace referencia a X_n (con X =átomo y n =estado de oxidación) y moléculas importantes que actúan como refrigerantes, como C_{II} , Si_{II} , Fe_{II} , O_I e H_2 ,^[87] causando la congelación de CO en la fase densa.^[88]

Además, el polvo interestelar es un componente muy importante en el medio interestelar, y es clave para entender cómo se forman las estrellas o bien, preguntas tan fundamentales como de dónde venimos. Los granos del polvo interestelar, aparte de proporcionar un escudo contra rayos UV, proporcionan una superficie en donde las especies químicas pueden acrecentarse y reaccionar de una manera muy compleja e interesante.^[74] De hecho, el polvo interestelar también regula la abundancia de los átomos y moléculas en fase gas que se encuentran en este medio a través de ciertos procesos de acreción y de destrucción, siendo ésta una hipótesis que explica la formación de las estrellas.^[89]

1.1.2 Composición química

La mayor parte de la información obtenida del medio interestelar, y por ende, del polvo interestelar, se ha conseguido gracias en gran medida a la espectroscopia. Por medio de observaciones realizadas del polvo interestelar, en el Observatorio Espacial Infrarrojo (Infrared Space Observatory, ISO), se pudo generar un espectro infrarrojo que proporcionaba su composición química característica. Comparando este espectro con resultados de laboratorio, se sugirió que la parte sólida de estas partículas estaba compuesta esencialmente de silicatos.^[90-91] Estos granos de polvo se han agrupado generalmente en dos principales categorías a saber: granos de silicato y partículas

con carbono.^[92] No obstante, se han encontrado silicatos, diamante, fullerenos, grafito, silicio, hidrocarburos aromáticos policíclicos (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon, PAH), así como carbonos amorfos hidrogenados (Hydrogenated Amorphous Carbon, HAC), carburos y hielo.^[68, 77, 93-95]

Con base en lo anterior, en este trabajo es de especial interés la química del carbono y los carbonos hidrogenados.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's)

Entre las estructuras más populares a base de carbono que se encuentran en el medio interestelar se encuentran los hidrocarburos policíclicos aromáticos (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH's), que se han reconocido como un componente esencial y con un papel muy importante en muchos aspectos de la astrofísica, como la influencia térmica sobre el gas del medio interestelar, la regulación del balance de ionización en nubes moleculares y en procesos de difusión ambipolar en la formación de estrellas.^[96]

Los PAH's, son tan importantes porque contribuyen a $\leq 15\%$ del carbono interestelar, además de que el amplio espectro de emisión que muestran contribuye a más del 20% del total del espectro infrarrojo de la Vía Láctea y de estrellas que forman galaxias.^[97] Por lo tanto, muchas de las observaciones de emisiones en el espectro infrarrojo han sido atribuidas a los PAH's.^[98-110]

Las características de emisión de los enlaces C-H y C-C en compuestos aromáticos se han observado en muchas regiones del medio interestelar. Dichas bandas observadas en el espectro infrarrojo corresponden a 3.3, 6.2, 7.7, 8.6, 11.3 y 12.7 μm , lo anterior supone una amplia presencia de PAHs en muchas regiones interestelares.^[97, 111] Esta suposición de asignar estas bandas a los PAH's se conoce como la hipótesis PAH, puesto que la naturaleza exacta de estas bandas no se conoce. El modelo de PAH atribuye las bandas de emisión sin identificar del espectro infrarrojo (Unidentified IR Emission, UIE) a los modos vibracionales de los PAHs, compuestos de varios anillos de benceno o varios a cientos de átomos de carbono.^[97] Las bandas de 3.3 μm se han asignado a modos de estiramiento de C-H, las bandas de 6.2 y 7.7 μm a modos de estiramiento de C-C, y las bandas de 11-3 y 12.7 μm a modos de flexión de C-H fuera del plano.^[112-115]

Carbonos amorfos hidrogenados (HAC's)

Los granos amorfos de carbono (Amorphous Carbons, AC's) son difíciles de observar en el medio interestelar y solamente se han visto cerca de eyecciones estelares a través de una emisión continua sin características, que es similar a la de un cuerpo negro.^[95] Estos AC's pueden continuar su camino por el medio interestelar difuso y, eventualmente, ser hidrogenados convirtiéndose en granos amorfos de carbono hidrogenado (Hydrogenated Amorphous Carbons, HAC's).^[116]

Aunque no existen numerosos estudios espectroscópicos acerca de los AC's y los HAC's, se sabe que representan una de las mayores reservas de carbono del polvo de las galaxias. Gracias a varios estudios experimentales sobre las propiedades de los espectros infrarrojos de los HAC's,^[117-119] se han podido asignar varias de las características de estas bandas a las observadas en el medio interestelar difuso. Dichas bandas corresponden a modos de vibración del estiramiento C-H a $3.4 \mu\text{m}$,^[120-123] 6.8 y $7.2 \mu\text{m}$.^[124-126] Además, la banda que corresponde a $3.4 \mu\text{m}$ se ha observado ubicuamente en el medio interestelar de otras fuentes extragalácticas.^[127-129]

1.2 Química en el medio interestelar

Las reacciones químicas que ocurren en las nubes interestelares, y otras regiones del medio interestelar, están influenciadas por dos factores principalmente: la densidad de las moléculas y la temperatura. Ambos factores determinarán la probabilidad de que dos o más moléculas puedan colisionar entre ellas y la cantidad de energía.^[78] La escala temporal que toman estos procesos de colisión varía según la región del medio interestelar, estimándose en un par de horas o incluso hasta décadas.^[130] Con ambos factores físicos en juego, se ha clasificado parte del ambiente del medio interestelar en 4 categorías.^[90]

Nubes interestelares difusas: Las condiciones típicas de este medio corresponden a densidades de H_2 desde $10^{-2} \text{ cm}^{-3} \leq n_{\text{H}} \leq 10^4 \text{ cm}^{-3}$ y temperaturas de $10^2 \text{ K} \leq T \leq 10^4 \text{ K}$.^[87]

Nubes moleculares: En general, las condiciones de estas regiones exceden la densidad de 10^4 cm^{-3} y la temperatura puede variar desde 10 a 300 K.^[131] La composición química es muy diversa y contiene desde moléculas pequeñas diatómicas, moléculas grandes poliatómicas, e incluso granos cubiertos de hielo.^[132]

Medio circumestelar: comprende la región que rodea a una estrella y está ligada a la evolución de ésta. Las estrellas jóvenes tienen un alto flujo de fotones UV, por lo que las moléculas en esta región se fotodisociarán y se fotoionizarán. Conforme la estrella expulsa polvo durante su colapso se llevarán a cabo reacciones de superficie.^[90]

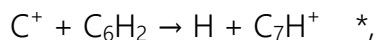
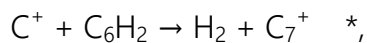
Regiones dominadas por fotones (Photon Dominated Region, PDR): son regiones en donde los fotones en la región ultravioleta lejana ($6 \text{ eV} < h\nu < 13.6 \text{ eV}$) afectan la estructura, la química, el balance térmico y la evolución del medio interestelar neutro, siendo la principal y más importante fuente de calor dichos fotones. En esta región, los átomos pueden quedar ionizados.^[77]

1.2.1 Reacciones químicas en fase gas

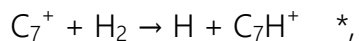
Existen muchas reacciones químicas que se consideran en el medio interestelar, ya sea en una nube molecular, una nube difusa o en las estrellas. Entre las reacciones que tienen lugar en el medio interestelar se encuentran las reacciones en fase gas, que son de suma importancia para entender las vías de reacción que atraviesan las moléculas que han sido detectadas, y también para conocer la posible formación de moléculas que aún siguen sin detectarse. Este tipo de reacciones son muy diversas, clasificándose según los efectos generales que tengan. Incluyen procesos de formación, destrucción y re-arreglo de enlaces químicos, reacciones de transferencia de carga, reacciones de intercambio entre ion-molécula y reacciones entre especies neutras.^[68, 90] En la **Figura 1.2.1**, se ejemplifican las diversas reacciones mencionadas. En dicha figura se muestra un breve resumen esquematizado de las reacciones que toman lugar en el medio interestelar (Basado y adaptado de A.G.G.M. Tielens, 2005; A.M. Shaw, 2006).



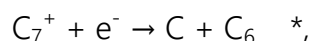
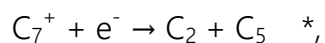
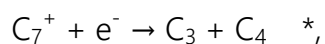
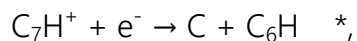
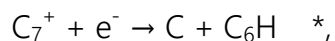
Figura 1.2.1. Tipos de reacciones químicas interestelares.



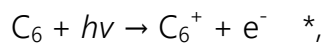
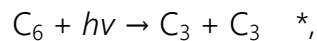
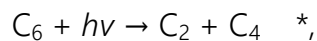
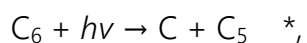
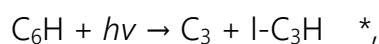
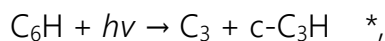
lo cual no conduce a la formación de C_7H_2 . No obstante, los productos de la reacción estarían sujetos a reacciones consecutivas, ya sea por reacciones ion-molécula:



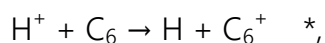
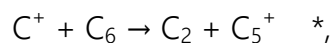
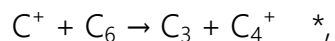
o bien recombinación disociativa:



donde los productos de la reacción estarían sujetos a reacciones consecutivas de fotodisociación:



así como de ion-molécula:



En conclusión, la química del carbono en una nube difusa es un proceso fascinante, donde la formación y destrucción de moléculas son procesos constantes, dando una increíble diversidad de estructuras de carbono que pueden ser detectadas en un futuro. En la Figura 1.2.3 (Basado en las reacciones propuestas en <https://kida.astrochem-tools.org>) se esquematizan todas las reacciones previamente mencionadas.

* Las reacciones fueron tomadas del sitio <https://kida.astrochem-tools.org> ^[135]

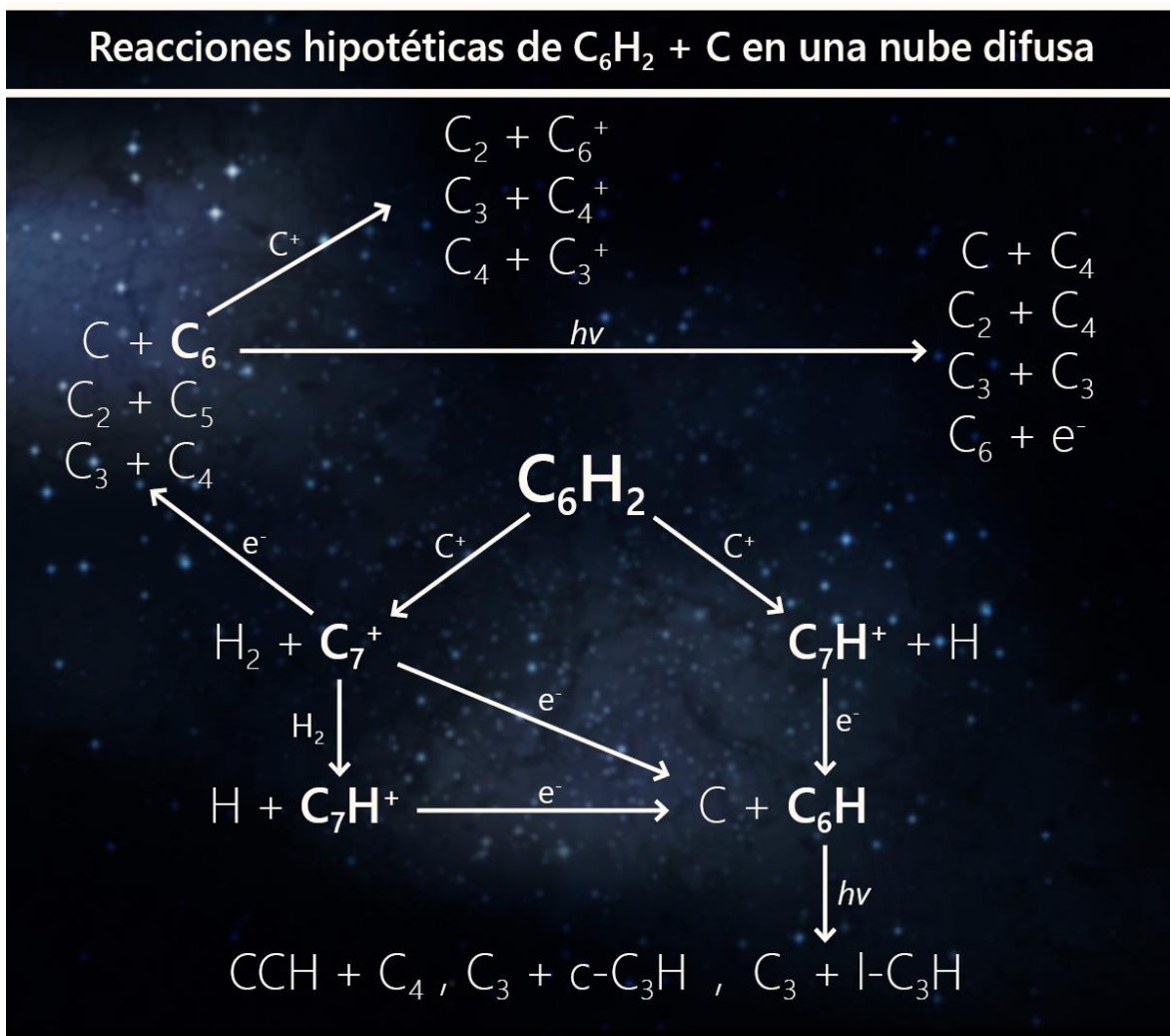


Figura 1.2.3. Reacciones químicas de $C_6H_2 + C^+$ en una nube difusa.

1.2.3 Química del carbono en nubes moleculares

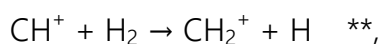
En las nubes interestelares difusas, la radiación UV puede penetrar profundamente en la nube, Sin embargo, a medida que la densidad de una nube crece, los rayos UV no pueden penetrar con tanta facilidad. En una nube molecular, el intervalo de densidad varía de 10^2 - 10^6 cm^{-3} .^[133, 134] Por ende, la radiación en el centro de una nube molecular

es ineficiente, resultando en que la mayoría del hidrógeno esté en la forma H_2 .^[134] La temperatura típica de una nube molecular densa es de 10-50 K.^[136]

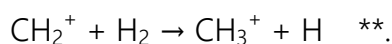
En una nube molecular el carbono puede estar en su forma neutra (C) o en su forma de ion (C^+). La reacción ion-neutro, entre el C y el ion H_3^+ activa la formación de varias moléculas orgánicas:



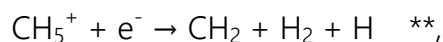
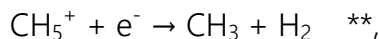
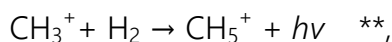
No obstante, puede ocurrir una reacción de asociación radiativa entre C^+ y H_2 que también contribuye a la formación de moléculas orgánicas:



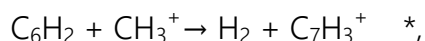
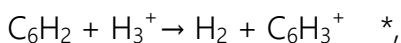
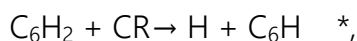
donde puede tomar lugar la siguiente reacción ion-molécula:



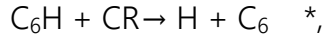
El producto de la reacción (CH_3^+) puede atravesar procesos de asociación radiativa consecutivos para formar moléculas más largas o también más pequeñas:



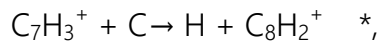
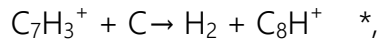
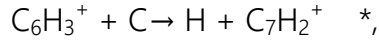
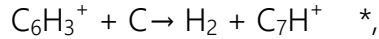
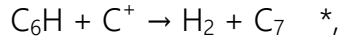
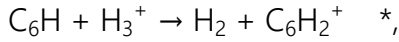
En una nube molecular ocurren reacciones de ionización de rayos cósmicos, ion-molécula y asociación radiativa, si tomamos en cuenta la posible formación de C_7H_2 a partir de las interacciones más probables con C_6H_2 , las reacciones serían de la siguiente forma:



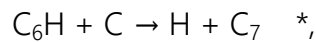
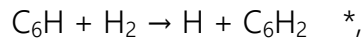
lo cual nuevamente no conduce a la formación de C_7H_2 , pero sí a un ion muy cercano ($C_7H_3^+$). Con reacciones subsecuentes a los anteriores productos, podrían darse las siguientes reacciones mediante la interacción con rayos cósmicos:



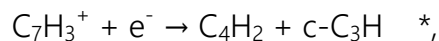
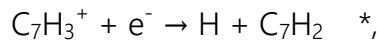
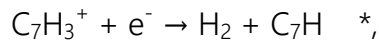
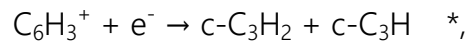
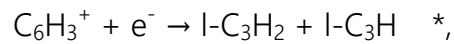
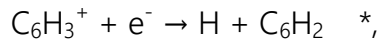
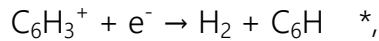
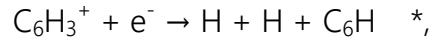
así como reacciones ion-molécula:



o bien reacciones neutro-neutro:



y reacciones de asociación radiativa:



Como conclusión, podemos inferir que una nube molecular es un buen sitio del medio interestelar para la formación y posible detección de cadenas de carbono o de moléculas a base de carbono, pero saturadas, como los HAC's. En la Figura 1.2.4 (Basado en las reacciones propuestas en <https://kida.astrochem-tools.org>).^[135] se esquematizan todas las reacciones químicas previamente mencionadas.

* Las reacciones fueron tomadas del sitio <https://kida.astrochem-tools.org> [135]

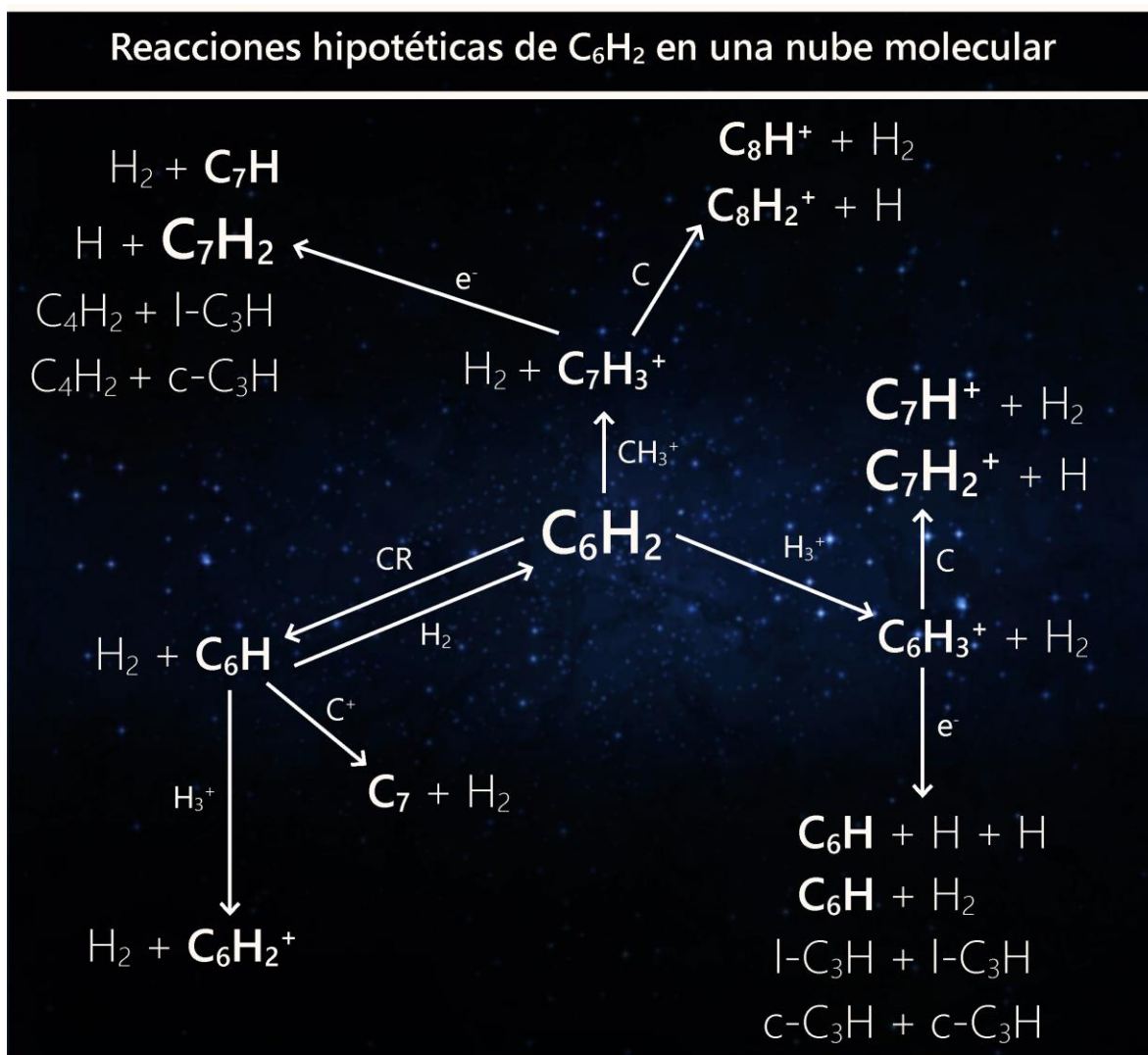


Figura 1.2.4. Reacciones químicas de C_6H_2 en una nube molecular.

1.3 Moléculas de carbono detectadas en el medio interestelar y circunestelar

En el presente trabajo, no es de importancia examinar cada una de las moléculas detectadas en el medio interestelar y circunestelar, sino hacer énfasis en algunas cadenas de carbono. A continuación, en la **Tabla 1.3.1** se muestran todas las moléculas que contienen carbono detectadas hasta la fecha en el medio interestelar y circunestelar.

*Para consultar la bibliografía relacionada a la detección de las moléculas, se recomienda consultar <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules> [4]

Tabla 1.3.1 Moléculas de carbono de 2 a >12 átomos detectadas en el medio interestelar y circunestelar. Las detecciones son hechas en: UV-Vis (Amarillo), IR (Verde), microondas (Blanco).

2 átomos	3 átomos		4 átomos		5 átomos		
C ₂	C ₃	CO ₂	C ₃ H	C ₃ N ⁻	C ₅	HNCNH	
CH	C ₃ H	SiCN	c-C ₃ H	HCNO	C ₄ H	C ₄ H ⁻	
CH ⁺	C ₂ O	AlNC	C ₃ N	HOCN	C ₄ Si	CH ₃ O	
CN	C ₂ S	SiNC	C ₃ O	HSCN	I-C ₃ H ₂	H ₂ NCO ⁺	
CO	CH ₂	HCP	C ₃ S	I-C ₃ H ⁺	c-C ₃ H ₂	NCCNH ⁺	
CO ⁺	HCN	CCP	C ₂ H ₂	HMgNC	CH ₂ CN	CH ₃ Cl	
CP	HCO	H ₂ Cl ⁺	HCCN	HCCO	CH ₄	MgC ₃ N	
SiC	HCO ⁺	KCN	HCNH ⁺	CNCN	HC ₃ N	HC ₃ O ⁺	
CS	HCS ⁺	FeCN	HNCO	MgCCH	HCCNC	HC ₃ S ⁺	
CF ⁺	HOC ⁺	CCN	HNCS	NCCP?	HCOOH	H ₂ C ₂ S	
CN ⁻	HNC	SiCSi	HOCO ⁺	HCCS	CH ₂ NH	SiC ₄	
	MgCN	HCS ⁺	H ₂ CO	HNCN	H ₂ CCO	HC(O)SH	
	MgNC	HSC	H ₂ CN	H ₂ NC	NH ₂ CN	HC(S)CN	
	NaCN	NCO	H ₂ CS	HCCS ⁺	HCCNC	HCCCO	
	OCS	CaNC	c-SiC ₃	C ₃ H ⁺	H ₂ COH ⁺		
	c-SiC ₂	NCS	CH ₃		CNCHO		
6 átomos		7 átomos		8 átomos		9 átomos	
C ₅ H	CH ₃ CO ⁺	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N	CH ₃ C ₄ H			
I-HC ₄ H	C ₃ H ₃	CH ₂ CHCN	HCOOCH ₃	CH ₃ CH ₂ CN			
C ₂ H ₄	H ₂ C ₃ S	CH ₃ C ₂ H	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₂ O			
CH ₃ CN	HCCCHS	HC ₅ N	C ₇ H	CH ₃ CH ₂ OH			
CH ₃ NC	C ₅ O	CH ₃ CHO	C ₆ H ₂	HC ₇ N			
CH ₃ OH	C ₅ H ⁺	CH ₃ NH ₂	CH ₂ OHCHO	C ₈ H			
CH ₃ SH	HCCNCH ⁺	c-C ₂ H ₄ O	CH ₂ CHCHO	CH ₃ CONH ₂			
HC ₃ NH ⁺	c-C ₅ H	CH ₂ CHOH	CH ₂ CCHCN	C ₈ H ⁻			
HC ₂ CHO	Z-HNCHCN	C ₆ H ⁻	H ₂ NCH ₂ CN	C ₃ H ₆			
NH ₂ CHO		CH ₃ NCO	CH ₃ CHNH	CH ₃ CH ₂ SH			
C ₅ N		HC ₅ O	CH ₃ SiH ₃	CH ₃ NHCHO			
I-HC ₄ N		HOCH ₂ CN	CO(NH ₂) ₂	HC ₇ O			
c-H ₂ C ₃ O		Z-HNCHCCH	HCCCH ₂ CN	HCCCHCHCN			
H ₂ CCNH		HC ₄ NC	HC ₅ NH ⁺	H ₂ CCHC ₃ N			
C ₅ N ⁻		c-C ₃ HCCH	CH ₂ CHCCH	H ₂ CCCHCCH			
E-HNCHCN		I-C ₅ H ₂	MgC ₆ H	HOCHCHCHO			
C ₅ S		MgC ₅ N	C ₂ H ₃ NH ₂				
MgC ₄ H		CH ₂ CCCN	Z-(CHOH) ₂				
10 átomos		11 átomos		12 átomos		>12 átomos	
CH ₃ C ₅ N	CH ₂ C(CH ₃)CN	HC ₉ N	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆	C ₆₀		
(CH ₃) ₂ CO	g-CH ₂ CHCH ₂ CN	CH ₃ C ₆ H	n-C ₃ H ₇ CN	C ₇₀	C ₇₀		
(CH ₂ OH) ₂	c-CH ₂ CHCH ₂ CN	C ₂ H ₅ OCHO	i-C ₃ H ₇ CN	C ₆₀ ⁺	C ₆₀ ⁺		
CH ₃ CH ₂ CHO	t-CH ₃ CHCHCN	CH ₃ COOCH ₃	t-C ₂ H ₅ OCH ₃	c-C ₆ H ₅ CN	c-C ₆ H ₅ CN		
CH ₃ CHCH ₂ O		CH ₃ COCH ₂ OH	1-c-C ₅ H ₅ CN	C ₁₄ C ₁₀	C ₁₄ C ₁₀		
CH ₃ OCH ₂ OH		c-C ₅ H ₆	2-c-C ₅ H ₅ CN	C ₁₄ H ₁₀ ⁺	C ₁₄ H ₁₀ ⁺		
o-C ₆ H ₄		NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	CH ₃ C ₇ N	HC ₁₁ N	HC ₁₁ N		
H ₂ CCCHC ₃ N		CH ₂ CCHC ₄ H	n-C ₃ H ₇ OH	1-C ₁₀ H ₇ CN	1-C ₁₀ H ₇ CN		
C ₂ H ₅ NCO			i-C ₃ H ₇ OH	2-C ₁₀ H ₇ CN	2-C ₁₀ H ₇ CN		
C ₂ H ₅ NH ₂				c-C ₉ H ₈	c-C ₉ H ₈		
HC ₇ NH ⁺				1-c-C ₅ H ₅ CCH	1-c-C ₅ H ₅ CCH		
c-CH ₃ CHCHCN				2-c-C ₅ H ₅ CCH	2-c-C ₅ H ₅ CCH		

Una cadena de carbono consta de dos o más átomos de carbono conectados entre sí. Si la cadena contiene átomos de carbono y de hidrógeno, se denomina cadena de hidrocarburos. Se han detectado numerosas cadenas de carbono e hidrocarburos, la primera en ser detectada fue C_4H en 1970,^[25] y las más largas detectadas hasta la fecha son $C_{14}H_{10}$ ^[45-46] y $C_{14}H_{10}^+$ ^[47]. Una gran cantidad de estas moléculas se han detectado en la nube molecular Taurus (TMC-1) y en la estrella de carbono CW Leonis (IRC+10216). A continuación, se describen las más relevantes para describir los antecedentes de este trabajo.

C_6H_2

Fue detectada por primera vez en 1997 por Langer *et al.* en la nube molecular TMC-1, y las transiciones características se encuentran a 18.8 GHz y 21.5 GHz Posteriormente, también fue detectada, junto con otra cadena de carbono y la molécula de benceno, por Cernicharo *et al.* (2001) en la nebulosa protoplanetaria CRL 618.^[28]

Se han realizado diversos trabajos para determinar las propiedades de C_6H_2 . La primera detección del laboratorio de C_6H_2 en su forma lineal fue por McCarthy *et al.* en 1997.^[53] En su trabajo, examinan la detección en laboratorio de 8 cadenas de carbono, incluyendo C_6H_2 , C_7H y C_8H . La estructura detectada y los valores de las constantes rotacionales (en MHz) se presentan en la **Figura 1.3.1**.

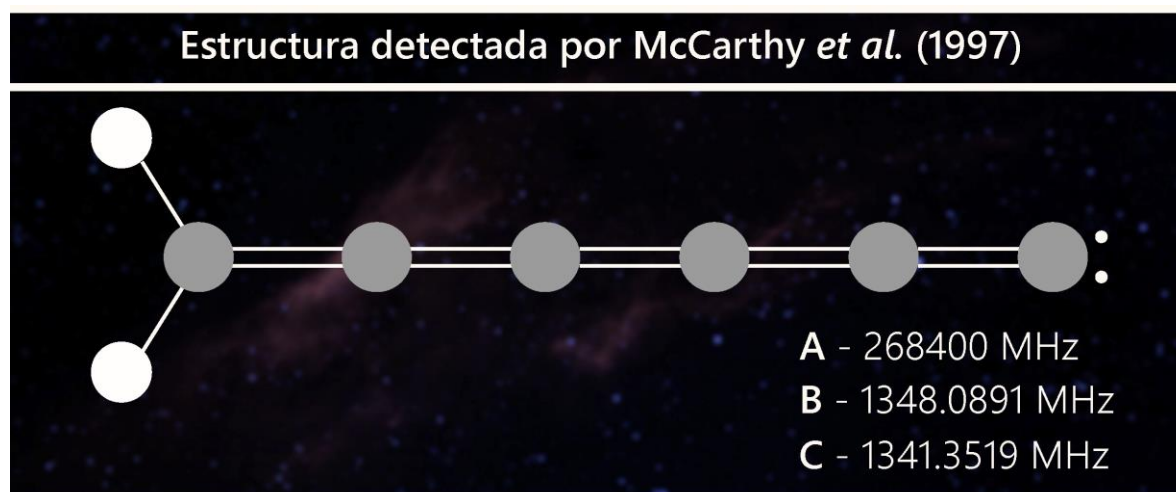


Figura 1.3.1. Estructura detectada en laboratorio por McCarthy *et al.* (1997).^[53] (La figura está basada en las figuras presentadas en el referencia previamente citada).

Posteriormente, Sattelmeyer y Stanton (2000),^[137] realizaron cálculos a nivel *ab initio* para caracterizar nueve diferentes isómeros de la molécula C_6H_2 , analizando las propiedades espectroscópicas, momentos dipolares, energías, entre otros. El isómero de menor energía corresponde a la forma lineal del triacetileno. Las estructuras de los

isómeros se muestran en la **Figura 1.3.2** y los valores calculados de la energía, constantes rotacionales y momentos dipolares de cada isómero en la **Tabla 1.3.2**.

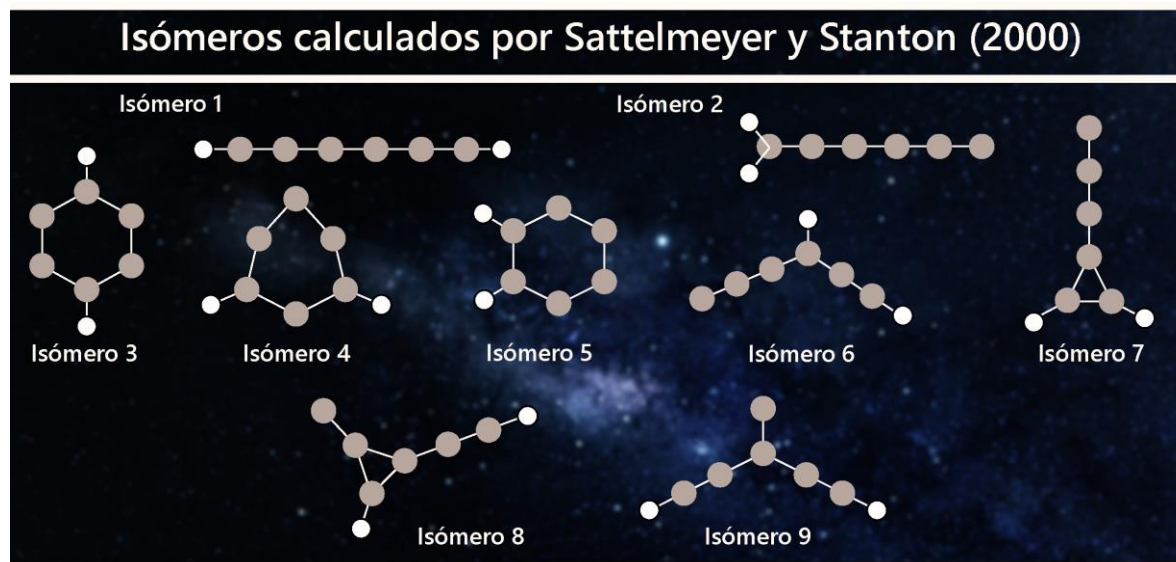


Figura 1.3.2. Isómeros propuestos y calculados por Sattelmeyer y Stanton (2000).^[137] Se muestran los 9 isómeros optimizados en el nivel de teoría CCSD(T)/cc-pVTZ.

En 2002, McCarthy y Thaddeus,^[138] detectaron de manera experimental otra estructura de la molécula C_6H_2 en el laboratorio. Dicha estructura corresponde al isómero número 6 propuesto por Sattelmeyer y Stanton (2000).^[137] La estructura y las constantes rotacionales se muestran en la **Figura 1.3.3**.

Tabla 1.3.2. Parámetros calculados por Sattelmeyer y Stanton (2000).^[137] Se muestran las energías relativas, constantes rotacionales (A, B y C) y el momento dipolar (μ) para cada isómero.

Parámetros calculados por Sattelmeyer y Stanton (2000)		
Isómero 1		
ΔE (kcal/mol)	0.0	
Isómero 2		
ΔE (kcal/mol)	50.3	
A (MHz)	289835.8	
B (MHz)	1346.6	
C (MHz)	1340.4	
$ \mu $ (Debyes)	6.098	
Isómero 3		
ΔE (kcal/mol)	56.2	
A (MHz)	8516.8	
B (MHz)	5937.8	
C (MHz)	3498.6	
Isómero 4		
ΔE (kcal/mol)	39.4	
A (MHz)	7766.0	
B (MHz)	6549.3	
C (MHz)	3553.0	
$ \mu $ (Debye)	1.427	
Isómero 5		
ΔE (kcal/mol)	46.3	
A (MHz)	7299.3	
B (MHz)	6844.5	
C (MHz)	3532.3	
$ \mu $ (Debye)	1.151	
Isómero 6		
ΔE (kcal/mol)	54.1	
A (MHz)	21399.8	
B (MHz)	1664.0	
C (MHz)	1543.9	
$ \mu $ (Debye)	3.947	
Isómero 7		
ΔE (kcal/mol)	75.3	
A (MHz)	32837.5	
B (MHz)	1795.8	
C (MHz)	1702.8	
$ \mu $ (Debye)	7.936	
Isómero 8		
ΔE (kcal/mol)	76.6	
A (MHz)	11336.2	
B (MHz)	2509.2	
C (MHz)	2054.5	
$ \mu $ (Debye)	4.877	
Isómero 9		
ΔE (kcal/mol)	61.9	
A (MHz)	8727.8	
B (MHz)	2633.1	
C (MHz)	2022.7	
$ \mu $ (Debye)	2.034	

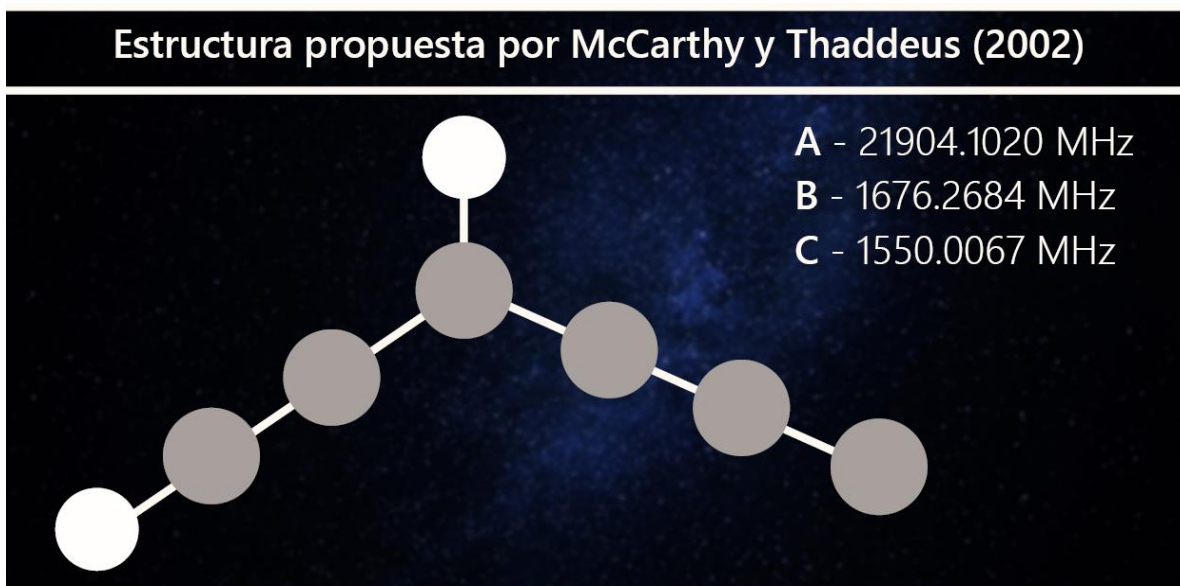


Figura 1.3.3. Estructura propuesta por McCarthy y Thaddeus (2002).^[138] Las constantes rotacionales A, B y C son ilustradas.

C₇H

Previa a la detección de C_7H en el medio interestelar y circunestelar, en 1995 se realizó un estudio computacional por Woon^[139] sobre cadenas de carbono C_nH ($n = 2-7$), incluida C_7H . Los autores emplearon varios niveles *ab initio* para calcular algunas propiedades moleculares, como parámetros estructurales, constantes rotacionales, momento dipolar e incluso características de reactividad química. La estructura propuesta con la geometría detallada, las constantes rotacionales y el momento dipolar se presentan en la **Figura 1.3.4**.

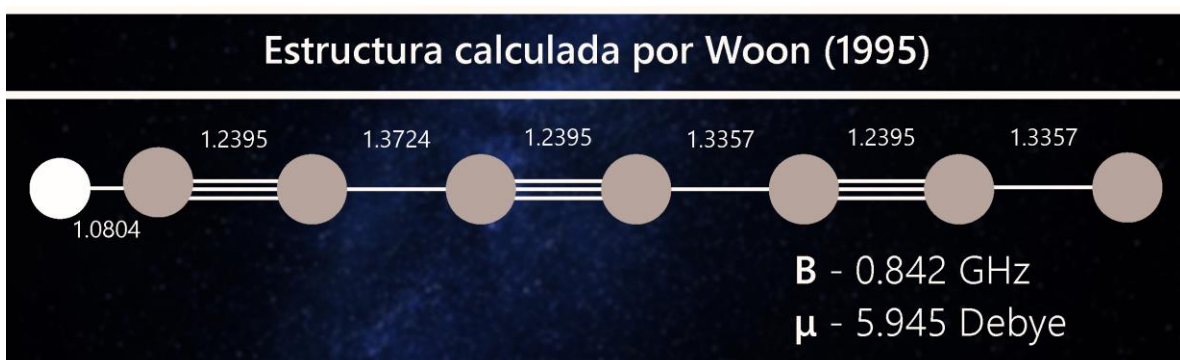


Figura 1.3.4. Estructura calculada por Woon (1995).^[139] Todos los cálculos de la molécula fueron realizados con el nivel de teoría CCSD(T)/cc-pVDZ. Las distancias de enlace están en Å.

El radical $\cdot C_7H$ fue detectado por primera vez, en el medio interestelar, en 1997 por Guélin *et al.*^[40] Fue descubierta en la envoltura circunestelar IRC+10216, y las bandas que correspondían a $\cdot C_7H$ están entre las frecuencias de 83 y 87 GHz. En ese

mismo año, McCarthy et al.,^[53] detectaron la molécula C_7H en laboratorio. La estructura de la molécula es la forma lineal, al igual que presentó Woon.^[139] Las constantes rotacionales que obtuvieron son A_{eff} (784700 MHz) y B (875.48409 MHz).

C_8H

El radical $\cdot C_8H$ fue detectado por primera vez, en la cubierta circunestelar IRC+10216, en 1996 por Cernicharo y Guélin.^[41] Asumiendo que la molécula es lineal, calcularon la constante rotacional B (≈ 586.62 MHz). También, se ha detectado el ion C_8H^+ en 2007 en la nube molecular TMC-1^[42] y en la cubierta circunestelar IRC+10216.^[43]

La detección en laboratorio del radical $\cdot C_8H$ fue realizada en 1997 por McCarthy et al.^[53] Ellos obtuvieron las constantes rotacionales B (587.26379 MHz) y el momento dipolar ($\mu = 6.3$ D). Por otra parte, la detección en laboratorio del ion C_8H^+ se llevó a cabo en 2007 por Gupta et al.^[140] El momento dipolar de C_8H^+ es uno de los más grandes que se han detectado en alguna molécula interestelar y circunestelar ($\mu = 11.9$ D), y la constante rotacional reportada es B (583.34014 MHz). En la **Figura 1.3.5** se presentan las estructuras de C_8H y C_8H^+ , así como los parámetros calculados.^[53, 140]

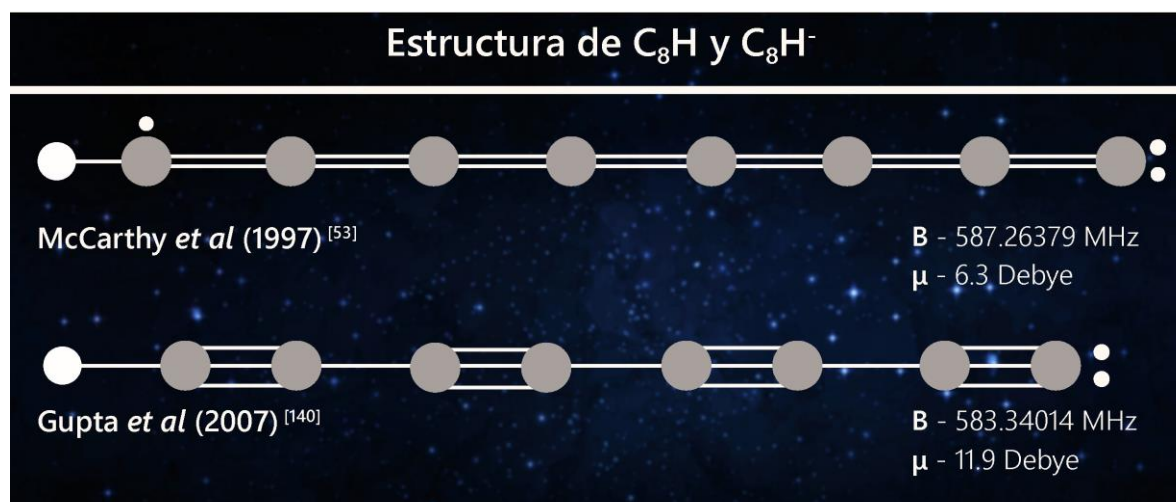


Figura 1.3.5. Estructura del radical $\cdot C_8H$ y el ión C_8H^+ . Se muestra la estructura de C_8H y C_8H^+ , así como sus constantes rotacionales y momentos dipolares calculados.

1.4 Características de la molécula C_7H_2

A pesar de que la molécula C_7H_2 no ha sido detectada en el medio interestelar y circunestelar hasta la fecha, existen diversos estudios para conocer las características de esta molécula, desde la detección experimental en laboratorio con la obtención de parámetros espectroscópicos, hasta esfuerzos teóricos analizando las estructuras más

posibles y estables de la molécula, así como también examinar el mecanismo de reacción que conduce a su formación.

Uno de los primeros trabajos teóricos sobre C_7H_2 fue realizado en 1994 por Aoki e Ikuta.^[141] Empleando el método de teoría de perturbaciones Møller Plesset de segundo orden (MP2)^[142] con la base Huzinaga-Dunning D95**,^[143] los autores calcularon las estructuras moleculares, las energías electrónicas, las constantes rotacionales y los momentos dipolares con el nivel de teoría SDCl^[144] y orbitales naturales atómicos (ANO).^[145] Las constantes rotacionales y las energías relativas se muestran en la **Tabla 1.4.1.** y las estructuras detalladas, los momentos dipolares y las energías se presentan en la **Figura 1.4.1** y

Tabla 1.4.1. Parámetros calculados por Aoki e Ikuta (1994).^[141] Se muestran las energías electrónicas relativas y las constantes rotacionales (A, B y C).

Parámetros calculados por Aoki e Ikuta (1994)					
Isómero 1		Isómero 4		Isómero 7	
ΔE (kcal/mol)	0.0	ΔE (kcal/mol)	17.6	ΔE (kcal/mol)	21.4
A (MHz)	33812	A (MHz)	27744	A (MHz)	288572
B (MHz)	1020	B (MHz)	929	B (MHz)	829
C (MHz)	990	C (MHz)	899	C (MHz)	832
Isómero 2		Isómero 5		Isómero 8	
ΔE (kcal/mol)	1.8	ΔE (kcal/mol)	20.6	ΔE (kcal/mol)	4.6
A (MHz)	7464	A (MHz)	17891	A (MHz)	0
B (MHz)	1529	B (MHz)	990	B (MHz)	840
C (MHz)	1269	C (MHz)	938	C (MHz)	840
Isómero 3		Isómero 6			
ΔE (kcal/mol)	16.9	ΔE (kcal/mol)	20.9		
A (MHz)	17752	A (MHz)	2907		
B (MHz)	985	B (MHz)	2806		
C (MHz)	993	C (MHz)	1428		

En su estudio realizado, llegaron a la conclusión de que el isómero más estable corresponde al isómero 1, una cadena con un anillo de tres átomos de carbono. La segunda estructura más estable fue el isómero 2, que es una cadena simétrica con un anillo de tres átomos de carbono.

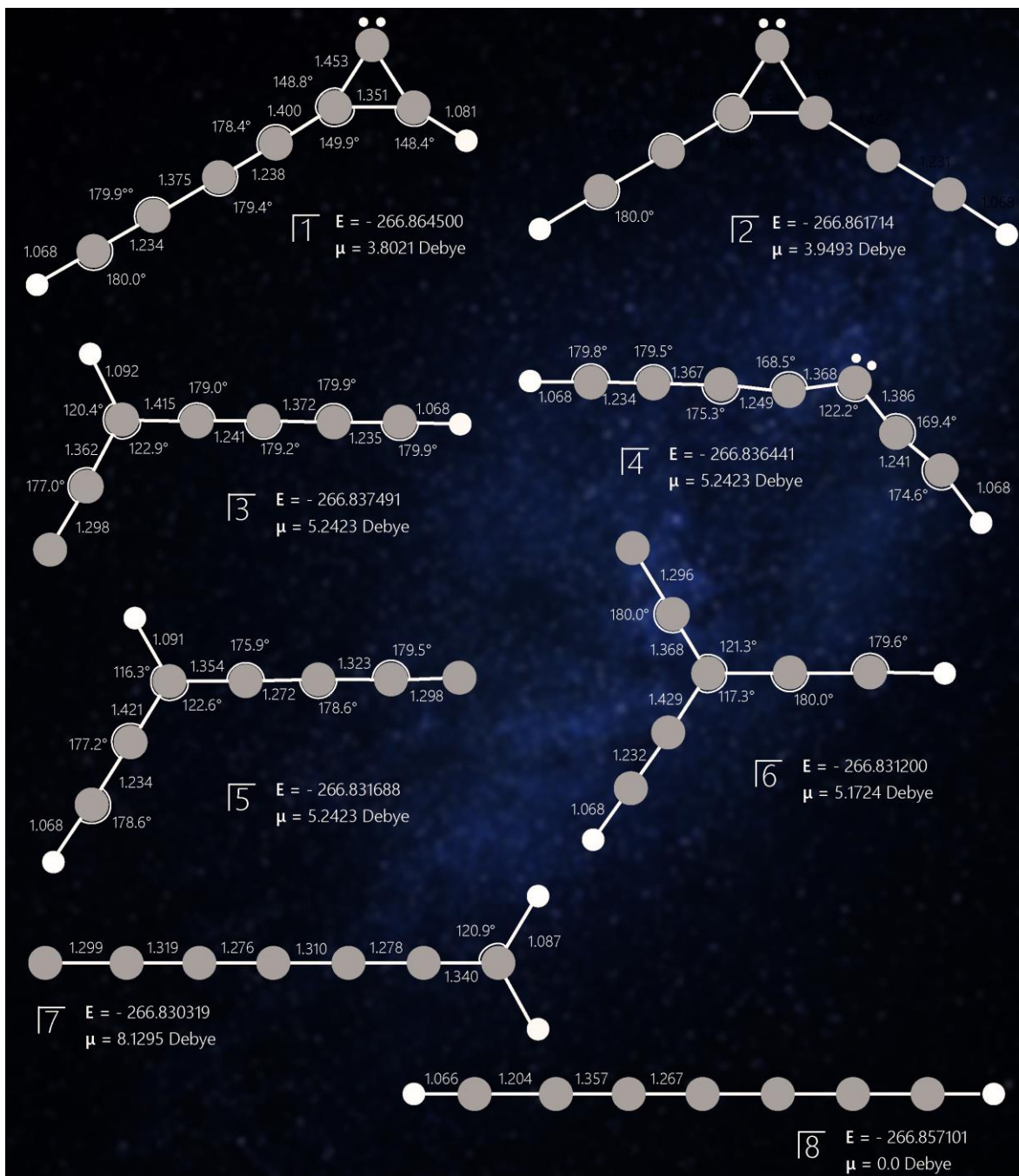


Figura 1.4.1. Estructuras calculadas por Aoki e Ikuta (1994).^[141] Se muestran los 8 isómeros optimizados en el nivel de teoría MP2/D95**, las energías fueron calculadas con el nivel de teoría SCDI/ANO. Las distancias de enlace están dadas en Å, los momentos dipolares en Debye y las energías electrónicas en Hartrees.

Otro estudio computacional, acerca de las propiedades de los isómeros de C_7H_2 , fue realizado en 2017 por Thimmakondur y Karton.^[146] Emplearon los métodos *ab initio* MP2^[142], CCSD(T)^[147-148] y CCSDT(Q)^[148-149], así como el conjunto de funciones base de Dunning cc-pVnZ ($n=D,T,Q$) para investigar las propiedades energéticas y

espectroscópicas de 9 isómeros de C_7H_2 . Los isómeros de su estudio se presentan en la **Figura 1.4.2** y las constantes rotacionales en la **Tabla 1.4.2**.

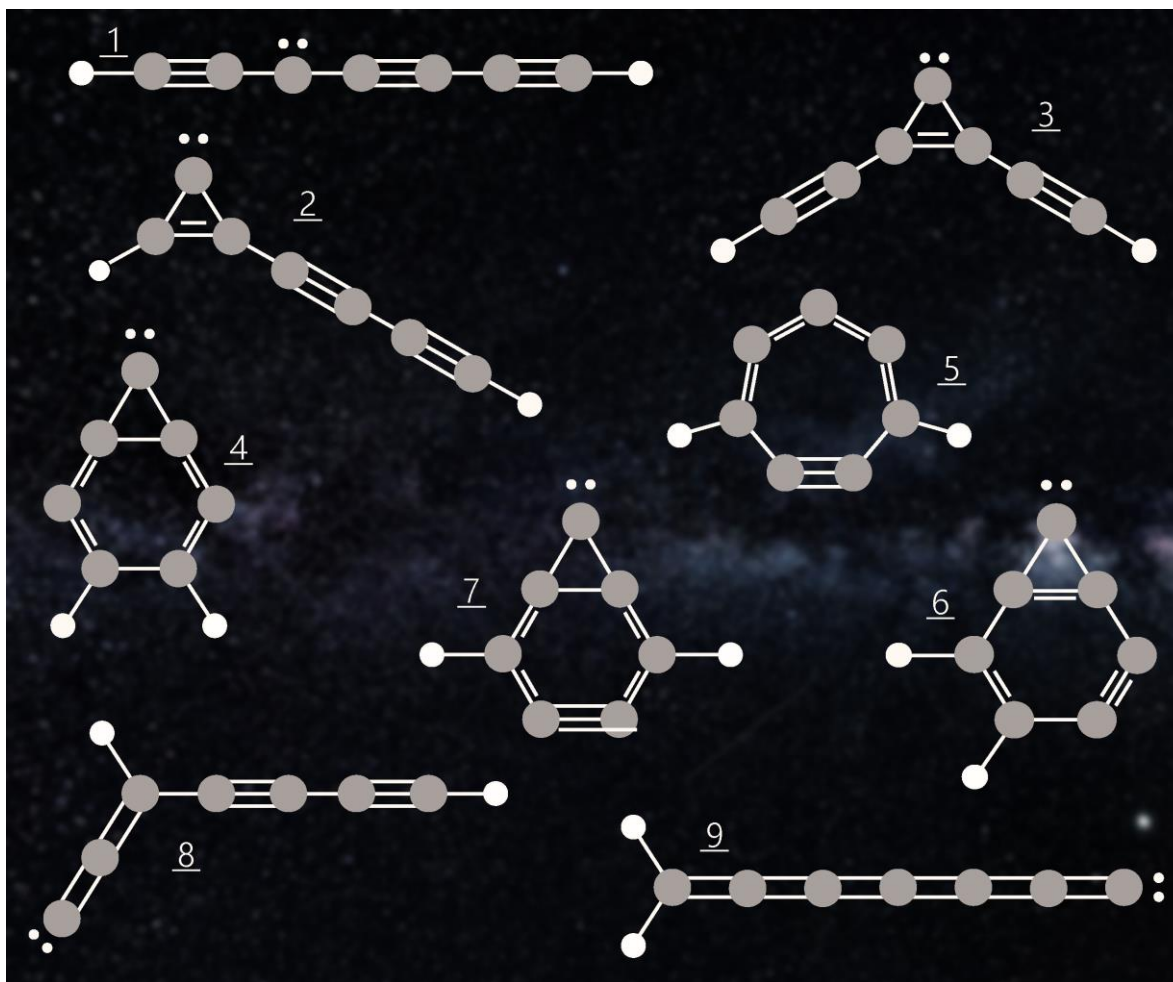


Figura 1.4.2. Estructuras calculadas por Thimmakondy y Karton (2017).^[146] Se muestran los 9 isómeros empleados en su estudio.

Para calcular las energías, emplearon varios métodos para obtener valores muy precisos. Por la extensión en la discusión de sus resultados, no se incluyen en el presente trabajo, pero se recomienda al lector interesado consultar el artículo citado. Concluyeron que la estructura lineal HC_7H es la más estable.

Experimentalmente, se han detectado tres isómeros de la molécula de C_7H_2 . El primero de ellos fue detectado por Fulara *et al.* en 1995.^[52] Detectaron la cadena de carbono lineal HC_7H y además obtuvieron su espectro de absorción electrónica, determinando las bandas más intensas. La estructura de la molécula, y el espectro obtenido se muestran en la **Figura 1.4.3**.

Tabla 1.4.2. Parámetros calculados por Thimmakonda y Karton (2017).^[146] Se muestran las constantes rotacionales (A, B y C para 9 isómeros.

Constantes rotacionales calculadas por Thimmakonda y Karton (2017)		
Isómero 1		
A (MHz)	0	
B (MHz)	832.63	
C (MHz)	0	
Isómero 2		
A (MHz)	34343.21	
B (MHz)	1034.45	
C (MHz)	1004.20	
Isómero 3		
A (MHz)	7716.69	
B (MHz)	1539.34	
C (MHz)	1283.34	
Isómero 4		
A (MHz)	6210.57	
B (MHz)	3851.13	
C (MHz)	2377.10	
Isómero 5		
A (MHz)	6117.11	
B (MHz)	3745.45	
C (MHz)	2323.06	
Isómero 6		
A (MHz)	6941.35	
B (MHz)	3603.21	
C (MHz)	2371.95	
Isómero 7		
A (MHz)	5613.16	
B (MHz)	4194.48	
C (MHz)	2400.61	
Isómero 8		
A (MHz)	18527.26	
B (MHz)	992.86	
C (MHz)	942.36	
Isómero 9		
A (MHz)	289548.07	
B (MHz)	842.85	
C (MHz)	840.40	

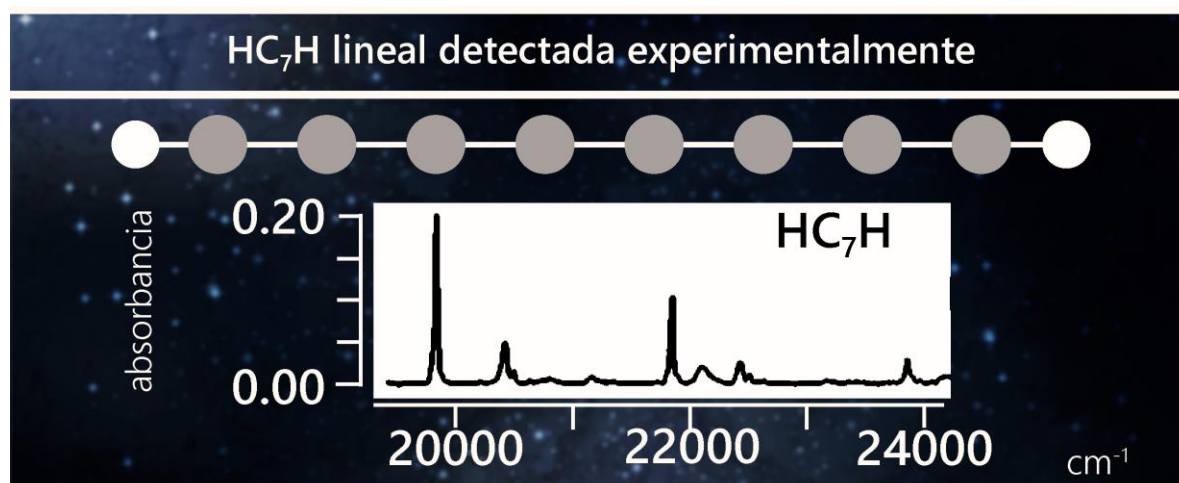


Figura 1.4.3. Estructura detectada por Fulara *et al.* (1995).^[52] Se muestra la molécula lineal HC₇H y su espectro de absorción.

La misma molécula fue detectada experimentalmente por Ball *et al.* (1999),^[54] Ball *et al.* (2000),^[57] y Dua *et al.* (2000).^[56] En el último trabajo, además de detectar dicha molécula, estudiaron la formación de isómeros a partir de cuatro aniones radicales de C₇H₂, mismos que fueron sintetizados. Las propiedades de los isómeros se analizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/aug-cc-pVDZ.^[150-151] Un hallazgo interesante del trabajo de Dua *et al.* (2000),^[56] es que el isómero 3 presentó un momento dipolar muy elevado (10.88 D), aunque es un isómero de alta energía respecto al isómero 5* (33.99 kcal mol⁻¹) (Figura 1.4.4). El espectro obtenido por Ball *et al.* (1999 y 2000)^[57] se muestra en la Figura 1.4.5.

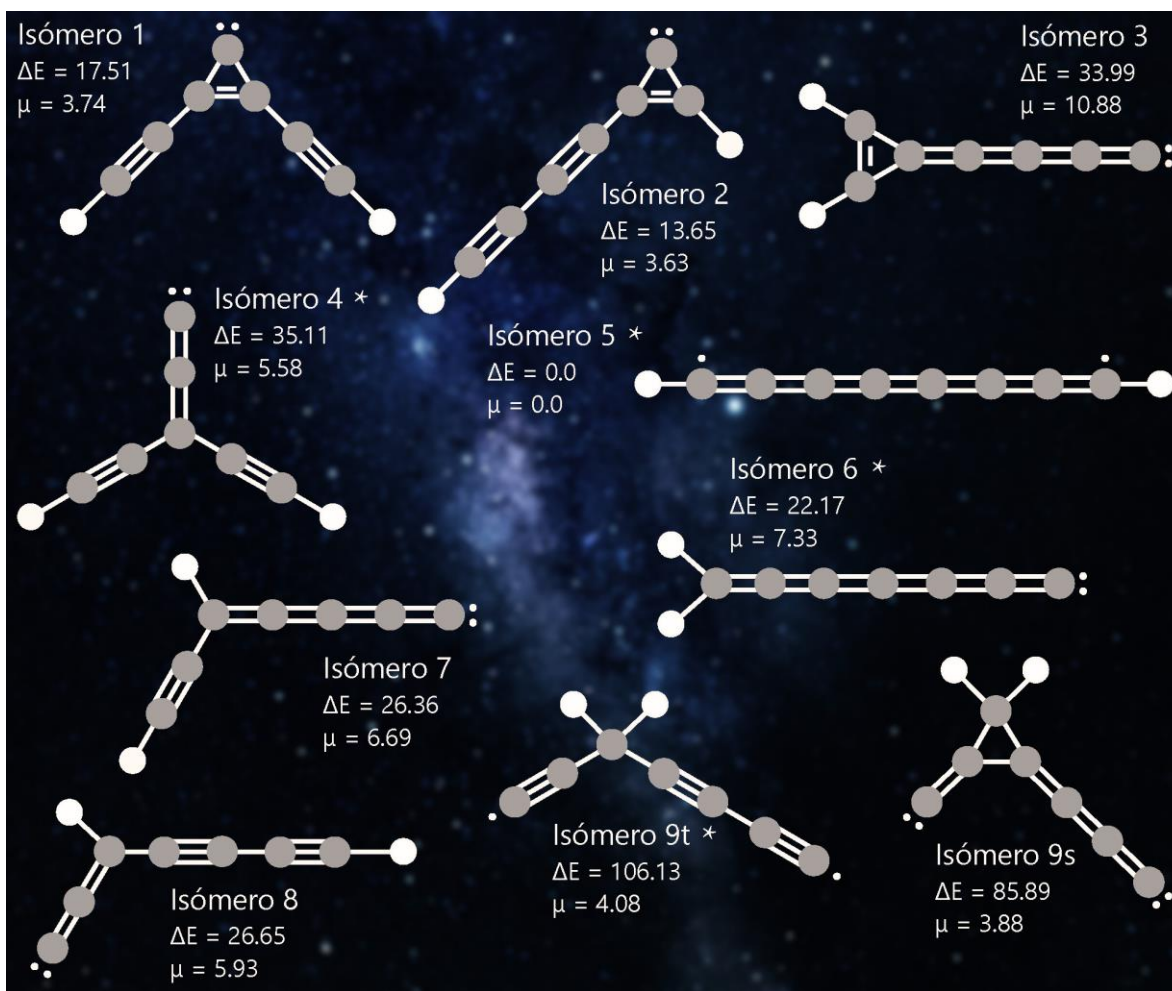


Figura 1.4.4. Estructuras calculadas por Dua *et al.* (2000).^[56] Se muestran los 9 isómeros optimizados en el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d). Las energías y momentos dipolares fueron calculados en el nivel de teoría B3LYP/aug-cc-pVDZ. Las energías relativas están en unidades de kcal mol⁻¹ y los momentos dipolares en Debye. Los isómeros con un asterisco son las estructuras que sintetizaron experimentalmente y de las cuales obtuvieron los espectros de masas.

El segundo isómero detectado en laboratorio fue realizado en 1997 por McCarthy *et al.*^[53] La estructura de C₇H₂ detectada constaba de una cadena de carbono con un anillo de tres átomos de carbono, la cual es un singlete en su estado electrónico fundamental, además de ser una estructura cercana a un trompo-prolato (Figura 1.4.6).

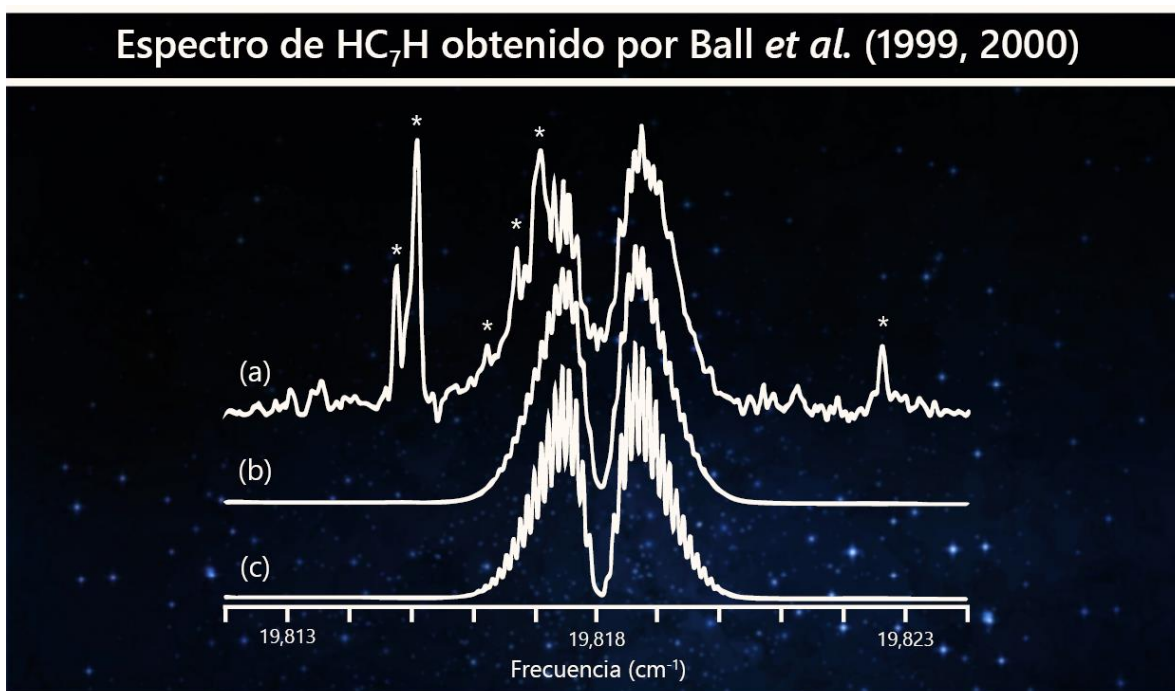


Figura 1.4.5. Espectro de la cadena de carbono lineal HC₇H obtenido por Ball *et al.* (1999, 2000).^[54,57] El espectro fue obtenido empleando espectroscopia de anillo de cavidad. Se muestran los espectros (a) observado y (b) (c) simulados. Las características marcadas con un asterisco indican líneas moleculares sin relación, probablemente debidas a C₂, que apareció en las muestras deuteradas y normales.

El tercer isómero de C₇H₂ se detectó experimentalmente en 2000 por Apponi *et al.*^[55] Este isómero es una cadena de carbonos con los dos hidrógenos situados en el mismo extremo de la molécula. Además de detectar C₇H₂, detectaron otras cadenas de carbono y llegaron a la conclusión de que el momento dipolar aumenta conforme la cadena de carbonos es más larga. La estructura de la molécula y las constantes rotacionales se muestran en la **Figura 1.4.7**.

Además de la detección de estos tres isómeros, existen investigaciones más recientes que se basan en resolver el espectro rotacional de la molécula de C₇H₂,^[58-59] cuyos resultados están en concordancia con las investigaciones previas.

C_7H_2 detectada experimentalmente por McCarthy *et al.* (1997)

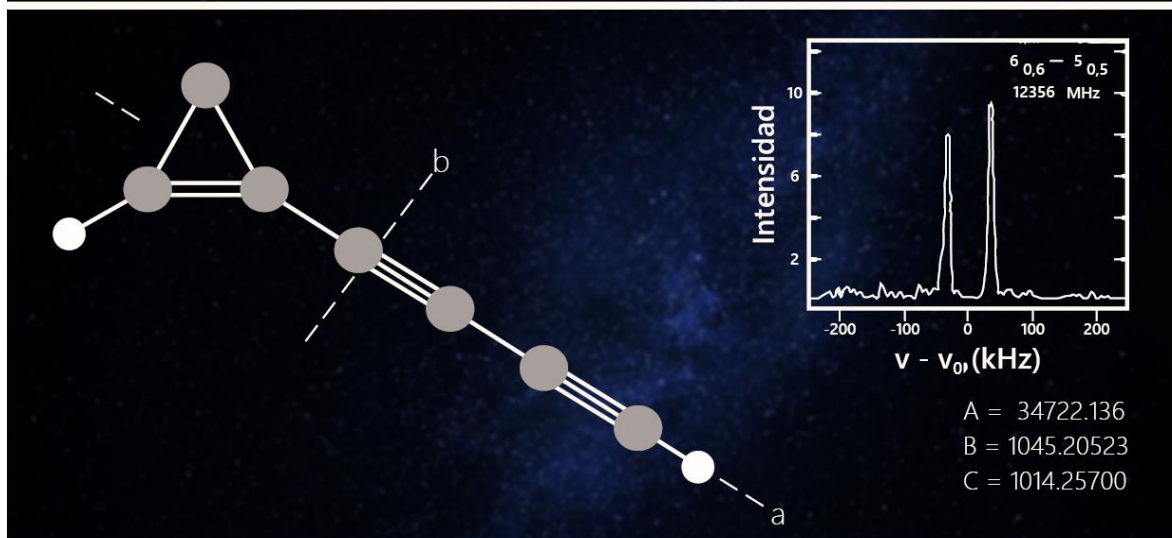


Figura 1.4.6. Estructura detectada por McCarthy *et al.* (1997).^[53] Se muestra la molécula C_7H_2 con un anillo de tres átomos de carbono, el eje y las constantes rotacionales (MHz) y el espectro de absorción.

Isómero de C_7H_2 experimentalmente por Apponi *et al.* (2000)

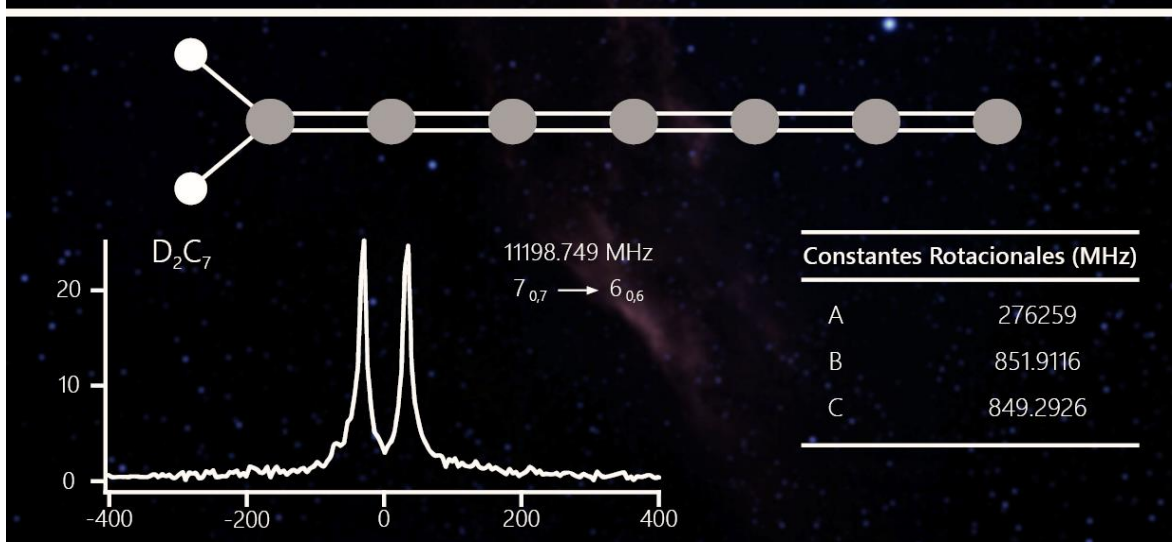


Figura 1.4.7. Estructura detectada experimentalmente por Apponi *et al.* (2000).^[55] Se muestra la estructura de la molécula lineal C_7H_2 cuyos hidrógenos están situados en un extremo de la cadena.

1.5 Mecanismo de reacción de $\text{HC}_6\text{H} + \text{C} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_2$

Este mecanismo de reacción fue estudiado a detalle por Sun *et al.*^[67] En su estudio computacional, emplearon el nivel de teoría B3LYP/6-311G(d,p) para estudiar la reacción $\text{HC}_6\text{H} + \text{C} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_2$ a partir de cinco complejos de colisión. Realizando cálculos de coordenadas de reacción intrínsecas (IRC)^[152] para estudiar cinco mecanismos de reacción diferentes, optimizando y calculando las frecuencias vibracionales de todas las moléculas encontradas. Posteriormente, refinaron las energías electrónicas de todas las moléculas con el nivel de teoría CCSD(T)/cc-pVTZ incluyendo la corrección de energía de punto cero obtenida con el nivel de teoría B3LYP/6-311G(d,p). Todos los cálculos fueron realizados con el *software* Gaussian 98^[153] y Gaussian 03.^[154] Además, calcularon las constantes de velocidad a lo largo del mecanismo de reacción.

Para iniciar, simularon la reacción sin barrera $\text{HC}_6\text{H} + \text{C}$ para obtener las moléculas principales de C_7H_2 , denominándolos complejos de colisión. Con la adición del carbono al triacetileno, obtuvieron cinco complejos de colisión (**Figura 1.5.1.**) que sirvieron como punto de partida para estudiar los mecanismos de reacción. Los complejos de colisión que obtuvieron son isomerizaciones de baja energía.

Cada uno de estos complejos de colisión fue el punto de partida para establecer las vías de reacción diferentes, de manera que reportaron 5 vías de reacción distintas, cada una con sus intermediarios y productos. En cada una de las vías, evaluaron cuáles son los caminos con mayor probabilidad de ocurrir, además de proporcionar a detalle cada una de las energías de las estructuras encontradas y las constantes de velocidad. En la **Figura 1.5.2.**, a manera de resumen, se presentan los caminos más probables de los cinco mecanismos de reacción. Sin embargo, en su estudio no reportaron ninguna estructura de los estados de transición.

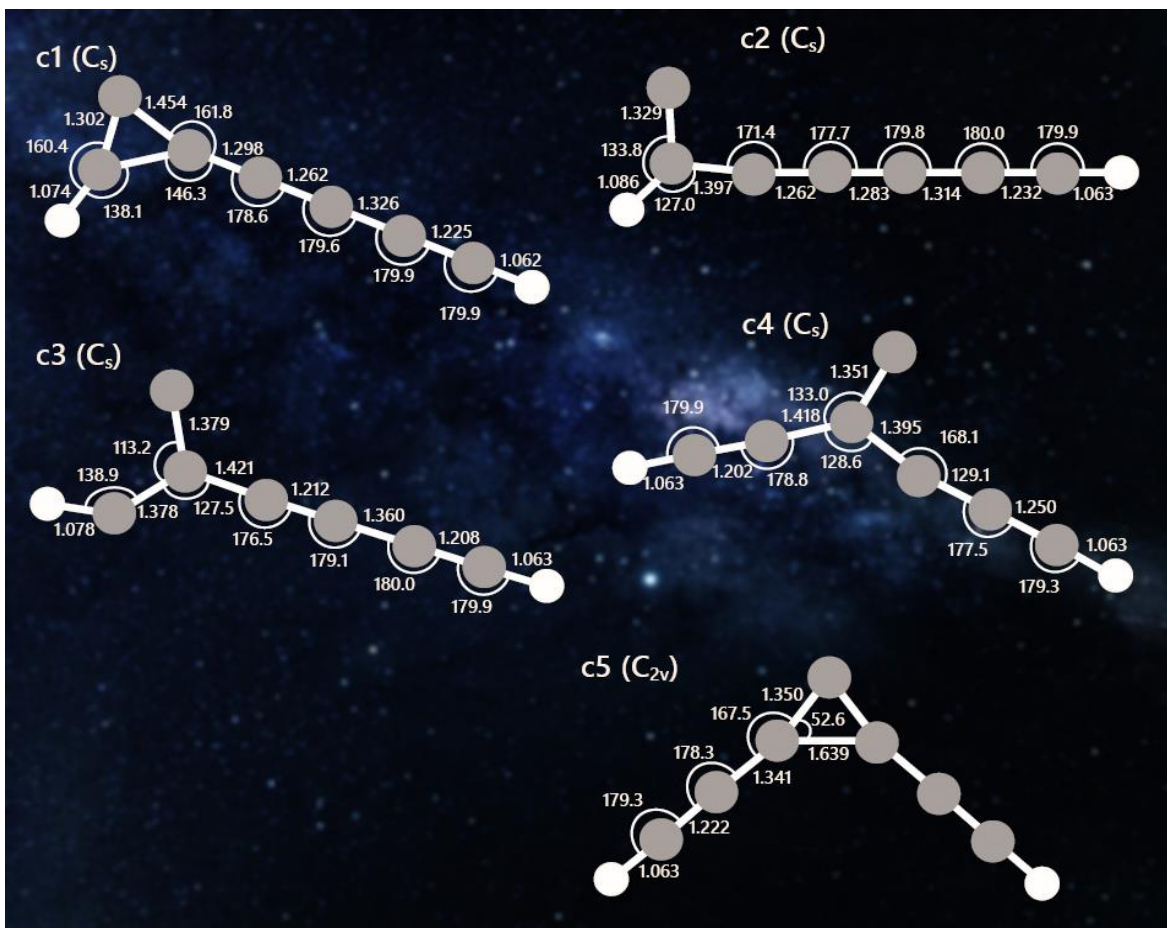


Figura 1.5.1. Complejos de colisión calculados por Sun *et al.* (2009).^[67] Se muestran las estructuras detalladas de los complejos de colisión (C1, C2, C3, C4, C5) y la simetría entre paréntesis. Las distancias de enlace están en Å y los ángulos de valencia en grados.

Del estudio de los mecanismos de reacción, encontraron un total de 113 isómeros de C_7H_2 . La estructura de menor energía que detectaron es la forma lineal HC_7H (i1) ($-103.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Concluyeron que, los cinco complejos de colisión terminaron en un solo producto final, el cual corresponde a la forma lineal de C_7H denominada p1+H, y esta reacción se realizó a través del isómero más estable encontrado, la forma lineal HC_7H denominada i1. Además, concluyeron que la reacción estudiada ($C + HC_6H$) es una vía eficiente para el agotamiento del triacetileno y la formación del radical C_7H en el medio interestelar. Por consiguiente, este tipo de reacciones sin barreras exotérmicas del estado fundamental de átomos de carbono con el triacetileno son rutas convincentes para que se sintetice C_7H en nubes moleculares frías.

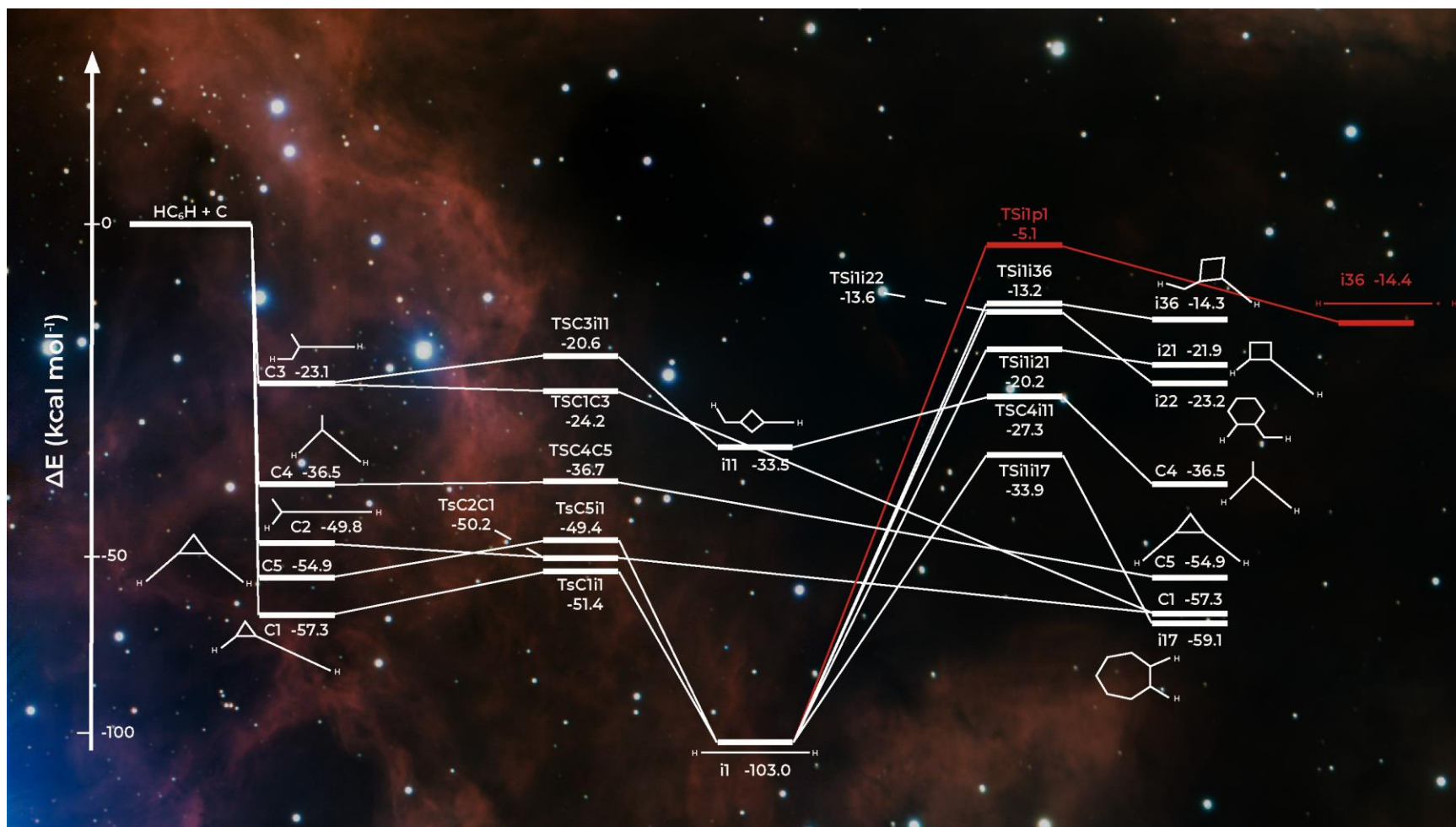


Figura 1.5.2. Resumen de las vías más probables calculadas por Sun *et al.* (2009).^[55] Se muestran los caminos que conducen a los isómeros más probables a partir de los cinco complejos de colisión.

CAPÍTULO 2

Planteamiento del Problema

De acuerdo a los antecedentes expuestos en el capítulo anterior, se puede observar que a pesar de los esfuerzos en el campo de la astronomía por detectar la molécula C_7H_2 , lamentablemente no se han podido descubrir indicios de dicha molécula en el medio interestelar.^[3] No obstante, moléculas precursoras a una cadena de carbonos más grande, como C_6H_2 , C_7H y C_8H , han sido detectadas en el medio interestelar,^[7-9] alimentado con ello la idea y la posibilidad de que sin duda alguna la molécula C_7H_2 puede estar presente en el medio interestelar.

Como consecuencia, el presente trabajo pretende dilucidar, de manera teórica, los posibles mecanismos de reacción para la posible formación de la molécula C_7H_2 partiendo de la reacción $HC_6H + C$. De esta manera, se pretende identificar a las estructuras de menor energía de C_7H_2 que puedan existir en el medio interestelar. Empleando métodos computacionales basados en la DFT y en la teoría Coupled Cluster (CC), será posible identificar con precisión los isómeros de la molécula C_7H_2 detallando las estructuras, la energía que requieren para formarse, así como sus probables mecanismos de formación, además del momento dipolar y las constantes rotacionales que puedan ayudar a los astrónomos en su detección.

Hipótesis

Usando los métodos basados en la teoría de la mecánica cuántica (métodos *ab initio* y la teoría DFT) implementados en diferentes programas computacionales es posible obtener propiedades estructurales y espectroscópicas de diferentes reactivos, estados de transición, intermediarios y productos que se llevan a cabo en reacciones químicas en el medio interestelar y circunestelar.

Objetivos

Objetivo General

Investigar los mecanismos de reacción partícipes en la reacción $\text{HC}_6\text{H} + \text{C} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_2$, identificando a los reactivos, intermediarios, productos y estados de transición en la formación de isómeros de C_7H_2 empleando el nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p). Además de ciertos parámetros espectroscópicos a nivel *ab initio* que ayuden a su detección en el medio interestelar.

Objetivos Específicos

1. Evaluar los complejos de colisión que se forman a partir de la reacción sin barrera $\text{HC}_6\text{H} + \text{C} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_2$.
2. Obtener los estados de transición y realizar cálculos de coordenadas de reacción intrínsecas (IRC)^[152] partiendo de la reacción $\text{HC}_6\text{H} + \text{C} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_2$.
3. Investigar otras estructuras de la molécula C_7H_2 y evaluarlas como posibles isómeros para encontrar otros complejos de colisión que no se generen a partir de una estructura lineal.
4. Explorar la isosuperficie de potencial de C_7H_2 y encontrar los isómeros más estables de esta molécula.
5. Determinar, mediante métodos *ab initio* (CCSD(T)), algunas características de las espectroscópicas presentes en los intermediarios y productos del path de la reacción $\text{HC}_6\text{H} + \text{C} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_2$.

CAPÍTULO 3

Marco Teórico

3.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

Considerando la aproximación Born-Oppenheimer (que asume que los movimientos electrónicos y nucleares pueden ser separados), el Hamiltoniano que describe un sistema molecular puede ser representado en términos de la siguiente expresión:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.1.1)$$

donde el primer término es la energía cinética del sistema, el segundo es un potencial externo que afecta a los electrones, y el tercero es una interacción de Coulomb entre los electrones. Todos los términos que involucran a los núcleos se incluyen en el potencial externo.

Teoremas de Hohenberg-Kohn.

La teoría del funcional de la densidad se basa en dos teoremas probados por primera vez por Hohenberg y Kohn.^[155] Los teoremas originales son aplicables solamente para estados fundamentales no-degenerados en la ausencia de un campo magnético, y establecen que:

Teorema 1 – Para cualquier sistema de partículas que interactúan con un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, este potencial es determinado únicamente, excepto cuando es constante, por el estado fundamental de la densidad de las partículas $n_0(\mathbf{r})$. Esto implica que el Hamiltoniano está totalmente determinado exclusivamente para un cambio constante de energía, de manera que las funciones de onda para los estados fundamentales puedan ser encontradas. Así que, todas las propiedades del sistema se pueden calcular a partir de la densidad del estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Debido a que existen dos funcionales diferentes para los potenciales externos $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ y $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$ que difieren en más de una constante y pero que aún así conducen a la misma densidad del estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$. Estos dos potenciales externos originan dos Hamiltonianos diferentes ($\hat{H}^{(1)}$ y $\hat{H}^{(2)}$), con dos funciones de onda para el estado fundamental ($\psi^{(1)}$ y $\psi^{(2)}$) y que sin embargo tienen la misma densidad para el estado fundamental $\rho_o(\mathbf{r})$. Puesto $\psi^{(2)}$ no es el estado fundamental de operador $\hat{H}^{(1)}$, entonces se cumple que:

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle. \quad (3.1.2)$$

De acuerdo con Hohenberg y Kohn, si el estado fundamental del sistema es no-degenerado, el último término del lado derecho se puede escribir como:

$$\langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle = \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle \quad (3.1.3)$$

$$= E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] \rho_o(\mathbf{r}), \quad (3.1.4)$$

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}). \quad (3.1.5)$$

Si se considera $E^{(2)}$ de la misma manera, la ecuación quedaría como:

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r [V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})] \rho_o(\mathbf{r}). \quad (3.1.6)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones (3.1.5) y (3.1.6), se llega a la desigualdad contradictoria $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}$, por lo que no pueden existir dos potenciales externos que difieran en más de una constante.

Teorema 2 – Es posible definir un funcional universal para la energía $E[n]$ en términos de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, válido para cualquier potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para un $V_{ext}(\mathbf{r})$ en particular, la energía exacta del estado fundamental de un sistema corresponde al valor del mínimo global de su funcional, y la densidad $\rho(\mathbf{r})$ que minimiza al funcional es la densidad exacta del estado fundamental $\rho_o(\mathbf{r})$.

Como todas las propiedades del sistema son determinadas si $\rho(\mathbf{r})$ está especificado, entonces cada propiedad se puede ver como un funcional de $\rho(\mathbf{r})$, incluyendo el funcional de la energía total:

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{II} \quad (3.1.7)$$

$$\equiv F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{II}, \quad (3.1.8)$$

donde E_{II} corresponde a la energía de interacción del núcleo. El funcional $F_{HK}[\rho]$ incluye todas las energías internas, cinéticas y potenciales del sistema de interacción de electrones:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho]. \quad (3.1.9)$$

Considere un sistema con una densidad del estado fundamental $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ con un potencial externo $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$:

$$E^{(1)} = E_{HK}[\rho^{(1)}] = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle. \quad (3.1.10)$$

Si existe otra densidad diferente, como $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$, que tiene asociada una función de onda $\psi^{(2)}$, la energía de este sistema $E^{(2)}$ es mayor que $E^{(1)}$ dado que:

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (3.1.11)$$

Por lo tanto, la energía en términos del funcional de Hohenberg-Kohn evaluada para $\rho_o(\mathbf{r})$ tiene un valor menor que cualquier otra expresión de la densidad $\rho(\mathbf{r})$.

Método de Kohn-Sham

Las ecuaciones abordadas por Kohn-Sham^[156] tienen como objetivo reemplazar la ecuación (3.1.1) sobre el problema de muchos cuerpos por un problema auxiliar de partículas independientes. En general, propusieron que la densidad del sistema interactuante original pueda ser descompuesta en un sistema no-interactuante más los términos de cuerpos agrupados en un funcional de la densidad de intercambio-correlación.

La aproximación de Kohn-Sham recae en dos supuestos:

1. La densidad exacta del estado fundamental puede ser representada por la densidad del estado fundamental de un sistema auxiliar de partículas no-interactuantes donde existe al menos un potencial $V(\mathbf{r})$ (no-interactuantes V-representables).
2. El Hamiltoniano auxiliar se elige para un operador cinético usual y un potencial efectivo local $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$ que actúa en un electrón de spin σ en un punto \mathbf{r} .

El sistema auxiliar de partículas independientes está definido por el Hamiltoniano auxiliar:

$$\hat{H}_{aux}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^\sigma(\mathbf{r}). \quad (3.1.12)$$

El potencial $V^\sigma(\mathbf{r})$ todavía no ha sido especificado y sus expresiones deben de aplicar para todos los potenciales $V^\sigma(\mathbf{r})$ en algún intervalo. Para un sistema de electrones independientes $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ que obedecen este Hamiltoniano, la densidad auxiliar del sistema se encuentra definida por la suma de los cuadrados de los orbitales para cada spin:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2, \quad (3.1.13)$$

y la energía cinética T_s está definida como:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle |\psi_i^\sigma| | \nabla^2 | \psi_i^\sigma \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\nabla \psi_i^\sigma|^2, \quad (3.1.14)$$

definiendo la energía de interacción clásica de Coulomb de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ interactuando con ella misma:

$$E_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.1.15)$$

Reformulando la expresión de Hohenberg-Kohn para el funcional de energía para el estado fundamental (3.1.8), la energía total del sistema queda expresada como un funcional de densidad de carga como:

$$E_{KS} = T_s[\rho] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[\rho] + E_{II} + E_{xc}[\rho]. \quad (3.1.16)$$

Aquí, $V_{ext}(\mathbf{r})$ es el potencial externo debido a los núcleos y otros campos externos y E_{II} es la interacción entre los núcleos. Todos los efectos de intercambio y correlación de los cuerpos se agrupan en la energía de intercambio-correlación E_{xc} . En términos del funcional de Hohenberg-Kohn (3.1.9), la energía de intercambio-correlación queda definida como:

$$E_{xc} = F_{HK}[\rho] - (T_s[\rho] + E_{Hartree}[\rho]), \quad (3.1.17)$$

o también:

$$E_{xc}[\rho] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[\rho] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[\rho]. \quad (3.1.18)^*$$

3.2 Funcional APFD

El funcional híbrido APFD (Austin-Frisch-Petersson-Dobek) fue desarrollado en 2012 por Austin *et al.*^[158] Este funcional de la densidad híbrido considera la dispersión empírica, por lo que es muy útil cuando en los sistemas ocurren interacciones débiles, como la dispersión de London. Las interacciones de energía de la dispersión de London entre dos átomos sin enlazar se expresan como una expansión multipolar:

$$V(R_{AB}) = \frac{C_{6,AB}}{R_{AB}^6} + \frac{C_{8,AB}}{R_{AB}^8} + \frac{C_{10,AB}}{R_{AB}^{10}} \dots \quad (3.2.1)$$

Para considerar la dispersión en este funcional, se toma el modelo atómico esférico (Spherical Atom Model, SAM), que puede combinarse con métodos *ab initio*, DFT, semiempíricos e incluso con campos de fuerza en mecánica molecular. La dispersión está dada a partir de la interacción entre dos capas esféricas en un medio polarizable. El funcional APFD considera el desarrollo de un modelo DFT-SAM para añadir una corrección empírica a la dispersión, misma que es adecuada para la predicción de energías y estructuras moleculares sin añadir un costo computacional elevado.

*Para una comprensión más extensa acerca de la Teoría del Funcional de la Densidad, o consultar las ecuaciones previamente mencionadas, se recomienda al lector consultar el libro *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* de R.M. Martin.^[157]

El modelo SAM considera el grosor de las capas esféricas como infinitesimal, con radios $r_{s,A}$ y $r_{s,B}$ respectivamente. Así, el potencial interatómico está dado por la expresión:

$$V(R_{AB}) = \frac{C_{6,AB}}{\left[R_{AB}^2 - (r_{s,A} + r_{s,B})^2\right]^3} \times \left\{ 1 - \frac{2}{R_{AB}^2} \left[r_{s,A}r_{s,B} - (r_{s,A} - r_{s,B})^2 \right] + O(R_{AB}^{-4}) \right\}, \quad (3.2.2)$$

donde el segundo término es numéricamente más pequeño que el primero y no provee una corrección principal. El SAM que emplea AFPD solo considera la primera parte de la ecuación (3.2.2):

$$V^{SAM}(R_{AB}) = \frac{C_{6,AB}}{\left[R_{AB}^2 - (r_{s,A} + r_{s,B})^2\right]^3}. \quad (3.2.3)$$

Expandiendo (3.2.3) como una serie de Taylor para un R_{AB} grande respecto a $r_{s,A} + r_{s,B}$ se obtiene:

$$V(R_{AB}) \approx \frac{C_{6,AB}}{R_{AB}^6} \left[1 + 3 \left(\frac{r_{s,A} + r_{s,B}}{R_{AB}} \right)^2 + 6 \left(\frac{r_{s,A} + r_{s,B}}{R_{AB}} \right)^4 + \dots \right]. \quad (3.2.4)$$

donde se puede observar que la compensación de la distancia interatómica efectiva $R_{s,AB} = r_{s,A} + r_{s,B}$ contiene un potencial donde hay contribuciones de R^{-6} , R^{-8} e incluso R^{-10} . Como estas expresiones no consideran interacciones a intervalos cortos, se debe combinar con una función de amortiguamiento, misma que emplea APFD.

El funcional híbrido APFD, que incluye dispersión, se considera uno de los funcionales que mejor compensa la precisión con el costo computacional para una amplia variedad de sistemas moleculares y problemas químicos, dando resultados precisos y accesibles para la mayoría de los espacios de trabajo computacionales. Los

resultados con este funcional se ven mejorados cuando se emplea con el conjunto de las bases de Pople, siendo los resultados comparables con métodos *ab initio*.^[159-160]

3.3 Teoría de Coupled Cluster (CC)

Dentro de la química computacional, los cálculos que emplean el nivel de teoría Coupled Cluster (CC) están considerados como cálculos de alta precisión. En sus comienzos, la teoría Coupled Cluster (CC) fue formulada para el estudio de la física nuclear, en particular los nucleones,^[161] posteriormente, solo fue aplicada en la química cuántica para estudiar el problema de la correlación electrónica.^[162] Hoy en día, esta teoría se encuentra extendida dentro de la química computacional.

La teoría CC usa un potencial de expansión de una función de referencia Φ_0 :

$$\psi_{CC} = |e^{\hat{T}} \Phi_0, \quad (3.3.1)$$

donde el operador de cluster \hat{T} viene dado por la suma de todos los posibles operadores de excitación sobre N electrones, y está definido como:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \hat{T}_N . \quad (3.3.2)$$

Los operadores de excitación \hat{T}_i generan todos los posibles determinantes excitados i desde la referencia:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_i^{\text{occ}} \sum_a^{\text{virt}} t_i^a \Phi_i^a , \quad (3.3.3)$$

$$\hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{virt}} t_i^a t_j^b \Phi_i^a \Phi_j^b ; . \quad (3.3.4)$$

donde t son los coeficientes de expansión (u operadores de amplitud). Expandiendo el operador exponencial $e^{\hat{T}}$ como una serie de Taylor:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{6}\hat{T}^3 + \frac{1}{24}\hat{T}^4 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k \quad (3.3.5)$$

Así, considerando la ecuación (3.3.2) correspondiente al operador de cluster \hat{T}_N y la ecuación (3.3.5), el operador $e^{\hat{T}}$ puede reescribirse como:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2\hat{T}_1 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 \right) + \left(\hat{T}_4 + \hat{T}_3\hat{T}_1 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{24}\hat{T}_1^4 \right) + \dots \quad (3.3.6)$$

donde esta aproximación exponencial en CC muestra que: el nivel de excitación en general no es debido a un solo operador de excitación y que restringiendo \hat{T} genera no solo excitaciones a cierto nivel, sino que también a niveles más altos tendiendo al infinito. En contraste con los métodos que incluyen teoría de perturbaciones (MPn) o interacción de configuraciones (CI), la teoría CC sin duda provee de una descripción más adecuada de los efectos de la correlación electrónica.

La ecuación de Schrödinger en CC está definida por:

$$\hat{H}e^{\hat{T}}\Phi_0 = E_{CC}e^{\hat{T}}\Phi_0 \quad (3.3.7)$$

y la energía CC esta definida por:

$$E_{CC} = \langle \Phi_0 | \hat{H}e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle \quad (3.3.8)$$

Como el \hat{H} contiene solo uno y dos operadores de electrones, solo los primeros términos de la serie exponencial generan valores diferentes a cero:

$$E_{CC} = \langle \Phi_0 | \hat{H} \left(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 \right) | \Phi_0 \rangle \quad (3.3.9)$$

donde las simplificaciones consecuentes conducen a una expresión de la energía CC desde las integrales para dos electrones sobre los orbitales moleculares (MOs):

$$E_{CC} = E_0 + \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) \times (\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle) . \quad (3.3.10)^{**}$$

**Para una mejor comprensión de la Teoría Coupled Cluster, o consultar las ecuaciones previamente mencionadas, se recomienda consultar el libro *Encyclopedia of Physical Science* de R.A. Meyers.^[163]

3.4 Método DLPNO-CCSD(T)

El modelo CCSD(T) basado en la teoría Coupled Cluster emplea excitaciones simples, dobles y triples. Sin embargo, para gran parte de la química computacional este modelo no puede ser elegido dado su tremendo costo computacional. Por tanto, se han buscado alternativas o el desarrollo de aproximaciones al modelo CCSD(T) que mantengan su precisión pero que reduzcan el costo computacional.^[164-165]

Una de estas alternativas es el método DLPNO-CCSD(T) (Domain-based Local Pair Natural Orbitals, DLPNO).^[166] DLPNO-CCSD(T) es un método coupled cluster que emplea los pares de orbitales naturales basados en dominios para comprimir el espacio de orbitales virtuales. Gracias a la aproximación de correlación local este método reduce significativamente el costo computacional. De hecho, este método puede ser tan rápido como métodos basados en la DFT,^[167] tan preciso como CCSD(T) para calcular energías de reacción^[168-170] e incluso es capaz de reproducir hasta en un 99.9% la energía de correlación de CCSD(T).^[171] Es relevante considerar que con el método DLPNO-CCSD(T) se calculó por primera vez a nivel de teoría CC una proteína (Crambina, 664 átomos).^[166]

En conclusión, el método DLPNO-CCSD(T) ofrece una alternativa a cálculos CC canónicos, con energías capaces de reproducir resultados CCSD(T) y con un costo computacional similar a funcionales DFT.

3.5 Momento dipolar y constantes rotacionales

Las imágenes que se han tomado del espacio, además de tener colores muy bellos, poseen una enorme cantidad de información científica. Una gran parte de esta información viene de analizar la luz y descomponerla en su espectro. Los colores específicos y la cantidad con la que se encuentran revelan información acerca de la temperatura, los átomos que están presentes y la velocidad del objeto astronómico

observado. Por estas y otras muchas razones, la espectroscopia es una herramienta esencial para la astronomía.

Las moléculas interestelares pueden ser identificadas a través de su espectro electrónico, vibracional y rotacional. Por ejemplo, las transiciones electrónicas ocurren generalmente en moléculas sencillas que están en la parte del espectro ultravioleta o visible(UV/Vis), las bandas vibracionales corresponden a longitudes de onda en el espectro infrarrojo (IR) y las líneas rotacionales están en longitudes de ondas de radio. Usualmente, las especies moleculares en fase gas son detectadas a través de las transiciones rotacionales junto con la ayuda de las detecciones en laboratorio.^[136] Las moléculas que no contienen momento dipolar permanente carecen en transiciones rotacionales permitidas.

Cuando los estados electrónicos iniciales y finales de una especie molecular son idénticos, pero no así sus estados vibracionales y rotacionales, la molécula sufre transiciones entre estados vibracionales y rotacionales. El análisis del elemento de la matriz del dipolo eléctrico comienza con la integral del dipolo electrónico:

$$\langle \psi_{ei} | \mu | \psi_{ei} \rangle = \mu(R) \quad . \quad (3.5.1)$$

Sin embargo, la integración sobre las coordenadas vibracionales internas no produce el momento dipolar promediado vibracionalmente. En cambio, se forma la integral dipolar de transición vibracional:

$$\langle \chi_{vf} | \mu | \chi_{vi} \rangle = \mu_{f,i} \quad , \quad (3.5.2)$$

donde χ_{vi} es el estado vibracional inicial y χ_{vf} el final.

Expresando $\mu(R)$ como una serie de potencias sobre la posición de equilibrio de la distancia de enlace (R_e colectiva e $R_{a,e}$ individual):

$$\mu(R) = \mu(R_e) + \sum_a \frac{\partial \mu}{\partial R_a} (R_a - R_{a,e}) + \dots \quad , \quad (3.5.3)$$

sustituyendo en la integral $\langle \chi_{vf} | \mu | \chi_{vi} \rangle = \mu_{f,i}$, con el hecho de que χ_{vi} y χ_{vf} son ortogonales, se obtiene:

$$\langle \chi_{vf} | \mu | \chi_{vi} \rangle = \mu(R_e) \langle \chi_{vf} | \chi_{vi} \rangle + \sum_a \frac{\partial \mu}{\partial R_a} \langle \chi_{vf} | (R_a - R_{a,e}) | \chi_{vi} \rangle + \dots \quad , \quad (3.5.4)$$

$$= \sum_a \frac{\partial \mu}{\partial R_a} \langle \chi_{vf} | (R_a - R_{a,e}) | \chi_{vi} \rangle + \dots \quad . \quad (3.5.5)$$

Si la vibración no produce una modulación en el momento dipolar (como un estiramiento simétrico en la molécula CO₂), la intensidad en el espectro infrarrojo desaparece porque $\left(\frac{\partial \mu}{\partial R_a}\right) = 0$ y la transición en el infrarrojo es inactiva.

El resultado de todas las contribuciones de los modos vibracionales a:

$$\sum_a \frac{\partial \mu}{\partial R_a} \langle \chi_{vf} | (R_a - R_{a,e}) | \chi_{vi} \rangle \quad , \quad (3.5.6)$$

corresponde a un vector μ_{trans} que se denomina el momento dipolar de transición vibracional. Este vector tiene sus componentes a lo largo de los tres ejes principales internos de la molécula. A partir de los ejes principales de la molécula, se pueden calcular los tres momentos principales de inercia denotados como: I_a, I_b y I_c . Con los momentos principales de inercia calculados, se pueden clasificar las moléculas en:

1. Trompo esféricas: $I_a = I_b = I_c$
2. Prolato: $I_a \neq I_b = I_c$
3. Oblato: $I_a = I_b \neq I_c$
4. Trompo asimétrica: $I_a \neq I_b \neq I_c$

Dentro de la aproximación del rotor rígido, las características espectroscópicas de dependen solamente de las constantes rotacionales del sistema molecular, donde las constantes rotacionales están relacionadas con los momentos de inercia de manera inversa.

Para una molécula trompo esférica, las constantes rotacionales están definidas como:

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \quad A = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad , \quad (3.5.7)$$

expresadas en cm⁻¹. Para una molécula poliatómica lineal, la constante rotacional B contiene términos adicionales, quedando definida como:

$$B = B_e - \sum_i a_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) - J(J + 1)D , \quad (3.5.7)$$

donde $-a_i$ representa el cambio en el equilibrio del valor B_e debido a una excitación de la vibración i -ésima, D el cambio por el estiramiento centrífugo y v_i el número cuántico para la excitación vibracional.

CAPÍTULO 4

Metodología

Como un esfuerzo por comprender la formación de diferentes isómeros interestelares de la molécula HC₇H (o también denominada C₇H), el presente trabajo evalúa varios mecanismos de reacción, estados de transición, intermediarios y posibles productos que participan en la formación de isómeros de la molécula C₇H₂ usando el nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p),^[158, 172] empleando el *software* Gaussian 09 Rev D.01.^[173] De igual manera las constantes rotacionales fueron calculadas usando la metodología mencionada anteriormente, mientras que los momentos dipolares fueron calculadas con el nivel de teoría DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ^[166] con el *software* ORCA 5.0.3.^[174]

4.1. Establecimiento de los complejos de colisión

Basándonos en trabajo realizado por Sun *et al.*,^[67] para establecer correctamente los complejos de colisión, mediante cálculos IRC se simuló la reacción entre la molécula lineal HC₆H y el átomo de C para obtener los complejos de colisión. Puesto que este tipo de reacciones esta descrita como "*reacciones sin barrera*" se hizo caso omiso en la búsqueda de un estado de transición al inicio de la reacción. Comenzando con la molécula lineal HC₆H, se agregó el átomo de C en cada segmento de la molécula. Además, cada complejo de colisión fue optimizado para alcanzar la estructura de mínima energía y se realizaron cálculos de frecuencias vibracionales para corroborar que la estructura obtenida correspondiera a un mínimo local o global.

4.2. Determinación de estados de transición y cálculos IRC

Posteriormente, los complejos de colisión sirvieron como punto de partida en la búsqueda de posibles estados de transición. Los estados de transición se encontraron utilizando el algoritmo Berny,^[175] en donde la estructura se optimiza hasta llegar a un punto de silla en lugar de un mínimo local. Los estados de transición encontrados se asignaron a las vías de reacción utilizando cálculos IRC para establecer los reactivos, los estados de transición, los intermediarios y los productos a lo largo de toda la vía. Las estructuras obtenidas se sometieron a cálculos de optimización y frecuencias

vibracionales para confirmar que las estructuras corresponden a un mínimo local o a estados de transición, si no presentan frecuencia imaginaria o solo una frecuencia imaginaria, respectivamente. Posteriormente, se obtuvieron las energías relativas para determinar la energía requerida para formar las moléculas, además de representar gráficamente los posibles mecanismos de reacción y determinar en el mejor de los casos las constantes rotacionales con el mismo nivel de teoría. Finalmente, todas las estructuras optimizadas con el funcional APFD (reactivos, intermediarios, productos y estados de transición) fueron sometidas a cálculos puntuales utilizando el nivel de teoría DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ, con la finalidad de refinar las energías obtenidas y determinar los momentos dipolares de manera precisa.

4.3. Tratamiento computacional para las moléculas que pierden un átomo de H y reacciones sin barrera

Para las moléculas que pierden un átomo de H para formar la molécula C_7H , se realizó un escaneo de superficie de energía potencial (PES). Se varió la distancia entre el H que se pierde y el carbono de la cadena más cercano, y también el ángulo que el H forma con los átomos adyacentes de la cadena de carbonos para obtener una superficie de energía potencial precisa y completa. Posteriormente, todos los valores recopilados del SCAN se analizaron en una base de datos para decidir qué punto de toda la superficie de energía potencial corresponden a los estados de transición más probables. Como este tipo de reacciones se describe como "*reacciones sin barrera*", se requiere de examinar exhaustivamente la superficie de energía potencial, debido a que la energía del estado de transición es prácticamente igual a la del producto, y en muchos casos es imposible encontrar un estado de transición. A continuación, se realizaron cálculos de optimización y frecuencias vibracionales tanto de los productos como los estados de transición encontrados, con la finalidad de verificar si se trataba de mínimos locales o estados de transición.

4.4. Búsqueda de otros complejos de colisión basados en estudios sobre isómeros de C_6H_2

Por otro lado, se realizó la simulación de la reacción entre isómeros de $C_6H_2 + C$ para obtener otros posibles complejos de colisión. Basándonos en la literatura sobre los isómeros de C_6H_2 , se escogieron las estructuras que se describen en dicha referencia y de manera preliminar se optimizaron y calcularon sus frecuencias vibracionales para

afinar las estructuras. De forma muy similar a la determinación de los complejos de colisión iniciales, se realizaron cálculos IRC con las estructuras seleccionadas de los isómeros de C_6H_2 , adicionando un átomo de C a cada átomo del isómero, de modo que se encontraron complejos de colisión a partir de isómeros de C_6H_2 .

4.5. Exploración de los isómeros de la molécula C_7H_2 y características espectroscópicas de C_7H_2

Se analizaron 356 posibles isómeros de C_7H_2 . Cada uno de estos isómeros, fueron sujetos a cálculos de optimización a nivel de teoría APFD/6-31+G(d,p) para establecer cuales isómeros son los de menor energía. Posteriormente, de este gran compendio de isómeros se seleccionaron los de menor energía (menores a 100.0 kcal mol⁻¹), los cuales fueron reoptimizados con el nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p).

Finalmente, se analizaron las constantes rotacionales y los momentos dipolares de las estructuras obtenidas en las vías C1 y C5. Para mejorar la precisión de la energía y de los momentos dipolares, se realizaron cálculos puntuales a las estructuras previamente optimizadas, con el nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p)//DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ.

CAPÍTULO 5

Resultados y Discusión

5.1 Complejos de colisión (C1 y C5)

Como los complejos de colisión se obtienen a través de la reacción $\text{HC}_6\text{H} + \text{C}$, la cual es descrita como una reacción sin barreras,^[67] no se contempló la posible existencia de un estado de transición asociado. Una de las características de las reacciones sin barrera es que ocurren de una manera muy rápida y eficaz, por lo que tienden a tener muy baja o ninguna energía de activación.^[176] Algunos ejemplos de reacciones sin barrera son $\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_2$ ^[177] y $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HO}_2$ ^[178] donde las constantes de velocidad para muchas reacciones entre ion-molécula o especies neutras no necesariamente obedecen a la ecuación de Arrhenius, que tiene una dependencia negativa en la temperatura. En otras palabras, las constantes de velocidad se incrementan a medida en que la temperatura disminuye,^[179] siendo muy favorable en el medio interestelar y circunestelar.

En la **Figura 5.1.1.**, se muestran los cálculos IRC que se realizaron para simular la adición del átomo del C en cada átomo a lo largo de la cadena lineal de la molécula HC_6H , resultando en dos complejos de colisión principales denominados C1 y C5, respectivamente. La importancia de estos complejos de colisión es que sirvieron de punto de partida para localizar los varios estados de transición y la subsecuente investigación de las vías de reacción.

Las geometrías optimizadas de ambos complejos de colisión se muestran en detalle en la **Figura 5.1.2.** Estas estructuras, C1 y C2, son muy similares a las estructuras reportadas por Sun *et al.*^[67] Sin embargo, en su estudio estos autores encontraron cinco complejos de colisión principales (C1, C2, C3, C4 y C5), mientras que en el presente trabajo solo se identificaron dos complejos de colisión a pesar de los esfuerzos por reproducir sus complejos de colisión. Incluso, se empleó el mismo nivel de teoría y las mismas geometrías de los complejos de colisión C2, C3 y C4, sin embargo, no fueron localizados.

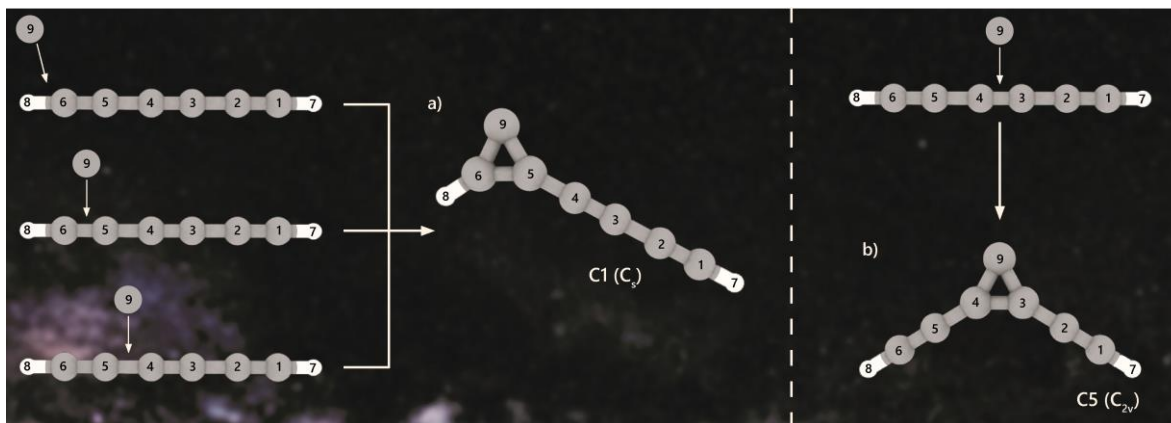
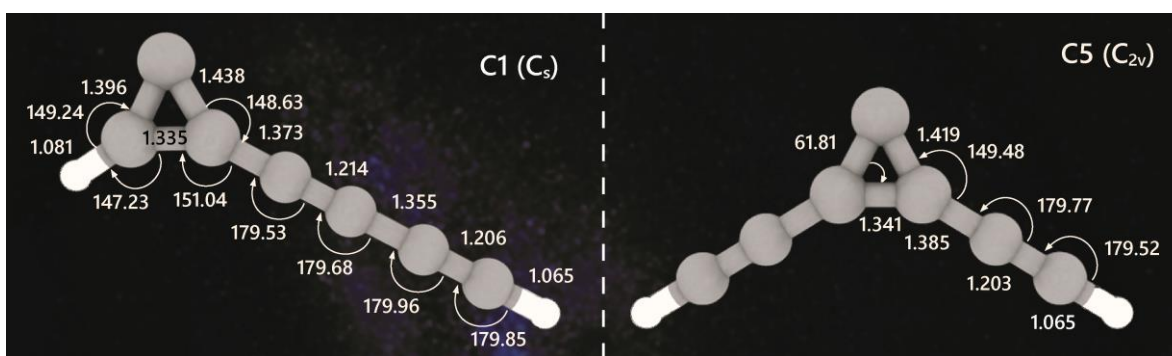


Figura 5.1.1. Simulación de la reacción entre la molécula lineal HC_6H y el átomo de C. Complejos de colisión denominados a) C1 y b) C5. El grupo puntual correspondiente se indica entre paréntesis.



5.1.2. Geometrías optimizadas de los complejos de colisión C1 y C5. Los complejos de colisión optimizados a nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p). Los grupos puntuales se muestran entre paréntesis, las distancias de enlace están en Å y los ángulos de valencia en grados.

5.2 Mecanismo de reacción C1

En primera instancia, con las estructuras de los complejos de colisión encontrados de manera correcta, se comenzó la búsqueda de los estados de transición en la vía C1. A través de esta vía, se encontraron 30 estados de transición, cuyas energías relativas están dentro del intervalo de -46.59 a -125.72 kcal mol $^{-1}$. Como lo muestran las Figuras 5.2.1 y Continuación. Figura 5.2.1, los estados de transición consistieron en desplazamientos de hidrógeno o ruptura del enlace C-C. Además, en la vía C1 se encontraron un total de 9 intermediarios y 19 productos. Dada la gran cantidad de estructuras encontradas en esta vía, se dividió en dos secciones para permitir apreciar de mejor manera los mecanismos de reacción (primera parte Figura 5.2.1 y segunda parte Continuación. Figura 5.2.1). Así mismo, para poder facilitar la localización de estructuras, se propuso la siguiente nomenclatura: (i) intermediarios, (TS) estados de transición, (l) isómeros, (p) productos y (pnH) estructuras que pierden un hidrógeno.

En la primera parte, los estados de transición están en un intervalo de energía de -67.81 a -118.137 kcal mol⁻¹. La mayoría de los estados de transición tiene energías de activación muy altas, lo cual implica que se requiere mucha energía para que la reacción se lleve a cabo y, por consiguiente, la reacción seguirá un proceso lento. Además, si se toman en cuenta las condiciones del medio interestelar y la dependencia que tiene la temperatura con la velocidad de reacciones, entonces este tipo de reacciones se espera que ocurran de manera muy lenta. Sin embargo, no todas las energías de activación son elevadas. El estado de transición TS_I3_7 está solamente 3.69 kcal mol⁻¹ por encima del reactivo, pero como se muestra en la Figura 5.2.1, para llegar a esa etapa de la reacción tendría que atravesar varias reacciones anteriores. Otros estados de transición con menor energía corresponden a TS_I5_3 y TS_p14. El estado de transición con mayor energía corresponde a TS_I4_2 (81.87 kcal mol⁻¹ por encima del reactivo). Además, el producto I5_3 presenta dos estados de transición asociados: TS_I5_3 y TS'_I5_3. Un hecho interesante es que la estructura del TS'_I5_3 tiene una mayor energía de activación debido a que se lleva a cabo una migración del átomo de hidrógeno y ocurre un rearrreglo en un anillo de 7 átomos de carbono.




En la segunda parte de la vía de reacción C1, la mayoría de estados de transición son estructuras de alta energía, donde la más alta presenta una energía de 116.69 kcal mol⁻¹ (TS_i7) por encima de su reactivo. El estado de transición de menor energía, respecto a su reactivo fue TS_I5_3' (-125.72 kcal mol⁻¹), pero de la misma manera que el de menor energía encontrado en la primera parte, para llegar a este paso de la reacción se necesita pasar por reacciones anteriores. También, se encontraron dos estados de transición asociados al mismo producto, como el caso de TS_I2_3, TS'_I2_3 y de TS_i1, TS'_i1. Sin embargo, las energías de activación que presentan son cercanas entre sí ya que no revelan un cambio estructural significativo.

La estructura de menor energía de esta vía (incluyendo reactivos y productos) fue C1, con -163.18 kcal mol⁻¹. Comparándola con la estructura y la energía obtenida por Sun *et al.*,^[67] aunque la estructura no difiere sustancialmente, la energía que reportamos tiene una diferencia de -105.88 kcal mol⁻¹. No obstante, Sun *et al.* encontraron que la estructura más estable en esta vía corresponde a la forma lineal de C₇H₂ denominada i1 (-103.0 kcal mol⁻¹), mientras que en el presente trabajo se encontró que dicha estructura no corresponde a la de menor energía (-146.49 kcal mol⁻¹), además de encontrarse 16.69 kcal mol⁻¹ por encima de C1. Como un hecho interesante, la mayoría de estructuras de menor energía presentan anillos de tres y de siete átomos de carbono, como I4_2 (-149.26 kcal mol⁻¹), I6_1 (-157.09 kcal mol⁻¹) y C5

(-160.98 kcal mol⁻¹), esta última fue la segunda estructura de menor energía. Es muy importante señalar que la estructura C1, la cual es la de menor energía, ha sido detectada de manera exitosa en laboratorio.^[53]

De todas las moléculas encontradas, tres son de especial importancia: p1H+H, p2H+H y p4H+H (**Tabla 5.2.1**). Aunque, estas reacciones de las moléculas pnH se espera que sean reacciones sin barrera, se hicieron esfuerzos por explorar la superficie de energía potencial y tratar de localizar algún estado de transición oculto que permitiera a la molécula de C₇H₂ perder un átomo de H y formar la molécula C₇H. Para el caso de p4H+H, se hicieron intentos por encontrar algún estado de transición asociado, pero no pudo ser localizado satisfactoriamente, además de que este isómero es de alta energía (7.49 kcal mol⁻¹). Por otro lado, la importancia de encontrar estas moléculas recae en el hecho de que la molécula C₇H ha sido detectada con éxito en el medio interestelar. Guélin *et al.*,^[40] detectaron de manera exitosa la estructura lineal de C₇H y comparando con nuestros esfuerzos teóricos, es probable que esta estructura lineal sea la más estable para el caso de C₇H. Sin embargo, es necesario hacer una exploración exhaustiva de este tipo de reacciones sin barrera, además de explorar los isómeros de C₇H para llegar a una conclusión aceptable.

Tabla 5.2.1. Moléculas pnH de la vía C1. Se muestra la energía absoluta (E) y las energías relativas (ΔE) de los estados de transición y de las moléculas pnH encontradas en esta vía, además de las estructuras de p1H, p2H y p4H. Las optimización de las moléculas, así como la energía presentada, fueron calculadas en el nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p).

Moléculas pnH de la vía C1			
Molécula	E (Hartrees)	ΔE (kcal mol ⁻¹)	
TS_p1H	-267.33538	-16.16373	p1H
p1H	-266.83589	-	
p1H + H	-267.33814	-17.89590	
TS_p2H	-267.31872	-5.71363	p2H
p2H	-266.81982	-	
p2H + H	-267.32206	-7.80980	
TS_p4H	-	-	p4H
p4H	-266.79542	-	
p4H + H	-267.29767	7.49977	

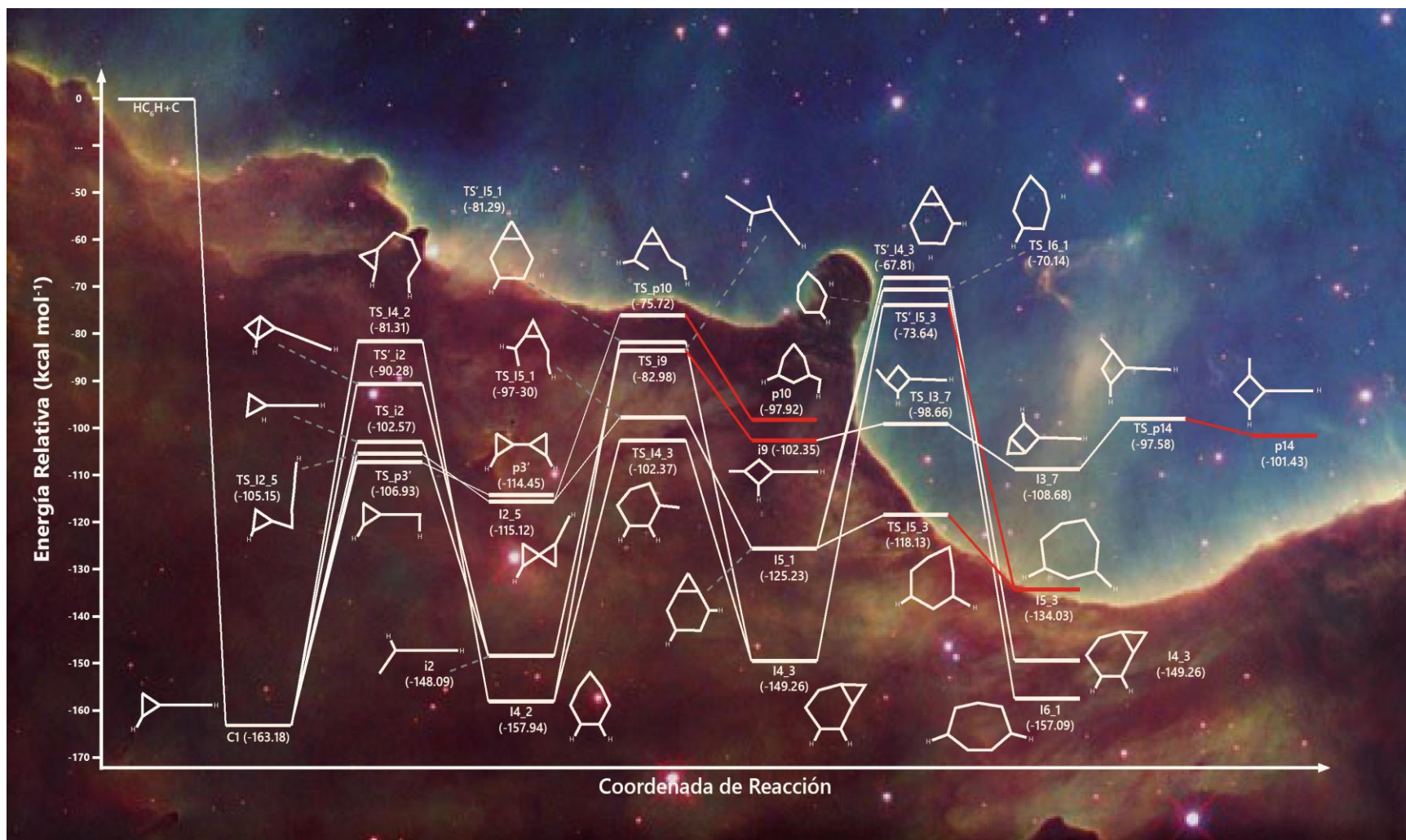
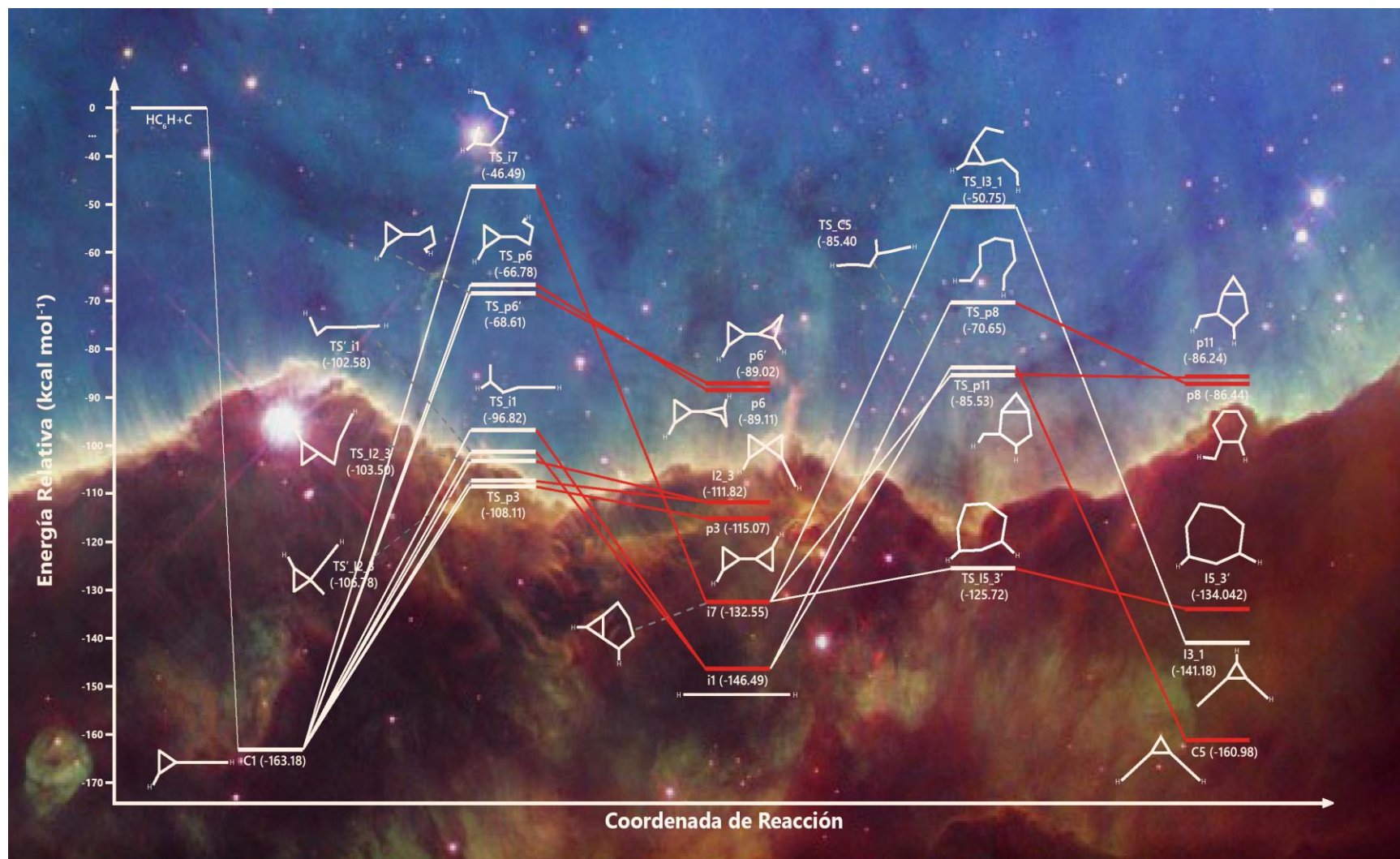


Figura 5.2.1. Primera parte de la vía de reacción C1. Todas las moléculas fueron calculadas usando el nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p)//DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ. Las energías que se muestran en kcal mol⁻¹ y las líneas remarcadas en color rojo corresponden con los caminos que llegaron a las mismas estructuras encontradas en Sun *et al.*^[67]



Continuación. Figura 5.2.1. Segunda parte de la vía de reacción C1. Todas las moléculas fueron calculadas usando el nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p)//DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ. Las energías que se muestran en kcal mol⁻¹ y las líneas remarcadas en color rojo corresponden con los caminos que llegaron a las mismas estructuras encontradas en Sun *et al.*^[67]

5.3 Mecanismo de reacción C5

En la vía C5, mostrada en detalle en la **Figura 5.3.1**, se encontraron un total de 10 estados de transición. El intervalo de energías de los estados de transición en esta vía fue de -81.57 a -127.58 kcal mol⁻¹. El estado de transición TS_C5, que conduce a la molécula lineal HC₇H (i1), fue el mismo que en la vía C1. Sin embargo, se encontró otro estado de transición asociado a esta molécula (TS'_C5). Ambos estados de transición son cercanos en energía, sin embargo, el estado de transición TS'_C5 tiene una energía relativa de 88.20 kcal mol⁻¹, mientras que TS_i1 de 85.40 kcal mol⁻¹. A diferencia de la vía C1, en esta vía, todos los estados de transición presentan una energía de activación considerable para que se lleve a cabo una reacción.

Además, en esta vía se encuentran algunos productos de la vía C1, como I4_2, i1, I2_3 y C1. En esta vía las estructuras de menor energía corresponden a C1 (-163.18 kcal mol⁻¹), C5 (-160.98 kcal mol⁻¹), I4_2 (-157.94 kcal mol⁻¹) e i1 (-146.49 kcal mol⁻¹). También, se encontraron estructuras que solo se forman en esta vía, como I2_5 (-115.12 kcal mol⁻¹) e I2_1 (-142.45 kcal mol⁻¹). Nuevamente, las estructuras de menor energía presentan anillos de 3 (C1 y C5) y 7 átomos de carbono (I4_2).

Así como en la vía C1, la molécula p5H es de particular interés. El propósito de estudiar estas cinco moléculas (p1H, p2H, p3H, p4H y p5H) fue, además del hecho de que la molécula C₇H ya ha sido detectada de manera exitosa, un trabajo realizado por Takashi (2000)^[180] ayudó a decidir qué moléculas debíamos someter a cálculos. En su trabajo, estos autores investigaron teóricamente algunos posibles isómeros de radicales de cadenas de carbono de C_nH ($n = 2-8$), donde C₇H tiene cuatro posibles isómeros que corresponden a las estructuras que se obtuvieron en este trabajo. De la misma forma, y en concordancia con nuestros resultados, ellos también encontraron que la molécula denominada p1H es la de menor energía, seguida por p2H, p4H y p5H. La estructura y la energía de p5H se muestran en la **Tabla 5.3.1**.

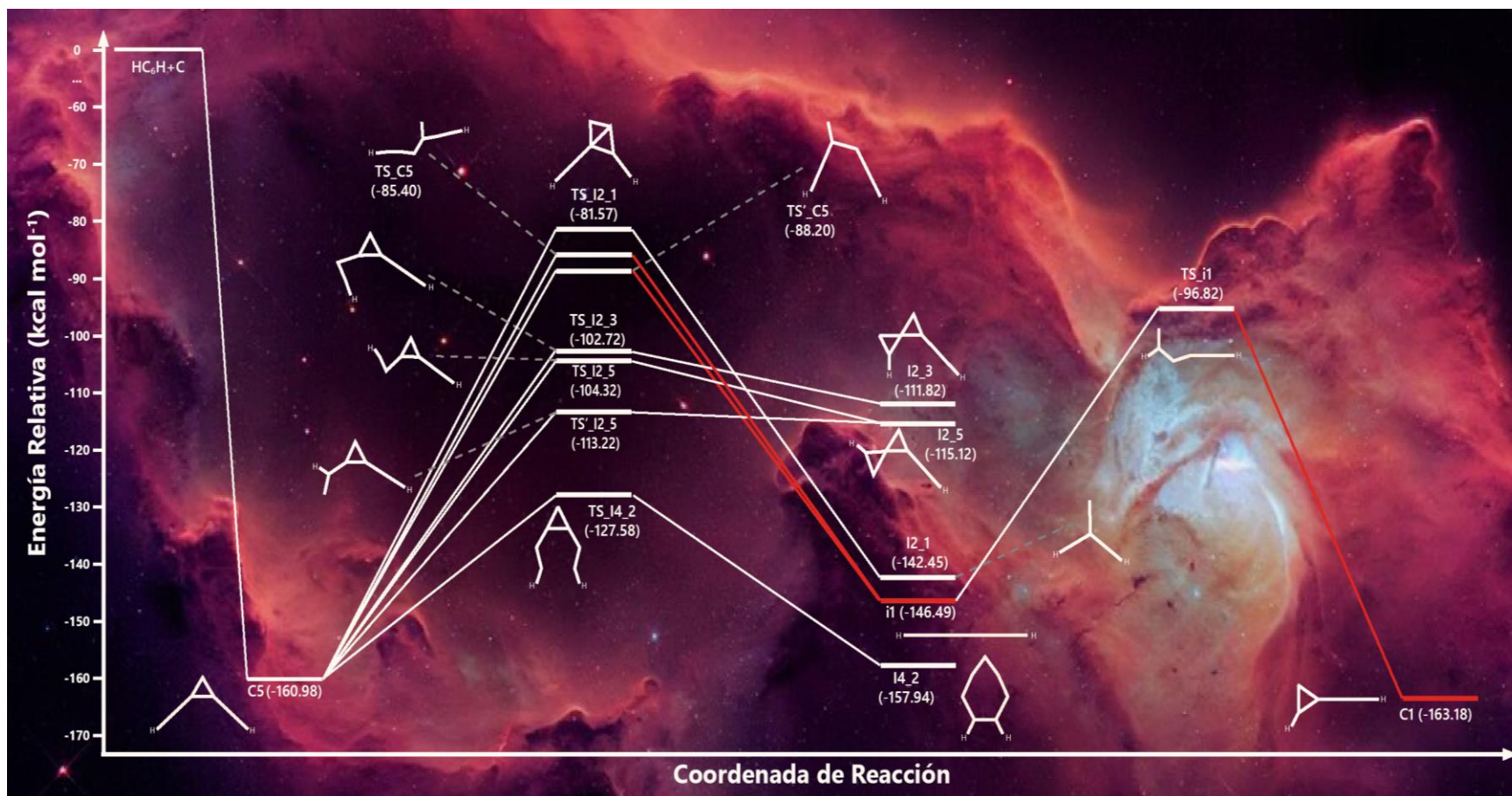
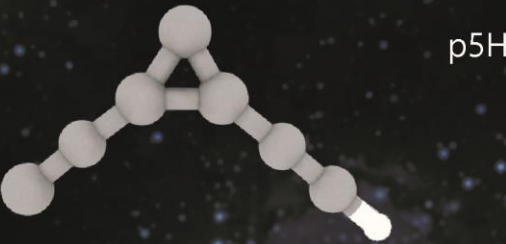


Figura 5.3.1. Vía de reacción C5. Todas las moléculas fueron calculadas usando el nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p)//DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ. Las energías se muestran en kcal mol⁻¹ y las líneas remarcadas en color rojo corresponden a los caminos de reacción de las mismas estructuras encontradas por Sun *et al.*^[67]

Tabla 5.3.1. Molécula p5H de la vía C5. Se muestra la energía absoluta y las energías relativas de los estados de transición y de la molécula p5H de esta vía, además de la estructura de p5H. Las optimización de las moléculas, así como la energía presentada, fueron calculadas en el nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p).

Molécula p5H (vía C5)		
Molécula	E (Hartrees)	ΔE (kcal mol ⁻¹)
TS_p5H	-267.28959	12.57388
TS'_p5H	-267.28902	12.93161
p5H	-266.78909	-
p5H + H	-267.29134	11.47308



5.4 Otros isómeros de C₆H₂

En primer lugar, para poder decidir que isómeros tomaríamos en cuenta para los cálculos computacionales, se buscaron otros trabajos acerca de posibles isómeros de HC₆H y HC₇H. Un trabajo realizado por Sattelmeyer y Stanton^[137] describió 9 posibles isómeros de HC₆H, y otro trabajo llevado a cabo por Thimmakondur y Karton^[146] describió varios isómeros de HC₇H. Para los isómeros de HC₇H, se eliminó un átomo de C de las moléculas propuestas para pretender que fueran posibles isómeros de HC₆H. Una vez que las estructuras fueron seleccionadas, se realizaron cálculos de optimización y de frecuencias vibracionales para obtener las estructuras de mínima energía. De un total de 16 isómeros seleccionados, solo 6 de ellos concluyeron de manera exitosa (ISO1, ISO2, ISO3, ISO4, ISO5, e ISO6). Todas las estructuras anteriores fueron optimizadas usando el nivel de teoría APFD/6-311G+(2d,p) y son presentadas de las **Figuras 5.4.1 a 5.4.6**.

Comparando las energías de estos seis isómeros, la estructura de menor energía corresponde a la forma lineal de molécula HC₆H. Las energías relativas de

dichos isómeros, respecto a la forma lineal, están en un intervalo de $74.93 \text{ kcal mol}^{-1}$ $-36.84 \text{ kcal mol}^{-1}$ (**Tabla 5.4.1**). Un hecho interesante es que, el isómero de menor energía (ISO5), es una estructura que consta de un anillo de 6 átomos de carbono, y la siguiente estructura de menor energía (ISO4) también forma un anillo de 6 átomos de carbono. Adicionalmente, la estructura de mayor energía (ISO3) tiene una forma muy similar a la estructura de menor energía encontrada para C_7H_2 (C1), además de tener el mayor momento dipolar (8.68 Debye).

Habiendo caracterizado y determinado los isómeros iniciales correctamente, el siguiente paso fue llevar a cabo la reacción de la adición del carbono y los isómeros mediante cálculos de IRC, de la misma forma que se determinaron los complejos de colisión. Siguiendo la idea de que este tipo de reacciones son sin barrera, se hizo caso omiso a la determinación de estados de transición. Se encontraron un total de 21 isómeros de C_7H_2 , muchos de los cuáles estaban presentes en las vías C1 y C5. Casi todos los isómeros encontrados formaron anillos en su estructura.

Tabla 5.4.1. Isómeros de HC_6H . Se muestra la energía absoluta (E), las energías relativas (ΔE) y los momentos dipolares (μ) de los isómeros encontrados de HC_6H . La optimización de las moléculas fue realizada a nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p) y las energías presentadas y momentos dipolares fueron calculados en el nivel de teoría DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ.

Isómeros de HC_6H			
Molécula	E (Hartrees)	ΔE (kcal mol ⁻¹)	$ \mu $ (Debye)
HC_6H	-229.20271	-	0.0
$\text{HC}_6\text{H} + \text{C}$	-266.88695	0.0	-
ISO1	-229.08330	-	8.68559
ISO1 + C	-266.76754	74.93000	-
ISO2	-229.35130	-	1.89879
ISO2 + C	-266.79088	60.28084	-
ISO3	-229.36753	-	5.02568
ISO3 + C	-266.76689	75.33976	-
ISO4	-229.37978	-	1.05080
ISO4 + C	-266.81429	45.59372	-
ISO5	-229.37878	-	1.65866
ISO5 + C	-266.82823	36.84494	-
ISO6	-229.41829	-	0.00006
ISO6 + C	-266.80495	51.45311	-

Isómero 1 (ISO1)

De acuerdo con los cálculos computacionales previos, la reacción entre ISO1 + C genera un total de 5 posibles isómeros de la molécula C_7H_2 , como se muestra en la Figura 5.4.1. Todos los isómeros encontrados presentan anillos en su estructura, así como los isómeros I1_4 e I1_5 que tienen una doble formación de anillos. Un hecho interesante es que la estructura I1_6, además de que es la de menor energía ($-135.28 \text{ kcal mol}^{-1}$), tiene una estructura similar al isómero de C_7H_2 de menor energía (C1) encontrado en las vías C1 y C5. De la misma forma, ninguna de estas estructuras fue encontrada en la vía C1 o en la vía C5.

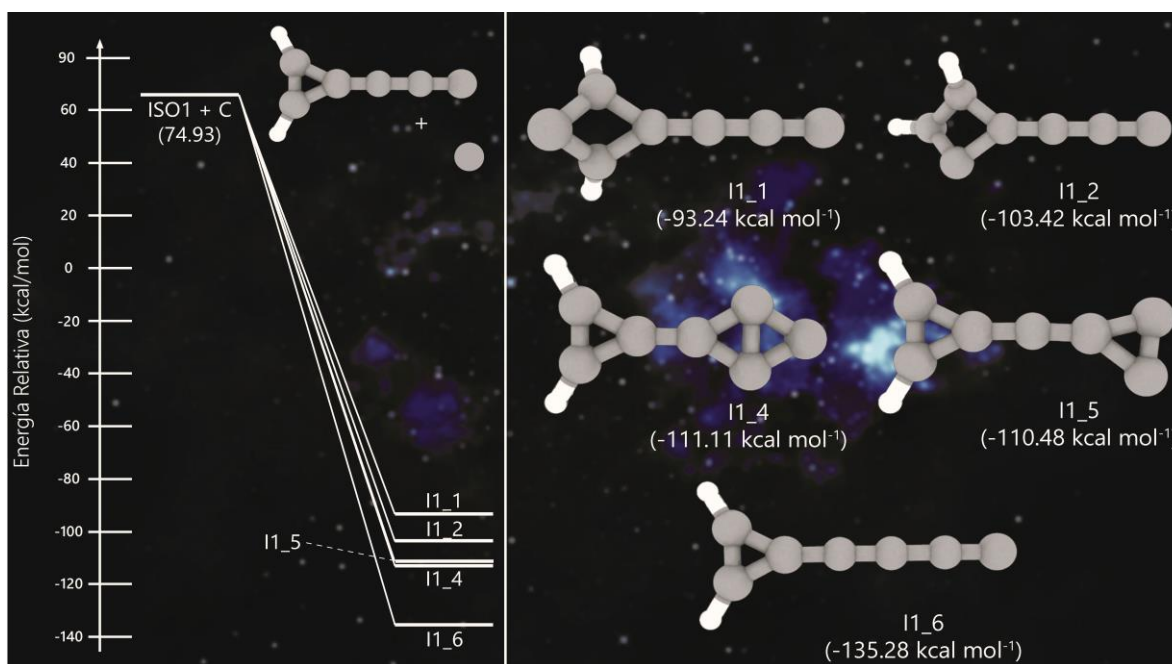


Figura 5.4.1. Simulación de la reacción entre el isómero 1 de C_6H_2 (ISO1) y el átomo de C. La adición del C a cualquier segmento de ISO1 genera 5 isómeros posibles de C_7H_2 . Ninguna de estas estructuras fue encontrada en las vías C1 y C5. Las estructuras fueron optimizadas a nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p)//DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ.

Isómero 2 (ISO2)

En la vía del ISO2, se encontraron 3 posibles isómeros de C_7H_2 a partir de la reacción inicial, como se muestra en la **Figura 5.4.2**. Aunque el isómero ISO2 tiene una energía muy alta ($60.28 \text{ kcal mol}^{-1}$), los productos presentan energías muy bajas desde -142.45 a $-111.82 \text{ kcal mol}^{-1}$.

En esta vía, hay dos isómeros con energías muy cercanas, I2_3 e I2_5. Estos dos isómeros tienen dos anillos de tres átomos de carbono, se puede observar que

su estructura es muy parecida, solo con la diferencia de que la cadena de carbono en I2_3 está localizada hacia abajo y en I2_5 hacia arriba. Esta ligera diferencia en la estructura hace que I2_5 sea ligeramente más estable. Además, I2_3 se encontró en las vías C1 y C5, mientras que I2_5 sólo en la vía C5.

El isómero de menor energía encontrado en esta vía corresponde a I2_1, el cual no tiene ninguna formación de anillo en su estructura final. Es más, presenta una estructura abierta en donde todas las cadenas de carbono tienen la misma cantidad de carbonos, además de tener una simetría C_{2v} donde los hidrógenos recaen en dos de los extremos. Este isómero fue encontrado solamente en la vía C5.

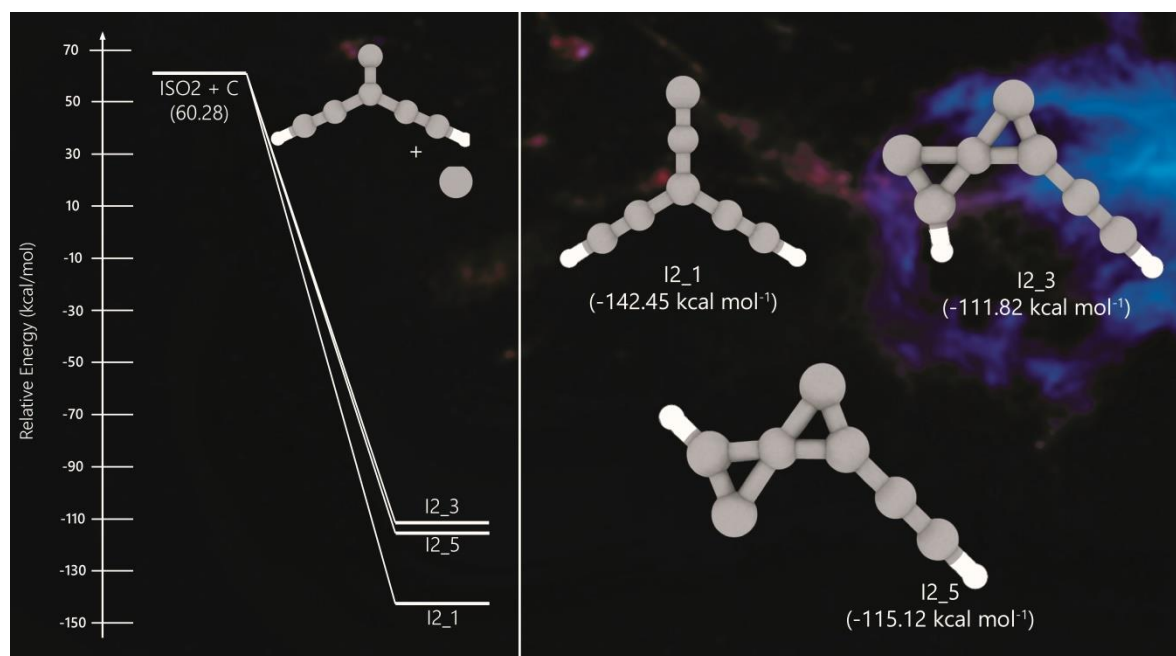


Figura 5.4.2. Simulación de la reacción entre el isómero 2 de C_6H_2 (ISO2) y el átomo de C. La adición del C a cualquier segmento de ISO2 genera 3 isómeros posibles de C_7H_2 . Las estructuras fueron calculadas a nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p)//DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ.

Isómero 3 (ISO3)

ISO3 fue el isómero de C_6H_2 encontrado de más alta energía ($75.33 \text{ kcal mol}^{-1}$). Nuevamente, aunque este isómero es de muy alta energía, los productos de esta reacción son de muy baja energía (desde -141.18 a $-87.85 \text{ kcal mol}^{-1}$). En esta vía, se encontraron 5 posibles isómeros de C_7H_2 , como se muestra en la **Figura 5.4.3**. El isómero de mayor energía corresponde a I2_6 ($-87.85 \text{ kcal mol}^{-1}$), el cual presenta una estructura con dos anillos de tres átomos de carbono, en donde los hidrógenos están situados en extremos opuestos. Así mismo, los isómeros I3_6, I3_5 e I3_4 tienen

energías muy cercanas. En el caso de I3_5 e I3_6, las estructuras son muy similares, donde solo rota una parte de un anillo, localizándose hacia abajo en I3_5 y hacia arriba en I3_6.

Los isómeros I3_1 e I3_7 se encontraron en la vía C1. El isómero I3_7 consta de dos anillos, uno de cuatro átomos y el otro de tres átomos de carbono, siendo el segundo de menor energía encontrado en esta vía ($-105.58 \text{ kcal mol}^{-1}$). El isómero I3_1 fue el de menor energía ($-141.18 \text{ kcal mol}^{-1}$). La estructura de este isómero es muy cercana al segundo isómero más estable (C5) de la vía C1 y C5, con la diferencia de que el átomo de hidrógeno esta en la punta del anillo.

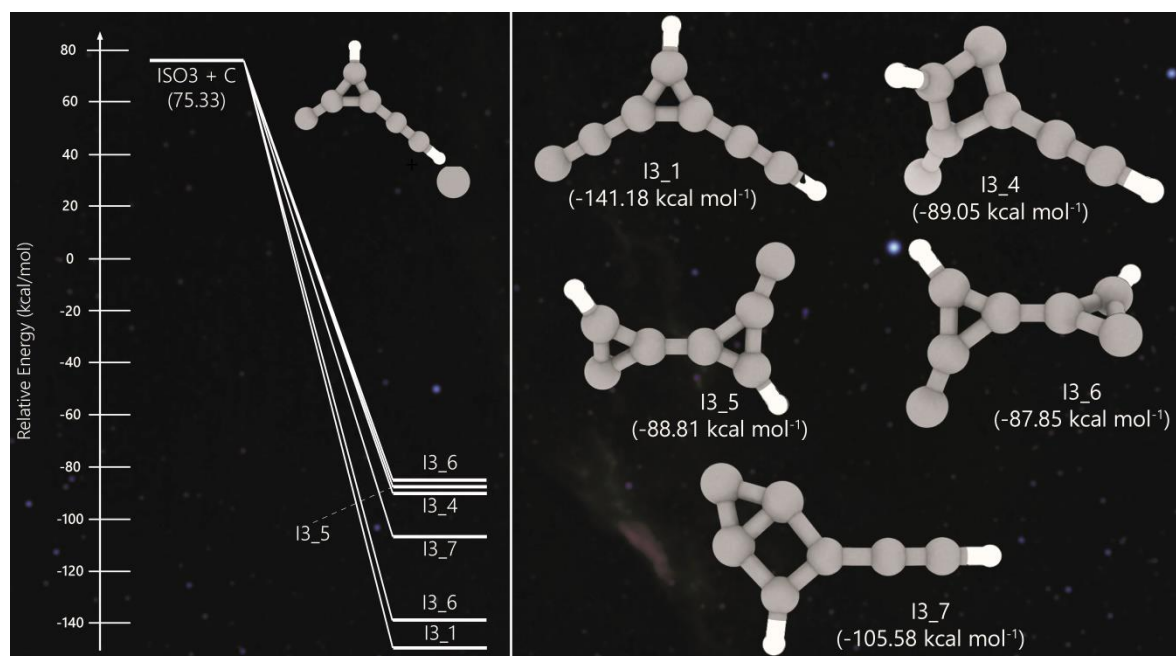


Figura 5.4.3. Simulación de la reacción entre el isómero 3 de C_6H_2 (ISO3) y el átomo de C. La adición del C a cualquier segmento de ISO3 genera 5 isómeros posibles de C_7H_2 . Las estructuras fueron calculadas a nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p)//DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ.

Isómero 4 (ISO4)

Entre los isómeros de menores energías encontrados, varios de ellos se encuentran en la vía que involucra al isómero ISO4 (ver **Figura 5.4.4**). Todos estos isómeros, que constan de anillos de 5 o 7 átomos de carbono, tienen energías relativas de -157.94 a $-125.54 \text{ kcal mol}^{-1}$. El isómero de mayor energía (I4_1), es un anillo de 7 átomos de carbono con los átomos de hidrógeno uno al lado del otro. Cabe destacar que dicho isómero no se encontró en la vía C1 y tampoco en la vía C5.

Los isómeros de menor energía fueron I4_2 (-157.94 kcal mol⁻¹) e I4_3 (-149.26 kcal mol⁻¹), respectivamente. Ambos isómeros tienen una estructura similar, pero la diferencia recae en dos cosas principalmente: la posición de los átomos de hidrógeno a lo largo del anillo y la cantidad de átomos de carbono que conforman al anillo. El isómero I4_3 presenta dos anillos, el más largo de 5 átomos y otro de 3 átomos de carbono, mientras que isómero I4_2 forma un anillo con 7 átomos de carbono. Todo parece indicar que este tipo de anillos, presentes a través de las vías C1 y C5, han mostrado reducir considerablemente la energía de la molécula. Ambas estructuras fueron encontradas en las vías C1 y C5.

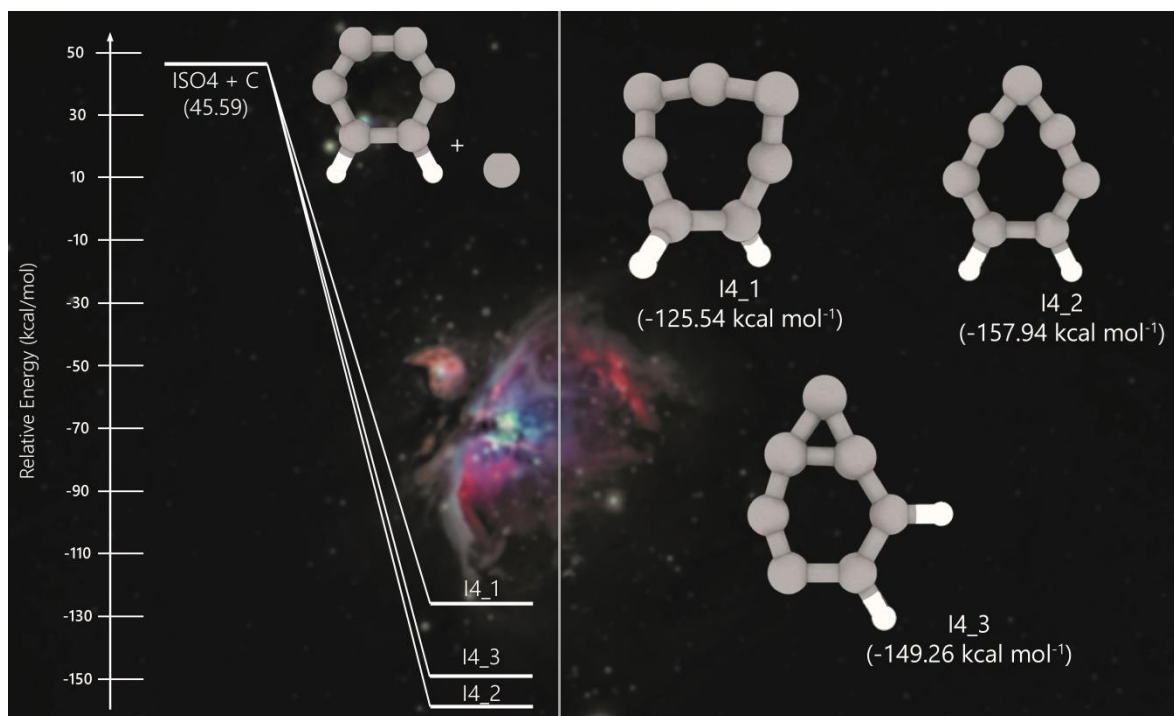


Figura 5.4.4. Simulación de la reacción entre el isómero 4 de C₆H₂ (ISO4) y el átomo de C. La adición del C a cualquier segmento de ISO4 genera 3 isómeros posibles de C₇H₂. Las estructuras fueron calculadas a nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p)//DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ.

Isómero 5 (ISO5)

La vía del ISO5 también genera un total de 3 posibles isómeros de la molécula C₇H₂ como producto de la reacción inicial ISO5 + C, como se observa en la **Figura 5.4.5**. Notablemente, el ISO5 es el isómero más estable (36.84 kcal mol⁻¹) que se encontró para la molécula de HC₆H. Todos los isómeros encontrados en esta vía forman en su estructura anillos, con energías relativas en un intervalo de -134.03 a -95.62 kcal mol⁻¹. El isómero de mayor energía de esta vía (I5_4) no se encontró en la vía C1 y tampoco en la vía C5. No obstante, los isómeros I5_1 e I5_3 se encontraron en la vía C1.

El isómero más estable es I5_3 ($-134.03 \text{ kcal mol}^{-1}$). Como se ha visto antes, no es de sorprenderse que este isómero, el cual consiste en un anillo de 7 átomos de carbono, sea una estructura demasiado estable. Este isómero es muy similar a I5_1, en donde la posición de los hidrógenos es casi la misma y pareciera que la estructura de I5_3 y tiende a formar el anillo de tres átomos que tiene I5_1. Sin embargo, la torsión del anillo que presenta I5_3, así como la posición opuesta que presentan los átomos de hidrógeno, le brindan mayor estabilidad a este isómero y, por lo tanto, una menor energía.

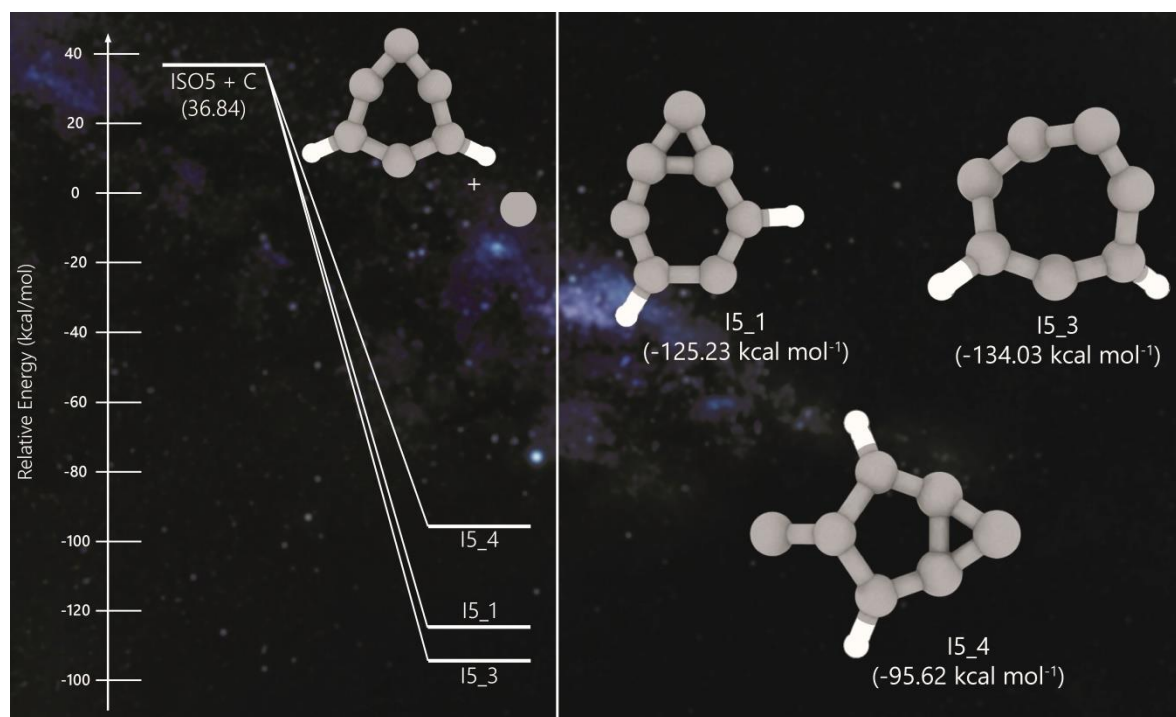


Figura 5.4.5. Simulación de la reacción entre el isómero 5 de C_6H_2 (ISO5) y el átomo de C. La adición del C a cualquier segmento de ISO5 genera 3 isómeros posibles de C_7H_2 . Las estructuras fueron calculadas a nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p)//DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ.

Isómero 6 (ISO6)

El último isómero encontrado para C_6H_2 corresponde a ISO6, el cual es un anillo de seis átomos de carbono y dos átomos de hidrógeno en extremos opuestos, ver **Figura 5.4.6**. Los dos isómeros encontrados para C_7H_2 en esta vía tienen energías relativas muy bajas ($-157.09 \text{ kcal mol}^{-1}$ y $-148.76 \text{ kcal mol}^{-1}$), además sus estructuras están formados por anillos grandes. El isómero I6_3, el cual no fue encontrado en las vías C1 ni C5, presenta dos anillos en su estructura. Es interesante notar que la adición

de un carbono a la estructura del isómero ISO6 puede formar un anillo adicional (I6_3), o bien, se puede integrar a su estructura para hacer más grande el anillo (I6_1).

El isómero I6_1, es una de las moléculas de menor energía encontradas en la vía C1, la cuarta de menor energía y solo unas 6.08 kcal mol⁻¹ por encima de la estructura más estable encontrada para C₇H₂ (C1). Es interesante señalar que, entre las estructuras más estables se encontraron aquellas que formaban grandes anillos en su estructura.

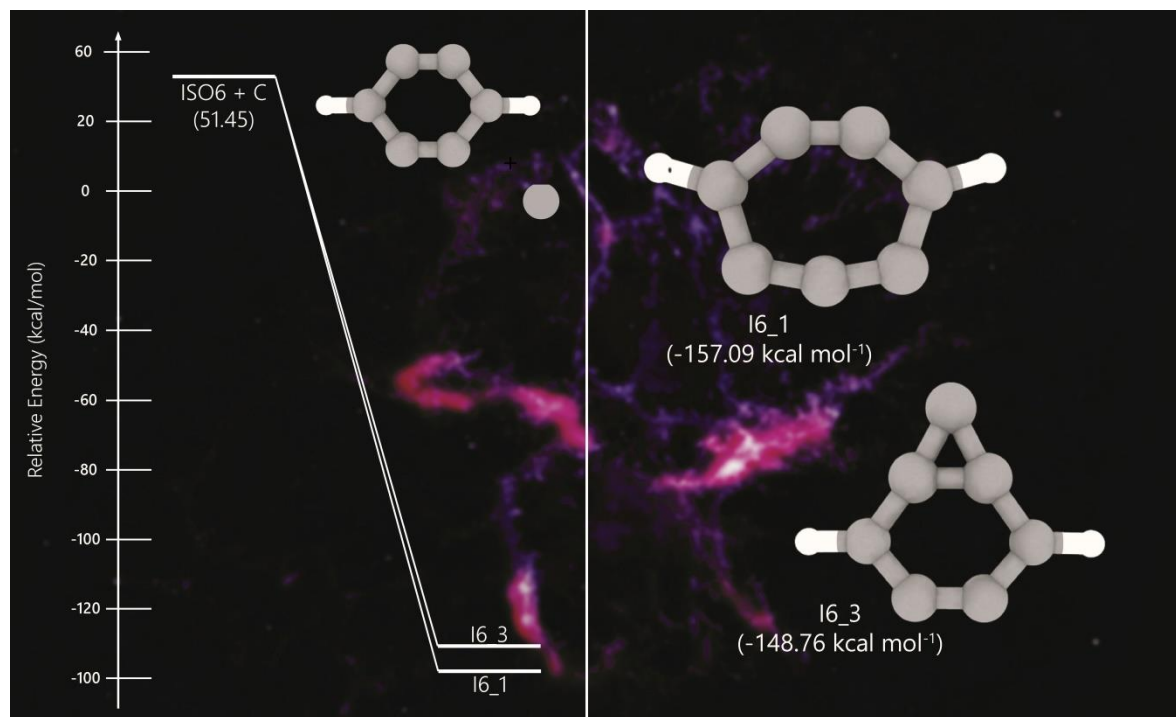


Figura 5.4.6. Simulación de la reacción entre el isómero 6 de C₆H₂ (ISO6) y el átomo de C. La adición del C a cualquier segmento de ISO6 genera 2 isómeros posibles de C₇H₂. Las estructuras fueron calculadas a nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p)//DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ.

5.5 Otros isómeros de C₇H₂

Para explorar los isómeros de C₇H₂, y concluir cuáles son las estructuras más estables, se optimizaron un total de 356 estructuras. Como era de esperar, varias de las estructuras propuestas convergieron en las mismas estructuras, por lo que el número total de isómeros finales se redujo considerablemente. En el **Anexo A**, se presentan las estructuras y sus correspondientes energías (absolutas y relativas) de algunos de los isómeros finales calculados y optimizados usando el nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p).

Entre las estructuras obtenidas, las de mínima energía fueron encontradas en las vías C1 y C5, siendo la de menor energía de todo el compendio de isómeros la estructura 54 (C1). Entre las estructuras más estables, se encontraron las estructuras 01 (I4_2), 07 (I6_1), 14 (C5) y la forma lineal 04 (i1) (**Figura 5.5.1**). Como un hecho interesante, se encontró que el isómero 04 presenta una energía ligeramente menor que la forma completamente lineal (i1) ($8.40 \text{ kcal mol}^{-1}$).

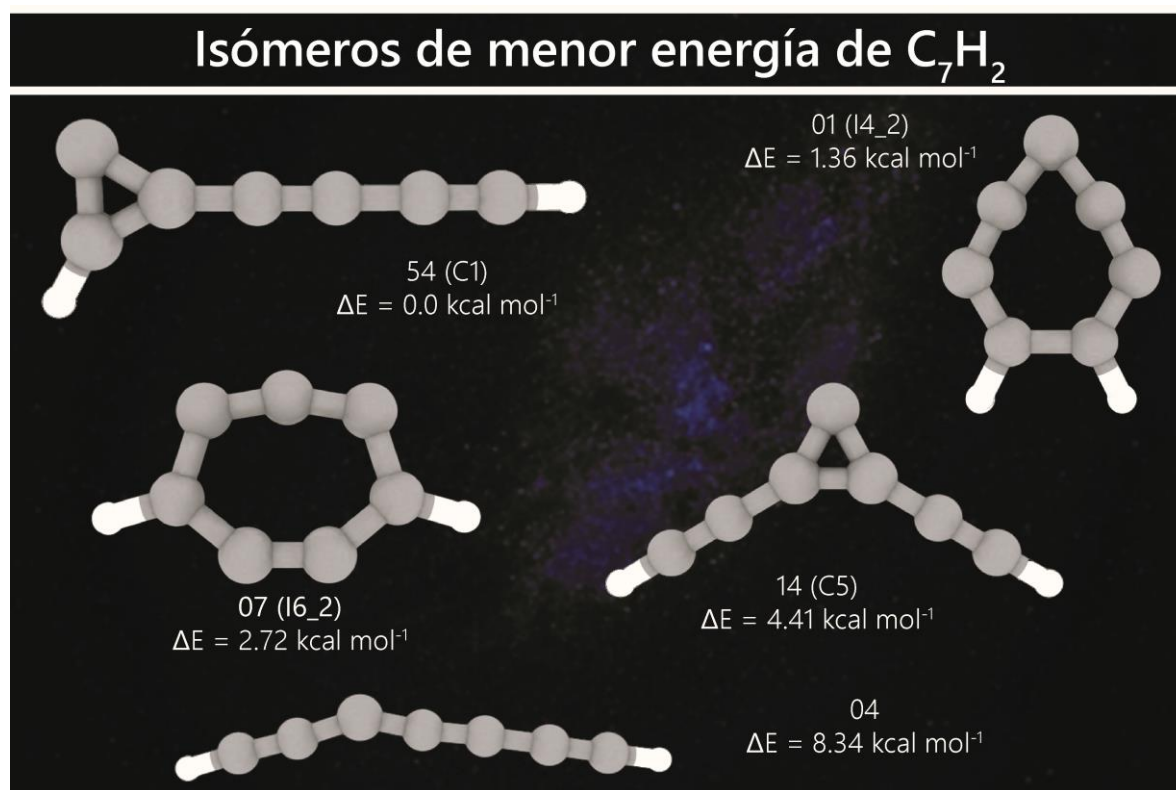


Figura 5.5.1. Isómeros de menor energía de C_7H_2 . Se muestran los 5 isómeros con las menores energías relativas (54, 01, 07, 14 y 04).

La estructura 54 ya ha sido detectada en laboratorio por McCarthy *et al.*^[53] Además, también corresponde a la estructura de menor energía de acuerdo al estudio realizado por Aoki e Ikuta^[141] con el nivel de teoría MP2/D95**. La gran estabilidad de este isómero se debe a la presencia de electrones en los orbitales 2p dentro del anillo de la estructura, permitiendo la formación de enlaces π provocando estabilidad aromática de acuerdo a la regla de Hückel $[(4n+2)\pi; n=0]$. Los orbitales de la molécula se pueden visualizar en la figura **Figura 5.5.2**.

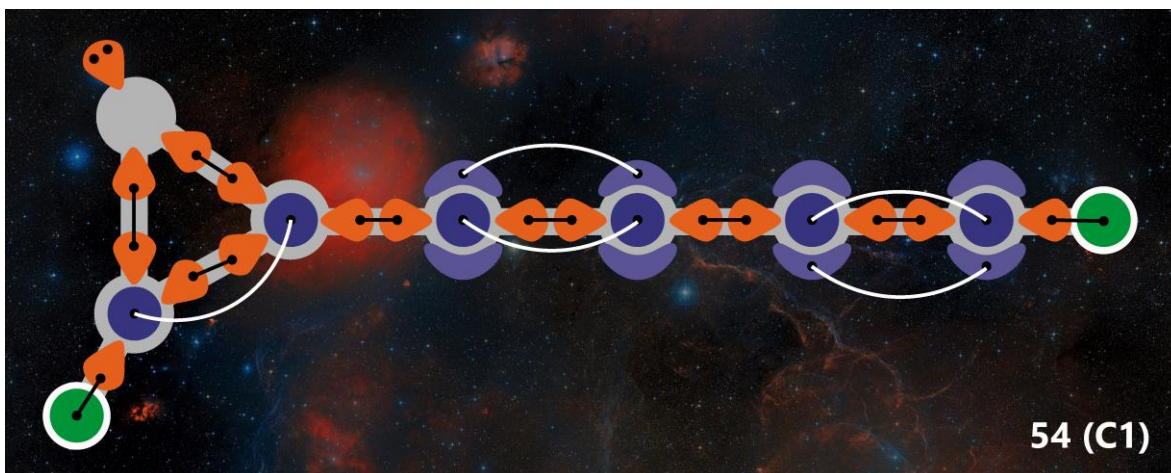


Figura 5.5.2. Orbitales de la estructura 54 (C1). Se muestran los orbitales moleculares vistos desde arriba y desde los lados.

La segunda estructura más estable 01 (I4_2), presenta la formación de un anillo de 7 átomos. No obstante, su estructura parece estar compuesta de dos anillos, uno de 5 átomos y el otro de 3 átomos. Aunque no existe un enlace "aparente" entre los carbonos C₃ y C₅ [$R(C_3C_5) = 1.676 \text{ \AA}$], hay evidencia de la formación de enlaces simples de carbono ultralargos,^[146] además de que la estructura es muy similar a los isómeros con dos anillos I4_3, I5_1 e I6_1. En esta molécula la aromaticidad juega un papel muy relevante, ya que los enlaces dobles que conforman los anillos pueden intercambiarse (estructura de resonancia), en donde la deslocalización electrónica otorga una mayor estabilidad. Los orbitales de la molécula, así como sus estructuras de resonancia, se pueden visualizar en la figura **Figura 5.5.3**. Ambas estructuras presentadas están en estado singlete, aunque cabe destacar que los isómeros de C₇H₂ pueden estar en estado singlete, o bien, en estado triplete, como el caso de la estructura lineal HC₇H (i1) que es un triplete.

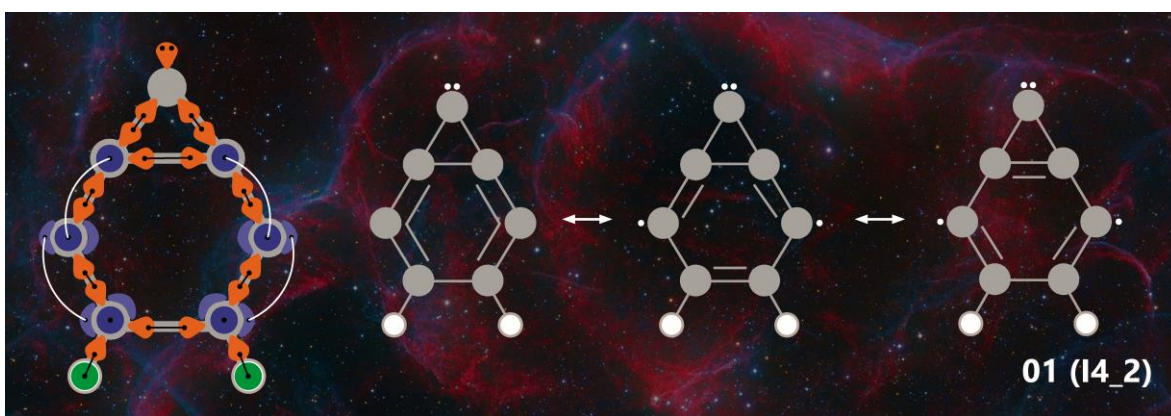


Figura 5.5.3. Orbitales de la estructura 01 (I4_2). Se muestran los orbitales moleculares vistos desde arriba y desde los lados, así como las estructuras de resonancia de esta molécula.

5.6 Características espectroscópicas de C₇H₂

Para completar la caracterización de los isómeros obtenidos en las vías C1 y C5, se calcularon algunas características espectroscópicas de relevancia astronómica, como las constantes rotacionales y los momentos dipolares. Para un aumento en la precisión de los parámetros, los cálculos se realizaron con el nivel de teoría DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ, el cual ha ganado notoriedad debido al hecho de que es capaz de reproducir hasta un 99.9% de la energía de correlación CCSD(T)^[166, 168, 171] con un coste computacional similar a métodos basados en la DFT.^[168] Las constantes rotacionales que tienen valores parecidos en ambos niveles de teoría y los momentos dipolares obtenidos se compararon con diversos trabajos tanto computacionales como experimentales (Tabla 5.6.1).

Tabla 5.6.1. Parámetros espectroscópicos calculados comparados con los obtenidos en otros trabajos. Los textos en rojo son trabajos donde la molécula fue detectada de manera experimental.

Comparación de parámetros espectroscópicos				
Referencia	A (MHz)	B (MHz)	C (MHz)	μ (Debye)
C1	35277.495	1051.477	1021.044	3.895
[56]	-	-	-	3.630
[141]	33812	1020	990	3.802
[146]	34343.21	1034.45	1004.2	3.670
[53]	34722.136	1045.205	1014.257	-
i1	0	848.025	848.025	0
[56]	-	-	-	0
[141]	0	840	840	0
[146]	0	832.63	0	0
[52]	0	840	840	-
51	290303.217	856.273	853.755	8.103
[56]	-	-	-	7.330
[141]	288572	832	829	8.128
[146]	289548.07	842.85	840.4	7.336
[55]	276259	851.911	849.292	-

El momento dipolar de la molécula C1 es muy similar a los trabajos de Dua *et al.*^[56] y Aoki e Ikuta.^[141] Además, las constantes rotacionales calculadas en este trabajo de las moléculas C1, i1 y 51, son muy cercanas a las constantes rotacionales obtenidas de

manera experimental en laboratorio. Un hecho interesante está relacionado con la molécula 51 que presenta un momento dipolar muy alto (8.103 Debye), sin embargo, esta molécula tiene una energía relativa de 12.759 kcal mol⁻¹ por encima de la molécula de menor energía, C1. De manera interesante, comparando nuestros resultados con aquellos obtenidos por Thimmakondy y Karton,^[146] los valores de las constantes rotacionales y los momentos dipolares son muy cercanos. Sin embargo, la molécula más estable que dichos autores encontraron corresponde a la forma lineal HC₇H (i1), mientras que nuestros resultados sugieren que la molécula más estable es C1, además de que todos los isómeros, excepto 51, son de menor energía que la estructura lineal (Tabla 5.6.2).

Tabla 5.6.2. Parámetros espectroscópicos calculados comparados con los obtenidos por Thimmakondy y Karton.^[146] Thimmakondy y Karton calcularon las constantes rotacionales y los momentos dipolares en el nivel de teoría CCSD(T)/cc-pVTZ y las energías relativas en el nivel de teoría CCSDT(Q)/CBS.

Comparación de parámetros espectroscópicos					
Presente Trabajo					
Molécula	A (MHz)	B (MHz)	C (MHz)	μ (Debye)	ΔE (kcal mol ⁻¹)
i1	0	848.0253	848.0253	0	0
C1	35277.4952	1051.4776	1021.0445	3.895	-16.6887
C5	7785.1694	1570.2564	1306.6976	3.994	-14.4902
I4_2	6259.5806	3931.6158	2414.8554	3.110	-11.4470
I6_1	6185.9728	3809.8760	2357.7576	2.510	-10.6064
I4_3	7068.6936	3656.2835	2409.8091	2.740	-2.7689
I6_3	5680.8847	4273.1222	2438.7280	3.006	-2.2721
i2	18803.1603	1011.4419	959.8126	5.375	-1.6005
51	290303.2170	856.2731	853.7557	8.103	1.4874
Thimmakondy y Karton ^[146]					
Molécula	A (MHz)	B (MHz)	C (MHz)	μ (Debye)	ΔE (kcal mol ⁻¹)
1 (i1)	0	832.63	0	0	0
2 (C1)	34343.21	1034.45	1004.2	3.67	5.56
3 (C5)	7716.69	1539.34	1283.34	3.774	7.64
4 (I4_2)	6210.57	3851.13	2377.10	3.357	10.35
5 (I6_1)	6117.11	3745.45	3603.21	1.878	10.23
6 (I4_3)	6941.35	3603.21	2371.95	2.964	19.19
7 (I6_3)	5613.16	4194.48	2400.61	3.068	20.2
8 (i2)	18527.26	992.86	942.36	5.247	20.26
9 (51)	289548.07	842.85	840.4	7.336	20.34

De todas las moléculas examinadas a través de las vías C1 y C5 (intermediarios y productos), la molécula que tiene el momento dipolar más alto corresponde a I3_1 (8.959 Debye). Nuevamente, esta molécula tiene una energía superior a la molécula C1 (21.189 kcal mol⁻¹). Como un hecho interesante, las moléculas p1H, p2H, p4H y p5H, que corresponden a isómeros de C₇H, presentan momentos dipolares muy elevados (**Tabla 5.6.3**).

Tabla 5.6.3. Parámetros espectroscópicos obtenidos de las moléculas pnH. Los parámetros fueron calculados en el nivel de teoría DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ.

Parámetros espectroscópicos de moléculas pnH				
Molécula	A (MHz)	B (MHz)	C (MHz)	μ (Debye)
p1H	0	880.028	880.028	8.078
p2H	46118.466	1072.946	1048.552	9.387
p4H	36881.213	1099.233	1067.419	7.028
p5H	6700.902	1798.717	1418.066	7.928

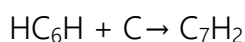
La importancia del momento dipolar está íntimamente relacionada con la detección de la molécula en el medio interestelar y circunestelar. Que el momento dipolar sea bajo, además de tomar en cuenta que se tratan de moléculas grandes, hace más complicada su detección. La dificultad en la detección de una molécula no es producto de la escasa abundancia de dicha molécula, sino que es el reflejo de un espectro rotacional muy complejo inherente a una molécula grande, además de las funciones de partición rotacionales que se vuelven más grandes.^[181]

CAPÍTULO 6

Conclusiones

Con el estudio teórico realizado sobre los posibles mecanismos de reacción que se llevan a cabo en el medio interestelar, es viable destacar las siguientes conclusiones:

1.- Los cálculos de la química cuántica representan una herramienta fundamental para la investigación de mecanismos de reacción. Así sea en el planeta Tierra o en el espacio exterior, los estados de transición no pueden observarse y tampoco ser determinados de manera experimental y, en el medio interestelar y circunestelar, es todavía más complicado dada las condiciones, además de que muchos estudios experimentales carecen de mecanismos de reacción e, incluso, las propuestas no son factibles. Con el desarrollo y la actualización de *software* de la química cuántica, la búsqueda de vías de reacción se ha vuelto más precisa y las moléculas involucradas se pueden describir con mejor detalle y precisión. De hecho, en el artículo de Sun *et al.*,^[67] el análisis y la investigación de la reacción



conduce a diferentes productos e intermediarios con respecto a los calculados en el presente trabajo. Incluso, en su trabajo de investigación se obtuvieron 5 complejos de colisión diferentes, mientras que en la presente tesis de maestría solo se encontraron 2 complejos. Cabe señalar, que sin embargo se suministró un paso más investigando la formación de otros posibles complejos de colisión tomando en cuenta algunos de los isómeros de C_6H_2 encontrados en la literatura. No obstante, se sugiere que para una propuesta adecuada de complejos de colisión basados en C_6H_2 se realice una investigación exhaustiva de las estructuras más estables de la molécula mencionada.

2.- De las vías C1, C5 y de los isómeros propuestos, así como la investigación de los posibles isómeros de la molécula C_7H_2 , la estructura de menor energía fue C1. También, varias de las estructuras de menor energía presentaron la formación de anillos de 3 ó 7 átomos de carbono, como I4_2, I6_1 y C5. Además, con la amplia investigación de los isómeros, se encontró que la forma lineal de HC_7H (i1) no es la estructura más estable.

3.- Uno de los hallazgos más interesantes de este trabajo fue encontrar las moléculas p1H, p2H, p4H y p5H. Como la molécula C_7H ha sido detectada exitosamente en el

medio interestelar y circunestelar, es alentador conocer que este tipo de reacciones sin barrera puedan ocurrir y, que, a partir de la reacción $H + C_7H$, se pueda facilitar la formación de C_7H_2 y de algunas de las estructuras encontradas, como la estructura más estable C1. Sin embargo, queda pendiente una investigación exhaustiva acerca de la reacción sin barrera $H + C_7H$, de manera que se pueda entender con mayor detalle qué estructuras de C_7H_2 son las que pueden ser formadas de manera inmediata y cuales serían los posibles mecanismos de reacción.

4.- Finalmente, se puede concluir que la estructura de menor energía C1, puede ser una de las estructuras más probables en que la molécula C_7H_2 puede existir en el medio interestelar, presentando un momento dipolar relativamente bajo comparado con otras cadenas de carbonos e isómeros de la misma molécula (3.895 Debye). Dado este hecho, además de que se trata de una molécula grande, con un espectro rotacional complejo y funciones de partición relativamente grandes, es posible que esta sea una de las razones por la que la molécula C_7H_2 no ha sido detectada con éxito en el medio interestelar y circunestelar. Más sin embargo, es muy esperanzador proponer que C1 puede formarse mediante la reacción sin barrera de la forma lineal a través de la reacción $HC_6H + C$. Esperamos que el desarrollo de nuevas tecnologías más precisas y sensibles, así como la síntesis de nuevas moléculas desconocidas en nuestro planeta, posibilite la detección de muchas moléculas tanto en los medios interestelares como circunestelares, dándole una solución paulatina al gran problema de las bandas interestelares difusas.

Bibliografía

1. E.E. Etim, P. Gorai, A. Das, S.K. Chakrabarti, E. Arunan. (2016). Systematic Theoretical Study on the Interstellar Carbon Chain Molecules. *AAS*, Vol. 832, No. 144, 14 pp.
2. P. Swings y L. Rosenfeld. (1937). Considerations Regarding Interstellar Molecules. *ApJ*, Vol. 86, pp: 483-486.
3. B.A. McGuire. (2018). 2018 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules. *ApJS*, Vol. 239, No. 17, pp:48.
4. H.S.P. Müller. (2022). The Cologne Database for Molecular Spectroscopy: Molecules in Space. *CDMS*. Recuperado de: <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules>
5. V.A. Krasnopolsky. (2019). Spectroscopy and Photochemistry of Planetary Atmospheres and Ionospheres, *Cambridge University Press*, Cambridge, UK.
6. A. McKellar. (1940). Evidence for the Molecular Origin of Some Hitherto Unidentified Interstellar Lines. *ASP*, Vol. 52, No. 307, pp: 187-192.
7. W.S. Adams. (1941). Some Results with the COUDÉ Spectrograph of the Mount Wilson Observatory. *ApJ*, Vol. 93, p: 11.
8. O.E.H. Rydbeck, J. Elldér, W.M. Irvine, A. Sume. A. Hjalmarson. (1974). Radio Astronomical Determination of Ground State Transition Frequencies of CH. *A&A*, Vol. 34, pp: 479-482.
9. Y. Sheffer y S.R. Federman. (2007). Hubble Space Telescope Measurements of Vacuum Ultraviolet Lines of Interstellar CH. *ApJ*, Vol. 659, pp: 1352-1359.
10. T. Dunham. (1937). Interstellar Neutral Potassium and Neutral Calcium. *PASP*, Vol. 49, No. 287, p: 26.
11. A.E. Douglas y G. Herzberg. (1941). Note on CH⁺ in Interstellar Space and in the Laboratory. *ApJ*, Vol. 94, p: 381.
12. S.P. Souza y B.L. Lutz. (1977). Detection of C₂ in the Interstellar Spectrum of Cygnus OB2 Number 12 (VI CYGNI NUMBER 12). *ApJ*, Vol. 216, pp: L49-L51.
13. K.D. Tucker, M.L. Kutner, P. Thaddeus. (1974). The Ethynyl Radical C₂H-A New Interstellar Molecule. *ApJ*, Vol. 193, pp: L115-L119.
14. S.T. Ridgway, D.N.B. Hall, R.S. Wojslaw, S.G. Kleinmann, D.A. Weingerg. (1976). Circumstellar Acetylene in the Infrared Spectrum of IRC +10216. *Nature*, Vol. 464, pp: 345-346.
15. J.H. Lacy, N.J. Evans II, J.M. Achterman, D.E. Bruce, J.F. Arens, J.S. Carr. (1989). Discovery of Interstellar Acetylene. *ApJ*, Vol. 342, pp: L43-L46.
16. K.W. Hinkle, H.J. Keady, P.F. Bernath. (1988). Detection of C₃ in the Circumstellar Shell of IRC +10216. *Science*, Vol. 241, pp: 1319-1322.
17. J. Cernicharo y J.R. Goicoechea. (2000). Far-Infrared Detection of C₃ in Sagittarius B2 and IRC +10216. *ApJ*, Vol. 534, pp: L199-L202.
18. S. Yamamoto, S. Saito, M. Ohishi, H. Suzuki, S.I. Ishikawa, N. Kaifu, A. Murakami. (1987). Laboratory and Astronomical Detection of the Cyclic C₃H Radical. *ApJ*, Vol. 322, pp: L55-L58.
19. J. Cernicharo, M. Agúndez, C. Cabezas, R. Fuentetaja, B. Tercero, N. Marcelino, Y. Endo, J.R. Pardo, P. de Vicente. (2022). Discovery of C₅H⁺ and Detection of C₃H⁺ in TMC-1 with the QUIJOTE Line Survey. *A&A*, Vol. 657, p: L16.
20. J. Pety, P. Gratier, V. Guzmán, E. Roueff, M. Gerin, J.R. Goicoechea, S. Bardeau, A. Sievens, F. le Petit, J. le Bourlot, A. Belloche, D. Talbi. (2012). The IRAM-30m Line Survey of the Horsehead PDR. II. First Detection of the I-C₃H⁺ Hydrocarbon Cation. *A&A*, Vol. 548, p: A68.
21. X. Huang, R.C. Fortenberry, T.J. Lee. (2013). Spectroscopic Constants and Vibrational Frequencies for I-C₃H⁺ and Isotopologues from Highly Accurate Quartic Force Fields: The Detection of I-C₃H⁺ in the Horsehead Nebula PDF Questioned. *ApJ*, Vol. 768, p: L25.

22. S. Brünken, L. Kluge, A. Stoffels, O. Asvany, S. Schlemmer. (2014). Laboratory Rotational Spectrum of I-C₃H⁺ and Confirmation of its Astronomical Detection. *ApJ*, Vol. 783, p: L4.
23. J. Cernicharo, P. Cox, D. Fossé, R. Güsten. (1999). Detection of Linear C₃H₂ in Absorption toward Continuum Sources. *A&A*, Vol. 351, pp: 341-346.
24. P. Thaddeus, J.M. Vrtilik, C.A. Gottlieb. (1985). Laboratory and Astronomical Identification of Cyclopropenylidene, C₃H₂. *ApJ*, Vol. 299, pp: L63-L66.
25. M. Guélin, S. Green, P. Thaddeus. (1978). Detection of the C₄H Radical toward IRC +10216. *ApJ*, Vol. 224, pp: L27-L30
26. J. Cernicharo, M. Guélin, M. Agúndez, K. Kawaguchi, M. McCarthy, P. Thaddeus. (2007). Astronomical Detection of C₄H⁻, the Second Interstellar Anion. *A&A*, Vol. 467, pp: L37-L40.
27. A.L. Betz. (1981). Ethylene in IRC +10216. *ApJ*, Vol. 244, pp: L103-L105.
28. J. Cernicharo, A.M. Heras, A.G.G.M. Tielens, J.R. Pardo, F. Herpin, M. Guélin, L.B.F.M. Waters. (2001). Infrared Space Observatory's Discovery of C₄H₂, C₆H₂, and Benzene in CRL 618. *ApJ*, Vol. 546, pp: L123-L126.
29. P.F. Bernath, K.H. Hinkle, J.J. Keady. (1989). Detection of C₅ in the Circumstellar Shell of IRC +10216. *Science*, Vol. 244, pp: 562-564.
30. J. Cernicharo, C. Kahane, J. Gómez-González, M. Guélin. (1986). Tentative Detection of the C₅H Radical. *A&A*, Vol. 164, pp: L1-L4.
31. J. Cernicharo, C. Kahane, J. Gómez-González, M. Guélin. (1986). Detection of the ²Π_{3/2} State of C₅H. *A&A*, Vol. 167, pp: L5-L7.
32. J. Cernicharo, M. Guélin, C.M. Walmsley. (1987). Detection of the Hyperfine Structure of the C₅H Radical. *A&A*, Vol. 172, pp: L5-L6.
33. C. Cabezas, M. Agúndez, R. Fuentetaja, Y. Endo, N. Marcelino, B. Tercero, J.R. Pardo, P. de Vicente, J. Cernicharo. (2022). Discovery of the Cyclic C₅H Radical in TMC-1. *A&A*, Vol. 663, p: L2.
34. C. Cabezas, B. Tercero, M. Agúndez, N. Marcelino, J.R. Pardo, P. de Vicente, J. Cernicharo. (2021). Cumulene Carbenes in TMC-1: Astronomical Discovery of I-H₂C₅. *A&A*, Vol. 659, p: L9.
35. J. Cernicharo, M. Agúndez, C. Cabezas, B. Tercero, N. Marcelino, J.R. Pardo, P. de Vicente. (2021). Pure Hydrocarbon Cycles in TMC-1: Discovery of Ethynyl Cyclopropenylidene, Cyclopentadiene and Indiene.. *A&A*, Vol. 649, p: L15.
36. H. Suzuki, M. Ohishi, N. Kaifú, S.I. Ishikawa, T. Kasuga. (1986). Detection of the Interstellar C₆H Radical. *PASJ*, Vol. 38, pp: 911-917.
37. M. Guélin, J. Cernicharo, C. Kabane, J. Gomez-Gonzalez, C.M. Walmsley. (1987). Detection of a Heavy Radical in IRC +10216: The Hexatriynyl Radical C₆H⁺. *A&A*, Vol. 175, pp: L5-L8.
38. M.C. McCarthy, C.A. Gottlieb, H. Gupta, P. Thaddeus. (2006). Laboratory and Astronomical Identification of the Negative Molecular Ion C₆H⁻. *ApJ*, Vol. 652, pp: L141-L144.
39. J. Cernicharo, M. Agúndez, R.I. Kaiser, C. Cabezas, B. Tercero, N. Marcelino, J.R. Pardo, P. de Vicente. (2021). Discovery of Benzyne, o-C₆H₄, in TMC-1 with the QUIJOTE Line Survey. *A&A*, Vol. 652, p: L9.
40. M. Guélin, J. Cernicharo, M.J. Travers, M.C. McCarthy, C.A. Gottlieb, P. Thaddeus, M. Ohishi, S. Saito, S. Yamamoto. (1997). Detection of a New Linear Carbon Chain Radical: C₇H. *A&A*, Vol. 317, pp: L1-L4.
41. J. Cernicharo y M. Guélin. (1996). Discovery of the C₈H Radical. *A&A*, Vol. 309, pp: L27-L30.
42. S. Brünken, H. Gupta, C.A. Gottlieb, M.C. McCarthy, P. Thaddeus. (2007). Detection of the Carbon Chain Negative Ion C₈H⁻ in TMC-1. *ApJ*, Vol. 664, pp: L43-L46.
43. A.J. Remijan, J.M. Hollis, F.J. Lovas, M.A. Cordiner, T.J. Millar, A.J. Markwick-Kemper, P.R. Jewell. (2007). Detection of C₈H⁻ and Comparison with C₈H toward IRC +10216. *ApJ*, Vol. 664, pp: L47-L50.

44. A.M. Burkhardt, K.L.K. Lee, P.B. Changala, C.N. Shingledecker, I.R. Cooke, R.A. Loomis, H. Wei, S.B. Charnley, E. Herbst, M.C. McCarthy, B.A. McGuire. (2021). Discovery of the Pure Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Indene ($c\text{-C}_9\text{H}_8$) with GOTHAM Observations of TMC-1. *ApJ*, Vol. 913, p: L18.
45. U.P. Vijh, A.N. Witt, J.D. Gordon. (2004). Discovery of Blue Luminescence in the Red Rectangle Possible Fluorescence from Neutral Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules? *ApJ*, Vol. 606, pp: L65-L68.
46. M.H. Nayfeh, S.R. Habbal, S. Rao. (2005). Crystalline Si Nanoparticles as Carriers of the Blue Luminescence in the Red Rectangle Nebula. *ApJ*, Vol. 621, pp: L121-L124.
47. S. Iglesias-Groth, A. Manchado, R. Rebolo, J.I. González-Hernández, D.A. García-Hernández, D.L. Lambert. (2010). A Search for Interstellar Anthracene towards the Perseus Anomalous Microwave Emission Region. *MNRAS*, Vol. 407, pp: 2157-2165.
48. J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, S.E. Malek. (2010). Detection of C_{60} and C_{70} in a Young Planetary Nebula. *Science*, Vol. 329, pp: 1180-1182.
49. K. Sellgren, M.W. Werner, J.G. Ingalls, J.D.T. Smith, T.M. Carleton, C. Joblin. (2010). C_{60} in Reflection Nebulae. *ApJ*, Vol. 722, pp: L54-L57.
50. O. Berné, G. Mulas, C. Joblin. (2013). Interstellar C_{60}^+ . *A&A*, Vol. 550, pp: 5.
51. E.K. Campbell, M. Holz, D. Gerlich, J.P. Maier. (2015). Laboratory Confirmation of C_{60}^+ as the carrier of two diffuse interstellar bands. *Nature*, Vol. 523, pp: 322-323.
52. J. Fulara, P. Freivogel, D. Forney, J.P. Maier. (1995). Electronic Absorption Spectra of Linear Carbon Chains in Neon Matrices. III. HC_{2n+1}H . *J. Chem. Phys.*, Vol. 103, pp: 8805-8810.
53. M.C. McCarthy, M.J. Travers, C.A. Gottlieb, P. Thaddeus. (1997). Laboratory Detection of the Ring-Chain Molecule C_7H_2 . *ApJ*, Vol. 483, pp: L139-L142.
54. C.D. Ball, M.C. McCarthy, P. Thaddeus. (1999). Laser Spectroscopy of the Carbon Chains HC_7H and HC_9H . *ApJ*, Vol. 523, pp: L89-L91.
55. A.P. Apponi, M.C. McCarthy, C.A. Gottlieb, P. Thaddeus. (2000). Laboratory Detection of Four New Cumulene Carbenes: H_2C_7 , H_2C_8 , H_2C_9 , and D_2C_{10} . *ApJ*, Vol. 530, pp: 357-361.
56. S. Dua, S.J. Blanksby, J.H. Bowie. (2000). Formation of Neutral C_7H_2 Isomers from Four Isometric C_7H_2 Radical Anion Precursors in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 104, pp: 77-85.
57. C.D. Ball, M.C. McCarthy, P. Thaddeus. (2000). Cavity Ringdown Spectroscopy of the Linear Carbon Chains HC_7H , HC_9H , HC_{11}H , and HC_{13}H . *J. Chem. Phys.*, Vol. 112, pp: 10149-10155.
58. N. Wehres, D. Zhao, W. Ubachs, H. Linnartz. (2010). Rotationally Resolved $\text{A}^3\Sigma_u^- \text{X}^1\text{A}^1 3\Sigma_g^-$ spectrum of HC_7H . *Chem. Phys. Lett.*, 2010, Vol. 497, pp: 30-32.
59. K.D. Doney, D. Zhao, H. Linnartz. (2015). High-Resolution Infrared Spectrum of Triacetylene: The ν_5 State Revisited and New Vibrational States. *J. Mol. Spectrosc.*, Vol. 316, pp: 54-63.
60. F. Vazart, D. Calderini, C. Puzzarini, D. Skouteris, V. Barone. (2016). State-of-the-Art Thermochemical and Kinetic Computations for Astrochemical Complex Organic Molecules: Formamide Formation in Cold Interstellar Clouds as a Case Study. *J. Chem. Theory Comput.*, Vol. 12, pp: 5385-5397.
61. A. Rimola, D. Skouteris, N. Balucani, C. Ceccarelli, J. Enrique-Romero, V. Taquet, P. Ugliengo. (2018). Can Formamide Be Formed on Interstellar Ice? An Atomistic Perspective. *ACS Earth Space Chem.*, Vol. 2, pp: 720-734.
62. Z. Salta, T. Tasinato, J. Lupi, R. Bousseffi, A. Balbi, C. Puzzarini, V. Barone. (2020). Exploring the Maze of $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_5$ Radicals and Their Fragments in the Interstellar Medium with the Help of Quantum-Chemical Computations. *ACS Earth Space Chem.*, Vol. 4, pp: 774-782.
63. F. Tonolo, J. Lupi, C. Puzzarini, V. Barone. (2020). The Quest for a Plausible Formation Route of Formyl Cyanide in the Interstellar Medium: a State-of-the-Art Quantum-Chemical and Kinetic Approach. *ApJ*, Vol. 900, p: 85.

64. C. Puzzarini, Z. Salta, N. Tasinato, J. Lupi, C. Cavallotti, V. Barone. (2020). A Twist on the Reaction of the CN Radical with Methylamine in the Interstellar Medium: New Hints from a State-of-the-Art Quantum-Chemical Study. *MNRAS*, Vol. 496, pp: 4298-4310.
65. L. Zhou, W. Zheng, R.I. Kaiser, A. Landera, A.M. Mebel, M.G. Liang, Y.K. Yung. (2010). Cosmic-Ray-Mediated Formation of Benzene on the Surface of Saturn's Moon Titan. *ApJ*, Vol. 718, pp: 1243-1251.
66. R. Peverati, P.P. Bera, T.J. Lee, M. Head-Gordon. (2016). Insights into Hydrocarbon Chain and Aromatic Ring Formation in the Interstellar Medium: Computational Study of the Isomers of $C_4H_3^+$, $C_6H_3^+$, $C_6H_6^+$ and their Formation Pathways. *ApJ*, Vol. 830, pp: 128-143.
67. B.J. Sun, C.H. Huang, M.F. Tsai, H.I. Sun, L.G. Gao, Y.S. Wang, Y.Y. Teh, H. Shih, Z.F. Sia, P.H. Chen, R.I. Kaiser, A.H.H. Chang. (2009). Synthesis of Interstellar 1,3,5-Heptatrynyldiyne, C_7H_2 (X Π_2) via the Neutral-Neutral Reaction of Ground State Carbon Atom, C (P3), with Triacetylene, HC_6H (X $\Sigma_1^+ g$). *J. Chem. Phys.*, Vol. 131, p: 104305.
68. A.G.G.M. Tielens. (2005). The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium (1era ed.), en *The Galactic Ecosystem*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
69. T.P. Snow. (2000). Composition of Interstellar Gas and Dust. *JGR*, Vol. 105, No. A5, pp: 10239-10248.
70. T. Nugis y A. Niedzielski. (1995). Chemical Composition of Wolf-Rayet stars. *A&A*, Vol. 300, pp: 237-258.
71. E. Aadland, P. Massey, D.J. Hillier, N. Morrell. (2022). The Physical Parameters of Four WC-Type Wolf-Rayet Stars in the Large Magellanic Cloud: Evidence of Evolution. *ApJ*, Vol. 924, No. 44, 26 pp.
72. P. Ehrenfreund y J. Cami. (2010). Cosmic Carbon Chemistry: From Interstellar Medium to the Early Earth. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.*, Vol. 2, No. 12, p: a002097.
73. E.F. van Dishoeck y G.A. Blake. (1998). Chemical Evolution of Star-Forming Regions. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, Vol. 36, pp: 317-368.
74. P. Ehrenfreund y S.B. Charnley. (2000). Organic Molecules in the Interstellar Medium, Comets, and Meteorites: A Voyage from Dark Clouds to the Early Earth. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, Vol. 38, pp: 427-483.
75. A.P. Jones, A.G.G.M. Tielens, D.J. Hollenbach, C.F. McKee. (1994). Grain Destruction in Shocks in the Interstellar Medium. *ApJ*, Vol. 433, pp: 797-810.
76. M.M. Mac Low y R.S. Klessen. (2003). Control of Star Formation by Supersonic Turbulence. *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 76, pp: 125-194.
77. D.J. Hollenbach y A.G.G.M. Tielens. (1999). Photodissociation Regions in the Interstellar Medium of Galaxies. *RMP*, Vol. 71, No. 1, pp: 173-221.
78. Herbst, E. (2001). The Chemistry of Interstellar Space. *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 30, pp: 168-176.
79. P.C. Frisch, S. Redfield, D. Slavin. (2011). The Interstellar Medium Surrounding the Sun. *ARA&A*, Vol. 49, pp: 237-279.
80. A.A. Basant. (2012). Chemistry of Interstellar Medium & Nebulae and their relationship to elements formation. *Nat. Sci.*, Vol. 10, No. 1, pp: 87-112.
81. B.T. Draine. (2003). Interstellar Dust Grains. *ARA&A*, Vol. 41, pp: 46.
82. A.K. Inoue. (2011). The Origin of Dust in Galaxies Revisited: The Mechanism Determining Dust Content. *EPS*, Vol. 63, pp: 1027-1039.
83. J.D. Slavin, E. Dwek, M.M. Mac Low, A.S. Hill. (2020). The Dynamics, Destruction, and Survival of Supernova-Formed Dust Grains. *ApJ*, Vol. 902, No. 135, 12 pp.
84. A. Efstathiou, A. McCall, J.H. Houhg. (1997). Polarization due to Dichroic Absorption and Emission by Aligned Grains in Dusty Disc. *MNRAS*, Vol. 285, pp: 102-110.

85. B.T. Draine. (2003). Scattering by Interstellar Dust Grains. I. Optical and Ultraviolet. *ApJ*, Vol. 598, pp: 1017-1025.
86. E.L.O. Bakes y A.G.G.M. Tielens. (1994). The Photoelectric Heating Mechanism for Very Small Graphitic Grains and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *ApJ*, Vol. 427, pp: 822-838.
87. A.J. Richings, J. Schaye, B.D. Oppenheimer. (2014). Non-Equilibrium Chemistry and Cooling in the Diffuse Interstellar Medium – I. Optically Thin Regime. *MNRAS*, Vol. 440, pp: 3349-3369.
88. T. Peters, S. Zhukovska, T. Naab, P. Girichidis, S. Walch, S. C.O. Glover, R.S. Klessen, P.C. Clark, D. Seifried. (2017). The Turbulent Life of Dust Grains in the Supernova-Driven, Multiphase Interstellar Medium. *MNRAS*, Vol. 467, pp: 4322-4342.
89. Abdulmyanov, T. (2021). On the Forms of Accretion of Interstellar Gas and Dust During the Formation of Single Stars and their Planetary Systems. *Open Astron.*, Vol. 30, pp: 83-90.
90. A.M. Shaw. (2006). Astrochemistry from Astronomy to Astrobiology (1era ed.), en: *5 The Interstellar Medium*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, Inglaterra.
91. S. Fogerty, W. Forrest, D.M. Watson, B.A. Sargent, I. Koch. (2016). Silicate Composition of the Interstellar Medium. *ApJ*, Vol. 830, No. 71, 11 pp.
92. I.W.M. Smith, C.S. Cockwell, S. Leach. (2013). Astrochemistry and Astrobiology (1era ed.), en: *2 The Molecular Universe*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg.
93. E. Anders y E. Zinner. (1993). Interstellar Grains in Primitive Meteorites: Diamond, Silicon Carbide, and Graphite. *Meteoritics*, Vol. 28, pp: 490-514.
94. A.G.G.M. Tielens, C.F. McKee, C.G. Seab, D.J. Hollenbach. (1994). The Physics of Grain-Grain Collisions and Gas-Grain Sputtering in Interstellar Shocks. *Astrophys. J.*, Vol. 431, pp: 321-340.
95. E. Dartois. (2019). Interstellar Carbon Dust. *C-Journal of Carbon Research*, Vol. 5, No. 80, 14 pp.
96. L. Verstraete. (2011). The Role of PAHs in the Physics of the Interstellar Medium. *EAS Publ. Ser.*, Vol. 46, pp: 415-426.
97. A. Li. (2020). Spitzer's Perspective of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Galaxies. *Nat. Astron.*, Vol. 4, pp: 339-351.
98. B. Devito y T. Hayward. (1996). PAH Emission Features in Young Stellar Object WL 16. *AAS Meeting no. 189*, Vol. 28, p: 1338.
99. R. Vermeij, E. Peetrs, A.G.G.M. Tielens, J.M. van der Huist. (2002). The PAH Emission Spectra of Large Magellanic Cloud H II Regions. *A&A*, Vol. 382, pp: 1042-1051.
100. V. Desai, L. Armus, H.W.W. Spoon, V. Charmandaris, J. Bernard-Salas, B.R. Brandi, D. Farrah, B.T. Soifer, H.I. Teplitz, P.M. Ogle, D. Devost, S.J.U. Hodon, J.A. Marshall, J.R. Houck. (2007). PAH Emission from Ultraluminous Infrared Galaxies. *ApJ*, Vol. 669, pp: 810-820.
101. E.C.D. Smith y I.S. McLean. (2008). A Survey of 3.3 μm PAH Emission in Planetary Nebulae. *ApJ*, Vol. 676, pp: 408-415.
102. T. Takagi, Y. Ohyama, T. Goto, H. Matsuhara, S. Oyabu, T. Wada, C.P. Pearson, H.M. Lee, M. Im, M.G. Lee, H. Shim, H. Hanami, T. Ishigaki, K. Imai, G.J. White, S. Serjeant, M. Malkan. (2010). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Luminous Galaxies at $z \sim 1$. *A&A*, Vol. 514, p: A5.
103. A. Alonso-Herrero, C. Ramos Almeida, P. Esquej, P.F. Roche, A. Hernán-Caballero, S.F. Hönig, O. González-Martín, I. Aretxaga, R.E. Mason, C. Packham, N.A. Levenson, J.M. Rodríguez Espinosa, R. Siebenmorgen, M. Pereira-Santaella, T. Díaz-Santos, L. Colina, C. Alvarez, C.M. Telesco. (2014). Nuclear 11.3 μm PAH Emission in Local Active Galactic Nuclei. *MNRAS*, Vol. 443, pp: 2766-2782.
104. L. Guzmán-Ramírez, E. Lagadec, D. Jones, A.A. Zijlstra, K. Gesicki. (2014). PAH Formation in O-Rich Planetary Nebulae. *MNRAS*, Vol. 441, pp: 364-377.
105. N.L.J. Cox, P. Pilleri, O. Berné, J. Cernicharo, C. Joblin. (2016). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Molecular Hydrogen in Oxygen-Rich Planetary Nebulae: The Case of NGC 6720. *MNRAS*, Vol. 456, No. 1, pp: L89-L93.

106. E. Peeters, C.W. Bauschlicher Jr, L.J. Allamandola, A.G.G.M. Tielens, A. Ricca, M.G. Wolfire. (2017). The PAH Emission Characteristics of the Reflection Nebula NGC 2023. *ApJ*, Vol. 836, p: 198.
107. A. Maragkoudakis, N. Ivkovich, E. Peeters, D.J. Stock, D. Hemachandra, A.G.G.M. Tielens. (2018). PAH and Star Formation in the H II Regions of Nearby Galaxies M83 and M33. *MNRAS*, Vol. 483, pp: 5370-5393.
108. A. Alonso-Herrero, M. Pereira-Santaella, D. Rigopoulou, I. García-Bernete, S. García-Burillo, A.J. Domínguez-Fernández, F. Combes, R.I. Davies, T. Díaz-Santos, D. Esparza-Arredondo, C. Ramos Almeida, P.F. Roche, D. Rosario. (2020). Cold Molecular Gas and PAH Emission in the Nuclear and Circumnuclear Regions of Seyfert Galaxies. *A&A*, Vol. 639, p: A43.
109. J.E. Chiar, A.L.F. de Barros, A.L. Mattioda, A. Ricca. (2020). Assesment of the Presence of PAHs and Hydrogenated PAHs in Young Stellar Object Mon R2 and the Taurus Dense Cloud toward Elias 16. *ApJ*, Vol. 908, No. 239, 12 pp.
110. A. Knight, E. Peeters, M. Wolfire, D.J. Stock. (2021). Characterizing Spatial Variations of PAH Emission in the Reflection Nebula NGC 1333. *MNRAS*, Vol. 510, No. 4, pp: 4888-4908.
111. A.G.G.M. Tielens. (2008). Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, Vol. 46, pp: 289-337.
112. L.J. Allamandola, A.G.G.M. Tielens, J.R. Baker Jr. (1985). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and the Unidentified Infrared Emission Bands: Auto Exhaust Along the Milky Way. *Astrophys. J.*, Vol. 290, pp: L25-L28.
113. B.T. Draine y A. Li. (2001). Infrared Emission from Interstellar Dust. I. Stochastic Heating of Small Grains. *Astrophys. J.*, Vol. 551, pp: 807-824.
114. A. Li y B.T. Draine. (2001). Infrared Emission from Interstellar Dust II. The Diffuse Interstellar Medium. *Astrophys. J.*, Vol. 554, pp: 778-802.
115. B.T. Draine y A. Li. (2007). Infrared Emission from Interstellar Dust IV. The Silicate-Graphite-PAH Model in the post-Spitzer Era. *Astrophys. J.*, Vol. 657, pp: 810-837.
116. V. Mennella. (2010). H Atom Irradiation of Carbon Grains Under Simulated Dense Interstellar Medium Conditions: The Evolution of Organics from Diffuse Interstellar Clouds to the Solar System. *ApJ*, Vol. 718, pp: 867-875.
117. A.D. Scott, W.W. Duley, H.R. Jahani. (1997). Infrared Emission Spectra from Hydrogenated Amorphous Carbon. *ApJ*, Vol. 490, pp: L175-L177.
118. W.W. Duley, S. Lazarev, A. Scott. (2005). Raman and Infrared Emission Spectra of Hydrogenated Amorphous Carbon: Insight into the Origin of the 6-14 Micron Infrared Emission Band. *ApJ*, Vol. 620, pp: L135-L138.
119. K.A.K. Gadallah, H. Mutschke, C. Jäger. (2012). Mid-Infrared Spectroscopy of UV Irradiated Hydrogenated Amorphous Carbon Materials. *A&A*, Vol. 544, p: A107.
120. J. Lequex y M.J. Muizon. (1990). The 3.4 and 12 Micrometer Absorption Bands in the Proto-Planetary Nebula CRL 618. *A&A.*, Vol. 240, pp: L19-L22.
121. J.E. Chiar, Y.J. Pendleton, T.R. Geballe, A.G.G.M. Tielens. (1998). Near-Infrared Spectroscopy of the Proto-Planetary Nebula CRL 618 and the Origin of the Hydrocarbon Dust Component in the Interstellar Medium. *ApJ*, Vol. 507, pp: 281-286.
122. G.M. Muñoz-Caro; G. Matrajt, E. Dartois, M. Nuevo, L. d'Hendecourt, D. Deboffle, G. Montagnac, N. Chauvin, C. Boukari, D. Le Du. (2006). Nature and Evolution of the Dominant Carbonaceous Matter in Interplanetary Dust Particles: Effects of Irradiation and Identification with a Type of Amorphous Carbon. *A&A*, Vol. 459, pp: 147-159.
123. G.M. Muñoz-Caro, E. Dartois, K. Nakamura-Messenger. (2008). Characterization of the Carbon Component in Cometary Stardust Samples by Means of Infrared and Raman Spectroscopy. *A&A*, Vol. 485, pp: 743-751.

124. Y.J. Pendleton y L.J. Allamandola. (2002). The Organic Refractory Material in the Diffuse Interstellar Medium: Mid-Infrared Spectroscopic Constrains. *ApJS*, Vol. 138, No. 1, p: 75.
125. J.E. Chiar, A.G.G.M. Tielens, A.J. Adamson, A. Ricca. (2013). The Structure, Origin, and Evolution of Interstellar Hydrocarbon Grains. *ApJ*, Vol. 770, No. 78, 13 pp.
126. A.G.G.M. Tielens. (2022). Dust Formation in Astrophysical Environments: The Importance Kinetics. *Front. Astron. Space Sci.*, Vol. 9, pp: 908217.
127. R.E. Mason; G. Wright, Y. Pendleton, A. Adamson. (2004). Hydrocarbon Dust Absorption in Seyfert Galaxies and Ultraluminous Infrared Galaxies. *ApJ*, Vol. 613, pp: 770-780.
128. G. Risaliti, R. Maiolino, A. Marconi, E. Sani, S. Berta, V. Braitto, R. della Ceca, A. Franceschini, M. Salvati. (2006). Unveiling the Nature of Ultraluminous Infrared Galaxies with 3-4 μ m spectroscopy. *MNRAS*, Vol. 365, pp: 303-320.
129. M. Imanishi, T. Nakagawa, M. Shirahata, Y. Ohyama, T. Onaka. (2010). AKARI IRC Infrared 2.5-5 μ m Spectroscopy of a Large Sample of Luminous Infrared Galaxies. *ApJ*, Vol. 721, pp: 1233-1261.
130. T.P. Snow y V.M. Bierbaum. (2008). Ion Chemistry in the Interstellar Medium. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, Vol. 1, pp: 229-259.
131. J. Lindon, G.E. Tranter, D. Koppenaal. (2017). Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (3ra ed.), en *Interstellar Molecules, Spectroscopy of*. Academic Press, pp: 282-290.
132. C. Ceccarelli, S. Viti, N. Balucani, V. Taquet. (2018). *MNRAS*, Vol. 476, pp: 1371-1383.
133. D. Smith. (1992). The Ion Chemistry of Interstellar Clouds. *Chem. Rev.*, Vol. 92, pp: 1473-1485.
134. S. Yamamoto. (2014). Introduction to Astrochemistry: Chemical Evolution from Interstellar Clouds to Star and Planet Formation (1era ed.), en *3. Basic Concepts for Gas-Phase Chemical Reactions*. Springer Nature, Tokio, Japón.
135. V. Wakelam y P. Gratier. (2022) Kinetic Database for Astrochemistry. *KIDA*. Recuperado de: <https://kida.astrochem-tools.org/>
136. T.P. Snow y B.J. McCall. (2006). Diffuse Atomic and Molecular Clouds. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, Vol. 44, pp: 367-414.
137. K.W. Sattelmeyer y J.F. Stanton. (2000). Computational Studies of C₆H₂ Isomers. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, pp: 8220-8227.
138. M.C. McCarthy y P. Thaddeus. (2002). Laboratory Detection of a Bent-Chain Carbene Isomer of C₆H₂. *ApJ*, Vol. 569, pp: L55-L58.
139. D.E. Woon. (1995). Correlated Ab Initio Study of Linear Carbon-Chain Radicals C_nH (n = 2-7). *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 244, pp: 45-52.
140. H. Gupta, S. Brünken, F. Tamassia, C.A. Gottlieb, M.C. McCarthy, P. Thaddeus. (2007). Rotational Spectra of the Carbon Chain Negative Ions C₄H⁻ and C₈H⁻. *ApJ*, Vol. 655, pp: L57-L60.
141. K. Aoki y S. Ikuta. (1994). The Singlet with a C₃ Ring: the Probable Candidate of HC₆N and C₇H₂. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, Vol. 310, pp: 229-238
142. C. Møller y M.S. Plesset. (1934). Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *J. Chem. Phys.*, Vol. 46, p: 618
143. S. Huzinaga. (1965). Gaussian-Type Functions for Polyatomic Systems. I. *J. Chem. Phys.*, Vol. 53, p: 2823.
144. B.O. Roos. (1972). A New Method for Large-Scale CI Calculations. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 15, pp: 153-159.
145. P.O. Widmark, P.A. Malmqvist, B.O. Roos. (1991). Density Matrix Averaged Atomic Natural Orbital (ANO) Basis Sets for Correlated Molecular Wave Functions. *Theor. Chim. Acta*, Vol. 79, pp: 419-432.

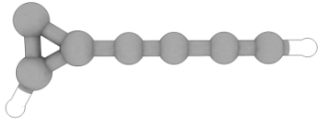
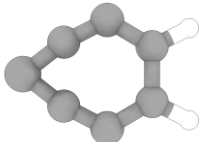
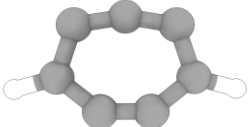
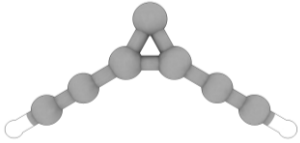


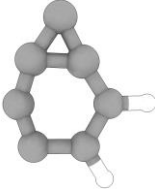
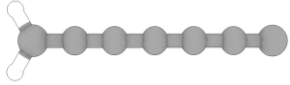
146. V.S. Thimmakonda y A. Karton. (2017). Energetic and Spectroscopic Properties of the Low-Lying C₇H₂ Isomers: A High-Level Ab Initio Perspective. *RSC*, Vol. 19, No. 27, pp: 17685-17697.
147. G.D. Purvis III y R.J. Bartlett. (1982). A Full Coupled-Cluster Singles and Doubles Model: The Inclusion of Disconnected Triples. *J. Chem. Phys.*, Vol. 76, pp: 1910-1918.
148. J.F. Stanton, J. Gauss, J.D. Watts, R.J. Bartlett. (1991). A Direct Product Decomposition Approach for Symmetry Exploitation in Many-Body Methods. I. Energy Calculations. *J. Chem. Phys.*, Vol. 94, pp: 4334-4345.
149. K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon. (1989). A Fifth-Order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 157, pp: 479-483.
150. A.D. Becke. (1993). Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, p: 5648.
151. T.H. Dunning Jr. (1989). Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. III. The Atoms Aluminum through Argon. *J. Chem. Phys.*, Vol. 90, p: 1007.
152. K. Fukui. (1981). The Path of Chemical Reactions – The IRC Approach. *Acc. Chem. Res.*, Vol. 14, No. 12, pp: 363-368.
153. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, ..., J.A. Pople. (1998). Gaussian 98, Gaussian, INC., Pittsburgh, PA, USA.
154. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, ..., J.A. Pople. (2004). Gaussian 03, Gaussian, INC., Wallingford, CT, USA.
155. P. Hohenberg y W. Kohn. (1965). Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, Vol. 136, pp: B864-B871.
156. W. Kohn y L.J. Sham. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, Vol. 140, No. 4A, pp: A1133-A1138.
157. R.M. Martin. (2004). Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods (1era ed.), en: *Part II Density Functional Theory*. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, pp: 119-149.
158. A. Austin, G.A. Petersson, M.J. Frisch, F.J. Dobek, G. Scalmani, K. Throssell. (2012). A Density Functional with Spherical Atom Dispersion Terms. *J. Chem. Theory Comput.*, Vol. 8, No. 12, pp: 4989-5007.
159. J.B. Foresman y Æ. Frisch. (2015). Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods (3ra ed.). *Gaussian, INC.*, Wallingford, CT, USA.
160. Y.L. Zhang y B. Li. (2022). Reliability of Computing van der Waals Bond Lengths of Some Rare Gas Diatomics. *J. Mol. Sci.*, Vol. 23, p: 13944.
161. F. Coester y H. Kümmel. (1960). Short-Range Correlations in Nuclear Wave Functions. *Nucl. Phys.*, Vol. 17, pp: 477-485.
162. J.J. Čížek. (1966). On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. *J. Chem. Phys.*, Vol. 45, pp: 4256-4266.
163. R.A. Meyers. (2001). Encyclopedia of Physical Science and Technology (3ra ed.), en: *Chemical Kinetics, Experimentation: III. Computer Modeling of Reaction Systems*. Elsevier Academic Press, pp: 499-500.
164. T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga. (1997). Basis-Set Convergence of Correlated Calculations on Water. *J. Chem. Phys.*, Vol. 106, No. 23, pp: 9639-9646.

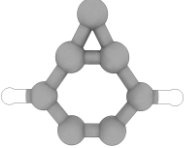
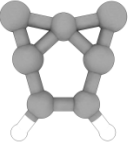
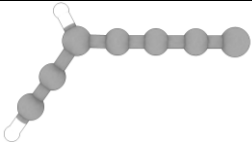
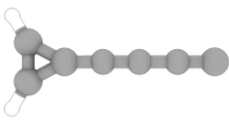
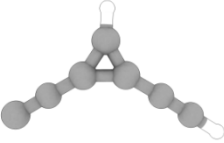
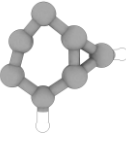
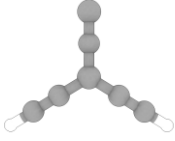
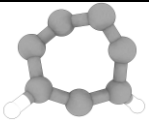
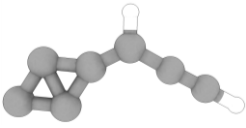
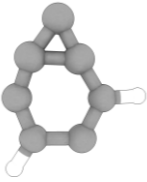

165. M. Pitoňák, F. Holka, P. Neogrády, M. Urba. (2006). Optimized Virtual Orbitals for Correlated Calculations: Towards Large Scale CCSD(T) Calculations of Molecular Dipole Moments and Polarizabilities. *J. Mol. Struct. Theochem*, Vol. 768, pp: 79-89.
166. C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen, F. Neese. (2013). Natural Triple Excitations in Local Coupled Cluster Calculations with Pair Natural Orbitals. *J. Chem. Phys.*, Vol. 139, p: 134101.
167. D.G. Liakos y F. Neese. (2015). Is it Possible to Obtain Coupled Cluster Quality Energies at Near Density Functional Theory Cost? Domain-Based Local Pair Natural Orbital Coupled Cluster vs Modern Density Functional Theory. *J. Chem. Theory Comput.*, Vol. 11, pp: 4054-4063.
168. D.G. Liakos, M. Sparta, M.J. Kesharwani, J.M.L. Martin, F. Neese. (2015). Exploring the Accuracy Limits of Local Pair Natural Orbital Coupled-Cluster Theory. *J. Chem. Theory Comput.*, Vol. 11, No. 4, pp: 1525-1539.
169. S. Mallick, B. Roy, P. Kumer. (2020). A Comparison of DLPNO-CCSD(T) and CCSD(T) Method for the Determination of the Energetics of Hydrogen Atom Transfer Reactions. *Comput. Theor. Chem.*, Vol. 1187, p: 112934.
170. I. Sandler, J. Chen, M. Taylor, S. Sharma, J. Ho. (2021). Accuracy of DLPNO-CCSD(T): Effect of Basis Set and System Size. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 125, pp: 1553-1563.
171. C. Riplinger, P. Pinski, Y. Becker, E.F. Valeev, F. Neese. (2016). Sparse Maps-A Systematic Infrastructure for Reduced-Scaling Electronic Structure Methods. II. Linear Scaling Domain Based Pair Natural Orbital Coupled Cluster Theory. *J. Chem. Phys.*, Vol. 144, p: 024109.
172. W.J. Hehre, L. Random, P. v. R. Schleyer, J. Pople. (1986). Ab Initio Molecular Orbital Theory. Wiley New York, pp: 548. *J. Comput. Chem.*, Vol. 7, pp: 379-379.
173. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, ..., D.J. Fox. (2014). Gaussian 09, Revision D. 0.1. Gaussian, INC., Wallingford, CT, USA.
174. F. Neese. (2022). Software Update: The ORCA Program System – Version 5.0. *Rev. Comput. Mol. Sci.*, Vol. 12, p: e1606.
175. H.B. Schegel. (1982). Optimization of Equilibrium Geometries and Transition Structures. *J. Comput. Chem.*, Vol. 3, No. 2, pp: 214-218.
176. V. Sundstrom y U. Alberg. (1993). Dynamics of Barrierless Reactions in Condensed Phases. *J. Mol. Liq.*, Vol. 57, pp: 149-176.
177. J. Guo, S. Tang, N. Tan. (2017). Theoretical and Kinetic Study of the Reaction $C_2H_3 + HO_2$ on the $C_2H_3O_2H$ Potential Energy Surface. *RSC Advances*, Vol. 7, pp: 44809-44819.
178. Y.L. Sun, W.J. Huang, S.H. Lee. (2016). Formation of C_3H_2 , C_5H_2 , C_7H_2 , and C_9H_2 from Reactions of CH, C_3H , C_5H and C_7H Radicals with C_2H_2 . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 18, pp: 2120-2129
179. J.C. Loison, M. Agúndez, V. Wakelam, E. Roueff, P. Gratier, N. Marcelino, D. Núñez-Reyes, J. Cernicharo, M. Gerín. (2017). The Interstellar Chemistry of C_3H and C_3H_2 Isomers. *MNRAS*, Vol. 470, pp: 4075-4088.
180. J. Takashi. (2000). Ab Initio Calculations for Detectable New Isomers of Interstellar Carbon-Chain Radicals $C_n(n=2-8)$. *Publ. Astron. Soc. Japan*, Vol. 52, pp: 401-407.
181. P. Thaddeus. (2006). The Prebiotic Molecules Observed in the Interstellar Gas. *Phil. Trans. R. Soc. B.*, Vol. 361, pp: 1681-1687.
182. T.D. Goddard, C.C. Huang, E.C. Meng, E.F. Pettersen, G.S. Couch, J.H. Morris, T.E. Ferrin. (2018). USCF ChimeraX: Meeting Modern Challenges in Visualization and Analysis. *Protein Sci.*, Vol. 27, No. 1, pp: 14-25..
183. E.F. Pettersen, T.D. Goddard, C.C. Huang, E.C. Meng, G.S. Couch, T.I. Croll, J.H. Morris, T.E. Ferrin. (2021). USCF ChimeraX: Structure Visualization for Reseachers, Educators, and Developers. *Protein Sci.*, Vol. 30, No. 1, pp: 70-82.

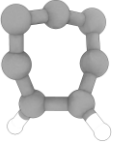
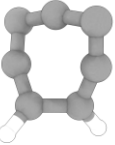
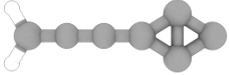
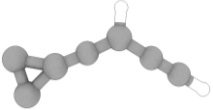
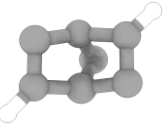
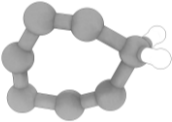
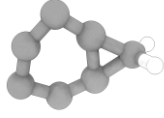
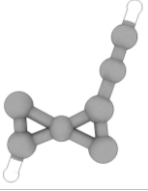
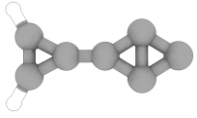
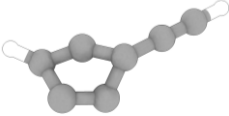
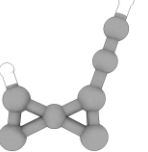
Apéndice A

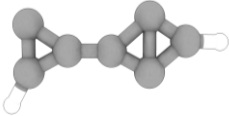

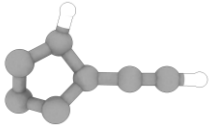
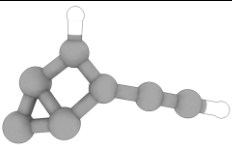
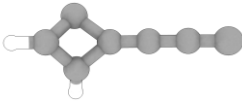

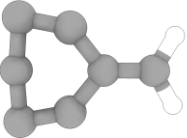
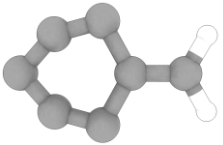
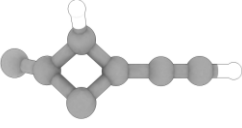

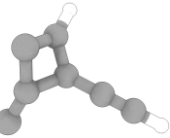
Isómeros optimizados de C₇H₂

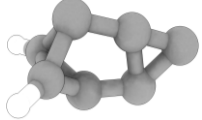
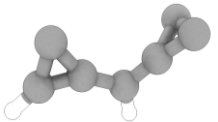
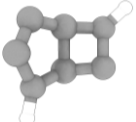
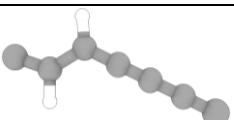
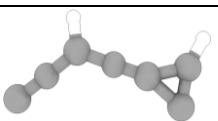
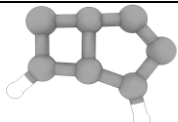
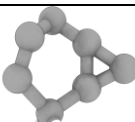
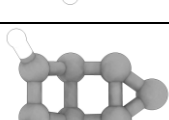
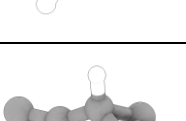
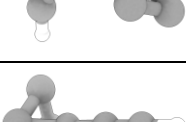

Estructuras optimizadas de los isómeros y energías absolutas y relativas obtenidas con el nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p). Las imágenes de las moléculas fueron generadas empleando el *software* UCSF Chimera X.^[182-183]

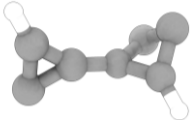
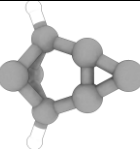
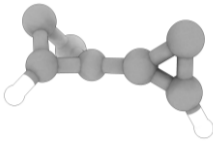

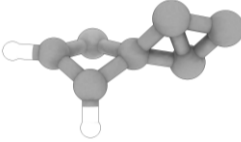
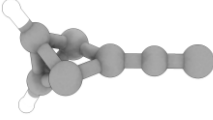
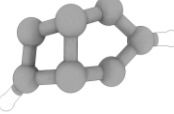
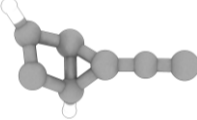
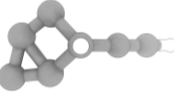
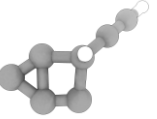
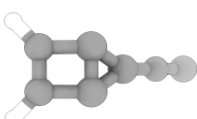
Molécula	Estructura	Energía absoluta (Hartrees)	Energía relativa (Kcal mol ⁻¹)
54 (C1)		-267.4906147	0.0
01 (I4_2)		-267.49061	1.36251
07 (I6_1)		-267.48844	2.72734
14 (C5)		-267.48575	4.41369
04		-267.47948	8.34872
144 (i1)		-267.47939	8.40614
220 (I4_3)		-267.47693	9.95217
51		-267.47245	12.75972

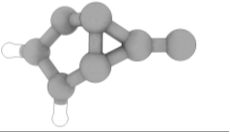
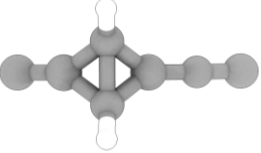
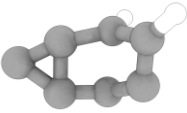
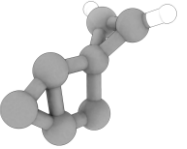
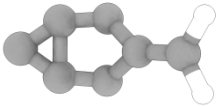
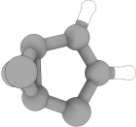
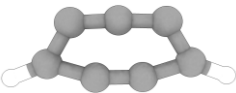
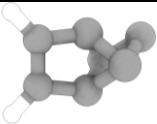
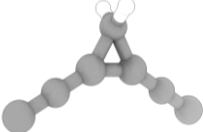
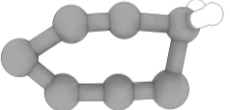
167 (I6_3)		-267.47011	14.22880
75		-267.46838	15.31899
13		-267.46348	18.39239
44 (I1_6)		-267.45945	20.92010
20 (I3_1)		-267.45902	21.18990
73 (i7)		-267.45488	23.79003
02 (I2_1)		-267.44980	26.97502
103 (I5_3')		-267.44844	27.82862
28		-267.44199	31.88081
56 (I5_1)		-267.44101	32.49228
08		-267.44098	32.51243

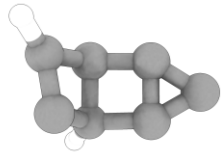
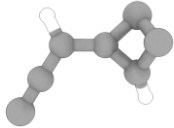
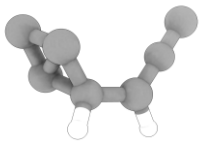

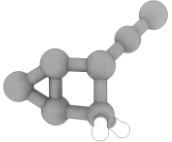
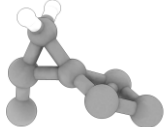
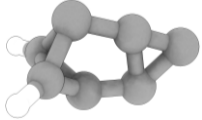
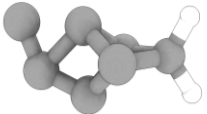
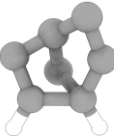
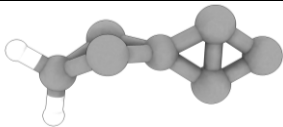

165		-267.43959	33.38705
26 (I4_1)		-267.43958	33.38987
39		-267.43559	35.89687
33		-267.42915	39.93733
32		-267.42710	41.22101
65		-267.42543	42.27230
89		-267.41997	45.69916
127 (I2_5)		-267.41705	47.53250
154 (I1_4)		-267.41651	47.86801
43		-267.41452	49.12082
120 (I2_3)		-267.41267	50.28275

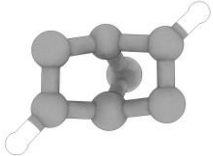

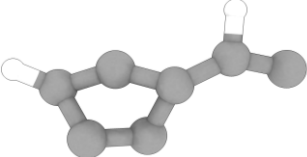
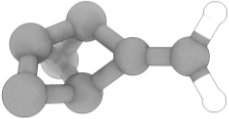
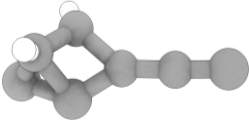
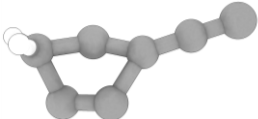

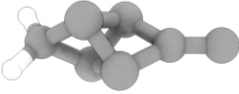
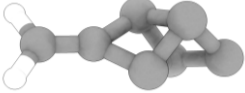
117		-267.41228	50.52456
135		-267.41188	50.77817
15		-267.40481	55.21101
17		-267.40465	55.31557
68		-267.40199	56.98052
309		-267.40074	57.76871
46		-267.39998	58.24556
85		-267.39960	58.48229
98 (i9)		-267.39276	62.77511
48		-267.39201	63.24336
114 (p14)		-267.39028	64.32910

30		-267.39006	64.47006
131		-267.39006	64.47163
174		-267.38937	64.90178
199		-267.38864	65.36332
41		-267.38785	65.85655
109		-267.38553	67.31069
148		-267.38523	67.50336
101		-267.38485	67.74065
157		-267.38390	68.33888
126		-267.37949	71.10545
81		-267.37931	71.21534

242		-267.37901	71.40795
248		-267.37894	71.44636
76		-267.37856	71.68792
67		-267.37648	72.99495
138		-267.37614	73.20626
133		-267.37054	76.72105
308		-267.36874	77.85198
231		-267.36313	81.36934
03		-267.36167	82.28488
40		-267.36167	82.28507
134		-267.35910	83.90188

315		-267.35816	84.49025
161		-267.35764	84.81516
91		-267.35658	85.47997
125		-267.35608	85.79509
124		-267.35564	86.07242
258		-267.35538	86.23829
189		-267.35417	86.99442
345		-267.35338	87.49123
82		-267.35275	87.88398
158		-267.35239	88.10891

241		-267.35222	88.21692
232		-267.35159	88.61136
129		-267.35138	88.74498
100		-267.34994	89.65041
72		-267.34679	91.62916
123		-267.34546	92.45796
303		-267.34230	94.44443
236		-267.34202	94.61852
351		-267.34156	94.90853
249		-267.34110	95.19717
299		-267.33738	97.53302

320		-267.33737	97.53559
111		-267.33662	98.00716
194		-267.33593	98.44510
275		-267.33589	98.46518
233		-267.33540	98.77635
168		-267.33519	98.90682
45		-267.33433	99.44900
70		-267.33420	99.52676
209		-267.33268	100.48039

Apéndice B

Parámetros espectroscópicos

Constantes rotacionales y momentos dipolares obtenidos utilizando el nivel de teoría DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ con las estructuras optimizadas a nivel de teoría APFD/6-311+G(2d,p) (APFD/6-311+G(2d,p)// DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ).

Molécula	A (MHz)	B (MHz)	C (MHz)	$ \mu $ (Debye)
C1	35277.49527	1051.477687	1021.04453	3.895
C5	7785.169422	1570.256497	1306.697629	3.99464
I4_2	6259.580608	3931.615897	2414.85547	3.11077
I6_1	6185.972844	3809.876011	2357.757694	2.51048
I4_3	7068.69367	3656.283516	2409.809149	2.74097
I6_3	5680.884776	4273.122243	2438.728001	3.00646
i2	18803.16033	1011.441972	959.812631	5.37559
i1	0.00000	848.025315	848.025315	0.00000
I2_1	2985.584248	2890.047299	1468.519532	5.28098
I3_1	7693.234797	1587.429332	1315.90438	8.95985
I1_6	32345.70143	1071.727037	1037.356081	12.55352
I5_3'	5066.844003	4551.818402	2484.691595	2.30993
I5_3	5066.921944	4550.714857	2484.063928	2.30427
i7	5803.698488	4350.693982	2521.517281	5.02179
I4_1	5297.577447	4557.851224	2589.239045	3.29816
I5_1	6897.625592	3647.615229	2385.89944	2.16375
I2_5	7725.390311	2066.516208	1630.39182	0.83687
p3	18874.8804	1345.438989	1255.91488	0.00000
p3'	18861.71871	1344.663477	1255.180864	5.69362
I2_3	8016.481542	2026.180613	1617.38384	5.76291
I1_4	17528.42801	1690.717771	1541.98451	8.27337
I1_5	19060.47528	1344.236588	1255.681695	9.85926
I3_7	10820.5011	1980.692371	1687.182727	5.33518
I1_2	18357.22389	1402.112453	1332.296488	6.45947
i9	16615.18991	1581.652401	1511.202906	4.54401
p14	5523.794461	2589.996459	1860.589592	4.54104
p10	6670.299576	3268.467695	2193.597867	3.90728
I5_4	8294.30095	3108.868615	2300.940993	2.18011
I1_1	18301.6991	1390.806937	1334.036331	4.16099
p6	10698.75434	1949.756339	1892.729638	2.78353
I3_4	5616.833002	2530.566236	1862.868073	2.81043
p6'	10810.83042	1916.989548	1909.9331	5.52338
I3_5	8718.924601	1851.242776	1547.272772	2.18727
I3_6	8634.464428	1832.12815	1580.582956	6.6281
p8	7023.828158	3239.759664	2217.111165	2.58196
p11	6196.716519	3602.700688	2278.188018	4.16787