



**Universidad de Jaén**

Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin De Grado

**ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE  
MOLÉCULAS DE INTERÉS  
ASTROQUÍMICO APLICANDO  
TÉCNICAS DE MODELIZACIÓN  
MOLECULAR**

**Alumno: Francisco Durán Gámiz**

Julio, 2019



Universidad de Jaén



Trabajo Fin de Grado

**ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE  
MOLÉCULAS DE INTERÉS  
ASTROQUÍMICO APLICANDO  
TÉCNICAS DE MODELIZACIÓN  
MOLECULAR**

**Alumno: Francisco Durán Gámiz**

Julio, 2019

## ÍNDICE

1. RESUMEN Y ABSTRACT.....	1
2. INTRODUCCIÓN.....	2
2.1 Titán.....	2
2.1.1 Superficie e interior.....	2
2.1.2 Atmosfera.....	3
2.1.2.1 Estructura térmica.....	3
2.1.2.2 Composición química.....	3
2.1.3 Molécula de estudio.....	4
3. OBJETIVOS.....	5
4. METODOLOGÍA.....	5
4.1 Detalles computacionales.....	5
4.2 Cálculos mecano-cuánticos.....	6
4.3 Métodos de calculo mecano-cuánticos.....	7
4.3.1 Teoría del funcional de la densidad.....	7
4.3.1.1 Niveles de la escalera de Jacob.....	9
4.4 Funcionales usados dentro de la teoría del DFT.....	11
4.4.1 M06-2X.....	11
4.4.2 B3LYP.....	12
4.4.3 PBE0.....	12
4.4.4 $\omega$ b97-XD.....	12
4.4.5 MN12-SX.....	13
4.5 Bases de cálculo.....	14
5. RESULTADOS.....	15
5.1 Primera reacción de formación.....	16
5.2 Segunda reacción de formación.....	26
5.3 Tercera reacción de formación.....	33
5.4 Cuarta reacción de formación.....	37
5.5 Quinta reacción de formación.....	44
6. CONCLUSIONES.....	48
7. BIBLIOGRAFÍA.....	48

## 1 RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio teórico de la molécula  $C_2H_3CN$  (Acrylonitrilo), y de todas las moléculas que intervienen en las distintas reacciones de formación del mismo en la atmósfera de Titán, utilizando para ello química computacional. Dicha molécula teóricamente es un candidato firme para la posible formación de la estructura de las membranas celulares en los lagos y mares del mismo.

Para este estudio se realizaron los cálculos dentro de la Teoría del Funcional de Densidad, manteniendo siempre la misma base. En este caso 6-311+G(d,p), y usando distintos funcionales, en este caso: a) 3 híbridos. B3LYP, M06-2X y el PBE0 para los espectros UV-Vis; y b) 2 de rango separado:  $\omega$ B97X-D y MN12-SX. Se han obtenido tanto parámetros estructurales, (como son las distancias de enlace y los ángulos de enlace), polarizabilidad, momento dipolar, frecuencias vibracionales, constantes de rotación y transiciones electrónicas. Todos estos cálculos servirán para compararlos con datos experimentales (si los hubiese), y contribuir a la posible detección de dichas moléculas y ver si las reacciones de formación son termodinámicamente posibles.

## ABSTRACT

This work shows a theoretical study of the molecule  $C_2H_3CN$  (Acrylonitrile), because it's a strong applicant for the creation of structures like cell membranes in lakes and seas of Titán, and also, study all the molecules who take part in the different creation reactions.

For this study the calculations are made within the density functional theory, using different functionals : a) 3 hybrids functionals, M06-2X, B3LYP and PBE0 (only for the UV-vis calculations); and b) 2 functionals of separate range:  $\omega$ B97X-D and MN12-SX. We obtain structural parameters, dipolar momentum, polarizability, rotational constants, normal modes for IR and transitions between states for UV-vis. All of these calculations will be used to contribute to the detection of the different molecules, see if the formation reactions are feasible and also to compare the calculated values to the experimental ones.

## 2 INTRODUCCIÓN

### 2.1 Titán

Descubierta por Christian Huygens (1629-1695) en 1655, es la mayor de las lunas de Saturno. Su tamaño es muy próximo al de Ganímedes, la mayor luna del sistema solar (Milone y Wilson, 2008). En cuanto a su tamaño, presenta un radio de 2575 km, que es aproximadamente un 50% mayor que la luna terrestre. Y en cuanto a la distancia, Titán está a 1,2 millones de km de Saturno y a 1,4 billones de km del Sol, o 9,5 unidades astronómicas (AU), una AU es la



*Figura 1 Titán desde el Cassini. Créditos: NASA*

distancia de la Tierra al Sol. En este caso la luz del Sol toma unos 80 minutos en alcanzar Titán. Al ser la distancia mayor, la luz del Sol es unas 100 veces más débil en Titán y en Saturno que en la Tierra.

En cuanto a su órbita y rotación, Titán tarda 15 días y 22 horas en completar su órbita completa a Saturno, y tiene la particularidad de que al igual que la Luna a la Tierra, Titán siempre muestra la misma cara a Saturno mientras orbita. El eje de rotación de Titán al igual que el de la Tierra esta inclinado, lo que indica la existencia de estaciones.

#### 2.1.1 Superficie e interior

Titán basado en su densidad aparente ( $1,88 \frac{kg}{m^3}$ ), parece que está formada principalmente por agua helada y silicatos. (Tobie, 2005). La composición superficial deriva del material de procesos que ocurren tanto en la atmosfera como en el interior de Titán. Al igual que en la Tierra y Marte los materiales de la superficie son alterados químicamente, físicamente y erosionados; transportados y depositados por distintos procesos geológicos y atmosféricos.

## **2.1.2 Atmósfera**

### **2.1.2.1 Estructura térmica**

El perfil de temperatura de Titán se midió en 2005 por el Cassini-Huygens Atmospheric Structure Instrument (HASI), desde 1400km de altitud, hasta la superficie (Athena, 2006). El HASI encontró que la atmósfera de Titán muestra las características propias que caracterizan el perfil de temperatura de la Tierra, es decir las capas atmosféricas. Estas son: Exosfera, mesosfera, estratosfera y troposfera, con dos temperaturas de inversión a 40 y 250 km, correspondientes a la tropopausa y a la estratopausa.

Titán también presenta una ionosfera extensa, debido a la falta de un campo magnético fuerte. Las partículas cargadas presentes en la atmósfera alta están expuestas al bombardeo del viento solar y por los rayos cósmicos, creando una ionosfera entre 700 y 2700 km. Cassini encontró que más del 10% de la ionosfera estaba formada por hidrocarburos ionizados similares a compuestos como el etileno, propino y diacetileno, y esta población se pierde en el espacio en un importante porcentaje.

### **2.1.3.2 Composición química**

La interpretación de la naturaleza de la atmósfera de Titán surgió como la combinación de dos modelos anteriores al Voyager (Sonda espacial lanzada por la NASA), y esta, está compuesta mayormente por nitrógeno molecular (detectado por espectroscopia ultravioleta), cuyo porcentaje es de alrededor del 95%. También se detectó la presencia de metano (en una abundancia de 0,5 a 3,4 % en la estratosfera y desde 4 a 8% a la superficie). Trazas de hidrógeno, y gases orgánicos fueron inferidos de las bandas de emisión observadas en el espectrómetro-interferómetro de infrarrojo, el cual cubre la región de 200 a 1500  $cm^{-1}$  con una resolución espectral de 4.3  $cm^{-1}$  y después confirmado por las observaciones del Infrared Space Observatory (ISO) y por el CIRS, que presentaban mayores resoluciones espectrales. En 1997 el espectrómetro de longitud de onda corta dio una buena determinación de la abundancia química en Titán y la primera determinación de vapor de agua en la atmósfera, con una fracción molar derivada a una altura de 400 km, de unos  $10^{-8}$ . El ISO también detectó benceno con una fracción molar de unos  $10^{-10}$ . Tiempo después la detección del benceno ha sido confirmada por el Cassini/CIRS. Incluyendo los

espectros de laboratorio de estos gases usando cálculos de transferencia radiativa, las abundancias de todos estos constituyentes pueden ser estimadas (Tabla 1):

Tabla 1. Abundancia de los constituyentes en la atmosfera de Titán:

Constituyente	Fracción Molar (Altitud)
<b>Mayoritario</b>	
Nitrógeno molecular, $N_2$	0.98
Metano $CH_4$	$4.9 * 10^{-2}$ (superficie) $1.4 - 1.6 * 10^{-2}$ (estratosfera)
Metano monodeuterado $CH_3D$	$6 * 10^{-6}$ (estratosfera)
$^{36}Ar$	$2.8 * 10^{-7}$
$^{40}Ar$	$4.3 * 10^{-7}$
<b>Minoritario</b>	
Hidrogeno $H_2$	0.0011
Etano, $C_2H_6$	$1.5 * 10^{-5}$ (sobre 130 km)
Propano $C_3H_8$	$5 * 10^{-7}$ (sobre 125 km)
Acetileno $C_2H_2$	$4 * 10^{-6}$ (sobre 140 km)
Etileno $C_2H_4$	$1.5 * 10^{-7}$ (sobre 130 km)
Metilacetileno $CH_3C_2H$	$6.5 * 10^{-9}$ (sobre 110 km)
Diacetileno $C_4H_2$	$1.3 * 10^{-9}$ (sobre 110 km)
Cianógeno $C_2N_2$	$5.5 * 10^{-9}$ (sobre 120 km)
Ácido cianhídrico	$1 * 10^{-7}$ (sobre 120 km) $5 * 10^{-7}$ (sobre 200 km) $5 * 10^{-6}$ (sobre 500 km)
Cianoacetileno $HC_3N$	$1 * 10^{-9}$ (sobre 120 km) $1 * 10^{-7}$ (sobre 500 km)
Acetonitrilo $CH_3CN$	$1 * 10^{-8}$ (sobre 200 km) $1 * 10^{-7}$ (sobre 500 km)
Agua $H_2O$	$8 * 10^{-9}$ (sobre 400 km)
Monóxido de carbono $CO$	$4 * 10^{-5}$ (perfil uniforme)
Dióxido de carbono $CO_2$	$1.5 * 10^{-8}$ (sobre 120 km)

#### 2.1.4 Molécula de estudio

Simulaciones recientes han investigado algunas especies de nitrilos por su potencial para formar membranas flexibles en situaciones como las de Titán. Estas simulaciones sugieren que el acrilonitrilo puede ser una de las moléculas candidatas para la formación de estas membranas parecidas a las celulares, conocidas como azotosomas.

Se analizaron datos proporcionados por el ALMA (Atacama Large Millimeter/Submillimeter Array) en el periodo del 22 de febrero de 2014 al 27 de mayo de 2014 en busca de las líneas de emisión rotacional del acrilonitrilo en la atmósfera

de Titán. Esto fue confirmado puesto que las tres líneas características para el espectro rotacional del acrilonitrilo fueron detectadas en su longitud de onda precisa y con una buena confianza de  $4\sigma$  (Palmer et al., 2017). Las membranas celulares son un componente crucial de cualquier organismo vivo, y las simulaciones lo indican, a la temperatura de los lagos de Titán, compuestos formados a partir del acrilonitrilo formaran membranas estables. Una lluvia de partículas desde la atmosfera continuamente arrastrara sustancias orgánicas a la superficie donde pueden participar en reacciones bióticas o prebióticas. Esto refleja la importancia astrobiológica de la detección de acrilonitrilo en Titán.

Nuevos estudios de laboratorio de las reacciones en fase gas del  $C_2H_3CN$  son necesarios para comprender mejor el origen de esta molécula en Titán y en otros ambientes extraterrestres.

### **3 OBJETIVOS**

Los objetivos del presente estudio son los siguientes:

- Estudio de la estructura molecular. Y predicción de las propiedades electrónicas y de los espectros para las moléculas en estudio.
- Estudio de la termodinámica de las reacciones de formación de la molécula de estudio, el acrilonitrilo.
- Estudio comparativo con trabajos previos encontrados en la bibliografía.

### **4 METODOLOGIA**

#### **4.1 Detalles computacionales**

Los diferentes cálculos realizados se llevaron a cabo con el programa Gaussian 16 lanzado al mercado en 2017. Este programa permite hacer predicciones de diferentes propiedades moleculares como, por ejemplo: estructuras moleculares, frecuencias vibracionales, constantes rotacionales... El uso del programa GaussView nos permite dibujar las moléculas a estudiar y por otra parte ayuda a la interpretación de los cálculos de Gaussian, ya que con GaussView puedes animar las vibraciones o ver los espectros, por ejemplo.

Las moléculas estudiadas fueron dibujadas en el programa GaussView 6 y una vez configurado, se guarda en forma de formato o extensión llamada. gjf (Gaussian Job File) para que el Gaussian 16 sea capaz de interpretarla y hacer los cálculos pertinentes, un fichero de entrada de entrada consiste en:

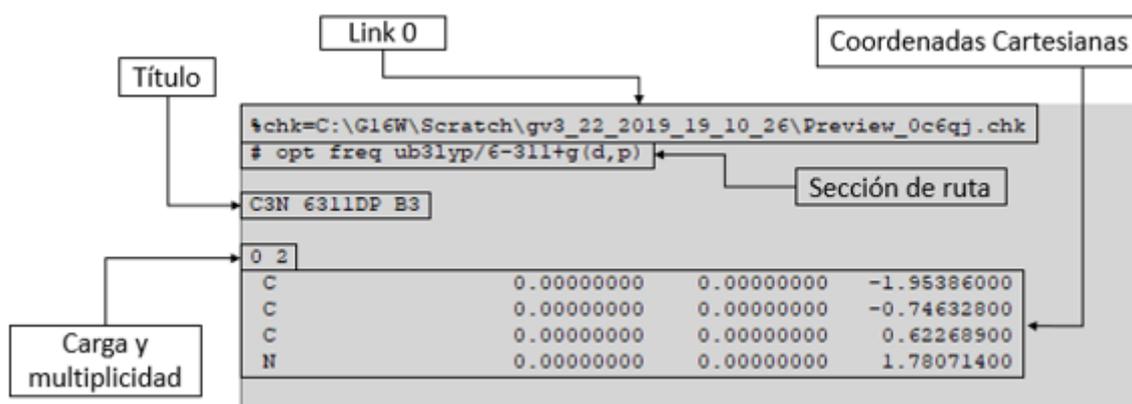


Figura 2 Fichero de entrada para Gaussian

-Link 0: Indica entre otros la ubicación de los ficheros, memoria a utilizar, número de procesadores ...

-Sección de ruta: Donde se especifica el tipo de cálculo deseado, el modelo químico y otras opciones.

-Título: Descripción breve del cálculo. Este apartado es necesario en el fichero, pero no es interpretado por el programa Gaussian.

-Especificación molecular: Engloba a las partes de carga y multiplicidad, y las de coordenadas cartesianas, y es donde especificamos el sistema molecular a estudiar.

-Secciones opcionales adicionales: Información extra necesaria para modos de trabajo específicos.

## 4.2 Cálculos mecano-cuánticos

Para describir el estado de un sistema mecano cuántico, se postula la existencia de una función de las coordenadas de la partícula, llamada función de onda ( $\psi$ ) (Levine 2001). Puesto que el estado cambia generalmente con el tiempo,  $\psi$  también lo hace por tanto es función del tiempo. Para un sistema unidimensional de una partícula tenemos que:  $\Psi = \psi(x, t)$ , cuya ecuación tiene la siguiente forma:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t)\psi(x, t)$$

Esta ecuación nos indica como varia la función de onda con el tiempo y así saber el estado futuro de un sistema mecano cuántico, también incluye toda la información que es posible conocer acerca del sistema de manera que se habla de “estado  $\psi$ ”.

### 4.3 Métodos de cálculo mecano-cuánticos

Las tres aproximaciones principales para el cálculo cuántico de propiedades moleculares son los siguientes:

Ab initio: Este método usa el Hamiltoniano, y no emplea otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales. Un cálculo SFC Hartree-Fock busca el producto anti simetrizado de  $\phi$ , de funciones de un electrón que minimicen  $\int \phi^* H \phi dr$ , donde  $H$  es el hamiltoniano correcto. Ab initio es el termino para “desde el inicio”, e indica un cálculo basado en principios fundamentales, lo que no quiere decir que sean 100% correctos.

Métodos semiempíricos: Estos métodos usan un Hamiltoniano más simple que el Hamiltoniano molecular correcto, y emplean parámetros cuyos valores se ajustan para que coincidan con los datos experimentales o con otros cálculos como los ab initio.

Funcional de la densidad: No intenta calcular la función de onda, lo que intenta calcular es la densidad de probabilidad electrónica molecular, y así calcular la energía electrónica molecular a partir de esta.

#### 4.3.1 Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT), da una aproximación al problema de la teoría de estructura electrónica. Teniendo en cuenta la aproximación de Bohr-Oppenheimer, que consiste en que al ser la masa del electrón mucho menor que la del núcleo, su velocidad correspondiente es mucho mayor. Por tanto, los electrones podrían adaptarse instantáneamente a cualquier cambio en la posición nuclear. Teniendo esto en cuenta, la energía electrónica  $E_e[\rho(r)]$ , se podría expresar como un funcional de la densidad electrónica (Mardirosian y Head-Gordon, 2017);

$$E_e[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{en}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + Q[\rho(r)]$$

Donde  $T[\rho(r)]$  es la energía cinética de los electrones,  $V_{en}[\rho(r)]$  es el término que mide la atracción electron-núcleo,  $J[\rho(r)]$  es la repulsión entre electrones y  $Q[\rho(r)]$  es la interacción entre electrones cuántica. El segundo y tercer miembro de la ecuación son conocidos y pueden representarse mediante las siguientes ecuaciones:

$$V_{en}[\rho(r)] = -\sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r-R_A|} \rho(r) dr, \quad J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$$

El fin último de la teoría del funcional de la densidad es desarrollar unos funcionales aproximados para  $T[\rho(r)]$  y  $Q[\rho(r)]$ .

Una gran dificultad en el desarrollo de esta teoría, es que los funcionales de densidad no son sistemáticamente mejorables. Esto quiere decir que no tenemos garantía que usando ingredientes adicionales mejoraran todos los tipos de interacciones. Este inconveniente separa al DFT de la teoría de función de onda, la cual puede ser mejorada sistemáticamente. No obstante, una posible jerarquía en la DFT es representada por la “Escalera de Jacob” de John Perdew. Esta tiene su nivel inferior en el “Mundo de Hartree”, donde la energía de correlación es 0 y las interacciones electrón-electrón son dadas solo por electrostática clásica,  $J[\rho(r)]$



Figura 2 Escalera de Jacob de Perdew

Subiendo por la escalera, vemos cómo se van incluyendo nuevos ingredientes a la forma funcional, llegando hasta el “Cielo” de la precisión química. Esta esta aceptada de ser del orden de 1 kcal/mol para interacciones de enlace, y de 0.1 kcal/mol para las interacciones no enlazantes.

#### 4.3.1.1 Niveles de la escalera de Jacob

Los funcionales más simples de correlación dependen solo de la densidad electrónica. Lo que define el primer nivel de la Escalera de Jacob, conocida como la aproximación de la densidad de spin local (LSDA). La energía de correlación se refiere a la interacción entre electrones en un sistema.

$$\text{Energía de correlación: } E_{xc}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + T_s[\{\phi_i\}] + Q[\rho(r)]$$

Estos funcionales son exactos para un gas electrónico infinitamente homogéneo (UEG), pero son muy inexactos para propiedades moleculares, ya que los sistemas reales tienen densidades electrónicas no homogéneas. El funcional de intercambio del LSDA tiene una forma exacta en su mayoría, pero, por otro lado, no presenta forma exacta para el funcional de correlación. Siendo las tres parametrizaciones más populares se ajustan a los datos del Método Monte Carlo Cuántico, computarizados en los 70s.

Para mejorar los errores sistemáticos del LSDA, es necesario introducir un ingrediente que tenga en cuenta las no homogeneidades de la densidad electrónica: El gradiente de densidad  $\nabla\rho$ . Estos funcionales (GGA) ocupan el segundo escalón de la Escalera de Jacob y tienden a mejorar el LSDA. La forma general del funcional de intercambio es la siguiente:  $E_x^{GGA} = \sum_{\sigma}^{\alpha,\beta} \int e_{x,\sigma}^{UEG} g_{x,\sigma}^{GGA} dr$ ,  $g_{x,\sigma}^{GGA}(u_{\sigma}) = \sum_{j=0}^N c_{x,j} u_{\sigma}^j$ , donde la función  $g_{x,\sigma}^{GGA}$  refleja la densidad energética de intercambio UEG por unidad de volumen y  $e_{x,\sigma}^{UEG}$  es un factor de corrección no homogénea (ICF).

Dos ingredientes adicionales independientes entre sí, pueden usarse para mejorar aún más la precisión de los funcionales del DFT, estos son: El Laplaciano de la densidad  $\nabla^2\rho_{\sigma}$ , y la densidad de la energía cinética  $\tau_{\sigma} = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\nabla\phi_{i,\sigma}|^2$ . Los funcionales que tienen estos dos ingredientes se conocen como meta-GGA o mGGA. Y estos definen el tercer nivel de la “Escalera de Jacob”. Un funcional típico meta-GGA, se puede representar como:

$$E_x^{GGA} = \sum_{\sigma}^{\alpha,\beta} \int e_{x,\sigma}^{UEG} g_{x,\sigma}^{mGGA} dr, g_{x,\sigma}^{GGA}(\omega_{\sigma}, u_{\sigma}) = \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N c_{x,ij} u_{\sigma}^j \omega_{\sigma}^i$$

Tenemos tres grandes limitaciones que no se pueden remediar por la inclusión de ingredientes locales como  $\rho$ ,  $\nabla\rho$  o  $\tau$ , estas limitaciones serían: 1) El error de auto interacción, 2) la correlación dinámica de alto rango y 3) la correlación fuerte.

La forma más fácil de considerar la interacción entre electrones, es considerar la descripción del átomo de hidrogeno. Como el átomo de hidrogeno posee solo un electrón la energía de interacción entre electrones debería ser exactamente 0. Para la energía (HF) las contribuciones de las interacciones entre electrones se cancelan dando exactamente 0, muchos funcionales sustituyen este término por el de correlación-intercambio y la mayoría presentan que:  $E_{xc}[\rho(r)] + J[\rho(r)] \neq 0$  (para el átomo de hidrogeno). Una posible solución para este problema, podría ser sustituir el funcional antes citado, por el funcional de intercambio exacto (HT). Intentos por combinar el funcional de intercambio exacto con la correlación local fallaron, hasta que se introdujo la idea de mezclar solo un porcentaje del intercambio exacto con el funcional de correlación-intercambio. Esta solución define el cuarto nivel de la “Escalera de Jacob”. Estos híbridos globales (GH) tienen la siguiente forma:

$$E_{xc}^{GH} = c_x E_{xc}^{HF} + (1 - c_x) E_x^{DFT} + E_c^{DFT}$$

El problema de estos híbridos solo solucionan parcialmente el problema de la interacción propia, un acercamiento más riguroso a este problema (aun incompleto) es a través del rango separado donde la contribución de intercambio exacta se divide en: Un componente de rango corto  $E_{x,sr}^{HF}$  y otro de rango largo  $E_{x,lr}^{HF}$ , la forma funcional de un funcional de rango separado (RSH) típico es:

$$E_{xc}^{GH} = c_{x,sr} E_{xc,sr}^{HF} + c_{x,lr} E_{xc,lr}^{HF} + (1 - c_{x,sr}) E_{x,sr}^{DFT} + (1 - c_{x,lr}) E_{x,lr}^{DFT} + E_c^{DFT}$$

Para finalizar este apartado, resumiremos los diferentes tipos de funcionales de densidad que se pueden construir con los distintos componentes que son: 1) La correlación-intercambio, 2) la teoría de función de onda, 3) correcciones de dispersión. Esto es representado en la figura 4. La primera componente, coincide con los tres primeros niveles o escalones de la “Escalera de Jacob” (LSDA, GGA o meta-GGA). La componente siguiente, la teoría de la función de onda, es opcional y refiere a contribuciones tales como intercambio exacto o teoría de perturbaciones. La última componente, las correcciones de dispersión, son opcionales también y refieren a interacciones no covalentes. Combinaciones de estos tres grupos, componen los funcionales, como por ejemplo 1b+2a+3a que sería el B3LYP-D3 (BJ), mientras que el PBE corresponde a un 1b. Un funcional más complejo, como el doble híbrido B2PLYP-D3 (BJ), que corresponde a 1b+2a+2c+3a, que depende de orbitales virtuales, que suponen el 5to escalón de la “Escalera de Jacob”.

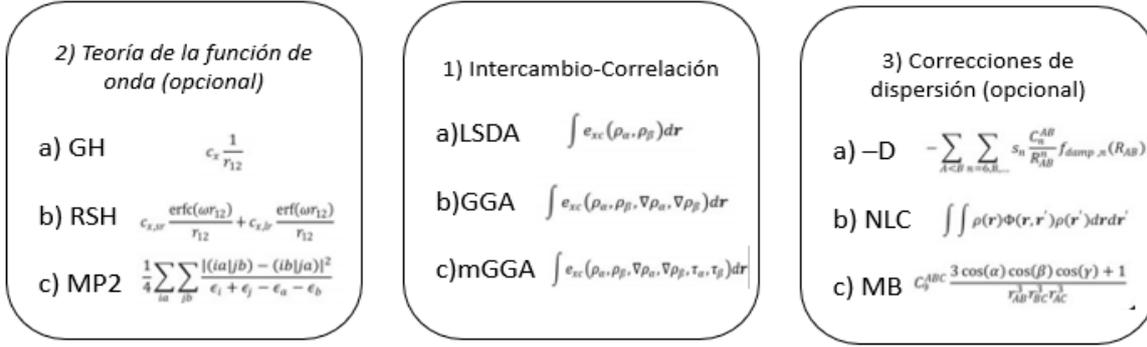


Figura 4 Una representación gráfica de elementos que pueden ser combinados para definir casi todos los funcionales de DFT existentes

## 4.4 Funcionales usados en este trabajo dentro de la teoría del DFT

### 4.4.1 M06-2X

El funcional M06-2X es un funcional híbrido con una alta dislocación con el doble de cantidad de aportación de HF que el M06 (de ahí el nombre de 2X), y parametrizado únicamente para no metales (Y. Zhao y D. Truhlar, 2008).

La parte local depende de tres variables: densidad electrónica ( $\rho_\sigma$ ), gradiente de densidad electrónica reducida ( $x_\sigma$ ) y la densidad de energía cinética ( $\tau_\sigma$ ).

$$x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^3}, \sigma = \alpha, \beta \quad \text{y} \quad \tau_\sigma = \frac{1}{2} \sum_i^{occup} |\nabla \psi_{i\sigma}|^2$$

Este funcional incluye términos basados en el funcional VSXC, y estos términos son una variable de trabajo  $z_\sigma$  y dos funciones de trabajo  $\gamma$  y  $h$ :

$$z_\sigma = \frac{2\tau_\sigma}{\rho_\sigma^3} - C_F, \quad C_F = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{\frac{2}{3}}$$

$$\gamma(x_\sigma, z_\sigma) = 1 + \alpha(x_\sigma^2 + z_\sigma), \quad h(x_\sigma, z_\sigma) = \left( \frac{d_0}{\gamma(x_\sigma, z_\sigma)} + \frac{d_1 x_\sigma^2 + d_2 z_\sigma}{\gamma_\sigma^2(x_\sigma, z_\sigma)} + \frac{d_3 x_\sigma^4 + d_4 z_\sigma x_\sigma^2 + d_5 z_\sigma^2}{\gamma_\sigma^3(x_\sigma, z_\sigma)} \right)$$

Este funcional híbrido presenta la siguiente forma:

$$E_{xc}^{GH} = c_x E_{xc}^{HF} + (1 - c_x) E_x^{DFT} + E_c^{DFT}$$

Donde  $c_x$  tras ser optimizado es 0.54

#### 4.4.2 B3LYP

Es un orbital híbrido, semiempírico, que quiere decir que tiene una forma funcional flexible con coeficientes indeterminados que tienen en cuenta ingredientes físicos ( $\rho$ ,  $\nabla\rho$ , etc.), y ajustando dichos coeficientes a valores de referencia. Su forma funcional es la siguiente (Axel D. Becke ,1997)):

$$E_{xc}^{GH} = a_x E_x^{B88} + a_0 (E_x^{exacta} - E_x^{LSDA}) + E_{xc}^{LSDA} + a_c E_c^{PW91}$$

Donde  $a_x$ ,  $a_0$  y  $a_c$  son los coeficientes semi-empíricos,  $E_x^{exacta}$  es la energía de intercambio exacta,  $a_x E_x^{B88}$  es la corrección de gradiente al LSDA para el intercambio y  $a_c E_c^{PW91}$  es la corrección de gradiente para la correlación de Perdew y Wang (Axel D. Becke 1993)).

Una vez optimizado los coeficientes son:  $a_0=0.2$ ,  $a_x=0.72$  y  $a_c=0.81$

#### 4.4.3 PBE0

El PBE0 es un funcional híbrido, obtenido combinando el funcional PBE con una cantidad predefinida de intercambio exacto (Adamo y Barone, 1999). Los resultados que ofrece son muy acertados especialmente a la hora de predecir espectros UV-Vis, Su forma funcional sería la siguiente:

$$E_{xc}^{GH} = c_x E_{xc}^{HF} + (1 - c_x) E_x^{DFT} + E_c^{DFT}$$

Se demostró que el valor de  $c_x$  puede ser definido a priori, teniendo en cuenta que la teoría de perturbaciones de cuarto orden es suficiente para conseguir resultados precisos para sistemas moleculares, esto lleva a una familia de funcionales conocidos como ACM0 ya que dependen del mismo número de parámetros ajustables que sus constituyentes GGA:

$$E_{xc}^{GH} = \frac{1}{4} E_{xc}^{HF} + \frac{3}{4} E_x^{DFT} + E_c^{DFT}$$

#### 4.3.4 $\omega$ B97X-D

Es un funcional híbrido de rango separado, que es el funcional  $\omega$ B97X pero con una corrección para la dispersión ya que el funcional  $\omega$ B97X tenía graves problemas a la hora de interacciones de largo alcance, y esta corrección no aumenta los costes de computarización (Chai y Head-Gordon, 2008). Cuya energía sería la siguiente:

$$E_{DFT} = E_{KS-DFT} + E_{disp}$$

Que es la suma de una parte KS-DFT (Sistema de N electrones no interactuantes, representado por el determinante de Slater), usando el funcional  $\omega$ B97X, y una corrección dispersiva empírica. La corrección de dispersión es dada por la siguiente formula:

$$E_{disp} = \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{damp}(R_{ij})$$

Donde  $N_{at}$  es el número de átomos en el sistema,  $C_6^{ij}$  es el coeficiente de dispersión para la pareja de átomos ij, y  $R_{ij}$  es la distancia interatómica, siendo  $f_{damp}(R_{ij})$  una función amortiguadora, para tener en cuenta la condición de cero corrección dispersiva a distancias interatómicas cortas.

Después de ser optimizado el valor de intercambio exacto para este funcional es 0.22

#### 4.4.5 MN12-SX

El funcional MN12-SX es un funcional de rango separado donde el termino SX se refiere a intercambio apantallado, teniendo un máximo de intercambio Hartree de 25% y dan muy buenos resultados, tanto propiedades químicas como de física de estado sólido, este último sobre todo por la capacidad de este funcional de obtener muy buenos resultados en cuanto a parámetros de red (Peverati y Thrular, 2012).

Este funcional depende de la densidad electrónica ( $\rho_\sigma$ ), el gradiente de densidad ( $\nabla\rho_\sigma$ ) y la densidad de energía cinética ( $\tau_\sigma$ )

Este funcional de rango separado presenta la siguiente forma:

$$E = c_x E_x^{SR-HF} + E_{xc}^{L-DFT}, \quad E_{xc}^{L-DFT} = E_{nxc} + E_c$$

Donde  $E_{nxc}$  es la energía no separable de intercambio – correlación, la cual es:

$$E_{nxc} = \sum_{\sigma} \int dr \{ \epsilon_{x\sigma}^{UEG} \sum_{i=0}^m \sum_{j=0}^{m'} \sum_{k=0}^{m''} a_{ijk} v_{x\sigma}^i u_{x\sigma}^j w_{x\sigma}^k \}$$

Que es un funcional que depende de transformaciones de la densidad de spin, sus gradientes y la densidad de energía cinética para tener variables finitas y más convenientes.

$$\text{Donde : } v_{x\sigma} = \frac{\omega_{x\sigma}\rho_{\sigma}^{\frac{1}{3}}}{1+\omega_{x\sigma}\rho_{\sigma}^{\frac{1}{3}}} \in [0,1] , u_{x\sigma} = \frac{y_{x\sigma}x_{\sigma}^2}{1+y_{x\sigma}x_{\sigma}^2} \in [0,1] , w_{x\sigma} = \frac{y_{\sigma}^{-1}}{y_{\sigma}+1} \in [-1,1]$$

$$\text{Donde: } x_{\sigma} = |\nabla\rho_{\sigma}|\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} , y_{\sigma} = \frac{3}{5}(6\pi^2)^{\frac{2}{3}}\frac{\rho_{\sigma}^{\frac{5}{3}}}{\tau_{\sigma}} \text{ y } \tau_{\sigma} = \sum_i^{occup} |\nabla\psi_{i\sigma}|^2$$

Para su optimización se usaron los valores de otros funcionales como el N12 y el MN12-L usados para los coeficientes del termino no separable, y el HSE06 para el intercambio hartree a corta distancia y su ratio, en este caso 0.25

#### 4.5 Conjuntos de base

Los conjuntos de bases tienen su uso en, que para poder resolver la ecuación de Schrodinger, se necesita de la ayuda de un conjunto de funciones que sean capaces de definir los orbitales moleculares como una combinación lineal de estos. Dichas funciones representan a los orbitales y sustituyen las expresiones de los átomos hidrogenoides que son muy complicadas de resolver e implementar en los programas de cálculo cuando usamos el método LCAO.

Los pares de electrones son asignados a orbitales moleculares  $\psi_i$  que están descritos usando la aproximación de la combinación lineal de orbitales atómicos o LCAO como:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

Donde  $c_{\mu i}$  son coeficientes variacionales y las funciones de base  $\phi_{\mu}$  son combinaciones lineales de orbitales del tipo gaussiano (Hehre y Ditchfield (1972)).

En este trabajo se usara la base 6-311G+(d, p), viendo los elementos necesarios que hay que ir añadiéndole a una base mas sencilla como es la 6-31G, para llegar a esta.

Para la base 6-31G una función  $\phi$  se usa para para las capas internas y dos sets para las capas de valencia, para un átomo de la primera fila, hay nueve funciones  $\phi$  por átomo de la forma:

$$\phi_{1s} = \sum_{k=1}^{N1} d_{1s,k} g_s(\alpha_{1k}, r) , \phi_{2s'} = \sum_{k=1}^{N2'} d_{2s,k'} g_s(\alpha_{2k'}, r) , \phi_{2px'} = \sum_{k=1}^{N2'} d_{2s,k'} g_{px}(\alpha_{2k'}, r) ,$$

$$\phi_{2s''} = \sum_{k=1}^{N2'} d_{2s,k''} g_s(\alpha_{2k''}, r), \phi_{2px''} = \sum_{k=1}^{N2'} d_{2s,k''} g_{px}(\alpha_{2k''}, r)$$

Y expresiones similares para  $\phi_{2py'}$ ,  $\phi_{2py''}$ ,  $\phi_{2pz'}$  y  $\phi_{2pz''}$ , siendo  $g_{px}$  y  $g_s$  funciones normalizadas del tipo gaussiano:

$$g_s(\alpha, r) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha r^2}, g_{px}(\alpha, r) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha r^2}$$

Entonces la base de cálculo 6-31G, para el cálculo de  $\phi$ , usa para átomos pesados  $N1=6$ ,  $N2'=3$ ,  $N2''=1$ , y para el hidrogeno:  $N1'=3$ ,  $N1''=1$

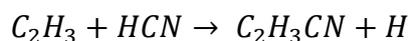
La base 6-311G agrega una GTO (función gaussiana,) a la 6-31G. La 6-311G+ es al añadirle funciones s y p difusas para átomos que no sean hidrogeno, dichas funciones difusas tienen el mismo número cuántico angular que las correspondientes funciones para la capa de valencia, pero son más extendidas en el espacio, son importantes en sistemas donde la distribución electrónica esta extendida. Para conseguir la base 6-311G+ (d, p) añadimos un set de funciones d para átomos distintos al hidrogeno y un set de funciones p para el hidrogeno. Estas son las funciones de polarización las cuales presentan un número cuántico angular mayor, esto es para poder medir adecuadamente los cambios en la densidad electrónica para una molécula.

## 5. RESULTADOS:

Estudiaremos aquí algunas de las reacciones de creación del acrilonitrilo en la atmosfera de Titán (Willacy et al. 2016), estudiando las moléculas presentes en dichas reacciones. Esto se hará estudiando diferentes propiedades moleculares, para poder facilitar la detección de estos (Con los espectros o propiedades moleculares (Longitudes y ángulos)), y la termodinámica y propiedades tales como el momento dipolar y la polarizabilidad para ayudar a estudiar su reactividad. Si para alguna reacción se repiten las moléculas que participan en ellas no se podrán de nuevo puesto que ya están detalladas anteriormente.

## 5.1 Primera reacción de formación:

Para la primera reacción de formación se describe mediante la ecuación:



$C_2H_3$ :

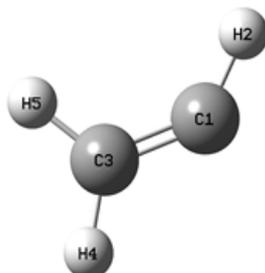


Tabla 2. Parámetros estructurales del  $C_2H_3$

Parámetro <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
r (H5,C3)	1,094	1,091	1,093	1,096	1,085
r (H4,C3)	1,088	1,087	1,088	1,092	1,085
r (C3,C1)	1,305	1,305	1,304	1,304	1,316
r (C1,H2)	1,080	1,080	1,081	1,085	1,080
$\alpha$ (H5,C3,C1)	121,8	121,8	121,7	122,5	121,5
$\alpha$ (H5,C3,H4)	115,9	116,5	116,3	115,8	117,0
$\alpha$ (C3,C1,H2)	138,9	136,9	138,2	137,3	137,3
$\mu$	0,75	0,72	0,76	0,69	-
$\alpha$	23,68	23,00	23,32	24,42	-

<sup>a</sup>Las unidades de la tabla son: distancias de enlace en amstrong, ángulos en grados, momento dipolar en debyes y polarizabilidad en a.u.

<sup>b</sup>Referencia datos experimentales (Kuchitsu, 1998)

En esta tabla se recogen los valores arrojados por los distintos funcionales para las propiedades estructurales y datos experimentales para poder compararlos con estos. En ella se aprecia que para las distancias de enlace y ángulos los valores son muy parecidos entre sí, y a su vez muy parecidos con los experimentales. Lo que nos dice que los funcionales describen correctamente la geometría de la molécula. En cuanto al momento dipolar los valores calculados son parecidos, siendo la diferencia máxima de 0,07 y la mínima de 0,01.

Tabla 3, modos normales de vibración del  $C_2H_3$ :

Simetría	Modo normal <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
A'	v1 (vw)	3240	3266	3252	3239	3141
	v2 (vw)	3137	3191	3168	3159	2954
	v3 (vw)	3036	3100	3073	3060	2902
	v4 (vw)	1645	1672	1665	1665	-
	v5 (w)	1390	1396	1393	1389	1360
	v6 (w)	1040	1061	1050	1052	-
	v7 (m)	706	721	714	720	674
A''	v8 (vs)	924	941	936	925	895
	v9 (m)	818	865	839	835	857

<sup>a</sup>Las unidades usadas en la tabla son de  $cm^{-1}$  para las frecuencias de los modos normales.

<sup>b</sup>Referencia datos experimentales (Jacox y Thompson, 2011)

En la tabla 3 se recogen los valores calculados por los distintos funcionales, recogiendo los modos normales de vibración y datos experimentales para poder compararlos con estos. Al ser todos los valores calculados reales y no presentar modos imaginarios nos encontramos ante un mínimo en energía en la superficie de energía potencial. También se observa que todos los modos están activos en IR, esto es debido a que todos los modos hacen que varíe el momento dipolar de la molécula. Se observa en general una similaridad en cuanto a los valores, siendo la diferencia más grande en el modo 9, correspondiente al aleteo C-H fuera del plano. Para los datos calculados la diferencia máxima es 133 y la mínima de 4. Y para los experimentales, el funcional que más similar es al dato experimental es el M06-2X, con un error relativo del 1%, siendo el que más se del dato experimental el B3LYP, con un error relativo del 5%. Para los demás modos normales se asemejan mucho con los datos experimentales, pese a que los valores calculados están sobreestimados al encontrarse estos por encima de  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Tabla 4. Constantes rotacionales del  $C_2H_3$

Constante <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
A	237,738	233,314	235,630	233,457	237,116
B	32,613	32,815	32,745	32,755	32,468
C	28,679	28,769	28,750	28,725	28,440

<sup>a</sup>Las unidades de las constantes rotacionales son GHz

<sup>b</sup>Referencia datos experimentales (Kanamori et al., 1990)

En la cuarta tabla se recogen los valores arrojados por los distintos funcionales para las constantes rotacionales, en este caso son 3, debido a que es un rotor asimétrico, por lo cual presenta tres momentos de inercia diferentes y no nulos, y los correspondientes valores experimentales para poder compararlos con estos. Para los valores calculados por los funcionales los valores son muy similares, siéndolo más aun en el caso de B y C que en de A, comparándolo con los experimentales los valores son igualmente muy similares. El funcional que mejores resultados da, es decir el que sus valores se asemejan mas a los experimentales es el B3LYP, seguido del  $\omega$ B97X-D.

Tabla 5. Transiciones electrónicas entre los estados del  $C_2H_3$

Transición	PBE0		
	$\lambda_{max}^a$	f	Descripción CI
EE1 (A'') (d-d)	364,15	0,0011	S-1 a S (91%) $\beta$ S a L (0,9%) $\alpha$
EE2 (A'') (d-d)	280,78	0,0033	S a L (91%) $\alpha$ S-1 a S (0,9%) $\beta$
EE3 (A') (d-c)	266,63	0,0001	S-1 a L (51%) $\alpha$ S-1 a L (49%) $\beta$
EE4 (A') (d-d)	220,31	0,0013	S a L+1 (100%) $\alpha$
EE5 (A') (d-d)	209,17	0,0179	S a L+2 (100%) $\alpha$
EE6 (A') (d-d)	194,21	0,0589	S a L+3 (100%) $\alpha$

<sup>a</sup>Las unidades de  $\lambda_{max}$  son nm

S=Somo, L=Lumo, d = doblete, c = cuádruplete

En esta tabla se recogen los valores arrojados por los el funcional PBE0, usando este funcional debido a que está diseñado para espectros UV-vis principalmente y funciona muy bien para estos. Para los 6 estados excitados calculados, en ella podemos ver como todas ellas presentan actividad en el UV-vis ya que ninguna de ellas tiene la fuerza del oscilador nula, de estas seis bandas la más notable es la numero 6 ya que es la que más fortaleza del oscilador posee y por tanto la de mayor intensidad, esta, corresponde a una transición SOMO a LUMO+2, las cuatro primeras no son apenas apreciables. La número 3 al tratarse de una transición d-c no es permitida, y si presenta un mínimo de fortaleza, seguramente sea por acoplamiento spin-orbita.

HCN:

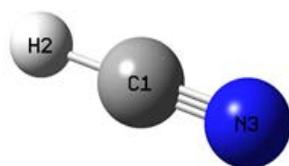


Tabla 6. Parámetros estructurales del HCN

Parámetro <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental
r (H2,C1)	1,067	1,068	1,067	1,071	1,100 <sup>b</sup>
r (C1,N3)	1,149	1,145	1,146	1,146	1,158 <sup>b</sup>
$\alpha$ (H2,C1,N3)	180,0	180,0	180,0	180,0	-
$\mu$	3,06	3,07	3,10	3,10	2,99 <sup>c</sup>
$\alpha$	14,48	14,08	14,32	14,75	-

<sup>a</sup>Las unidades de la tabla son: distancias de enlace en amstrong, ángulos en grados, momento dipolar en debyes y polarizabilidad en a.u.

<sup>b</sup>Referencia (Karakida et al. ,1974)

<sup>c</sup>Referencia (Liu ,1978)

En la tabla 6, se recogen los valores arrojados por los distintos funcionales para las propiedades estructurales a la vez que datos experimentales para poder compararlos con los valores calculados. en ella se observa que para las distancias de enlace, ángulos y momento dipolar los valores calculados son muy parecidos entre sí, variando un poco más pero no de manera sustancial con los valores experimentales. En cuanto a la polarizabilidad los datos calculados son similares, pero con una variación mayor que los parámetros anteriormente mencionados, con una diferencia máxima de 0,72 y mínima de 0,27. En este caso todos los funcionales se han comportado de manera similar.

Tabla 7. Modos normales de vibración del HCN

Simetría	Modo normal <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
$\sigma$	v1 (s)	3456	3477	3468	3450	3311
	v2 (vw)	2197	2253	2226	2230	2089
$\pi$	v3 (vs)	765	792	778	764	712
	v4 (vs)	765	792	778	764	712

<sup>a</sup>Las unidades usadas en la tabla son de  $\text{cm}^{-1}$  para las frecuencias de los modos normales.

<sup>b</sup>Referencia (Shimanouchi, 1972)

En la tabla 7 se recogen los valores arrojados por los distintos funcionales para los modos normales de vibración, y datos experimentales para poder compararlos con estos, dichos valores al no ser imaginarios denotan un mínimo energía en la superficie de energía potencial, se observa que para la simetría  $\sigma$  los valores calculados presentan una gran similaridad. Para la simetría  $\pi$  apenas varían, pero si levemente más que los anteriores. Comparando con los datos experimentales pese a que los valores calculados están sobreestimados ya que todos ellos superan los 400nm, la variación es baja para todos los modos normales siendo menor para los modos cuya simetría es  $\sigma$ , siendo estos semejantes a los calculados. Sin embargo, para la simetría  $\pi$  el error relativo máximo del 11% y un mínimo del 7%. Estos modos normales de igual valor corresponden al aleteo C-H en las dos direcciones perpendiculares a la línea de átomos, al ser la molécula lineal ambas son equivalentes por ello sus valores son iguales. Los funcionales que mejores cálculos arrojaron en este caso fueron el MN12-SX y el B3LYP.

Tabla 8. Constante rotacional del HCN

Parametro <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
A	44,774	45,035	44,945	44,890	44,316

<sup>a</sup>Las unidades de las constantes rotacionales son Ghz

<sup>b</sup>Referencia (Herzberg, 1966)

En la tabla anterior se recogen los valores arrojados por los distintos funcionales para la única constante rotacional, siendo esto por ser un rotor lineal, el cual presenta un único momento de inercia estando este perpendicular a la línea de átomos. También se dispone de un dato experimental para poder compararlo con esta constante. Para los valores calculados por los funcionales los valores son muy similares entre si, al igual que comparando estos con los experimentales. Dando todos los funcionales una buena descripción de las constantes al parecerse significativamente al valor experimental.

Tabla 9. Transiciones entre estados para el HCN

Transición	PBE0		
	$\lambda_{\max}^a$	f	Descripción CI
EE1 (s-s)	152,82	0,0000	H a L+1 (50%) H-1 a L (50%)
EE2 (s-s)	148,00	0,0000	H a L (49,9%) H-1 a L+1 (49,9%)
EE3 (s-s)	148,00	0,0000	H a L+1 (49,9%) H-1 a L (49,9%)
EE4 (s-s)	138,86	0,0216	H-2 a L+1 (97,7%)
EE5 (s-s)	138,86	0,0216	H-2 a L (97,7%)
EE6 (s-s)	135,62	0,0162	H a L+2 (98,4%)

<sup>a</sup>Las unidades de  $\lambda_{\max}$  son nm  
H=HOMO, L=LUMO, s = singlete

En la tabla anterior se recogen los valores calculados por el funcional PBE0 para las 6 transiciones entre estados calculados, en ella podemos observar que no todas presentan actividad en UV-vis. Las tres primeras transiciones no presentan actividad, no obstante 4,5 y 6 sí que presentan actividad, siendo 4 y 5 las más intensas correspondiendo a las transiciones HOMO-2 a LUMO+1 y HOMO-2 a LUMO respectivamente. En general, la razón de las bandas que no presentan fuerza del oscilador puede deberse a varias causas, puede ser porque por el spin que no estén permitidas o que sea tan distinta la geometría de los estados que participan en dicha transición que por el principio de Frank-Condón la fuerza del oscilador sea nula. Al ser todas las transiciones singlete-singlete, la razón para que las bandas que no presentan actividad, no la presenten, es por el principio de Franck-Condon.

$C_2H_3CN$ :

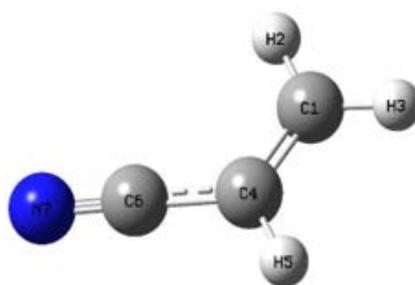


Tabla 10. Parámetros estructurales del  $C_2H_3CN$

Parámetro <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental
r (N7,C6)	1,156	1,150	1,152	1,153	1,164 <sup>b</sup>
r (C6,C4)	1,428	1,435	1,431	1,425	1,426 <sup>b</sup>
r (C4,H5)	1,085	1,083	1,084	1,089	1,086 <sup>b</sup>
r (C4,C1)	1,335	1,330	1,330	1,331	1,339 <sup>b</sup>
r (C1,H3)	1,083	1,082	1,083	1,087	-
r (C1,H2)	1,083	1,083	1,084	1,088	-
$\alpha$ (N7,C6,C4)	178,7	179,4	179,1	178,8	-
$\alpha$ (C6,C4,H5)	115,7	116,0	115,8	115,7	115,7 <sup>b</sup>
$\alpha$ (H5,C4,C1)	121,2	122,0	121,7	121,6	121,7 <sup>b</sup>
$\alpha$ (C4,C1,H3)	121,8	121,5	121,7	121,7	-
$\alpha$ (C1,H3,H2)	117,6	118,0	117,8	117,6	-
$\mu$	4,05	4,05	4,09	4,05	3,87 <sup>c</sup>
$\alpha$	40,02	38,43	39,16	40,89	-

<sup>a</sup>Las unidades de la tabla son: distancias de enlace en amstrong, ángulos en grados, momento dipolar en debyes y polarizabilidad en a.u.

<sup>b</sup>Referencia (Hellwege, 1976)

<sup>c</sup>Referencia (Nelson Jr et al, 1967)

En la tabla 10 se recogen los datos arrojados por los distintos funcionales para las propiedades estructurales, e incluye datos experimentales para poder compararlos con ellos. En dicha tabla se aprecia que para todos los parámetros excepto para la polarizabilidad, los datos calculados son muy similares entre sí, y además con los experimentales. Siendo esto menor para el momento dipolar donde el error relativo máximo es del 6% y el mínimo del 5%. Para la polarizabilidad no son tan similares entre si teniendo una diferencia máxima de 2,46 y mínima de 0,73. Todos los funcionales se comportaron de forma similar.

Tabla 11. Modos de vibración normal del  $C_2H_3CN$

Simetría	Modo normal <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
A'	v1 (vw)	3244	3280	3267	3260	3125
	v2 (vw)	3168	3216	3201	3177	3078
	v3 (vw)	3151	3182	3168	3149	3042
	v4 (w)	2334	2408	2379	2380	2239
	v5 (vw)	1672	1710	1707	1692	1615
	v6 (w)	1445	1447	1448	1437	1416
	v7 (vw)	1319	1320	1324	1316	1282
	v8 (vw)	1110	1113	1115	1108	1096
	v9 (vw)	882	889	887	900	869
	v10 (vw)	582	586	587	583	570
	v11 (vw)	239	239	239	236	242

Continuación tabla 11:

Simetría	Modo normal <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
A''	v12 (w)	1005	1022	1018	1005	972
	v13 (vs)	990	1011	1006	985	954
	v14 (w)	711	721	718	713	683
	v15 (vw)	350	356	353	348	362

<sup>a</sup>Las unidades usadas en la tabla son de  $\text{cm}^{-1}$  para las frecuencias de los modos normales.

<sup>b</sup>Referencia (Motte-Tollet et al., 1995)

En la tabla anterior se recogen los datos calculados por los distintos funcionales para los modos normales de vibración, y datos experimentales para poder compararlos con estos. Estos al no ser imaginarios denotan un mínimo en energía en la superficie de energía potencial. Además, todas las frecuencias son activos en el infrarrojo, ya que todos los modos normales presentan una variación en el momento dipolar de la molécula. Se observa que todos los modos normales son muy similares entre sí, solo variando ligeramente el modo normal 13, pero siendo una ligera variación con respecto al resto de los datos calculados, comparando estos con los datos experimentales pese a que los valores calculados están sobreestimados para valores mayores a  $400 \text{ cm}^{-1}$  y subestimados para valores menores a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , la variación es leve entre valores experimentales y calculados siendo el máximo de error relativo para todos los valores del 5% o menor. En este caso el funcional que más se asemeja a los datos experimentales es el B3LYP.

Tabla 12. Constantes rotacionales del  $C_2H_3CN$

Constante <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
A	51,110	49,952	50,484	50,749	49,076
B	4,958	5,007	4,994	4,995	4,971
C	4,520	4,551	4,544	4,547	4,514

<sup>a</sup>Las unidades de las constantes rotacionales son Ghz

<sup>b</sup>Referencia (Wilkus y Goldstein, 1954)

En la tabla número 12 se recogen los valores arrojados por los distintos funcionales para las constantes rotacionales, en este caso son 3 ya que es un rotor asimétrico. También presenta la tabla valores experimentales para compararlo con los calculados.

Para los valores calculados por los funcionales los valores son muy similares para todas las constantes calculadas, siéndolo más en el caso de B y C que en el de A, pero ligeramente. Comparándolos con los experimentales son muy similares, presentando la misma tendencia que en los calculados, siendo B y C las que son mas similares y A igualmente muy similar pero ligeramente menos. En este caso todos los funcionales se comportan de manera similar.

### Tema 13. Transiciones entre estados electrónicos del $C_2H_3CN$ :

Transición	PBE0		
	$\lambda_{max}^a$	f	Descripción CI
EE1 (A'') (s-s)	213,74	0,0000	H-1 a L (99,6%) H-3 a L (0,08%)
EE2 (A') (s-s)	204,07	0,2704	H-1 a L+1 (0,045%) H a L (85,1%)
EE3 (A'') (s-s)	198,91	0,0063	H-2 a L (99,1%)
EE4 (A'') (s-s)	186,30	0,0078	H a L+1 (99,4%)
EE5 (A'') (s-s)	166,31	0,0044	H a L+2 (99,4%) H-1 a L (78,2%)
EE6 (A') (s-s)	162,51	0,1173	H a L (0,084%) H a L+5 (0,021%)

<sup>a</sup>Las unidades de  $\lambda_{max}$  son nm

H=Homo, L=Lumo, s = singlete

En esta tabla se recogen los valores arrojados por el funcional PBE0 para los 6 estados excitados calculados, en ella podemos ver como no todas presentan actividad en el UV-vis ya que una de ellas tiene la fuerza del oscilador nula, siendo esta la primera transición. Esta al ser una transición de un estado singlete a otro singlete, la causa de la falta de actividad para el UV-vis de esta transición es debido al principio de Franck-Condon. De estas seis bandas la transición con mayor intensidad corresponde a la segunda transición ya que es la que más fuerza del oscilador posee, esta corresponde mayoritariamente a la transición HOMO-LUMO, siendo las transiciones 3, 4 y 5 apenas apreciables.

H :



Tabla 14. Parámetros estructurales del  $H$

Parámetro <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
$\alpha$	0,591	0,570	0,605	0,597	0,667

<sup>a</sup>Las unidades para la polarizabilidad son a.u.

<sup>b</sup>Referencia (Miller y Bederson, 1976)

En esta tabla se recogen los valores arrojados por los distintos funcionales para la polarizabilidad y un dato experimental para poder compararlos con este, si comparamos los datos calculados vemos que son parecidos a los datos experimentales pero presentan una diferencia máxima de 0,035, y al compararlo con los experimentales presentan un error relativo máximo con respecto a los calculados del 15% y un error relativo mínimo del 9% por lo cual las diferencias son mayores que las presentes entre funcionales. Todos los funcionales se comportaron de manera similar quizás desviándose ligeramente más el M06-2X con respecto al experimental, siendo la diferencia con este funcional del 15% y la mínima con el funcional  $\omega$ B97X-D del 6%.

Tabla 15. Termodinámica para la primera reacción de formación;

Parámetro	$HCN$		$C_2H_3$		$C_2H_3CN$		$H$	
	B3LYP	M06	B3LYP	M06	B3LYP	M06	B3LYP	M06
$\Delta_f H$	-93,435	-93,394	-77,889	-77,839	-170,827	-170,749	-0,500	-0,496
$S_f$	48,082	48,023	55,839	55,783	65,178	65,131	27,392	27,392
$\Delta_f G$	-93,457	-93,417	-77,915	-77,839	-170,858	-170,786	-0,513	-0,509
Parámetro	$\omega$ B97X	MN12	$\omega$ B97X	MN12	$\omega$ B97X	MN12	$\omega$ B97X	MN12
$\Delta_f H$	-93,394	-93,354	-77,852	-77,805	-170,755	-170,675	-0,500	-0,493
$S_f$	48,051	48,079	55,808	55,818	65,122	65,200	27,392	27,392
$\Delta_f G$	-93,417	-93,376	-77,878	-77,831	-170,778	-170,706	-0,513	-0,506
Parámetro	Experimental <sup>b</sup>	Experimental <sup>c</sup>	Experimental <sup>d</sup>	Experimental <sup>e</sup>				
$\Delta_f H$	0,051	0,114	0,069	0,083				
$S_f$	48,236	55,650	-	27,419				
$\Delta_f G$	-	-	-	-				

Las unidades de la tabla son:  $\Delta_f H$  y  $\Delta_f G$  en Hartree y  $S_f$  en cal/mol\*K

<sup>b</sup>referencia (Chase, 1998)

<sup>c</sup>Referencia (Tsang, 1996)

<sup>d</sup>Referencia (Frenkel et al. 1994)

<sup>e</sup>Referencia (Cox et al. 1989)

M06=M06-2X,  $\omega$ B97X=  $\omega$ B97X-D, MN12=MN12-SX

Para esta tabla, los datos de entalpías de formación experimentales de cada molécula no se pueden comparar con los calculados. Pero debido a a forma que estos se calculan mecano-cuánticamente. La variación de entalpía para la reacción, sí que se puede comparar. Entonces haciendo los cálculos pertinentes (Productos-Reactivos), para los experimentales la entalpía de reacción es -0,013. Siendo el funcional que más se le parece es el M06-2X siendo la entalpía de reacción de -0,012. Para las entropías todos se comportan de manera similar. Luego el funcional elegido para recalculer los valores a 160K es el M06-2X.

Tabla 16. Termodinámica de la reacción calculadas a 160K

Parámetro	M06-2X
$\Delta_r H$	$-0,497 - 170,750 + 77,841 + 93,396 = -0.010$
$\Delta_r S$	$24,29 + 57,301 - 50,213 - 43,291 = -11,904$
$\Delta_r G$	$-0,503 - 170,764 + 77,854 + 93,407 = -0.006$

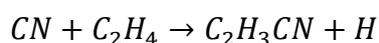
Las unidades de la tabla son:  $\Delta_r H$  y  $\Delta_r G$  en Hartree y  $\Delta_r S$  en cal/mol\*K

Productos - Reactivos:  $H + C_2H_3CN - C_2H_3 - HCN$

En la tabla anterior se observan los cálculos de las propiedades termodinámicas para la reacción pertinente a 160K. Se recalcularon los valores para 160K ya que el perfil de temperatura indica que por la zona donde se encuentran la gran mayoría de moléculas estudiadas en este trabajo la temperatura media es de unos 160K. Como se observa, la variación de entalpía de la reacción es negativa, es decir exotérmica, siendo esto favorable para la espontaneidad de la reacción. Para la variación de entropía el valor de reacción es negativo, siendo esto negativo para la espontaneidad de dicha reacción. No obstante, la variación de la energía libre de Gibbs es negativa, es decir exergónica, por lo cual dicha reacción es espontanea.

## 5.2 Segunda reacción de formación:

Para la segunda reacción de formación se describe mediante la ecuación:



CN :

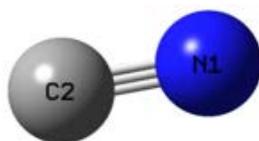


Tabla 17. Parámetros estructurales del CN:

Parámetro <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental
r (C2, N1)	1,166	1,155	1,162	1,160	1,172 <sup>b</sup>
$\mu$	1,404	1,887	1,589	1,735	1,450 <sup>c</sup>
$\alpha$	19,803	17,136	19,109	19,124	-

<sup>a</sup>Las unidades de la tabla son: distancias de enlace en amstrong, momento dipolar en debyes y polarizabilidad en a.u.

<sup>b</sup>Referencia (Huber y Herzberg, 1979)

<sup>c</sup>Referencia (Thomson y Dalby, 1968)

En la tabla anterior se recogen los valores arrojados por los distintos funcionales para las propiedades estructurales y datos experimentales para poder compararlos con estos. En ella se aprecia que para longitudes de enlace y ángulos los datos calculados son muy similares entre sí, y además con los experimentales. Para el momento dipolar la diferencia máxima es notoria siendo 0,483, que comparándolo con los datos experimentales la diferencia máxima es menor pero igualmente notoria siendo el error relativo máximo del 30% y el mínimo del 3%. De estos cuatro funcionales el que mejor se comporta para este caso y el momento dipolar es el B3LYP y es que más se desvía el M06-2X. Para la polarizabilidad la variación es menor, aunque es notable en el caso del funcional M06-2X ya que se desvía de la tendencia que siguen los otros funcionales. Siendo el funcional cuyos valores calculados se ajustan más a los datos experimentales el B3LYP.

Tabla 18, modos normales de vibración del CN:

Simetría	Modo normal <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
$\sigma$	v 1 (vs)	2147	2244	2178	2194	2069

<sup>a</sup>Las unidades usadas en la tabla son de  $\text{cm}^{-1}$  para las frecuencias de los modos normales.

<sup>b</sup>Referencia (Huber y Herzberg, 1979)

En esta tabla se recogen los valores arrojados por los distintos funcionales para el único modo normal de vibración ya que es una molécula lineal. Además de un dato

experimental para poder compararlo con este. Estos cálculos al no ser imaginarios indican un mínimo en energía en la superficie de energía potencial. El único modo normal presente presenta actividad en el IR, ya que produce un cambio en el momento dipolar de la molécula. Se observa que los datos son muy similares siendo la diferencia máxima de 97, y de igual forma pese a que el dato calculado este por encima de 400  $\text{cm}^{-1}$  por lo cual esta sobreestimado la diferencia máxima es pequeña pero mayor que la existente entre los valores calculados, esta es de un error máximo de un 9% y mínimo del 4%, siendo el B3LYP el funcional que más se adecua al experimental.

Tabla 19. Constante de rotación del CN:

Parámetro <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
A	57,527	58,604	57,905	58,102	56,953

<sup>a</sup>Las unidades de las constantes rotacionales son GHz

<sup>b</sup>Referencia (Huber y Herzberg, 1979)

En la tabla se recogen los valores arrojados por los distintos funcionales para la única constante rotacional, debido a que es un rotor lineal, y un dato experimental para poder compararlo con esta. Para los valores calculados por los funcionales los valores son muy similares, e igualmente similares al compararlos con el dato experimental, siendo el B3LYP el que mejores resultados da con respecto al experimental.

Tabla 20. Transiciones electrónicas entre estados del CN:

Transición	PBE0		
	$\lambda_{\text{max}}^a$	f	Descripción CI
EE1 (d-d)	821,80	0,0045	S-1 a S (100%) $\beta$
EE2 (d-d)	821,80	0,0045	S-2 a S (100%) $\beta$
EE3 (d-d)	382,96	0,0373	S-1 a L+1 (3,5%) $\alpha$
			S a L (3,5%) $\alpha$
			S-3 a S (93,8%) $\beta$
EE4 (d-c)	190,03	0,0011	S-1 a L+1 (23,5%) $\alpha$
			S a L (23,5%) $\alpha$
			S-3 a S (2,7%) $\beta$
			S-2 a L+1 (25,4%) $\beta$
			S-1 a L (25,4%) $\beta$
EE5 (d-c)	173,04	0,0000	S-1 a L+1 (29,5%) $\alpha$
			S a L (29,5%) $\alpha$
			S-2 a L+1 (20,5%) $\beta$
			S-1 a L (20,5%) $\beta$

Continuación Tabla 20:

Transición	$\lambda_{\max}^a$	f	Descripción CI
EE6 (d-c)	173,04	0,0000	S-1 a L+1 (29,5%) $\alpha$ S a L (29,5%) $\alpha$ S-2 a L+1 (20,5%) $\beta$ S-1 a L (20,5%) $\beta$

<sup>a</sup>Las unidades de  $\lambda_{\max}$  son nm

S = SOMO, L=LUMO, d = doblete, c=cuadruplete

En esta tabla se recogen los valores arrojados por el funcional PBE0 para los 6 estados excitados calculados, en ella podemos observar que no todas presentan actividad en UV-vis. Las dos últimas, 5 y 6 no presentan actividad en el UV-vis esto es debido a que la transición es entre un estado doblete y uno cuadruplete, por lo cual es no permitida. No obstante 1, 2, 3 y 4 sí que presentan actividad, siendo la tercera las más intensa, correspondiendo a una transición SOMO-3 a SOMO mayormente, las otras tres son poco intensas y difíciles de apreciar. Presentando esta cuarta transición una fuerza del oscilador distinta de cero pese a ser una transición doblete-cuadruplete debido a que hay acoplamiento spin-orbita.

$C_2H_4$  :

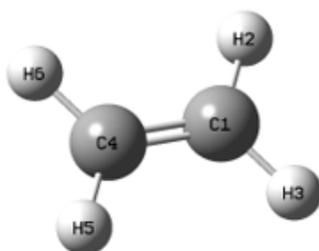


Tabla 21. Parámetros estructurales del  $C_2H_4$  :

Parámetro <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
r (C, H)	1,085	1,084	1,085	1,089	1,086
r (C, C)	1,329	1,326	1,326	1,325	1,339
$\alpha$ (H,C,H)	116,5	116,8	116,8	116,4	117,6
$\alpha$ (H,C,C)	121,7	121,6	121,6	121,8	121,2
$\mu$	0	0	0	0	-
$\alpha$	24,980	24,230	24,681	25,798	-

<sup>a</sup>Las unidades de la tabla son: distancias de enlace en amstrong, momento dipolar en debyes y polarizabilidad en a.u.

<sup>b</sup>Referencia (Herzberg, 1966)

En la anterior tabla se recogen los datos calculados por los cuatro funcionales para las propiedades estructurales y datos experimentales para poder compararlos con estos. En ella se aprecia que, para longitudes de enlace, las cuales solo hay dos debido a que las demás son equivalentes debido a la simetría molecular, y ángulos, los datos calculados son muy similares entre sí, y además muy similares con los experimentales. Esto es para todos los funcionales por igual, comportándose de forma similar. Para el momento dipolar todos los funcionales presentan la misma simetría molecular y por tanto todos arrojan un momento dipolar nulo. Y para la polarizabilidad la variación es menor, aunque es notable entre el funcional M06-2X y MN12-SX siendo esta la máxima la cual tiene una diferencia de 1,568, siendo para los datos calculados para la polarizabilidad la diferencia mínima es 0,299.

Tabla 22. Modos normales de vibración para el  $C_2H_4$  :

Simetría	Modo normal <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
B2u	v1 (w)	3221	3265	3247	3242	3105
	v2 (vw)	835	830	841	823	826
B3g	v3 (-)	3193	3239	3221	3215	3086
	v4 (-)	1239	1238	1242	1234	1217
	v5 (-)	3136	3176	3159	3215	3026
Ag	v6 (-)	1684	1712	1709	1698	1623
	v7 (-)	1378	1385	1387	1384	1342
B1u	v8 (vw)	3121	3160	3139	3142	2989
	v9 (vw)	1472	1470	1472	1460	1444
Au	v10 (-)	1059	1064	1067	1065	1023
B2g	v11 (-)	977	999	996	980	940
B3u	v12 (vs)	975	988	985	970	949

<sup>a</sup>Las unidades usadas en la tabla son de  $cm^{-1}$  para las frecuencias de los modos normales.

<sup>b</sup>Referencia (Van Lerberghe et al, 1972)

Las vibraciones de las simetrías B2g, Au, Ag y B3g, no son activas en el infrarrojo

En la tabla anterior se recogen los datos calculados por los cuatro funcionales para los modos normales de vibración, y datos experimentales para poder compararlos con estos. Estos al no ser imaginarios denotan un mínimo en energía en la superficie de energía potencial. No todas las simetrías presentan actividad en el infrarrojo, ya que no todos los modos normales presentan una variación en el momento dipolar de la molécula. Pero como vemos, en los experimentales hay valores para modos que no deberían ser activas en IR, esto es, porque son activas en Raman. Se observa que

todos los modos normales son muy similares entre sí, comparando estos con los datos experimentales pese a que los valores calculados están sobreestimados para valores mayores a  $400\text{ cm}^{-1}$ , la variación en general es leve entre datos calculados y los experimentales con una excepción: El modo número 11, correspondiente a la deformación asimétrica del ángulo C-H, con un error máximo del 6% y un mínimo del 4%, el número, el cual es el único que supera el 5% de error relativo máximo. Los datos arrojados por los funcionales B3LYP y M06-2X son los que más se asemejan a los datos experimentales.

Tabla 23. Constantes rotacionales del  $C_2H_4$  :

Constantes <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
A	147,206	147,033	146,806	146,421	144,740
B	30,182	30,344	30,326	30,281	30,015
C	25,046	25,153	25,134	25,092	24,829

<sup>a</sup>Las unidades de las constantes rotacionales son GHz

<sup>b</sup>Referencia (Herzberg, 1966)

En la tabla número 23 se recogen los valores arrojados por los distintos funcionales para las constantes rotacionales, en este caso son 3 ya que es un rotor asimétrico. Dicha tabla también presenta valores experimentales para compararlo con los calculados. Para los valores calculados por los funcionales los valores son muy similares para todas las constantes calculadas, comparándolos con los experimentales son igualmente similares presentando la misma tendencia que en los calculados. Todos los funcionales se han comportado de una forma similar.

Tabla 24. Transiciones entre estados electrónicos del  $C_2H_4$  :

Transición	PBE0		
	$\lambda_{\text{max}}^a$	f	Descripción CI
EE1 (B3u) (s-s)	174,92	0,1174	H a L+1 (99,8%)
EE2 (B2g) (s-s)	166,08	0,0000	H a L+2 (99,8%)
EE3 (B1u) (s-s)	165,20	0,3064	H a L (89,2%) H a L+7 (9,88%)
EE4 (B1g) (s-s)	163,01	0,0000	H-1 a L (22,6%) H a L+3 (77,4%)
EE5 (B1g) (s-s)	160,46	0,0000	H-1 a L (77,2%) H a L+3 (22,6%)

Continuación tabla 24:

Transición	$\lambda_{\max}^a$	f	Descripción CI
EE6 (Ag) (s-s)	145,80	0,0000	H a L+4 (97,8%)

<sup>a</sup>Las unidades de  $\lambda_{\max}$  son nm

H = HOMO, L = LUMO, s = singlete

En la tabla pasada se recogen los valores arrojados por los el funcional PBE0 para los 6 estados excitados calculados, en ella podemos observar que no todas presentan actividad en UV-vis, en este caso las transiciones 2, 4, 5 y 6, al ser todas estas transiciones singlete-singlete la falta de actividad UV-vis es debido al principio de Franck-Condon. Sin embargo, las transiciones 1 y 3 sí que presentan actividad, siendo la tercera las más intensa, correspondiendo a una transición HOMO a LUMO mayormente.

Tabla 25. Termoquímica para las moléculas segunda reacción de formación

Parámetro	$C_2H_4$				CN			
	B3LYP	M06	$\omega$ B97X	MN12	B3LYP	M06	$\omega$ B97X	MN12
$\Delta_f H$	-78,561	-78,508	-78,526	-78,472	-92,731	-92,693	-92,688	-92,654
$S_f$	52,314	52,293	52,288	52,323	48,373	48,335	48,359	48,353
$\Delta_f G$	-78,586	-78,534	-78,550	-78,497	-92,754	-92,716	-92,711	-92,677
Parámetro	Experimental <sup>b</sup>				Experimental <sup>c</sup>			
$\Delta_f H$	0,020				0,168			
$S_f$	52,419				48,432			
$\Delta_f G$	-				-			

Las unidades de la tabla son:  $\Delta_f H$  y  $\Delta_f G$  en Hartree y  $S_f$  en cal/mol\*K

<sup>b</sup>referencia (Chase, 1998)

<sup>c</sup>Referencia (Gurvich et al. 1989)

M06=M06-2X,  $\omega$ B97X=  $\omega$ B97X-D, MN12=MN12-SX

En la tabla 25 se observan los distintos parámetros para las moléculas que no están representadas anteriormente, para la segunda reacción de formación. Haciendo los cálculos pertinentes para la variación de entalpia (Reactivos-Productos), en cuanto al valor experimental para la reacción sería de -0,036, siendo el más similar en este caso el valor del funcional B3LYP siendo este de -0.035. Por tanto, recalcularemos los valores para este funcional a 160K.

Tabla 26. Termodinámica de la reacción a 160K :

Parámetro	B3LYP
$\Delta_r H$	$-0,501 - 170,830 + 78,563 + 92,732 = -0,036$
$\Delta_r S$	$24,299 + 57,316 - 46,850 - 44,043 = -9,278$
$\Delta_r G$	$-0,507 - 170,845 + 78,575 + 92,743 = -0.034$

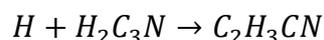
Las unidades de la tabla son:  $\Delta_r H$  y  $\Delta_r G$  en Hartree y  $\Delta_r S$  en cal/mol\*K

Productos - Reactivos:  $H + C_2H_3CN - C_2H_4 - CN$

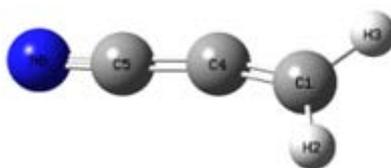
En la tabla número 26 se observan las propiedades termodinámicas para la segunda reacción de formación, en ella se observa como para la variación de entalpia la reacción es exotérmica. Para la variación de entropía el valor es negativo por lo cual los productos son mas ordenados que los reactivos, esto es contraproducente para la variación de la energía de Gibbs de la reacción, sin embargo, esta es negativa, por lo cual esta reacción es exergónica y por tanto espontanea.

### 5.3. Tercera reacción de formación:

Para la tercera reacción de formación la ecuación que la define es:



$H_2C_3N$ :



*\*Comentario previo*

Esta molécula actualmente no se tiene clara su simetría, todo a razón del ángulo entre los 3 carbonos. Donde podría parecer a priori una linealidad. El problema está en que en el carbono 4 se encuentra el electrón desapareado, por lo que basándome en estudios recientes donde se propuso un ángulo distinto de  $180^\circ$  (Letendre y Hai, 2002), y basándome en que el Gauss View sugería que dicha molécula no estaba bien definida al dibujarla de forma lineal. Se optimizo con Gauss View resultando un ángulo de C-C-C que se puede comprobar en la tabla inferior.

Tabla 27. Parámetros estructurales del  $H_2C_3N$ :

Parámetro <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX
r (C1, H3)	1,089	1,086	1,087	1,092
r (C1, H2)	1,091	1,089	1,090	1,095
r (C1, C4)	1,303	1,304	1,302	1,300
r (C4, C5)	1,334	1,336	1,349	1,339
r (C5, N6)	1,177	1,162	1,167	1,171
$\alpha$ (H3,C1,C4)	121,8	121,3	121,5	121,6
$\alpha$ (H3,C1,H2)	116,5	117,3	117,1	116,5
$\alpha$ (C1,C4,C5)	167,2	151,0	157,0	159,7
$\alpha$ (C4,C5,N6)	177,2	175,3	175,6	175,4
$\mu$	3,99	3,91	3,96	3,93
$\alpha$	41,96	40,04	41,04	42,9

<sup>a</sup>Las unidades de la tabla son: distancias de enlace en amstrong, momento dipolar en debyes y polarizabilidad en a.u.

Para la tabla 27, se observan los valores calculados por los funcionales. Para las distancias de enlace y ángulos Los valores son generalmente muy similares entre si, siendo esta diferencia mayor en el ángulo C, C, C donde la diferencia máxima es 16,2 y una mínima de 2,7 para el momento dipolar y la polarizabilidad los valores son muy similares entre sí.

Tabla 28. Modos de vibraciones normales del  $H_2C_3N$ :

Simetría	Modo normal <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX
A'	v 1 (vw)	3139	3205	3188	3165
	v 2 (vw)	3066	3113	3097	3073
	v 3 (vw)	2101	2232	2166	2156
	v 4 (vw)	1822	1811	1826	1841
	v 5 (w)	1426	1425	1427	1416
	v 6 (vw)	962	967	966	953
	v 7 (vw)	881	873	878	892
	v 8 (vw)	422	469	446	429
	v 9 (vw)	67	145	128	108
A''	v 10 (vs)	925	951	946	918
	v 11 (vw)	579	609	594	592
	v 12 (vw)	247	284	266	259

<sup>a</sup>Las unidades usadas en la tabla son de  $cm^{-1}$  para las frecuencias de los modos normales

En la tabla anterior se recogen los datos arrojados por los cuatro funcionales, al no presentar valores imaginarios nos encontramos ante un mínimo de energía en la superficie de energía potencial. También se observa que todos los valores son activos en el IR, lo que significa que todos los modos normales varían el momento dipolar de la molécula. Estos datos son muy similares entre si para la mayoría de modos normales, sin embargo hay modos que varían entre si en mayor medida que estos anteriores, estos son: El modo normal número 3, la cual corresponde a tensión C-N, que presenta una diferencia máxima de 131 y una mínima de 10, el modo normal número 8, correspondiente a una deformación de ángulo en el C5, con una diferencia máxima de 47 y una mínima de 17, el modo normal número 9, el cual es la deformación del ángulo en el C4, con una diferencia máxima de 78 y una mínima de 17, y por último el modo normal número 12, correspondiente a un movimiento fuera del plano donde la diferencia máxima es de 37 y la mínima de 7.

Tabla 29. Constantes rotacionales del  $H_2C_3N$ :

Constante <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX
A	256,281	166,350	199,918	216,567
B	4,335	4,458	4,408	4,399
C	4,263	4,342	4,313	4,311

<sup>a</sup>Las unidades de las constantes rotacionales son GHz

En la tabla 29, se observan los datos calculados para las constantes rotacionales por los funcionales, en este caso presenta 3 debido a que es un rotor asimétrico. Las diferencias entre los datos para la constante A son notables, siendo una diferencia máxima de 90 y mínima de 17. Para las constantes B y C, los valores son muy similares entre ellos a diferencia de A. Se observa una tendencia de que la constante A es mayor cuanto más próximo a 180 es el ángulo C-C-C.

Tabla 30. Transiciones entre estados para el  $H_2C_3N$ :

Transición	PBE0		
	$\lambda_{max}^a$	f	Descripción CI
EE1 (d-d)	450,68	0,0000	S a L (48,3%) $\alpha$ S-1 a S (51,7%) $\beta$
EE2 (d-d)	401,42	0,0004	S a L (51,7%) $\alpha$ S-1 a L (48,2%) $\beta$
EE3 (d-c)	347,35	0,0000	S-1 a L+1 (50,8%) $\alpha$ S-1 a L+1 (49,6%) $\beta$
EE4 (d-d)	279,85	0,0046	S-2 a S (95,5%) $\beta$
EE5 (d-d)	271,34	0,0036	S-4 a L (1,5%) $\alpha$ S-1 a L (1,5%) $\alpha$ S a L+1 (3,8%) $\alpha$ S a L+2 (1,9%) $\alpha$ S a L+4 (1,0%) $\alpha$ S-3 a S (83,4%) $\beta$ S-2 a S (2,3%) $\beta$ S-1 a L (2,3%) $\beta$
EE6 (d-d)	239,57	0,0002	S-3 a L (1,9%) $\alpha$ S-4 a S (94,7%) $\beta$ S-3 a L (1,5%) $\beta$

<sup>a</sup>Las unidades de  $\lambda_{max}$  son nm

S = SOMO, L = LUMO, d = doblete, c = cuadruplete

En esta tabla se observan los datos calculados para las transiciones calculadas por el funcional PBE0. Como se puede observar hay dos transiciones (1 y 3) cuya fuerza del oscilador es nula, esto nos dice que no presentan actividad en el UV-vis. La ausencia de actividad está causada por distintas causas en ambos casos; en el primero al ser una transición d-d está permitida por lo que, por el principio de Franck-Condon la fortaleza del oscilador es nula, sin embargo, la tercera presenta una transición d-c por lo cual no está permitida. Para el resto que si presenta actividad, la más intensa es la numero 4, siendo todas las que presentan actividad, poco intensas siendo en el caso de la numero 6 y 2 muy difíciles de distinguir.

Tabla 31. Termodinámica de las moléculas participantes en la reacción:

Parámetro	$H_2C_3N$			
	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX
$\Delta_f H$	-170,200	-170,083	-170,090	-170,018
$S_f$	68,666	67,095	67,376	67,735
$\Delta_f G$	-170,200	-170,116	-170,122	-170,051

Las unidades de la tabla son:  $\Delta_f H$  y  $\Delta_f G$  en Hartree y  $S_f$  en cal/mol\*K

En esta tabla se observan los parámetros termodinámicos estudiados para las moléculas presentes en dicha reacción. Ante la falta de datos experimentales para el  $H_2C_3N$ , la elección del funcional será tomando al respecto el comportamiento con respecto a las anteriores. Los mejores han sido los funcionales M06-2X y B3LYP respectivamente, luego el que menos diferencia tiene sumando la diferencia de la primera y segunda reacción será el que usemos para recalcular a 160K. Este es el B3LYP, puesto que la suma de las diferencias es 0,003 y para el M06-2X es 0,009.

Tabla 32. Termodinámica de la reacción a 160K:

Parámetro	B3LYP
$\Delta_r H$	$-170,830 + 0,501 + 170,170 = -0,159$
$\Delta_r S$	$57,316 - 24,299 - 60,037 = -27,020$
$\Delta_r G$	$-170,845 + 0,507 + 170,186 = -0,152$

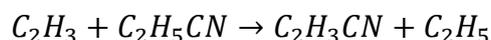
Las unidades de la tabla son:  $\Delta_r H$  y  $\Delta_r G$  en Hartree y  $\Delta_r S$  en cal/mol\*K

Productos - Reactivos:  $C_2H_3CN - H - H_2C_3N$

En la tabla anterior se recogen los valores termodinámicos para la tercera reacción de formación. Observando en ella qué para la variación de la entalpia, es negativa por tanto exotérmica favoreciendo la espontaneidad. Sin embargo, la variación de entropía para esta reacción es negativa por lo cual desfavorece la espontaneidad de dicha reacción. Siendo en este caso la variación de energía libre de Gibbs negativa, por lo cual la reacción es exergónica, y por tanto espontánea.

#### 5.4. Cuarta reacción de formación:

La ecuación que define a la cuarta reacción de formación es:



$C_2H_5CN$ :

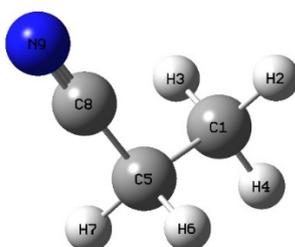


Tabla 33. Parámetros estructurales para el  $C_2H_5CN$ :

Parámetro <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX
r (N9, C8)	1,153	1,149	1,150	1,151
r (C8, C5)	1,462	1,464	1,462	1,457
r (C5, H7)	1,094	1,092	1,093	1,098
r (C5, H6)	1,094	1,092	1,093	1,098
r (C5, C1)	1,539	1,533	1,532	1,527
r (C1, H2)	1,092	1,090	1,091	1,094
r (C1, H3)	1,091	1,090	1,091	1,094
r (C1, H4)	1,092	1,090	1,091	1,094
$\alpha$ (N9,C8,C5)	179,3	179,0	179,2	180,0
$\alpha$ (C8,C5,H6)	108,0	107,9	107,9	108,0
$\alpha$ (H7,C5,C8)	108,0	107,9	107,9	108,0
$\alpha$ (C1,C5,H6)	110,5	111,0	110,7	111,0
$\alpha$ (C5,C1,H2)	111,0	110,7	110,9	111,0
$\alpha$ (H2,C1,H4)	108,4	108,6	108,5	108,4
$\alpha$ (H4,C1,H3)	108,5	108,6	108,5	108,4
$\mu$	4,16	4,14	4,19	4,14
$\alpha$	39,03	37,85	38,33	39,99

<sup>a</sup>Las unidades de la tabla son: distancias de enlace en amstrong, momento dipolar en debyes y polarizabilidad en a.u.

En la tabla anterior se representa las propiedades estructurales calculadas por los distintos funcionales. Para los valores calculados para distancias de enlace, ángulos y momento dipolar los valores son muy similares. Para los valores de la polarizabilidad la variación es algo mayor siendo la diferencia máxima de 2,14 y una mínima de 0,48.

Tabla 34. Modos normales de vibración para el  $C_2H_5CN$ :

Simetría	Modo normal <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental
A'	v 1 (vs)	3119	3166	3150	3156	3001
	v 2 (vw)	3072	3128	3114	3104	2955
	v 3 (vs)	3045	3090	3073	3053	2900
	v 4 (m)	2351	2418	2389	2397	2254
	v 5 (w)	1506	1510	1509	1498	1465
	v 6 (m)	1498	1505	1503	1489	1433
	v 7 (vw)	1418	1421	1425	1410	1387
	v 8 (w)	1349	1352	1357	1344	1319
	v 9 (vw)	1115	1117	1120	1110	1077
	v 10 (w)	1093	1101	1102	1097	1005
	v 11 (vw)	840	853	851	854	836
	v 12 (vw)	550	558	557	554	545
	v 13 (vw)	220	224	221	222	226

Continuación tabla 24:

Simetría	Modo normal <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental
A''	v 14 (vs)	3115	3163	3146	3155	3001
	v 15 (w)	3041	3082	3062	3048	2849
	v 16 (w)	1474	1478	1480	1462	1465
	v 17 (vw)	1290	1293	1296	1289	1256
	v 18 (vw)	1013	1034	1033	1040	1022
	v 19 (w)	791	789	797	780	786
	v 20 (vw)	392	397	396	394	378
	v 21 (w)	214	213	215	211	222

<sup>a</sup>Las unidades usadas en la tabla son de  $\text{cm}^{-1}$  para las frecuencias de los modos normales.

<sup>b</sup>Referencia datos experimentales (NIST chemistry webbook)

Para esta tabla se observan los valores calculados por los distintos funcionales con valores experimentales para poder compararlos con estos. Lo primero que observamos es que todos los valores son reales y no presenta ninguno imaginario, lo que no indica que nos encontramos en un mínimo en la superficie de energía potencial. Además, todos los valores presentan actividad IR debido a que todos los modos normales hacen variar el momento dipolar de dicha molécula. Para los valores calculados se observa una similaridad muy alta entre sí, para la mayoría de los modos normales, se observa una similaridad alta para muchos modos normales donde no superan el 5% de error relativo máximo, pero hay otros que si lo superan estos son; El número 15, que corresponde a la tensión simétrica de C-H, con un error relativo máximo del 8% y mínimo del 7%. La número 10, la cual corresponde a la deformación de ángulo del C5. La número 4, la cual corresponde a la tensión C-N, con un error relativo máximo del 7% y mínimo del 4%. Para el modo número 3, el cual corresponde a la tensión asimetría de C-H, con un error relativo máximo del 7% y mínimo del 5%, y, por último, el modo número 2, correspondiente a otra tensión asimétrica de C-H, con un error relativo máximo del 6% y mínimo del 4%. Los datos calculados se ajustan bastante bien a los experimentales pese a estar sobreestimados por encima de  $400 \text{ cm}^{-1}$  y subestimados por debajo.

Tabla 35. Constantes rotacionales del  $C_2H_5CN$ :

Constante <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX
A	28,099	27,787	28,072	27,993
B	4,677	4,740	4,711	4,737
C	4,219	4,263	4,247	4,266

<sup>a</sup>Las unidades de las constantes rotacionales son GHz

En la tabla se observa los valores arrojados por los distintos funcionales para las tres constantes rotacionales, estas son tres debido a que dicha molécula es un rotor asimétrico. Para los valores calculados se observa una similitud muy alta entre todos los valores.

Tabla 36. Transición entre estados electrónicos del  $C_2H_5CN$ :

Transición	PBE0		
	$\lambda_{max}^a$	f	Descripción CI
EE1 (s-s)	169,93	0,0006	H a L (98,9%)
EE2 (s-s)	166,10	0,0361	H-1 a L (88,6%)
			H-1 a L+2 (6,0%) H a L+1 (4,4%)
EE3 (s-s)	159,17	0,0041	H-2 a L (92,8%)
			H-2 a L+2 (5,9%)
EE4 (s-s)	156,71	0,0004	H-1 a L+1 (39,1%)
			H a L+2 (60,6%)
EE5 (s-s)	153,75	0,0043	H-1 a L+1 (57,6%)
			H a L+2 (38,1%)
			H a L+3 (2,8%)
EE6 (s-s)	153,05	0,0030	H-1 a L+2 (65,1%)
			H a L+1 (32,1%)

<sup>a</sup>Las unidades de  $\lambda_{max}$  son nm

H = HOMO, L = LUMO, s = singlete

En esta tabla se observan los valores arrojados por el funcional PBE0 para los 6 estados excitados calculados, en ella podemos observar que no todas presentan actividad en UV-vis, en este caso la transición número 1, esto es debido a el principio de Franck-Condon, puesto que la transición es permitida por spin, transición s-s. Sin embargo, las demás transiciones sí que presentan actividad, siendo la segunda transición las más intensa, correspondiendo a una transición HOMO-1 a LUMO mayormente. El resto son difícilmente apreciables.

$C_2H_5$ :

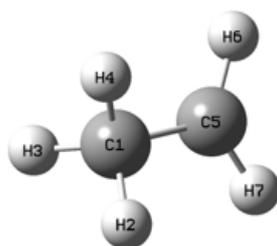


Tabla 37. Parámetros estructurales del  $C_2H_5$ :

Parámetro <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX
r (C5, H6)	1,083	1,081	1,083	1,086
r (C5, H7)	1,083	1,081	1,083	1,086
r (C5, C1)	1,488	1,488	1,485	1,478
r (C1, H4)	1,094	1,092	1,094	1,097
r (C1, H3)	1,094	1,099	1,102	1,106
r (C1, H2)	1,094	1,092	1,094	1,097
$\alpha$ (H4,C1,H3)	106,3	106,7	106,5	106,2
$\alpha$ (H3,C1,H2)	106,3	106,7	106,5	106,2
$\alpha$ (H2,C1,C5)	111,9	111,6	111,8	111,9
$\alpha$ (H6,C5,H7)	117,7	117,7	117,8	117,3
$\alpha$ (H6,C5,C1)	120,9	120,8	120,9	120,9
$\mu$	0,34	0,33	0,33	0,30
$\alpha$	25,43	24,66	24,93	26,21

<sup>a</sup>Las unidades de la tabla son: distancias de enlace en amstrong, momento dipolar en debyes y polarizabilidad en a.u.

En la tabla anterior observamos los datos calculados por los distintos funcionales. Para las distancias de enlace y ángulos los valores son muy similares, sin embargo, para momento dipolar y polarizabilidad no tanto. Para el momento dipolar la diferencia máxima es de 0,04 y la mínima de 0,00. Para la polarizabilidad la diferencia máxima es de 1,55 y la mínima es de 0,27.

Tabla 38. Modos normales de vibración para el  $C_2H_5$ :

Simetría	Modo normal <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
A'	v 1 (w)	3139	3176	3155	3152	3033
	v 2 (w)	3034	3088	3065	3061	-
	v 3 (m)	2943	3006	2978	2967	2842
	v 4 (vw)	1481	1490	1488	1477	-
	v 5 (vw)	1463	1471	1467	1459	1440
	v 6 (vw)	1400	1405	1402	1394	1366
	v 7 (vw)	1062	1081	1079	1097	1138
	v 8 (vw)	979	982	979	969	-
	v 9 (vs)	489	439	479	445	528

Continuación tabla 38:

Simetría	Modo normal <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
A''	v 10 (w)	3240	3279	3260	3268	3112
	v 11 (w)	3077	3132	3113	3117	2987
	v 12 (vw)	1481	1492	1485	1477	1440
	v 13 (vw)	1190	1193	1193	1190	1175
	v 14 (vw)	813	810	818	806	-
	v 15 (vw)	104	118	108	132	-

<sup>a</sup>Las unidades usadas en la tabla son de  $\text{cm}^{-1}$  para las frecuencias de los modos normales.

<sup>b</sup>Referencia datos experimentales (Jacox, 1994)

Esta tabla contiene los modos de vibración normal calculados por los funcionales y valores experimentales para compararlos con ellos. Al presentar todos valores no imaginarios, significa que nos encontramos en un mínimo de la superficie de energía potencial. También todos los modos normales presentan actividad IR, lo que quiere decir que todos varían el momento dipolar de la molécula. Para todos en general la variación es muy pequeña entre los datos calculados, con algunas excepciones por ejemplo el caso del modo normal 9, que corresponde a un aleteo simétrico de los dos C5-H, donde la diferencia máxima es de 50 y la mínima de 6, y para el modo normal 15, el cual es la torsión de C-H de la molécula, donde la diferencia máxima es de 28 y la mínima de 4. Los valores calculados se ajustan bastante bien a los experimentales, aunque estén sobreestimados por encima de 400nm y subestimados por debajo de 400nm, salvo por el caso del modo normal 9, donde el error relativo máximo es del 17% y el mínimo del 7%. Siendo los funcionales B3LYP y MN12-SX los que mejores se comportan.

Tabla 39. Constantes rotacionales del  $C_2H_5$ :

Constante <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX
A	103,753	103,904	103,637	103,345
B	22,729	22,773	22,817	22,925
C	21,063	21,115	21,137	21,235

<sup>a</sup>Las unidades de las constantes rotacionales son GHz

En la tabla anterior se observan los valores calculados por los cuatro funcionales, viéndose que presenta tres constantes, esto es porque esta molécula se trata de un rotor asimétrico, los valores para dichas constantes con muy similares entre sí.

Tabla 40. Transición para los estados electrónicos del  $C_2H_5$ :

Transición	PBE0		
	$\lambda_{max}^a$	f	Descripción CI
EE1 (d-d)	276,88	0,0080	S a L (99,8%) $\alpha$
EE2 (d-d)	247,33	0,0232	S a L+1 (99,7%) $\alpha$
EE3 (d-d)	227,56	0,0004	S a L+2 (98,3%) $\alpha$ S-1 a S (1,5%) $\beta$
EE4 (d-d)	219,95	0,0231	S a L+3 (99,6%) $\alpha$
EE5 (d-d)	208,07	0,0009	S a L+2 (1,6%) $\alpha$ S-1 a S (97,1%) $\beta$
EE6 (d-d)	194,44	0,0020	S a L+4 (99,1%) $\alpha$

<sup>a</sup>Las unidades de  $\lambda_{max}$  son nm

S = SOMO, L = LUMO, d = doblete

En la tabla 40, se incluyen los valores arrojados por el funcional PBE0 para las 6 transiciones entre estados estudiadas, como se puede observar todas ellas presentan una fortaleza del oscilador positiva, lo que indica que todas las transiciones son activas en UV-vis, siendo la transición más intensa la numero 2 casi empatada con la numero 4, correspondiendo a una transición SOMO a LUMO+1 y a una SOMO a LUMO+3 respectivamente. Siendo las demás transiciones difícilmente apreciables.

Tabla 41. Termodinámica para las moléculas participantes en la reacción:

Parámetro	$C_2H_5CN$				$C_2H_5$			
	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X	MN12	B3LYP	M06	$\omega$ B97X	MN12
$\Delta_f H$	-172,041	-171,955	-171,974	-171,878	-79,121	-79,063	-79,087	-79,023
$S_f$	68,028	67,935	67,937	67,997	61,345	61,232	61,286	61,002
$\Delta_f G$	-172,073	-171,987	-172,006	-171,910	-79,150	-79,092	-79,116	-79,052
Parámetro	Experimental				Experimental			
$\Delta_f H$	0,020 <sup>c</sup>				0,046 <sup>b</sup>			
$S_f$	-				59,876 <sup>c</sup>			
$\Delta_f G$	-				-			

Las unidades de la tabla son:  $\Delta_f H$  y  $\Delta_f G$  en Hartree y  $S_f$  en cal/mol\*K

<sup>b</sup>referencia (Berkowitz, 1994)

<sup>c</sup>Referencia (NIST weebok)

M06=M06-2X,  $\omega$ B97X=  $\omega$ B97X-D, MN12=MN12-SX

En la tabla número 41 se recogen los valores arrojados por los funcionales para la termodinámica de las distintas moléculas presentes en dicha reacción. Comparemos

valores para ver cual se parece más al experimental y usarlo para el cálculo a 160K. En este caso el valor experimental para la variación de entalpia de reacción es de -0,019. Siendo el funcional que da el valor mas similar el B3LYP y el M06-2X dando el valor -0,018. Por la misma razón que decidí usar el B3LYP en la reacción pasada lo usare en esta, ya que es el que menos diferencia tiene para todas las reacciones.

Tabla 42. Termodinámica para la reacción a 160 K

Parámetro	B3LYP
$\Delta_r H$	$-170,830 - 79,134 + 77,841 + 172,044 = -0,079$
$\Delta_r S$	$57,316 + 54,204 - 50,213 - 59,145 = 2,162$
$\Delta_r G$	$-170,845 - 79,317 + 77,854 + 172,059 = -0,249$

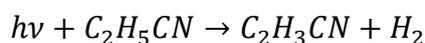
Las unidades de la tabla son:  $\Delta_r H$  y  $\Delta_r G$  en Hartree y  $\Delta_r S$  en cal/mol\*K

Productos - Reactivos:  $C_2H_3CN + C_2H_5 - C_2H_3 - C_2H_5CN$

En la tabla anterior se recogen los parámetros termodinámicos para la cuarta reacción de formación. Se observa que para la variación de entalpia de reacción es un valor negativo por lo cual la reacción es exotérmica. Para la variación de entropía el valor es positivo por lo cual los productos son mas desordenados que los reactivos, ambos entalpia y entropía son favorables para que la reacción sea exergónica. Siendo la variación de energía libre de Gibbs de -0,249 por tanto la reacción es exergónica y espontánea.

### 5.5. Quinta reacción de formación:

La ecuación que define a la quinta reacción de formación es:



$H_2$ :

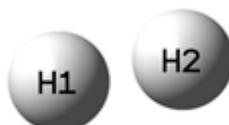


Tabla 43. Parámetros estructurales del  $H_2$ :

Parámetro	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
r (H1, H2)	0,744	0,741	0,744	0,746	0,741
$\mu$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\alpha$	3,03	3,02	3,04	3,09	-

<sup>a</sup>Las unidades de la tabla son: distancias de enlace en amstrong, momento dipolar en debyes y polarizabilidad en a.u.

<sup>b</sup>Referencia datos experimentales (Huber y Herzberg, 1979)

En la tabla se observa valores calculados por los funcionales para los parámetros estructurales y datos experimentales para poder compararlos con estos. Para las distancias de enlace los valores son muy similares, siéndolo también con el respectivo dato experimental. Al tratarse de una molécula diatómica homonuclear su momento dipolar es 0. Y en cuanto a la polarizabilidad los datos calculados son muy similares entre sí. En este caso el funcional M06-2X ha dado el valor exacto experimental, siendo el que mejor se ha comportado.

Tabla 44. Modo de vibración normal para el  $H_2$ :

Simetría	Modo normal <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
$\sigma_g$	v 1	4419	4472	4437	4459	4401

<sup>a</sup>Las unidades usadas en la tabla son de  $cm^{-1}$  para las frecuencias de las vibraciones normales.

<sup>b</sup>Referencia datos experimentales (Huber y Herzberg, 1979)

En la tabla anterior se observa el único modo normal presente en esta molécula calculado por los distintos funcionales, el cual corresponde a la tensión H-H. En cuanto a los valores calculados los valores son muy similares entre sí y además con el experimental a pesar de que está sobreestimado al tratarse de un modo normal de mas de  $400cm^{-1}$ , el funcional con el valor calculado que más se asemeja al dato experimental es el B3LYP.

Tabla 45. Constante rotacional del  $H_2$ :

Constante <sup>a</sup>	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	Experimental <sup>b</sup>
A	1810,984	1828,552	1810,395	1801,066	1824,327

<sup>a</sup>Las unidades de las constantes rotacionales son GHz

En la tabla anterior se observa los datos calculados por los distintos funcionales para la constante A, solo una debido a que la molécula es un rotor lineal. Comparando los datos calculados entre si se observa que sus valores son muy similares, y muy similar en comparación con el experimental también. En este caso el funcional que calculo el dato más similar al dato experimental es el M06-2X.

Tabla 46. Transiciones entre estados electrónicos del  $H_2$ :

Transición	PBE0		
	$\lambda_{max}^a$	f	Descripción CI
EE1 ( $\sigma_u$ ) (s-s)	97,67	0,4506	H a L (97,7%) H a L+2 (2,7%)
EE2 ( $\sigma_g$ ) (s-s)	72,25	0,0000	H a L+1 (100%)
EE3 ( $\sigma_u$ ) (s-s)	50,12	0,2071	H a L (2,8%) H a L+2 (97,6%)
EE4 (-) (s-s)	30,41	0,8294	H a L+3 (43,2%) H a L+4 (56,9%)
EE5 (-) (s-s)	30,41	0,8294	H a L+3 (56,9%) H a L+4 (43,2%)
EE6 ( $\sigma_g$ ) (s-s)	23,73	0,0000	H a L+5 (99,8%)

<sup>a</sup>Las unidades de  $\lambda_{max}$  son nm

<sup>b</sup>Referencia datos experimentales (Huber y Herzberg, 1979)

H = HOMO, L = LUMO, s = singlete

En la tabla número 46, podemos observar valores arrojados por el funcional PBE0 para los seis estados excitados calculados, algunas de las transiciones no presentan actividad UV-vis siendo estas la numero 2 y la 6, esto es debido al principio de Franck-Condon. Las demás transiciones si presentan actividad, siendo la más intensas 4 y 5, tratándose de una combinación de HOMO a LUMO+3 y HOMO a LUMO+4 pero con distintas proporciones. El estado 1 es dos veces menos intenso y el 3 es 4 veces menos intenso que las transiciones más intensas.

Tabla 47. Termodinámica para las moléculas de la quinta reacción de formación:

Parámetro	$H_2$				Experimental <sup>b</sup>
	B3LYP	M06-2X	$\omega$ B97X-D	MN12-SX	
$\Delta_f H$	-1,166	-1,155	-1,163	-1,152	0,00
$S_f$	31,140	31,120	31,140	31,151	31,233
$\Delta_f G$	-1,181	-1,170	-1,177	-1,169	-

Las unidades de la tabla son:  $\Delta_f H$  y  $\Delta_f G$  en Hartree y  $S_f$  en cal/mol\*K

<sup>b</sup>Referencia (Cox et al. 1989)

En la tabla número 47 se recogen los valores de las propiedades termodinámicas para las moléculas participantes de la quinta reacción de formación. Comprobaremos que funcional se comporta mejor para la entalpía de reacción y usaremos esa para calcular la termodinámica de reacción a 160K. El valor de la variación de entalpía de reacción experimental es de 0,049. Siendo el funcional que mejor se comporta el B3LYP arrojando un valor de 0,048. Por tanto, este será el funcional elegido para el cálculo a 160K.

Tabla 48. Termodinámica para la reacción a 160 K:

Parámetro	B3LYP
$\Delta_r H$	$-1,168 - 170,830 + 172,044 = 0,046$
$\Delta_r S$	$26,811 + 57,316 - 59,145 = 24,982$
$\Delta_r G$	$-1,175 - 170,845 + 172,059 = 0,039$

Las unidades de la tabla son:  $\Delta_r H$  y  $\Delta_r G$  en Hartree y  $\Delta_r S$  en cal/mol\*K

Productos - Reactivos:  $H_2 + C_2H_3CN - C_2H_5CN$

En esta tabla se recogen los parámetros termodinámicos de reacción. En este caso como era presuponible al ser una reacción fotoquímica, la entalpía de reacción será la energía mínima que tendrá que llevar la radiación incidente para que la reacción tenga lugar, al ser esta el calor a presión constante. Para la entalpía el valor es positivo, por lo cual es endotérmica. Para la entropía al ser una reacción fotoquímica donde una molécula se rompe en dos, la entropía es positiva ya que los productos presentan más desorden que los reactivos. La variación de la energía libre de Gibbs para la reacción es de 0,039 es endergónica. Por tanto, y como explique antes el rayo incidente deberá al menos poseer la energía de la entalpía de reacción. Por lo cual una radiación en el visible medio podría tener suficiente energía para dar la reacción.

## 6. CONCLUSIONES

-Se ha optimizado la geometría molecular de las moléculas que están presentes en la formación del acrilonitrilo, y se ha comprobado que los valores que arrojan los funcionales DFT usados se asemejan mucho a los valores experimentales, es decir, presentan mucha precisión.

-Se han predicho los espectros IR y UV-vis, y las constantes de rotación para predicción de los espectros rotacionales. Se ha podido comprobar en algunos casos que reproducimos los valores experimentales. Siendo estos muy similares.

-En cuanto a termoquímica se observa que se ha predicho los valores de dichas propiedades. Dichas propiedades se han comparado con los datos experimentales si los hubiera y para las que no tienen experimentales, aportamos los datos teóricos.

-Se ha podido comprobar con todo esto que aplicar los métodos DFT son muy precisos y no requieren un coste de tiempo muy elevado.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Lunine J. I., Atreya S.K., (2008) *Nat Geosci.* **Vol. 1**, 335

Tobie G., Grasset O., Lunine J. I., (2005) *ICARUS.* **Vol 175**, 496

Herzberg, G., *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, Van Nostrand, New York, 1966

Athena C. *Encyclopedia of the Solar System Chapter 25*, Elsevier, Amsterdam, 2014.

Mardirosian N., Head-Gordon M. (2017), *Mol Phys*, **Vol 115**, 2315

Palmer M. Y., Cordiner M. A., Nixon C. A., Charnley S. B., Teanby N.A., Kisiel Z., Irwin P. G. J., Mumma M. J., (2017) *Sci. Adv.* **Vol. 3**, e1700022

Zhao Y., Truhlar D. (2008), *Theor. Chem. Acc*, **Vol 120**, 215

Peperati R., Truhlar D. G, (2012) *Chem. Phys*, **Vol 14**, 16187

Becke A. D. J. (1997), *Chem. Phys.* **Vol. 107**, 8554.

Becke A. D, J. (1993), *Chem. Phys.* **Vol. 98**, 5648.

Adamo C. J. (1999), *Chem. Phys.* **Vol. 110**, 6158

Chai J y Head-Gordon M. J. (2008) *Chem. Phys.* **Vol. 128**, 084106

Hehre W.J y Ditchfield R., (1972) *J. Chem. Phys.* **Vol. 56**, 2257

K Kuchitsu, *Structure of Free Polyatomic Molecules*, Springer, Berlin, 1998

Jacox M. E., Thompson W. E., (2011) *J. Chem. Phys.* **Vol. 134**, 064321

Kanamori H.; Endo Y.; Hirota E. (1990) *J. Chem. Phys.* **Vol. 92**, 197

Willacy K., Allen M., Yung Y. (2016) *Astrophys. J.* **Vol. 829**, 79

Liu B., (1978), *J. Chem. Phys.* **Vol. 69**, 1425

Karakida K., (1978), *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **Vol. 47** 299

Karakida K., Fukuyama T., Kuchitsu K, (1974) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **Vol 11**, 299

Hellwege K. H. and Hellwege A.M. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Volume 7*, Springer-Verlag, Berlin, 1976

Nelson Jr. R. D., Lide D. R., Maryott A. A. (1967) *Nat. Bureau. Stand.* **Vol. 1**, NSRDS-NBS10

Wilcox W.S y Goldstein J.H, J. (1954) *Chem. Phys.* **Vol. 22**, 516

Shimanouchi T. (1972) *Nat. Bureau. Stand.*, **Vol 1**, 1

Motte-Tollet F., Messina D., Hubin-Franskin M. J., (1995) *J. Chem. Phys.* **Vol. 103**, 80

Miller T. M., Bederson B., (1977) *Adv. Atom. Mol. Phys.*, **Vol. 13**, 1

Huber, K.P.; Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co., 1979

Thomson R., Dalby F.W. (1968) *Can. J. Phys.* **Vol. 46**, 2815.

Van Lerberghe D., Wright I. J., Duncan J. L., (1972) *J. Mol. Spectrosc.* **Vol. 42**, 251

NIST chemistry webbook

Jacox M.E., *J. Phys.* (1994), *Chem. Ref. Data*, **Vol 3**, 461

Gurvich, L.V.; Veyts, I. V.; Alcock, C. B., *Thermodynamic Properties of Individual Substances, Fouth Edition*, Hemisphere Pub. Co., New York, 1989

Letendre L., Dai H. L. (2002), *J. Phys. Chem.* **Vol. 106**, 12035

Shimanouchi T., *Tables of Molecular Vibrational Frequencies*, Consolidated Volume 1, US Printing Office, United States of America, 1972.

Tsang W. *Energetics of Organic Free Radicals*, ed. Martinho Simoes, J.A.; Greenberg, A.; Liebman, J.F, Blackie Academic and Professional, London, 1996

Frenkel, M; Marsh, K.N.; Wilhoit, R.C.; Kabo, G.J.; Roganov, G.N., *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State*, Thermodynamics Research Center, College Station, Texas, 1994

Cox J.D.; Wagman D.D.; Medvedev, Codata V. A., *Key Values for Thermodynamics*. Hemisphere, New York, 1989

Chase M. V. (1998), *J. Phys. hem. Ref. Data*, **Monograph 9**, 1

Berkowitz J., Ellison G. B., Gutman D. J. (1994), *Phys. Chem.* **Vol. 98**, 2744

Gaussian 16, Revision A.03, Frisch M. J., Trucks G.W. , Schlegel H.B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich, A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R, Mennucci B., Hratchian, H. P. Ortiz J. V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., N. Rega N., G. Zheng, W. Liang, Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A., Peralta J., Ogliaro E. F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2016).