



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**ESTUDIO COMPUTACIONAL DE MOLÉCULAS
PRESENTES EN EL MEDIO INTERESTELAR:
H₂NC**

Autora: Andrea Velasco Suárez

Tutor: Víctor M. Rayón Rico

Año 2022/2023

ÍNDICE.

1. RESUMEN/ ABSTRACT.....	5
2. INTRODUCCIÓN.	7
3. OBJETIVOS.....	13
4. PLAN DE TRABAJO.....	15
5. METODOLOGÍA.	17
5.1. Introducción.....	17
5.2. Ecuación de Schrödinger.	17
5.3. Aproximación de Born – Oppenheimer.....	19
5.4. Superficie de energía potencial (SEP).....	20
5.5. Funciones de base.....	21
5.6. Métodos para la resolución de la ecuación de Schrödinger.....	23
5.7. Teoría del Funcional de la Densidad.	25
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	29
6.1. Estructura molecular de los isómeros H ₂ NC.	29
6.2. Energías relativas.....	34
6.3. Frecuencias vibracionales.....	39
6.4. Constantes rotacionales y momentos dipolares.	44
6.5. Reactividad.	46
7. CONCLUSIONES.	51
8. BIBLIOGRAFÍA.....	53
9. LISTADO DE TABLAS.....	55
9.1. Listado de tablas.	55
9.2. Listado de figuras.	56

1. RESUMEN/ ABSTRACT.

La búsqueda de nuevas especies químicas en el medio interestelar es un área de investigación muy activa en el campo de la Química. Recientemente se ha publicado un estudio donde se informa de la primera identificación en el espacio de la especie H_2NC , un isómero de H_2CN que ya había sido detectado con anterioridad. Aunque estas identificaciones se realizan a través de técnicas espectroscópicas la mayoría de los estudios suelen venir acompañados de cálculos mecano-cuánticos que sirven de ayuda en el proceso de identificación. En muchas ocasiones los cálculos teóricos se realizan en el contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad donde existen varias decenas de funcionales aproximados cuya exactitud para este tipo de estudios no ha sido generalmente contrastada. En este Trabajo de Fin de Grado hemos realizado un estudio computacional de la especie H_2NC centrándonos tanto en sus propiedades espectroscópicas como en algunas de las reacciones químicas que pueden dar lugar a esta especie en el medio interestelar. Hemos analizado los resultados proporcionados por varios funcionales de la densidad para dilucidar cuál o cuáles de ellos son apropiados para realizar este tipo de estudios. Hemos encontrado que el funcional B2PLYPD3 junto con una base de calidad triple-zeta es perfectamente adecuado para el cálculo de propiedades espectroscópicas del H_2NC y, por tanto, nuestra propuesta es que lo sea también para el estudio de otras especies semejantes en el medio interestelar.

The quest for new chemical species in the interstellar medium is an active area of research in the field of Chemistry. Recently, it has been reported the first identification in the interstellar medium of H_2NC , a high energy isomer of H_2CN , already detected in space. Usually, identification of new molecules in space is carried out by means of spectroscopic techniques, However, most spectroscopic studies are accompanied by quantum-mechanical calculations to assist the identification process. Frequently, theoretical calculations are performed in the context of Density Functional Theory where several dozen approximate functionals are available but whose accuracy for this type of studies has not generally been assessed. In this Final Degree Project, we have carried out a computational study on the H_2NC species focusing both on its spectroscopic properties and on some chemical reactions that may yield this isomer in the interstellar medium. We used several density functionals to elucidate which one is appropriate for this type of studies. We have found that the functional B2PLYPD3 together

with a triple-zeta quality base is suitable for the calculation of spectroscopic properties of H₂NC. Thus, we propose that this functional should be suitable for the study of similar species in the interstellar medium.

2. INTRODUCCIÓN.

La Química Computacional es una rama de la Química de desarrollo relativamente reciente (Cramer 2004). La idea es, en principio, muy simple: aplicar modelos físicos, basados lógicamente en la Mecánica Cuántica, a sistemas atómicos y moleculares. Esto nos permite disponer de una herramienta adicional con la que complementar los experimentos llevados a cabo en un laboratorio.

Tradicionalmente, la Química Computacional se ha referido en particular a: (1) la implementación de los modelos físicos en ordenadores (desarrollo de algoritmos, por ejemplo) y, (2) la aplicación de esos modelos a casos prácticos. El desarrollo de los modelos físicos en sí mismos suele denominarse Química Teórica. Evidentemente, ambas subdisciplinas están íntimamente relacionadas (la segunda no existiría sin la primera, y la primera no tendría mucho sentido sin la segunda) así que muchas veces la denominación Química Computacional engloba, de hecho, a ambas.

Es evidente que, una vez que los modelos físicos están suficientemente bien desarrollados y que esos modelos se han implementado de forma eficiente en ordenadores de cálculo, uno puede aplicarlos realmente a cualquier problema atómico y molecular: termoquímica, cinética química, espectroscopía, adsorción, difusión, catálisis, etc. Cualquier problema de interés en el campo de la Química, de la Biología Molecular, de la Física Atómica y Molecular, es susceptible de ser estudiado mediante las herramientas de la Química Computacional.

Un campo particularmente interesante donde la aplicación de la Química Computacional ha sido especialmente fructífera es el campo de la Astroquímica o Química Interestelar.

La Astroquímica es la rama de la Ciencia que estudia los sistemas y procesos químicos que tienen lugar en el medio interestelar (Herbst 1995).

El medio interestelar (ISM, *Interstellar Medium*), por su parte, se refiere al conjunto de polvo y gas que se encuentra esparcido, de forma más o menos homogénea, entre las estrellas. Las nubes de gas y polvo interestelar representan un porcentaje pequeño en masa del conjunto de una galaxia, pero tienen una importancia fundamental porque en ellas donde se produce gran parte de los procesos químicos que ocurren en el espacio.

A pesar de ser un entorno especialmente hostil (entre otras cosas por la presencia de radiación ionizante) en el medio interestelar se ha detectado un numeroso conjunto de especies químicas,

todas ellas relativamente pequeñas, desde la perspectiva terrestre. A fecha de febrero de 2023, se han detectado unas 287 moléculas en el medio interestelar. (Para ser rigurosos, las 287 moléculas incluyen algunas detectadas en entornos circunestelares, en las capas más externas de las estrellas, no exactamente en el medio interestelar. Algunas especies han sido también detectadas en ambos entornos).

La lista de moléculas detectadas en el medio interestelar se actualiza frecuentemente pues son numerosos los equipos de investigación que trabajan en este campo. La lista completa puede consultarse en la página web <https://cdms.astro.uni-koeln.de/classic/molecules>.

Es evidente que el estudio de los sistemas y procesos químicos que ocurren en el medio interestelar es complejo porque no podemos acceder físicamente a ese entorno de trabajo. Del mismo modo, es complicado reproducir las condiciones de ese medio en laboratorios terrestres (condiciones de vacío con radiación ionizante, temperaturas próximas al cero absoluto, etc.). Por tanto, la mejor opción que tenemos, desde el punto de vista experimental, es la observación por medio de técnicas espectroscópicas y, en particular, la espectroscopía rotacional es particularmente útil.

Por otra parte, estas difíciles condiciones de estudio del medio interestelar desde el punto de vista experimental son el motivo por el que la Química Computacional es una herramienta tan valiosa en el campo de la Astroquímica.

Recientemente, el grupo de investigación dirigido por el Prof. Cernicharo en el Instituto de Física Fundamental del CSIC publicó un artículo informando sobre la detección en la nube oscura L483 del más sencillo de los aminocarbino, H_2NC (Cabezas et al 2021). A continuación, resumo brevemente los resultados más importantes de este estudio.

Gracias a observaciones sensibles de alta resolución de la nube fría y oscura L483 se han detectado varios grupos de líneas no identificadas que se han asignado a la especie H_2NC . Esta especie es el miembro más simple de la familia de ligandos aminocarbino y es un isómero metaestable de alta energía de la especie H_2CN . Curiosamente, ambos isómeros se encuentran en abundancias similares en la nube L483 a pesar de que H_2CN es claramente más estable que H_2NC . Este resultado sugiere que la composición química de las nubes interestelares frías viene determinada por la cinética química en lugar de por consideraciones termodinámicas.

H₂NC pudo ser claramente identificado gracias al buen acuerdo existente entre los parámetros espectroscópicos observados con los obtenidos mediante cálculos teóricos (ambos conjuntos de parámetros fueron obtenidos por el mismo grupo de investigación en este estudio).

Más allá de la identificación de esta especie en el medio interestelar, es también de interés analizar sus posibles reacciones de formación. Cabezas y colaboradores no abordan este estudio en sí pero sí proponen algunas posibles rutas de formación. Las rutas que sugieren son las siguientes: N + CH₃, C + NH₃, N + CH₂CN, NH + CH₂, NH₂ + CH y NH₄⁺ + C.

El primer proceso, N + CH₃, ha sido estudiado en detalle por medio de métodos teóricos por Cimas & Largo (Cimas & Largo 2006). En su estudio concluyen que el proceso más favorable, tanto desde el punto de vista cinético como termodinámico, es la formación del isómero H₂CN. La producción de H₂NC a través de esta vía es residual. Por tanto, este proceso de síntesis podría quedar descartado.

La segunda reacción, C + NH₃, fue estudiada experimentalmente por Bourgalais y colaboradores (Bourgalais et al 2015). En su estudio no observaron la formación de H₂NC, sí la aparición del isómero más estable H₂CN. Sin embargo, Cabezas y colaboradores (Cabezas et al 2021) ponen en cuestión los resultados de este estudio y sugieren que H₂NC quizá sí podría haber sido generado, aunque no correctamente identificado. Por tanto, Cabezas y colaboradores sugieren realizar más estudios sobre esta reacción que permitan confirmar o descartar este proceso como una ruta de síntesis viable de H₂NC.

De las otras cuatro rutas propuestas por Cabezas y colaboradores, N + CH₂CN, NH + CH₂, NH₂ + CH y NH₄⁺ + C, no existen estudios ni experimentales ni teóricos.

De entre los métodos utilizados en el campo de la Química Computacional, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es una teoría ampliamente utilizada en la actualidad (Cramer 2004). Su desarrollo es relativamente reciente, aunque los dos teoremas en los que se fundamenta fueron propuestos en los años 1964 y 1965. Estos teoremas pueden resumirse de la siguiente manera: la energía electrónica del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica de carga (primer teorema) y el funcional de la densidad proporciona la energía exacta del estado fundamental cuando la densidad electrónica es la del estado fundamental (segundo teorema). Sin embargo, hasta la fecha, ni conocemos la forma funcional exacta del funcional de la densidad ni disponemos de un procedimiento claro que nos permita construir ese funcional. Hasta el momento, lo que la Química Computacional ha propuesto es un conjunto

amplio de varias decenas de aproximaciones, es decir, de funcionales de la densidad aproximados (Density Functional Approximations, DFAs). Estos funcionales aproximados son, desde el punto de vista computacional, bastante eficientes y suelen proporcionar resultados en buen acuerdo con los experimentos, aunque su eficacia depende mucho tanto del funcional como del campo de estudio. Una introducción algo más extensa a la Teoría del Funcional de la Densidad se encuentra en el apartado de Metodología.

Sin embargo, una desventaja clara de los funcionales aproximados es que, a falta de un procedimiento claro que permita guiar su construcción, no pueden ser mejorados de una forma sistemática. Esto no ocurre con los métodos basados en la función de onda que pueden alcanzar la solución exacta de la ecuación de Schrödinger mediante aproximaciones sucesivas. Así, en la teoría de perturbaciones podemos avanzar en órdenes de perturbación, desde el segundo orden en adelante, y es de esperar que a medida que incluimos más órdenes el resultado del cálculo sea más exacto. En la teoría de clústeres acoplados ocurre exactamente lo mismo: podemos avanzar en una descripción cada vez más exacta de nuestro sistema incluyendo sucesivos términos en el desarrollo exponencial. Esto, por desgracia, no es posible en el contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad puesto que los funcionales aproximados no pueden ser mejorados de una manera sistemática. Esto implica que, si para un problema concreto usamos un funcional particular y observamos que los resultados obtenidos no son buenos, la única solución que tenemos es repetir todo el estudio realizado con otro funcional diferente, toda vez que los resultados obtenidos con el funcional original no pueden ser mejorados.

Este es el motivo por el que, asociado al desarrollo de funcionales de la densidad aproximados, se publican estudios comparativos en los que se aplican esos funcionales a determinados campos concretos de investigación. El objetivo de estos estudios, denominados estudios *benchmark*, es orientar al usuario final hacia los funcionales más adecuados para ese campo de estudio, es decir, hacia aquellos funcionales que, en principio, darán mejores resultados cuando se apliquen a ese campo de conocimiento.

Con todo lo expuesto anteriormente en esta introducción, podemos ahora brevemente describir los objetivos de este Trabajo de Fin de Grado. El trabajo parte del estudio realizado por Cabezas y colaboradores donde se informa de la detección de H₂NC en el medio interestelar. A partir de aquí, nuestro objetivo es doble.

Por un lado, queremos estudiar las propiedades energéticas, geométricas y espectroscópicas de los isómeros $[H_2CN]$ usando varios funcionales de la densidad aproximados. Queremos comprobar qué funcionales dan buen resultado para estos sistemas teniendo en cuenta que disponemos para ellos de información experimental.

En segundo lugar, queremos estudiar qué reacciones químicas son buenas candidatas para la síntesis de H_2NC en el medio interestelar. Es importante aquí resaltar que en el medio interestelar sólo pueden tener lugar reacciones exotérmicas y que transcurran sin barrera de transición. Esto es debido a que las bajas temperaturas y densidad del medio hacen inviables reacciones que necesiten algún aporte energético.

Finalmente, para terminar con esta introducción y antes de pasar a describir más concretamente los objetivos de este estudio, nos gustaría indicar que el principal objetivo de este trabajo y, por tanto, la orientación que se le ha dado es más de índole académico que investigador. Es decir, nuestro principal objetivo, más que proporcionar contribuciones relevantes y novedosas, es mostrar cómo las herramientas de la Química Computacional pueden ayudar en el campo de la Astroquímica y cómo estas herramientas se complementan con los estudios espectroscópicos.

3. OBJETIVOS.

El principal objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es realizar un estudio comparativo de un conjunto de funcionales aproximados de la densidad para comprobar cuál, o cuáles, son adecuados para ser aplicados en problemas de interés astroquímico. El sistema modelo que hemos escogido son los isómeros [H₂CN]. Con este fin, nos planteamos los siguientes objetivos parciales

1. Realizar una comparación de la bondad de dos conjuntos de base para determinar su influencia en los resultados finales. Con este fin se analizarán tanto parámetros geométricos como energéticos.
2. Estudiar geometrías, energías relativas de isomerización y parámetros espectroscópicos de los diferentes isómeros [H₂CN]. Deducir qué funcionales proporcionan buenos resultados comparando con valores experimentales y *ab initio* de alto nivel.
3. Analizar diferentes reacciones químicas que dan lugar a la formación de H₂NC en el medio interestelar. Deducir qué funcionales proporcionan energías de reacción comparables a los valores de referencia.

Como conclusión de este estudio, por tanto, esperamos poder proporcionar una guía para la elección de un funcional aproximado de la densidad que sea eficiente para el estudio de especies químicas en el medio interestelar. Este estudio puede ser geométrico, energético o de reactividad puesto que estos tres aspectos han sido contemplados en nuestro trabajo.

4. PLAN DE TRABAJO.

Los pasos realizados para la realización del presente Trabajo de Fin de Grado han sido los siguientes:

1. Búsqueda de antecedentes bibliográficos.
2. Selección de los conjuntos de base y de los funcionales escogidos para el estudio.
3. Optimización de geometrías, obtención de parámetros espectroscópicos y de energías relativas de los isómeros [H₂CN].
4. Análisis de los resultados obtenidos con las dos bases y los cuatro funcionales seleccionados.
5. Estudio de los procesos que dan lugar a la formación de H₂NC en el medio interestelar.
6. Análisis de los resultados obtenidos con los cuatro funcionales seleccionados.
7. Análisis global de los resultados obtenidos y propuesta de conclusiones.
8. Elaboración de la presente memoria.

5. METODOLOGÍA.

5.1. Introducción.

La Química Computacional es una rama de la Química de desarrollo relativamente reciente que usa ordenadores para el estudio de problemas químicos.

El objetivo de la Química Computacional es estudiar cuantitativamente problemas de interés químico sin tener que acudir necesariamente a la experimentación. La Química Computacional presenta diversas aplicaciones en todos los ámbitos científicos, pudiendo realizar predicciones de sistema mediante simulaciones computacionales de alta precisión. Utiliza teorías de la química teórica basados en tratamientos procedentes de la física clásica, cuántica y la mecánica estadística.

Actualmente, se considera que el principal objetivo de la Química Computacional no es tanto sustituir la experimentación como complementarla. En muchas ocasiones puede ser muy beneficioso disponer de información teórica previa a la realización de un experimento, bien para su correcto diseño o para la interpretación de los resultados. En otras ocasiones es la única alternativa posible, ante la dificultad o imposibilidad de realizar experimentos, como ocurre en el campo de la Química Interestelar o Astroquímica.

En este apartado de la memoria vamos a describir brevemente los métodos teóricos que hemos usado a lo largo de este estudio. Para escribir este apartado de metodología teórica nos hemos basado en los siguientes libros: (Atkins & de Paula 2008; Bertrán et al 2000; Cramer 2004).

5.2. Ecuación de Schrödinger.

La Química Teórica tiene como objetivo principal la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (1), una ecuación matemática compleja que para un sistema molecular se puede expresar:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

donde $\psi(\mathbf{r})$ representa la función de onda que describe al sistema en todo punto del espacio, \hat{H} representa el operador Hamiltoniano molecular y E representa los valores propios de la energía del sistema.

El operador hamiltoniano tiene dos contribuciones, cinética y potencial, ecuación (2):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V \quad (2)$$

Hay que tener en cuenta que una molécula constituida por varios núcleos y electrones presentará un hamiltoniano total como suma de varios términos: términos de energía cinética de núcleos y de electrones, términos de energía potencial correspondientes a interacciones entre los electrones y los núcleos, entre los electrones entre sí y entre los núcleos entre sí. Estos términos suelen agruparse en una contribución electrónica y otra nuclear, ecuación (3):

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nuc} \quad (3)$$

La ecuación desarrollada para un Hamiltoniano polieletrónico contiene, en definitiva, los siguientes términos, ecuaciones (4) y (5):

$$\hat{H} = T_{elec} + T_{nuc} + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_i^{elec} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \sum_{\alpha}^{nuc} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla^2 - \sum_i^{elec} \sum_{\alpha}^{nuc} \frac{z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_i^{elec} \sum_{j>i}^{elec} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \\ & \sum_{\alpha}^{nuc} \sum_{\beta>\alpha}^{nuc} \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (5)$$

Los subíndices α y β se refieren a los núcleos, i y j se refieren a los electrones, y los subíndices e y n a los electrones y a los núcleos respectivamente.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no tiene una solución exacta para sistemas de más de dos partículas (núcleos o electrones). La función de onda depende a la vez de las posiciones nucleares y de las posiciones de los electrones lo que hace muy compleja su resolución. Para poder resolver la ecuación es, por tanto, necesario introducir algún tipo de

aproximación. Una primera aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger propone la separación del problema electrónico y del nuclear. Es la aproximación de Born – Oppenheimer que describimos brevemente a continuación.

5.3. Aproximación de Born – Oppenheimer.

La aproximación de Born – Oppenheimer se basa en la gran diferencia de masa que existe entre el núcleo y los electrones. Los núcleos son mucho más pesados por lo que se moverán mucho más despacio que los electrones por lo que se asume que el movimiento de los electrones y los núcleos esta desacoplado. Por tanto, primero se asumirá que los electrones se mueven alrededor de los núcleos, que se encuentran fijos y después se estudiara el movimiento nuclear.

La función de onda de una molécula depende tanto de la posición de los núcleos (\vec{R}) como de las coordenadas de los electrones (\vec{r}), ecuación (6):

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (6)$$

En la aproximación de Born – Oppenheimer se separan las variables en la función de onda total, de modo que:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Psi^n(\vec{R})\Psi^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (7)$$

Donde $\Psi^n(\vec{R})$ se corresponde con las coordenadas nucleares y $\Psi^e(\vec{r}; \vec{R})$ dependerá de las coordenadas de los electrones y de la posición de los núcleos, pero ahora sólo de forma paramétrica puesto que para el estudio del problema electrónico las posiciones de los núcleos se consideran fijas.

La aproximación de Born – Oppenheimer permite eliminar el termino de energía cinética de los núcleos y hace que la repulsión internuclear sea una mera constante. V_{NN} se puede, por tanto, sumar *a posteriori* y trabajar únicamente con el Hamiltoniano electrónico. Por tanto, la ecuación de Schrödinger electrónica se puede expresar como:

$$\hat{H}_e \Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) = U_i(\vec{R}) \Psi_i^e(\vec{r}; \vec{R}) \quad (8)$$

Donde $U_i(\vec{R})$ representa el valor propio del hamiltoniano para una determinada configuración nuclear, el cual incluye la repulsión núcleo – núcleo. Los valores para $U_i(\vec{R})$ nos permiten definir el concepto de Superficie de Energía Potencial (SEP) que se describe en el siguiente apartado.

5.4. Superficie de energía potencial (SEP).

El concepto de superficie de energía potencial (SEP) tiene su base en la aproximación de Born – Oppenheimer, que permite separar el movimiento de los electrones del de los núcleos. Debido a su mayor masa se puede considerar que los núcleos están prácticamente en posiciones fijas en el espacio durante el transcurso del movimiento de los electrones.

De esta manera se puede expresar la energía del sistema en función de los parámetros geométricos (distancias, ángulos de enlace, ángulos diedros), ecuación (8), donde R simboliza el conjunto de coordenadas nucleares o variables geométricas del sistema. La representación de esta energía en función de los parámetros geométricos da lugar a la conocida como Superficie de Energía Potencial.

En realidad, la SEP es un hipersuperficie, ya que si tenemos n variables o coordenadas geométricas necesitaríamos un espacio de dimensión n+1 para representarla. En el espacio tridimensional (o bidimensional) se acude a cortes en la SEP o proyecciones en un plano.

Para la Química Teórica el análisis de las Superficies de Energía Potencial es de gran importancia ya que permite identificar los mínimos locales, los mínimos globales, los caminos de reacción, etc. Sin embargo, se requiere un gran coste computacional para construir una SEP completa en moléculas de cierto tamaño debido al gran número de variables involucradas. La mayoría de los programas, por tanto, no analizan la totalidad de la SEP del sistema a calcular, sino que se limitan al cálculo de puntos estacionarios (la primera derivada de la energía respecto de todas las coordenadas es nula – gradiente cero).

Dentro de los puntos estacionarios tenemos los **mínimos**, puntos donde la geometría molecular se corresponde con estructuras estables (las segundas derivadas son positivas en todas las direcciones). El estudio de las derivadas segundas en estos mínimos, es decir, de la curvatura

de la SEP alrededor de la posición de equilibrio, permite el cálculo de las vibraciones moleculares, que implican pequeñas desviaciones respecto de esa geometría de equilibrio.

Análogos a los mínimos tenemos los puntos de silla de orden n , donde al diagonalizar la matriz Hessiana de las derivadas segundas obtendremos n valores propios negativos y el resto positivos. Particularmente importantes son los puntos de silla de **primer orden** (sólo una derivada segunda es negativa) pues se corresponden con los estados de transición.

Aplicada ya la aproximación de Born-Oppenheimer que permite estudiar la SEP continuamos todavía con el problema de que la ecuación de Schrödinger electrónica es aún demasiado compleja y no puede ser resuelta sino de forma aproximada. A continuación, pasamos a describir algunas de las técnicas y metodologías computacionales usadas hoy en día para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica.

5.5. Funciones de base.

Un conjunto de base en la química teórica y computacional es un conjunto de funciones matemáticas, llamadas funciones de base, que se combinan de forma lineal para crear orbitales moleculares. Estas funciones pueden ser orbitales atómicos centrados en núcleos (las famosas CLOAs, Combinación Lineal de Orbitales Atómicos) pero no hay necesidad de restringirse a este tipo de desarrollo, los conjuntos de base pueden ser combinaciones lineales de cualesquiera funciones matemáticas. Las funciones de base se emplean para modelizar el sistema y a partir de ellas se construyen los orbitales moleculares y la función de onda.

Actualmente, hay dos tipos principales de funciones de base:

1. Orbitales de tipo Slater (STO, Slater Type Orbitals). Contienen el número mínimo de funciones por átomo para describir los orbitales atómicos ocupados. Son las más adecuadas para la modelización del comportamiento de los electrones. Tienen la siguiente forma, ecuación (9):

$$f = Nr^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (9)$$

donde N es la constante de normalización, n es el número cuántico principal, ζ es la carga efectiva del núcleo calculada con las reglas de Slater y r es la distancia del electrón al núcleo. Los orbitales STO introducen armónicos esféricos y dependen exponencialmente de r . Las funciones tipo STO describen mejor la densidad electrónica cerca de los núcleos, pero son computacionalmente bastante ineficientes.

2. Orbitales de tipo gaussiano (GTO, Gaussian Type Orbitals). Simplifican el cálculo de las integrales y son, por tanto, computacionalmente más eficientes. Sin embargo, describen peor el comportamiento de los electrones cerca y lejos del núcleo por lo que es necesario incorporar un buen número de ellas para describir correctamente el comportamiento electrónico. Tienen la forma:

$$g = Nx^ny^mz^le^{-\alpha r^2} \quad (12)$$

donde α es una constante que determina la anchura de la función, N es la constante de normalización, x , y y z que son las coordenadas cartesianas con el origen en el núcleo y l , m y n son números naturales que proporcionan el mismo comportamiento angular que los orbitales moleculares.

Las funciones GTO describen peor el comportamiento electrónico que las STO, pero ofrecen como ventaja principal un cálculo de integrales mucho más rápido y sencillo por lo que son las que más frecuentemente se usan en el campo de la Química Computacional.

El uso de funciones gaussianas, GTOs, implica desarrollos largos con un número grande de funciones (para paliar su peor descripción del comportamiento electrónico). Esto encarecería enormemente los cálculos computacionales. Para evitarlo, será necesario reducir el número de funciones de base empleadas mediante la denominada técnica de contracción de funciones. Las funciones contraídas presentan un coste computacional menor, es por este motivo que esta técnica se usa siempre que se utilicen funciones de tipo GTO. No entraremos en detalles de cómo se contraen las funciones de base, nos centraremos en describir los tipos de contracción:

- Bases mínimas: por cada orbital atómico tenemos una única función contraída que será combinación lineal de GTOs. Por ejemplo, la base STO – 3G contiene una combinación lineal de 3 GTOs en una única contracción.
- Bases n-zeta: tenemos n funciones contraídas por cada orbital atómico. Cada una de esas contracciones es, a su vez, una combinación lineal de GTOs. Estas bases pueden ser doble-zeta (n=2), triple-zeta (n=3), etc.

Evidentemente, cuanto mayor es el desarrollo de contracción (mayor es el número n) más exacto será el cálculo. Pero, como contrapartida, también será mayor el coste computacional.

En nuestro caso, hemos utilizado los conjuntos de base contraídas de tipo GTO doble y triple-zeta que describo a continuación:

- Base 6-31G*. Se trata de un conjunto de base doble-zeta: la primera contracción contiene 3 GTOs y la segunda contracción contiene una única GTO. A esta base se le añaden seis funciones de polarización tipo d. Estas funciones de polarización son de un número cuántico superior al ocupado por la valencia del átomo en cuestión y sirven para polarizar, deformar, la carga electrónica de un átomo cuando se encuentre en el entorno molecular.
- Base cc-pVTZ. Pertenece a las denominadas bases de Dunning y es de calidad triple-zeta. El término cc (*correlation consistent*) indica que se han optimizado para mejorar el tratamiento de la correlación electrónica. Esta base incluye también funciones de polarización, al igual que la base anterior, pero el número de funciones es mayor: incorpora dos conjuntos de funciones d y un conjunto de funciones f. Esta base, por tanto, es superior a la 6-31G* pero también más cara desde el punto de vista computacional.

5.6. Métodos para la resolución de la ecuación de Schrödinger.

Las diferentes metodologías que la Química Cuántica ofrece difieren en cómo abordan la resolución de la ecuación de Schrödinger. Podemos distinguir en general las siguientes metodologías:

- a) Métodos semiempíricos.

En ellos se desprecian algunos términos del Hamiltoniano electrónico o se simplifican algunas integrales despreciándolas u obteniéndolas a partir de información experimental. Obtienen la

energía y los orbitales moleculares simplificando los cálculos HF o DFT (ver más adelante) al reemplazar valores esperados de la función de onda por formas paramétricas ajustadas estadísticamente empleando grandes conjuntos de datos experimentales.

b) Métodos *ab initio* (a partir de primeros principios)

Los métodos *ab initio* abordan los sistemas químicos basándose en la Mecánica Cuántica, resolviendo la ecuación de Schrödinger sin incorporar ningún tipo de información experimental (salvo los valores de las constantes fundamentales). Son capaces de aportar información muy precisa sobre sistemas en los que los efectos cuánticos son relevantes. Su principal inconveniente es que resultan inviables para sistemas de gran tamaño.

Los métodos *ab initio* se clasifican en:

- Método Hartree-Fock (HF) o método de campo autoconsistente (SCF, Self Consistent Field): la repulsión interelectrónica se considera de forma promediada. Se basa en solucionar la ecuación de Schrödinger electrónica dividiendo el Hamiltoniano electrónico en una parte monoeléctrica y otra bielectrónica. La idea básica del método es que, ya que no podemos calcular de manera exacta el término bielectrónico, lo que vamos a considerar es la interacción promediada para cada electrón con el resto de los electrones, asumiendo una distribución de carga inicial que vamos mejorando de manera iterativa.
- Métodos post-HF. La principal fuente de error del método HF proviene de no tener en cuenta de manera explícita la interacción entre electrones (*correlación electrónica*), sino de hacerlo de una manera promediada. Se suele cuantificar esta limitación a través de la energía de correlación. La magnitud absoluta de la energía de correlación suele ser del orden del 1%. Ahora bien, la correlación electrónica puede dar lugar a importantes errores y para intentar solventarlo se han desarrollado métodos que incorporan de alguna manera la correlación electrónica.
 - Interacción de configuraciones (CI). Método variacional en el que se expresa la función de onda como una combinación lineal de funciones HF para estado fundamental y para estados excitados.

- Métodos de Perturbaciones: Moller-Plesset (MP). La correlación electrónica se trata según la teoría de perturbaciones tomando como solución del sistema no perturbado la función HF.
- Método de Agregados acoplados (CC, Coupled Cluster). Se define un operador de tipo exponencial que se aplica, incorporando un creciente número de excitaciones, sobre la función HF. El método más utilizado es CCSD(T) (*Coupled Cluster Singles Doubles and Triples*). Se trata de una metodología muy cara desde el punto de vista computacional pero muy exacta. Precisamente este método es el que vamos a usar como referencia para evaluar la calidad de los funcionales analizados en este estudio como se describe en el apartado de Resultados.

c) Teoría del funcional de la densidad (DFT, Density Functional Theory)

Son los métodos más populares actualmente en la Química Computacional. Se trata de una metodología alternativa para formular el problema mecanocuántico de la estructura electrónica centrándose en una magnitud observable, la densidad electrónica, en vez de la función de onda polieletrónica. Se basa en el Teorema de Hohenberg-Kohn, que establece que la energía del estado fundamental de un sistema es un funcional de la densidad electrónica. El problema es que se desconoce la forma exacta de ese funcional.

Como este trabajo se basa principalmente en el uso de la Teoría del Funcional de la Densidad consideramos importante realizar una descripción más detallada de esta teoría en el siguiente apartado.

5.7. Teoría del Funcional de la Densidad.

Como hemos comentado en el apartado anterior la Teoría del Funcional de la Densidad se basa en dos teoremas propuestos por Kohn y Sham que establecen que:

- (1) La energía electrónica del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica de carga.
- (2) Existe una variante del teorema variacional para las densidades: la densidad que proporciona la energía del estado fundamental es la densidad exacta, cualquier otra densidad leída por el funcional de la densidad dará lugar a una energía más alta a la del estado fundamental.

Como también comenté anteriormente la implementación de esta teoría se realiza usando la misma metodología que Hartree-Fock: el método del campo autoconsistente.

La Teoría del Funcional de la Densidad tiene entonces una gran ventaja: como el método HF es relativamente barato desde el punto de vista computacional DFT será igualmente barato, pero potencialmente exacto si conociéramos el funcional exacto de la densidad. Disponemos de una metodología, por tanto, que nos resolvería la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de forma exacta, pero con un coste análogo a HF. Los métodos correlacionados *ab initio* (MPx, CC, etc.) son también exactos pero su coste computacional es mucho mayor.

La desventaja de la Teoría del Funcional de la Densidad es que no conocemos el funcional exacto de la densidad y, lo que es peor, no disponemos de ninguna guía para construir ese funcional. Esto es diferente de los métodos *ab initio* correlacionados donde el camino que debemos seguir para obtener la energía exacta del estado fundamental está bien definido (incrementar los órdenes de perturbación, aumentar el número de excitaciones, etc.). En DFT no hay tal camino, no existe un procedimiento sistemático para mejorar los funcionales.

Actualmente, los funcionales aproximados de la densidad se construyen incorporando términos que tiene un origen físico bien definido: intercambio HF, términos que incluyen el gradiente de la densidad, etc. Sin embargo, no sabemos realmente qué términos tiene el funcional exacto de la densidad. Lo que se hace actualmente es, simplemente, incorporar diferentes términos a los funcionales aproximados. Posteriormente, se comprueba la bondad de esos funcionales aproximados comparando los resultados que proporcionan con resultados experimentales o con valores *ab initio* de alto nivel.

Es importante resaltar que todo este proceso se hace un poco a ciegas. La única guía real para determinar la bondad de un funcional es comparar con resultados experimentales. Parece lógico pensar que cuantos más términos se hayan incorporado a un funcional aproximado mejores resultados dará. Frecuentemente eso es así pero no necesariamente lo es siempre. Un funcional con menos términos que otro puede dar mejores resultados para un problema concreto o incluso de forma general. Por otro lado, dos funcionales aproximados que contienen diferentes términos pueden ser igualmente eficientes para describir un problema químico particular o incluso de forma general.

Por tanto, la última guía para decidir si un funcional aproximado es apropiado para abordar un determinado problema químico es si ese funcional de buenos resultados para ese problema en concreto.

Como es lógico no podemos saber si un funcional da buenos resultados comparados con el experimento hasta que no hayamos completado el estudio teórico. Si, por otro lado, ni siquiera existe información experimental entonces no disponemos de ningún tipo de ayuda para comprobar la bondad de nuestros funcionales.

Es entonces cuando surge la necesidad de realizar estudios de tipo *benchmark* (o de calibración), como se ha comentado en la introducción. En estos estudios se analiza un sistema modelo (en nuestro caso una molécula de interés astroquímico) utilizando un conjunto más o menos amplio de funcionales aproximados. Evidentemente, es imprescindible que de ese problema químico se disponga de información experimental o *ab initio* de alto nivel. Se comparan entonces los resultados obtenidos con los funcionales aproximados con los resultados experimentales y se concluye qué funcional, o funcionales, proporcionan resultados suficientemente exactos. Es razonable suponer, entonces, que esos funcionales seleccionados rendirán igualmente bien para sistemas que sean suficientemente parecidos al problema modelo que se ha utilizado para calibrar los funcionales aproximados.

Los estudios de tipo *benchmark*, en definitiva, sirven para identificar un conjunto de funcionales aproximados que funcionan bien para un problema modelo y, consecuentemente, sugerir el uso de esos funcionales en problemas reales suficientemente parecidos al problema modelo.

Para nuestro estudio hemos escogidos cuatro funcionales:

- MN15L: se trata de un funcional local, esto es, contiene información de la densidad y su gradiente.
- M062X: este funcional es un funcional híbrido, esto es, no sólo contiene información de la densidad y su gradiente, sino que además incorpora una contribución de la energía de intercambio Hartree-Fock.
- ω B97xD: este funcional es igualmente híbrido. Con respecto del anterior incorpora una contribución explícita de la energía de dispersión.
- B2PLYPD3: es el funcional más complejo de los cuatro. Se trata de un funcional doble híbrido: junto con el intercambio HF incorpora un término de correlación que proviene de la teoría de perturbaciones. Al igual que el funcional anterior incluye igualmente una contribución de dispersión.

Los cuatro funcionales han sido listados en orden de complejidad: más complejos cuantos más términos se incorporan a su desarrollo. Pero, como hemos comentado antes, no necesariamente

un funcional más complejo tiene que ser mejor y, desde luego, no necesariamente mejor para un problema químico concreto.

Por otro lado, mayor complejidad implica mayor coste computacional. Por tanto, el ordenamiento anterior lista los funcionales desde el más barato MN15L al más caro B2PLYPD3. Las diferencias en el coste computacional son notables porque lo que este estudio no debe tener solo en cuenta la calidad del funcional sino la calidad relativa respecto de su coste computacional.

En definitiva, en este Trabajo de Fin de Grado vamos a evaluar la bondad de los cuatro funcionales anteriores en un estudio de interés astroquímico. El objetivo del trabajo, en última instancia, es que las conclusiones obtenidas se puedan aplicar a estudios similares en sistemas más complejos.

Todos los cálculos teóricos realizados en este Trabajo de Fin de Grado se han llevado a cabo usando el paquete de programas Gaussian 16 (Gaussian 2016) a través de su entorno gráfico para Windows GaussView 6.1.1 (GaussView 2019)

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Pasamos a continuación a describir los resultados obtenidos en este estudio. Los primeros cuatro apartados hacen referencia a los isómeros [H₂CN] y a sus propiedades geométricas, energéticas y espectroscópicas. El objetivo de estos apartados, como comentamos anteriormente, es evaluar la bondad de los diferentes funcionales de la densidad. El quinto apartado estudia los procesos sugeridos por Cabezas y colaboradores (Cabezas et al 2021) para la formación de H₂NC en el medio interestelar.

6.1. Estructura molecular de los isómeros H₂NC.

Los isómeros del H₂CN que vamos a estudiar poseen un número total de electrones impar y el estado fundamental presenta multiplicidad doblete. La siguiente figura (**Figura 1**) muestra la geometría de los cuatro isómeros [H₂CN] (el estado electrónico se indica entre paréntesis): H₂CN (²B₂), H₂NC (²B₂), cis HNCH (²A') y trans HNCH (²A'). Estos isómeros tienen el siguiente código de color: blanco para los hidrógenos, gris para el carbono y azul para el nitrógeno.

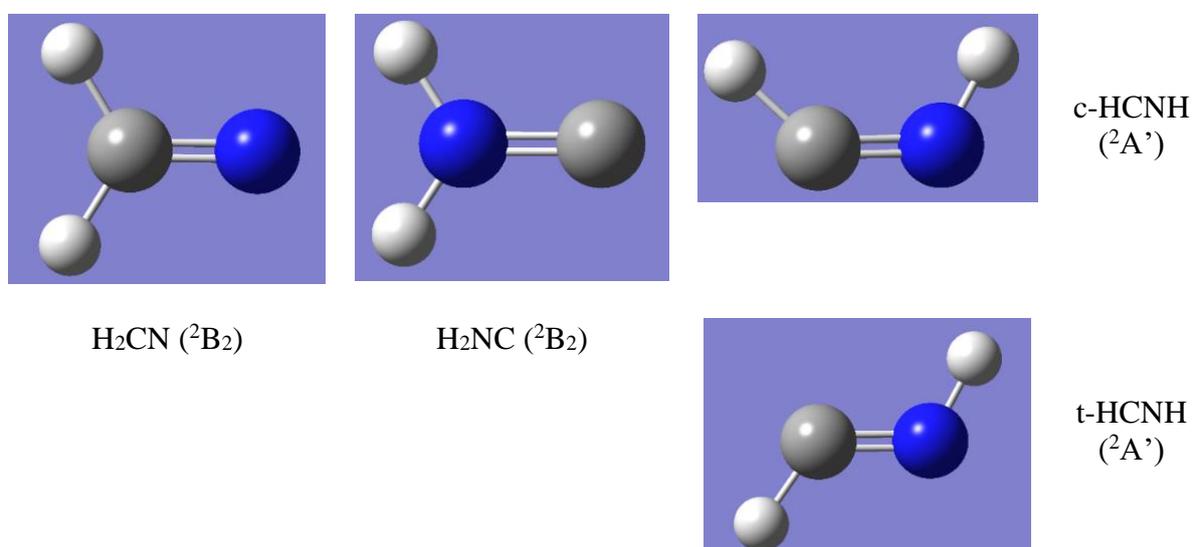


Figura 1. Los cuatro isómeros [H₂CN] analizados en este estudio.

Comienzo este primer subapartado comparando los parámetros geométricos más relevantes de los cuatro isómeros [H₂CN] obtenidos con las dos bases y los cuatro funcionales seleccionados, ver **Tabla 1**.

Tabla 1. Distancias de enlace (en angstrom) y ángulos (en grado) de cada uno de los cuatro isómeros [H₂CN] obtenidos con las bases 6-31G* y cc-pVTZ y los cuatro funcionales seleccionados. Los valores CCSD(T)/CBS de Puzzarini (Puzzarini 2010) se muestran también en esta tabla.

		H-C	C-N	N-H	∠HCN/HNC	∠CNH
H₂CN						
6-31G*	MN15L	1.108	1.271		122.2	
	ωB97xD	1.095	1.261		121.7	
	M062X	1.094	1.260		121.7	
	B2PLYPD3	1.095	1.265		121.3	
cc-pVTZ	MN15L	1.109	1.248		121.4	
	ωB97xD	1.096	1.236		121.4	
	M062X	1.096	1.237		121.3	
	B2PLYPD3	1.094	1.240		121.4	
CBS	CCSD(T)	1.095	1.248		121.1	
H₂NC						
6-31G*	MN15L		1.327	1.030	123.7	
	ωB97xD		1.319	1.020	123.1	
	M062X		1.319	1.021	123.1	
	B2PLYPD3		1.324	1.021	123.1	
cc-pVTZ	MN15L		1.297	1.030	123.5	
	ωB97xD		1.288	1.019	122.9	
	M062X		1.289	1.021	122.9	
	B2PLYPD3		1.291	1.019	122.9	
CBS	CCSD(T)		1.295	1.018	122.6	

Tabla 1 (cont.). Distancias de enlace (en angstrom) y ángulos (en grado) de cada uno de los cuatro isómeros [H₂CN] obtenidos con las bases 6-31G* y cc-pVTZ y los cuatro funcionales seleccionados. Los valores CCSD(T)/CBS de Puzzarini (Puzzarini 2010) se muestran también en esta tabla.

		H-C	C-N	N-H	∠HCN/HNC	∠CNH
	t-HCNH					
6-31G*	MN15L	1.111	1.258	1.032	123.5	121.5
	ωB97xD	1.095	1.244	1.020	125.2	123.0
	M062X	1.095	1.241	1.021	125.4	123.9
	B2PLYPD3	1.095	1.254	1.022	124.7	122.8
cc-pVTZ	MN15L	1.110	1.240	1.030	124.2	116.6
	ωB97xD	1.095	1.226	1.018	125.1	118.4
	M062X	1.095	1.225	1.020	125.2	118.5
	B2PLYPD3	1.093	1.233	1.018	124.6	118.7
CBS	CCSD(T)	1.093	1.237	1.018	124.9	117.9
	c-HCNH					
6-31G*	MN15L	1.114	1.244	1.040	135.5	126.2
	ωB97xD	1.098	1.232	1.024	134.7	128.8
	M062X	1.098	1.228	1.025	134.9	130.2
	B2PLYPD3	1.099	1.238	1.027	134.9	129.2
cc-pVTZ	MN15L	1.110	1.231	1.036	134.9	118.1
	ωB97xD	1.096	1.217	1.022	133.7	121.3
	M062X	1.095	1.218	1.025	134.0	120.0
	B2PLYPD3	1.095	1.222	1.023	134.0	122.0
CBS	CCSD(T)	1.095	1.228	1.023	133.7	120.4

El objetivo aquí es doble: por un lado, comprobar si ambas bases dan resultados parecidos o no. Como comenté en el apartado de metodología teórica, la base cc-pVTZ es bastante más cara que la base 6-31G* por lo que si los resultados proporcionados por la segunda son similares a los obtenidos con la primera entonces la base 6-31G* resultará más apropiada debido a su menor coste computacional. Si, por el contrario, los resultados proporcionados por ambas bases son diferentes, nos quedaremos con la base cc-pVTZ debido a su mayor calidad.

El segundo objetivo es comparar los resultados obtenidos en este estudio con los resultados CCSD(T) obtenidos por Puzzarini (Puzzarini 2010) para evaluar la mayor o menor calidad de los funcionales de la densidad seleccionados. El método CCSD(T) es un método *ab initio* de muy alta calidad que proporciona resultados muy exactos por lo que puede usarse como referencia para la calibración de nuestros funcionales.

Comienzo entonces con la comparación de los conjuntos de base. En primer lugar, voy a comparar directamente los resultados obtenidos con ambas bases entre sí para todos los funcionales. Hay que decir que las diferencias no son muy dependientes del funcional: se observan diferencias muy parecidas independiente del funcional utilizado. Así, vemos que para las diferencias en las distancias de enlace C-H y N-H son del orden de 0.001-0.002 Å entre ambas bases. La mayor diferencia es 0.004 Å con algunos funcionales en t-HCNH y c-HCNH, pero incluso este valor indica un buen grado de acuerdo entre ambas bases.

Las distancias C-N, por su parte, muestran diferencias de entre 0.01 y 0.03 Å. Así, por ejemplo, para el isómero H₂NC el funcional B2PLYPD3 proporciona una distancia 1.324 Å con la base 6-31G* y una distancia 1.291 Å con la base cc-pVTZ (la diferencia es 0.033 Å). Concluimos, por tanto, que la influencia del conjunto de base en las distancias es aquí mayor. Esto es seguramente debido a la mayor complejidad electrónica del enlace C-N comparado con los enlaces C-H y N-H. Es importante indicar que una diferencia de unos 0.02 Å puede ya ser significativa si estamos interesados en una exactitud alta de los resultados.

En lo que se refiere a los ángulos de enlace, las diferencias son de menos de 1 grado decimal excepto para los enlaces CNH en t-HCNH y c-HCNH donde las diferencias entre ambas bases son de 5° y de entre 7 y 10°, respectivamente.

Los resultados que acabamos de describir pueden también discutirse comparando el error medio de los cuatro funcionales para cada base y para cada isómero con los obtenidos a nivel CCSD(T)

por Puzzarini y colaboradores. En primer lugar, tenemos el H₂CN, el error medio (es decir, promediado para todos los funcionales) en las distancias de enlace para la base 6-31G* es de 0.8% y para el ángulo HCN el error medio es de 0.5% mientras que para la base cc-pVTZ el error medio de las distancias de enlace es de 0.5% y para el mismo ángulo tenemos un error medio de 0.2%. Como se puede ver, y en acuerdo con la discusión anterior basada en la comparación directa entre las bases, la base cc-pVTZ proporciona resultados en mejor acuerdo con la referencia de Puzzarini pero las diferencias no son demasiado importantes. El siguiente isómero es el H₂NC, en este caso para la base 6-31G* el error medio de las distancias de enlace es de 1.3% y para el ángulo HNC es de 2.1% mientras que para la base cc-pVTZ el error medio de las distancias de enlace es de 0.4% y el error medio del mismo ángulo es de 0,3%. Los resultados obtenidos con ambas bases vuelven a ser parecidos, pero cc-pVTZ es claramente superior. A continuación, tenemos el isómero trans-HCNH, cuyo error medio de distancias de enlace es de 0.7% para la base 6-31G* y de 0.5% para la base cc-pVTZ, mientras que el error medio de los ángulos para la base 6-31G* es de 2,3% y para la base cc-pVTZ es de 0,5%. Por último, el isómero cis-HCNH presenta un error medio de distancias de enlace para la base 6-31G* de 0.6% y para la base cc-pVTZ el error medio es de 0,5%, mientras que, para los ángulos, el error medio es de 3,9% con la base 6-31G* y de 0,7% con la base cc-pVTZ.

En resumen, el error promedio en las distancias de enlace es menor del 1.5% para la base 6-31G* y menor del 0.5% para la cc-pVTZ. En los ángulos de enlace el acuerdo también es bueno: el error medio es menor del 4% con 6-31G* y del 1% con cc-pVTZ.

Como puede verse, los valores con la base cc-pVTZ de distancias de enlace se acercan más a los datos experimentales pues los errores medios para esta base son más pequeños, aunque las diferencias con la base 6-31G* no son muy notables. Sin embargo, en el caso de los ángulos las diferencias entre las dos bases son más significativas por lo que podemos considerar que la base cc-pVTZ es más adecuada para el estudio computacional que realizamos en este trabajo.

En cuanto a los funcionales, los resultados recogidos en la **Tabla 1** muestran que el funcional que peor reproduce los valores CCSD(T) que usamos como referencia es MN15L. Así, este funcional presenta un mayor error relativo de forma general para los cuatro isómeros [H₂CN] es el MN15L tanto para las distancias de enlace como para los ángulos. El error medio de este funcional con la base 6-31G* es de 1.7% y para la base cc-pVTZ, el error medio es de 0.8%. El resto de funcionales presentan unos errores bastante parecidos entre sí, aunque menores a los errores del funcional MN15L. Para la base 6-31G* los funcionales ω B97xD, M062X y

B2PLYPD3 tienen un error medio respectivamente de 1.0%, 1.1% y 1.2% mientras que para la base cc-pVTZ los errores son 0.4%, 0.4% y 0.3%, respectivamente también.

En términos absolutos, las distancias de enlace con la base cc-pVTZ tienen diferencias de menos de 0.01 Å con respecto de los CCSD(T)/CBS, excepto para MN15L. Los mejores valores se observan para el funcional B2PLYPD3, aunque las diferencias entre este funcional y M062X o ω B97xD no son importantes en ningún caso. En cuanto a los ángulos de enlace, el error máximo es de unos 2° para el enlace CNH en t-HCNH, pero para los demás isómeros los errores en los ángulos están por debajo de 1° para todos los funcionales.

En resumen, los funcionales más adecuados para este estudio son ω B97xD, M062X y B2PLYPD3. Los resultados obtenidos con MN15L no son malos pero el coste computacional de, especialmente, ω B97xD y M062X no es muy superior por lo que su uso está recomendado. B2PLYPD3 es quizá el funcional que ofrece mejores resultados, pero su coste computacional es claramente superior por lo que nuestra recomendación sería usarlo sólo si se requiere una alta exactitud de los resultados.

6.2. Energías relativas.

La siguiente propiedad para la que vamos a evaluar los conjuntos de base y los funcionales seleccionados es la energía relativa entre los diferentes isómeros.

Las energías relativas (en kcal/mol) de los cuatro isómeros caracterizados se recogen en la **Tabla 2**, tomando como referencia el isómero más estable, H₂CN.

Comenzamos con la comparación entre los dos conjuntos de base. Lo primero que hay que indicar es que el orden de estabilidad de los cuatro isómeros obtenidos con las diferentes bases es el mismo, siendo el isómero más estable el H₂CN. Le siguen en energía el t-HCNH y el c-HCN. Por último, el menos estable de los isómeros es el H₂NC que se encuentra unas 30 kcal/mol por encima de H₂CN. Este resultado concuerda con la tendencia esperada, pues en la conformación trans-HCNH, los efectos estéricos son menores, minimizando su energía:



Los cálculos CCSD(T)/CBS de Puzzarini proporcionan las siguientes energías relativas con respecto del H₂CN: 7.41 kcal/mol, 12.39 kcal/mol y 29.60 kcal/mol, respectivamente.

Tabla 2. Energías relativas (en kcal/mol) de los cuatro isómeros [H₂CN] obtenidos con las bases 6-31G* y cc-pVTZ y los cuatro funcionales seleccionados. Las energías se dan con respecto al isómero más estable, H₂CN. Los valores CCSD(T)/CBS de Puzzarini (Puzzarini 2010) se muestran también en esta tabla. Las energías relativas incluyen la energía del punto cero.

		ΔE
H₂CN		
6-31G*	MN15L	30.16
	ω B97xD	31.05
	M062X	31.09
	B2PLYPD3	33.04
cc-pVTZ	MN15L	28.25
	ω B97xD	29.35
	M062X	28.83
	B2PLYPD3	30.28
CBS	CCSD(T)	29.60
t-HCNH		
6-31G*	MN15L	13.92
	ω B97xD	13.00
	M062X	13.20
	B2PLYPD3	12.00
cc-pVTZ	MN15L	8.81
	ω B97xD	8.56
	M062X	8.07
	B2PLYPD3	7.37
CBS	CCSD(T)	7.41

Tabla 2 (cont). Energías relativas (en kcal/mol) de los cuatro isómeros [H₂CN] obtenidos con las bases 6-31G* y cc-pVTZ y los cuatro funcionales seleccionados. Las energías se dan con respecto al isómeros más estable, H₂CN. Los valores CCSD(T)/CBS de Puzzarini (Puzzarini 2010) se muestran también en esta tabla. Las energías relativas incluyen la energía del punto cero.

		ΔE
	c-HCNH	
6-31G*	MN15L	18.75
	ω B97xD	17.59
	M062X	17.58
	B2PLYPD3	16.54
cc-pVTZ	MN15L	12.46
	ω B97xD	12.45
	M062X	11.80
	B2PLYPD3	11.48
CBS	CCSD(T)	12.39

Las diferencias entre la base 6-31G* y cc-pVTZ para las energías relativas de los cuatro isómeros son más notables que para las geometrías discutidas en la sección anterior. Este resultado es el esperado porque es bien conocido que las energías son mucho más sensibles a la calidad del conjunto de base que las geometrías. Así (**Tabla 2**), para la base 6-31G* el error máximo respecto a los datos que tomamos como referencia de Puzzarini es 6.51 kcal/mol para el isómero trans-HCNH con el funcional MN15L (13.92 kcal/mol frente a 7.41 kcal/mol que es el valor de referencia, error 88%). Sin embargo, con la base cc-pVTZ la máxima desviación respecto de los valores de referencia se reduce a 1.4 kcal/mol también para el isómero trans-HCNH con el mismo funcional MN15L (8.81 kcal/mol frente a 7.41 kcal/mol). El error se reduce, por tanto, desde un 88% a un 19% al cambiar la base de 6-31G* a cc-pVTZ.

Analizando con más detalle las energías relativas proporcionadas en la **Tabla 2** podemos ver que el isómero H₂NC se describe correctamente con ambos conjuntos de base mientras que los isómeros HCNH son más sensibles a la base utilizada. Para H₂NC todos los funcionales dan

energías relativas con la base 6-31G* entre 30.2 y 33.0 kcal/mol siendo el valor de referencia 29.6 kcal/mol. Con la base cc-pVTZ, todos los funcionales proporcionan energías entre 28.3 y 30.3 kcal/mol en mejor acuerdo con la referencia. Sin embargo, dado el mayor coste computacional asociado a la base cc-pVTZ, nuestra recomendación sería, en este punto, usar la base 6-31G*.

Sin embargo, cuando pasamos a analizar las energías relativas obtenidas para los isómeros HCNH las conclusiones cambian totalmente. La base 6-31G* proporciona energías de entre 12.0 y 13.9 kcal/mol (dependiendo del funcional) para t-HCNH y entre 16.5 y 18.7 kcal/mol para c-HCNH. Los valores CCSD(T) que tomamos como referencia son, sin embargo, 7.4 kcal/mol (t-HCNH) y 12.4 kcal/mol (c-HCNH). Con la base cc-pVTZ las energías son más parecidas a la referencia, entre 7.4 y 8.8 kcal/mol para t-HCNH y entre 11.5 y 12.5 kcal/mol para c-HCNH.

Todo esto nos indica, por tanto, que la base cc-pVTZ es más adecuada para el estudio de la energía de los isómeros [H₂CN] debido a su mayor calidad. La base 6-31G* puede dar resultados razonablemente buenos en determinados casos, pero no necesariamente es siempre así.

En cuanto a los diferentes funcionales, el funcional que presenta un mayor error medio tanto para la base 6-31G* (35%) como para la base cc-pVTZ (6%) es el funcional MN15L. Sin embargo, los errores medios entre los funcionales MN15L, ω B97xD y M062X para ambas bases no son tan diferentes entre sí lo que sugiere que el papel que representa el funcional para el cálculo de las energías relativas es menor importante que el de la base. Por ejemplo, los errores medios con la base 6-31G* son: 35.3% (MN15L), 30.6% (ω B97xD) y 31.3% (M062X). Con la base cc-pVTZ estos valores son: y 6.0%, 4.2% y 4.1%, respectivamente. El mensaje entonces parece claro: el conjunto de base 6-31G* es tan pobre que ningún funcional proporciona resultados suficientemente exactos con él. Incluso el funcional más avanzado de los que hemos seleccionado para este estudio, B2PLYPD3, tiene un error del 26.8% con la base 6-31G*.

Con la base cc-pVTZ, como he comentado, los errores medios se reducen: 6.0% (MN15L), 4.2% (ω B97xD), 4.1% (M062X) y 2.6% (B2PLYPD3). El funcional que peor resultados proporciona es MN15L y el que mejor B2PLYP, aunque las diferencias no son tan grandes

cuando se analizan los valores absolutos. Así, para t-HCNH MN15L proporciona 8.8 kcal/mol frente a 7.4 kcal/mol de B2PLYPD3 (la referencia es 7.4 kcal/mol). Una diferencia de 1.4 kcal/mol no es pequeña, pero para análisis cualitativos puede ser suficiente (y MN15L es un funcional mucho más barato que B2PLYP). Es interesante señalar, por último, que incluso funcionales más sencillos como MN15L puede, a veces, dar resultados más exactos que funcionales más sofisticados. Así, para c-HCNH MN15L proporciona 12.5 kcal/mol, en mejor acuerdo respecto de la referencia (12.4 kcal/mol) que B2PLYPD3 que predice 11.5 kcal/mol.

Esta observación puede extenderse a los demás funcionales. Así, por ejemplo, el funcional que presenta un menor error relativo para los isómeros H₂NC y c-HCNH es el funcional ω B97xD con unos errores relativos del 0,8% y 0,5% respectivamente mientras que para el isómero t-HCNH el funcional con menor error relativo es el B2PLYPD3 con un valor del 0,6%.

En conclusión, el análisis de las energías relativas nos permite concluir que:

1. La base cc-pVTZ es claramente superior a la 6-31G* a pesar de que para determinados isómeros la base más pequeña puede proporcionar resultados aceptables.
2. Estadísticamente el mejor funcional es B2PLYPD3 y el peor MN15L. De forma individual, cualquiera de los funcionales puede ser el que mejor resultado proporcione para un isómero particular. Pero, estadísticamente, B2PLYPD3 es el que mejores resultados proporciona. No obstante, con la base cc-pVTZ los cuatro funcionales analizados dan lugar a errores en las energías relativas por debajo de 1.5 kcal/mol por lo que, de forma semicuantitativa, todos funcionan de forma aceptable.

6.3. Frecuencias vibracionales.

En la **Tabla 3** se han caracterizado las frecuencias vibracionales de los cuatro isómeros [H₂CN] con la base cc-pVTZ pues, como he dicho en apartados anteriores, es la más adecuada para este estudio. Compararemos las frecuencias obtenidas para cada funcional con los valores CCSD(T)/VQZ publicados por Puzzarini (Puzzarini 2010) con el objetivo de comprobar qué funcional proporciona los mejores resultados. En la **Tabla 3** también se incluyen resultados experimentales obtenidos por espectroscopía de infrarrojo (Puzzarini 2010).

Antes de pasar a discutir los resultados recogidos en la Tabla 3 describiré brevemente los modos normales de vibración de cada isómero. Para la asignación de los modos normales he seguido la propuesta de Puzzarini (Puzzarini 2010).

Para los isómeros H₂CN y H₂NC tenemos una tensión simétrica CH₂ en el modo 1, la tensión CN en el modo 2, la flexión simétrica en el modo 3, el modo 4 es la flexión fuera del plano, el modo 5 la tensión antisimétrica CH₂ y, finalmente, el movimiento *rock* CH₂ en el modo 6. En cuanto a los isómeros cis y trans tenemos la tensión CH en el modo 1, la tensión CN en el modo 2, el modo 3 es la flexión HCN, el modo 4 la flexión fuera del plano, el modo 5 la tensión NH y, por último, la flexión HNC en el modo 6.

Comienzo con las frecuencias de vibración del H₂CN. Si comparamos los valores presentados en la **Tabla 3** con los valores CCSD(T)/VQZ vemos que el acuerdo es muy bueno. De hecho, el error medio (para todas las frecuencias) máximo para este isómero lo presenta el funcional MN15L con un valor de 1.2% mientras que el valor promedio mínimo es 0.8% para el funcional B2PLYPD3. La diferencia entre estos dos errores es muy pequeña por lo que no es posible establecer que funcional es el más adecuado. En términos absolutos, los mayores errores se producen para la frecuencia ν_2 (con diferencias de entre 20 y 50 cm⁻¹) y ν_3 (con diferencias de entre 11 y 20 cm⁻¹). Para el resto de las frecuencias los errores son menores de 10 cm⁻¹ excepto para el funcional MN15L. Se puede concluir, por tanto, que cualquiera de los funcionales excepto MN15L proporciona frecuencias vibracionales en muy buen acuerdo con las CCSD(T). Hay que tener en cuenta también que estas frecuencias son armónicas y que, por tanto, contienen un error inherente asociado a la anarmonicidad, error que claramente será superior a

las diferencias encontradas entre los valores DFT y los valores CCSD(T), que también son armónicos.

Tabla 3. Frecuencias armónicas (en cm^{-1}) de los isómeros $[\text{H}_2\text{CN}]$ obtenidos con la base cc-pVTZ y los cuatro funcionales seleccionados. Los valores CCSD(T)/VQZ, así como valores experimentales (Puzzarini 2010) se muestran también en esta tabla.

		V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆
H₂CN							
cc-pVTZ	MN15L	2951	1727	1385	1000	2997	931
	ω B97xD	2997	1749	1384	1009	3062	943
	M062X	3003	1756	1383	1008	3071	941
	B2PLYPD3	3000	1744	1391	1006	3062	938
VQZ	CCSD(T)	3000	1706	1383	989	3069	939
Exp.	Ar-matrix		1725	1337	954	3103	913
H₂NC							
cc-pVTZ	MN15L	3321	1629	1465	1021	3350	722
	ω B97xD	3393	1633	1461	1033	3456	740
	M062X	3371	1621	1458	1028	3436	755
	B2PLYPD3	3366	1628	1443	1031	3428	735
VQZ	CCSD(T)	3385	1626	1435	1026	3456	729
Exp.	Ar-matrix						

Tabla 3 (cont). Frecuencias armónicas (en cm^{-1}) de los isómeros $[\text{H}_2\text{CN}]$ obtenidos con la base cc-pVTZ y los cuatro funcionales seleccionados. Los valores CCSD(T)/VQZ, así como valores experimentales (Puzzarini 2010) se muestran también en esta tabla.

		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
t-HCNH							
cc-pVTZ	MN15L	29534	1803	1216	986	3417	901
	ω B97xD	3040	1828	1194	978	3484	909
	M062X	3048	1845	1187	988	3461	891
	B2PLYPD3	3046	1783	1201	978	3464	914
VQZ	CCSD(T)	3057	1750	1202	979	3464	914
Exp.	Ar-matrix						886
c-HCNH							
cc-pVTZ	MN15L	2921	1838	1049	913	3282	879
	ω B97xD	3004	1880	1024	918	3392	872
	M062X	3019	1877	1042	933	3358	861
	B2PLYPD3	2998	1854	1010	902	3346	863
VQZ	CCSD(T)	3011	1801	1034	905	3354	863
Exp.	Ar-matrix						886

A continuación, paso a comparar las frecuencias obtenidas para el isómero H_2NC . El acuerdo entre las frecuencias DFT y las de referencia, CCSD(T), vuelve a ser bueno. En este caso, el mayor error medio lo presenta el funcional MN15L con un valor de 1.4% muy parecido al error que da el funcional M062X (1.1%) mientras que el funcional que presenta un menor error medio es el funcional B2PLYPD3 con un error de 0.6% muy cerca del funcional ω B97xD que tiene un error de 0.8%. En términos absolutos, los mayores errores (por encima de 20 cm^{-1}) se encuentran para las frecuencias ν_3 y ν_5 , pero las diferencias no son elevadas en ningún caso (el mayor error para los funcionales ω B97xD, M062X y B2PLYPD3 es meramente 28 cm^{-1}). Por tanto, y al igual que ocurriría con el isómero H_2CN , puede concluirse que las frecuencias DFT

en general, y las ω B97xD, M062X y B2PLYPD3 en particular, están en muy buen acuerdo con las CCSD(T).

En cuanto al isómero trans-HCNH, de igual manera que en el caso anterior tenemos que el mayor error medio lo da el funcional MN15L (1.8%) seguido del funcional M062X (1.7%) y del funcional ω B97xD (1.2%), por último, el menor error medio se corresponde con el funcional B2PLYPD3 con un error de 0.4%. Para este isómero puede verse que las diferencias entre funcionales son mayores y que el más adecuado será el funcional B2PLYPD3 por presentar un error medio menor.

Finalmente, el isómero cis-HCNH tiene un error máximo medio de 1.9% para el funcional MN15L mientras que el error mínimo medio lo da el funcional B2PLYPD3 con un valor de 1.0%.

Puede concluirse, por tanto, que, de manera general, el funcional que da unos resultados más parecidos a los valores de referencia CCSD(T)/VQZ es el funcional B2PLYPD3. Sin embargo, la diferencia entre errores del resto de los funcionales no es tan grande como para descartarlos, incluyendo el funcional MN15L que para el cálculo de frecuencias vibracionales se comporta bastante bien.

Pasamos ahora a comparar las frecuencias DFT obtenidas para cada isómero con las frecuencias experimentales. Es importante recordar que las frecuencias teóricas son armónicas por lo que debemos esperar un cierto error con respecto de las experimentales. Esto es igualmente cierto para las frecuencias CCSD(T) que tampoco están corregidas para tener en cuenta la anarmonicidad. Por tanto, desde el punto de vista teórico, lo que tiene más sentido es la comparación entre nuestros valores y los CCSD(T). En todo caso, siempre es interesante comparar con las frecuencias experimentales aun sabiendo que nuestros valores tienen un error inherente.

Para todos los isómeros vemos que el error medio aumenta en comparación con el error obtenido respecto de los valores CCSD(T) debido, como he comentado, a la anarmonicidad. Para el isómero H₂CN el error medio máximo se produce para el funcional M062X (3.2%) mientras que el error medio mínimo es 2.2% para en el funcional MN15L. La diferencia entre ambos errores es muy pequeña lo que nos permite concluir que los cuatro funcionales describen

adecuadamente las frecuencias de este isómero. Las diferencias en cm^{-1} no son grandes en todo caso. Así, los resultados recogidos en la **Tabla 3** muestran que el mayor error para este isómero, H_2CN , obtenido con el funcional B2PLYPD3 es 54 cm^{-1} para el modo normal 3. Para el resto de los modos normales el error es inferior.

No contamos con datos experimentales para el isómero H_2NC . En cuanto al isómero trans-HCNH, solo hay datos experimentales del modo normal ν_6 : 886 cm^{-1} . Aquí, el valor más alejado es el del funcional B2BLYPD3, 914 cm^{-1} y el más cercano el M062X, 891 cm^{-1} . Los errores relativos son 3.2% y 0.6%, respectivamente. Igualmente, para el isómero cis-HCNH solo se disponen de valores experimentales del modo normal ν_6 : también 886 cm^{-1} . En este caso, el menor error se corresponde con el valor proporcionado por el funcional MN15L, 879 cm^{-1} (error relativo: 0.8%) mientras que la peor predicción la proporciona M062X, 861 cm^{-1} (error relativo: 2.8%). En todo caso, como se puede observar, los errores no son particularmente elevados en ninguno de los casos.

Al comparar las frecuencias que obtenidas con los datos experimentales puede verse que no hay un mismo funcional que, sistemáticamente, de los mejores resultados. Esto es debido, como ya hemos comentado, a que todos ellos proporcionan frecuencias muy próximas a las experimentales y pequeñas diferencias hacen que para este isómero o estas frecuencias este o aquel funcional sea el más exacto. En todo caso, los errores porcentuales encontrados se incrementan ligeramente con respecto de los descritos anteriormente para CCSD(T). Es decir, para estos sistemas la anarmonicidad no representa un papel muy relevante y una descripción armónica de las vibraciones es bastante adecuada. La conclusión, en todo caso, es la misma que se discutió en la comparación con CCSD(T): los cuatro funcionales proporcionan buenas frecuencias vibracionales para estos sistemas.

6.4. Constantes rotacionales y momentos dipolares.

En este apartado se han caracterizado las constantes rotacionales de los isómeros del H_2CN para la base cc-pVTZ, pues como he dicho anteriormente esta base presenta una mayor calidad.

Las cuatro moléculas son trompos asimétricos, con las tres constantes de rotación A, B y C, distintas. En la **Tabla 4** se muestran las constantes rotacionales de estos cuatro isómeros junto con sus correspondientes momentos dipolares. Estos datos son de gran interés puesto que ayudan en la identificación de estos compuestos a partir de su espectro rotacional. Vamos a comparar el error medio de los cuatro funcionales para la base cc-pVTZ y para los isómeros H_2CN y H_2NC , pues no hay datos experimentales de los isómeros cis y trans, con el objetivo de establecer que funcional es más adecuado para nuestro estudio computacional. Para ello utilizaré los datos experimentales de los artículos de Cabezas et al (Cabezas et al 2021) para el isómero H_2NC y del artículo Yamamoto & Saito (Yamamoto & Saiko 1992) para el isómero H_2CN .

En primer lugar, el isómero H_2CN presenta un error máximo medio para las constantes rotacionales de 1.3% para el funcional ωB97xD , le siguen con valores muy parecidos el funcional M062X (1.3%) y el funcional B2PLYPD3 (1.1%). El funcional que presenta el menor error medio es, por tanto, el funcional MN15L con un error de 0.6%. La diferencia entre errores no es significativa por lo que cualquier funcional sería válido para este estudio.

No se dispone de datos experimentales del momento dipolar del H_2CN así que no es posible calcular el error que se está cometiendo. En todo caso, los cuatro funcionales proporcionan un momento dipolar muy parecido, de entre 2.360 D (MN15L) y 2.472 D (ωB97xD) (ver **Tabla 4**).

Tabla 4. Constantes rotacionales (en MHz) y momentos dipolares (Debye) de los isómeros [H₂CN] obtenidos con la base cc-pVTZ y los cuatro funcionales seleccionados.

	A	B	C	μ
H₂CN				
MN15L	282 400.2	38 838.7	34 143.0	2.360
ω B97xD	286 476.1	39 678.7	34 851.6	2.472
M062X	286 144.7	39 686.3	34 852.5	2.456
B2PLYPD3	287 493.6	39 464.6	34 701.1	2.448
Exp. ^(a)	284 336.1(72)	39 158.379(46)	34 245.445(44)	
H₂NC				
MN15L	339 608.0	37 641.4	33 885.6	3.672
ω B97xD	342 597.5	38 320.6	34 465.5	3.795
M062X	341 379.2	38 283.4	34 423.1	3.725
B2PLYPD3	342 392.6	38 151.4	34 326.5	3.768
Exp. ^(b)	339 669.82	38 085.559(74)	34 124.301(74)	3.83
t-HCNH				
MN15L	389 795.2	38 600.2	35 122.2	0.539
ω B97xD	414 199.5	39 169.8	35 785.7	0.474
M062X	414 328.8	39 210.6	35 820.6	0.495
B2PLYPD3	412 474.9	38 854.6	35 509.6	0.602
c-HCNH				
MN15L	372 226.3	38 792.0	35 130.8	2.083
ω B97xD	388 857.9	39 530.1	35 882.4	2.203
M062X	384 029.3	39 559.8	35 865.2	2.205
B2PLYPD3	395 500.1	39 167.3	35 629.8	2.211

^(a)(Cabezas et al 2021). ^(b)(Yamamoto & Saito 1992)

A continuación, el isómero H_2NC tiene un error máximo medio para las constantes rotacionales de 0.8% para el funcional MN15L, mientras que el error mínimo medio es para el funcional B2PLYPD3 con un valor de 0.5%. En este caso las diferencias entre errores son también muy pequeñas y por tanto cualquier funcional sería adecuado para el cálculo de constantes rotacionales. En lo que se refiere al momento dipolar, los cuatro funcionales proporcionan valores muy parecidos, entre 3.672 D (MN15L) y 3.795 D (M062X). Para este isómero sí se dispone de un valor experimental: 3.83 D. Los valores DFT, especialmente los ωB97xD , M062X y B2PLYPD3 están en muy buen acuerdo con este resultado experimental. Estos 3 funcionales, por tanto, son claramente adecuados para el cálculo de momentos dipolares en esta especie.

6.5. Reactividad.

Para finalizar este Trabajo de Fin de Grado vamos a analizar posibles rutas de síntesis de los isómeros $[\text{H}_2\text{CN}]$ en el medio interestelar. Vamos a centrarnos, de hecho, en el isómero estudiado en este trabajo, el H_2NC .

Existen diversos entornos en los que se pueden producir las síntesis de los compuestos detectados en el medio interestelar. A grandes rasgos existen dos grandes opciones: síntesis catalizada sobre superficies sólidas (hielos, granos de polvo interestelar) o bien síntesis en fase gas. Las reacciones que vamos a analizar a continuación pertenecen a este segundo grupo.

Otro aspecto relevante de la química interestelar es que los reactivos, ante la ausencia de un disolvente, no tienen más energía que la que llevan en el momento de la colisión. Esto implica que únicamente las reacciones exotérmicas y aquellas que transcurren sin barrera de transición neta son viables en el medio interestelar.

El estudio que vamos a realizar es un estudio termoquímico, es decir, vamos a analizar las entalpías de reacción del isómero de interés, H_2NC , para las reacciones consideradas. Por lo comentado en el párrafo anterior, la exotermicidad es una condición necesaria pero no suficiente para que una reacción sea viable en el medio interestelar. Es también necesario estudiar la cinética de la reacción, en concreto la altura de las barreras de transición para comprobar si, efectivamente, la reacción transcurre sin barrera neta. Sin embargo, el estudio cinético es mucho más complejo y queda fuera de los objetivos de este trabajo. Por tanto, vamos a ejemplificar

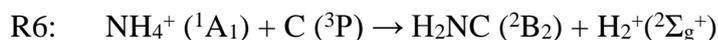
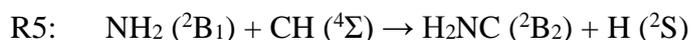
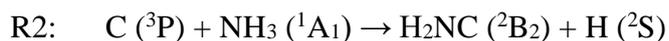
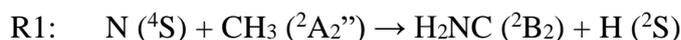
cómo se pueden analizar un conjunto de reacciones químicas de interés interestelar analizando únicamente su termoquímica.

El estudio de Cabezas et al (Cabezas et al 2021) discute varias posibles rutas de formación del isómero H₂NC en fase gas.

La primera de ellas es la reacción entre átomos de nitrógeno y CH₃ que fue estudiada por Cimas & Largo (Cimas & Largo 2006). La producción de H₂NC a través de esta reacción se comprobó que era exotérmica y, por tanto, viable en el medio interestelar. También se pudo comprobar que la formación de H₂NC no está asociada a ninguna barrera de transición neta por lo que su formación es viable también desde el punto de vista cinético. Sin embargo, la producción de H₂CN, el isómero más estable, no sólo está más favorecida termodinámicamente sino también cinéticamente. Por tanto, el producto más probable de la reacción entre átomos de nitrógeno y CH₃ es claramente H₂CN y H₂NC debería producirse de forma muy minoritaria.

La segunda reacción es la que ocurre entre átomos de carbono y NH₃. De esta reacción se dispone de un estudio experimental con algunos cálculos teóricos (Bourgalais et al 2015). El estudio experimental únicamente detecta como producto de reacción el isómero H₂CN. Sin embargo, Cabezas et al (Cabezas et al 2021) sugieren que quizá sí se haya producido H₂NC en el experimento, pero que con el dispositivo experimental no pudiera ser observado. Del estudio teórico no hay mucha información en el artículo salvo la superficie de energía potencial que sugiere que la formación del H₂NC está permitida termodinámicamente, aunque hay dudas de su viabilidad cinética. Claramente esta reacción necesita un estudio teórico más profundo.

Del resto de reacciones propuestas por Cabezas et al no hay ni estudios experimentales ni teóricos. Las reacciones que proponen son las siguientes:



De nuevo, lo que vamos a analizar a continuación es la termoquímica de estos procesos, es decir, si son o no viables desde el punto de vista termodinámico. Para completar el estudio sería necesario realizar un análisis cinético lo que queda fuera de los objetivos de este trabajo.

Aprovecharé este estudio para comparar también la bondad de los funcionales estudiados. Como no se disponen de valores de energía experimentales o teóricos para todas ellas vamos a hacer nuestros propios cálculos de referencia: CCSD(T)/cc-pVTZ.

La **Tabla 5** presenta las entalpías a 0 K de las 6 reacciones estudiadas mientras que la **Tabla 6** presenta los errores absolutos con respecto de los de referencia que son los valores CCSD(T)/cc-pVTZ.

De los resultados contenidos en la **Tabla 5** se comprueba que dos reacciones, los procesos 3 y 6, no son viables termodinámicamente en el medio interestelar (al ser procesos endotérmicos) por lo que ya pueden ser descartados.

De los procesos 1 y 2 disponíamos de estudios previos. La energía de reacción para la reacción 1 (entre -1.5 y -12.4 kcal/mol) está de acuerdo con la horquilla propuesta por Cimas & Largo, entre -1.8 y -10.2 kcal/mol. Para la segunda reacción Bourgalais proporciona una entalpía de unos -25 kcal/mol también en buen acuerdo con los resultados de este estudio (entre -18.2 y -28.0 kcal/mol).

Los dos procesos restantes, reacciones 4 y 5, están termodinámicamente permitidos con entalpías de reacción claramente negativas: entre -34.3 y 40.0 kcal/mol para la primera de ellas y entre -60.1 y -67.5 kcal/mol para la segunda.

Vamos a comentar con un poco más de detalle la reacción número 5 porque, no sólo es la termodinámicamente más favorecida, si no que de ella se dispone de una estimación de su barrera de activación. Esta reacción comienza con la formación de un aducto, H_2NCH , que podría evolucionar con ruptura del enlace C-H para dar el producto de reacción, H_2NC . Esta ruptura, de hecho, ya fue considerada por Cimas & Largo en su estudio de la reacción entre átomos de nitrógeno y CH_3 para la que concluyeron que transcurre sin barrera neta de activación. Por tanto, concluimos que el proceso número 5 no sólo es viable termodinámicamente sino también cinéticamente.

Como conclusión, por tanto, podemos decir que 4 de los 6 procesos propuestos por Cabezas et al son viables. Si descartamos el primero de ellos, puesto que Cimas & Largo ya indicaron que la formación del H₂NC debería ser residual, nos quedamos con los procesos 2, 4 y 5. De ellos, nuestra propuesta es, claramente, el proceso 5 como el más favorable para la producción de H₂NC en el medio interestelar.

Tabla 5. Entalpías a 0 K (E+ZPE; en kcal/mol) de las 6 reacciones estudiadas para la formación de H₂NC. Conjunto de base: cc-pVTZ.

	MN15L	ω B97xD	M062X	B2PLYPD3	CCSD(T)
R1	-12.4	-10.0	-9.1	-8.9	-1.5
R2	-28.0	-24.6	-24.2	-23.6	-18.2
R3	20.0	22.7	22.1	19.6	23.9
R4	-39.8	-40.0	-37.6	-38.9	-34.3
R5	-66.9	-65.1	-67.5	-67.3	-60.1
R6	110.7	116.6	114.5	117.3	125.7

Tabla 6. Errores absolutos (en kcal/mol) con respecto de la referencia [CCSD(T)/cc-pVTZ] para las 6 reacciones estudiadas.

	MN15L	ω B97xD	M062X	B2PLYPD3	promedio DFT
R1	10.9	8.5	7.5	7.3	8.6
R2	9.8	6.3	6.0	5.4	6.9
R3	3.8	1.2	1.8	4.3	2.8
R4	5.5	5.7	3.3	4.6	4.8
R5	6.7	4.9	7.4	7.2	6.6
R6	15.0	9.1	11.2	8.5	11.0
promedio	8.6	6.0	6.2	6.2	

Y ya, para finalizar este apartado, vamos a comparar las energías de reacción obtenidas con los 4 funcionales analizados en este estudio con los valores de referencia CCSD(T)/cc-pVTZ.

La primera conclusión que podemos extraer de los resultados contenidos en la **Tabla 5** es que algunas reacciones son particularmente difíciles de describir usando la Teoría del Funcional de la Densidad. Por ejemplo, la primera reacción, R1, tiene una entalpía de -1.5 kcal/mol a nivel CCSD(T) pero ningún funcional da un valor inferior a -8.9 kcal/mol. Para otros procesos, como la reacción 3, los cuatro funcionales parecen dar un resultado en buen acuerdo con la referencia: entre 19.6 kcal/mol (B2PLYPD3) y 22.7 kcal/mol (ω B97xD) siendo el valor CCSD(T) 23.9 kcal/mol.

La **Tabla 6** recoge los errores absolutos (en kcal/mol) de los cuatro funcionales, así como algunos valores promedios. Así, podemos ver que la reacción que peor se describe es la primera con un error promedio de 8.6 kcal/mol frente al valor de referencia: -1.5 kcal/mol. Para la reacción 6 el error promedio de los 4 funcionales es mayor, 11.0 kcal/mol, pero esta reacción tiene una entalpía de unas 126 kcal/mol con lo que el error porcentual es más bajo. La reacción para la que la Teoría del Funcional de la Densidad proporciona mejores resultados es la reacción 3 con un error promedio de 2.8 kcal/mol.

En cuanto a los funcionales utilizados el que menos error promedio proporciona para las 6 reacciones es ω B97xD con un error de 6.0 kcal/mol. No obstante, M062X y B2PLYPD3 funcionan también bien con errores de 6.2 kcal/mol. MN15L da un error algo superior, 8.6 kcal/mol, pero tampoco es un error tan elevado.

En conclusión, la bondad de los funcionales de la densidad con este tipo de reacciones parece depender en cierto modo del tipo de reacción concreta. Por otro lado, de los funcionales analizados cualquiera de los funcionales híbridos, ω B97xD, M062X y B2PLYPD2 proporciona resultados en buen acuerdo con la referencia. MN15L es algo inferior, pero puede servir para sistemas de tamaño grande donde los otros 3 funcionales no puedan ser utilizados.

7. CONCLUSIONES.

Tras la realización del presente Trabajo de Fin de Grado podemos extraer las siguientes conclusiones:

- (1) En lo referente a los conjuntos de base utilizados, el conjunto cc-pVTZ proporciona en todos los casos resultados en mejor acuerdo con los de referencia. Para el estudio de parámetros geométricos y espectroscópicos el conjunto 6-31G* puede dar resultados también en buen acuerdo con la referencia y a un coste computacional inferior. Pero para energías relativas la base 6-31G* es claramente insuficiente y el uso de una base de calidad triple-zeta como cc-pVTZ es lo más recomendable.
- (2) Respecto de los funcionales utilizados en este estudio el funcional que mejor resultados proporciona para propiedades geométricos y espectroscópicas es B2PLYPD3. Sin embargo, las diferencias entre los cuatro funcionales analizados no es muy grande y, por tanto, nos inclinamos por recomendar tanto ω B97xD como M062X que son funcionales computacionalmente más económicos. El funcional MN15L proporciona también buenos resultados por lo que podría ser el funcional más adecuado si el tamaño del sistema es grande y los funcionales ω B97xD y M062X resultan demasiado caros. En lo que se refiere a las energías relativas, el funcional B2PLYPD3 proporciona buenos resultados, pero, al ser computacionalmente bastante caro, nos inclinamos por recomendar ω B97xD o M062X que también dan lugar a un buen acuerdo con la referencia a un coste computacional menor. MN15L no funciona mal y podría ser el funcional recomendado si el coste computacional es demasiado elevado para usar alguno de los otros funcionales.
- (3) De los seis procesos analizados en este estudio que generarían el isómero H₂NC en el medio interestelar hemos concluido que las reacciones C + NH₃, NH + CH₂ y NH₂ + CH son viables termodinámicamente. En particular, la reacción NH₂ + CH es viable tanto termodinámicamente como cinéticamente y es, por tanto, según nuestros resultados, la mejor candidata para la formación de H₂NC.
- (4) Todos los funcionales analizados proporcionan energías de reacción en razonable acuerdo con la referencia, aunque hemos observado que ese acuerdo depende no sólo del funcional sino también de la reacción concreta que estemos estudiando. De entre

todos los funcionales, los tres que mejores resultados proporcionan son ω B97xD, M062X y B2PLYPD2. Por otro lado, MN15L proporciona resultados razonables y sería nuestra recomendación para sistemas de tamaño grande donde los otros 3 funcionales involucren un coste computacional demasiado elevado.

8. BIBLIOGRAFÍA.

- Atkins, P. & de Paula, J. 2008, *Química Física*. Ed. Panamericana
- Bertrán, J., Branchandell, V., Moreno, M., Sodupe, M. 2000, *Química Cuántica: Fundamentos y Aplicaciones Computacionales*. Ed. Síntesis
- Bourgalais, J., Capron, M., Kailasanathan, R. K. A., et al. 2015, *ApJ*, 812, 106
- Cabezas, C., Agúndez, M., Marcelino, N., Tercero, B., Cuadrado, S., Cernicharo, J. 2021, *A&A* 654, A45
- Cimas, A. & Largo, A. 2006, *J. Phys. Chem. A*, 110, 10912-10920
- Cramer, C. J. 2004, *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, John Wiley & Sons
- Gaussian 09, Revision A.02, 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, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2016).
- GaussView, Version 6.1.1, Roy Dennington, Todd Keith, and John Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS (2019)
- Herbst, E. 1995, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46, 27-53
- Puzzarini, C. 2010, *Int. J. Quantum Chem.*, 110, 2483-2494
- Yamamoto, S. & Saiko, S. 1992, *J. Chem. Phys.* 96, 4157-4162.

9. LISTADO DE TABLAS.

9.1. Listado de tablas.

TABLA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
1	Distancias de enlace (en angstrom) y ángulos (en grado) de cada uno de los cuatro isómeros [H ₂ CN] obtenidos con las bases 6-31G* y cc-pVTZ y los cuatro funcionales seleccionados. Los valores CCSD(T)/CBS de Puzzarini [Puzzarini 2010] se muestran también en esta tabla.	30-31
2	Energías relativas (en kcal/mol) de los cuatro isómeros [H ₂ CN] obtenidos con las bases 6-31G* y cc-pVTZ y los cuatro funcionales seleccionados. Las energías se dan con respecto al isómero más estable, H ₂ CN. Los valores CCSD(T)/CBS de Puzzarini [Puzzarini 2010] se muestran también en esta tabla. Las energías relativas incluyen la energía del punto cero.	35-36
3	Frecuencias armónicas (en cm ⁻¹) de los isómeros [H ₂ CN] obtenidos con la base cc-pVTZ y los cuatro funcionales seleccionados. Los valores CCSD(T)/VQZ, así como valores experimentales [Puzzarini 2010] se muestran también en esta tabla.	40-41
4	Constantes rotacionales (en MHz) y momentos dipolares de los isómeros [H ₂ CN] obtenidos con la base cc-pVTZ y los cuatro funcionales seleccionados.	45
5	Entalpías a 0 K (E+ZPE; en kcal/mol) de las 6 reacciones estudiadas para la formación de H ₂ NC.	49
6	Errores absolutos (en kcal/mol) con respecto de la referencia [CCSD(T)/cc-pVTZ] para las 6 reacciones estudiadas.	49

9.2. Listado de figuras.

FIGURA	DESCRIPCIÓN	PÁGINA
1	Isómeros planteados para el estudio computacional.	29