



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

Estudio de la estructura molecular en sistemas flexibles

Autor: Alberto Macario Farto

Tutor/es: Juan Carlos López Alonso y Susana Blanco Rodríguez

Índice

A. Introducción: Estructura y dinámica molecular de moléculas flexibles.	5
B. Objetivos y plan de trabajo.	13
C. Métodos:	14
Hamiltoniano monodimensional para el modo de <i>ring puckering</i> .	14
Cálculos <i>ab initio</i> .	27
D. Resultados:	32
Resultados previos.	32
Resultados <i>ab initio</i> : Selección del método.	35
Resultados <i>ab initio</i> : 3,3-DMO Padre.	41
Resultados <i>ab initio</i> : Sustitución Isotópica.	49
E. Conclusiones.	62
Anexo A. Elementos de la matriz de energía mediante la transformación de Chan y Stelman.	63

Resumen

El estudio espectroscópico de moléculas que presentan vibraciones de gran amplitud ha conducido a reconsiderar el concepto de estructura molecular. La visión clásica de considerar las longitudes y ángulos de enlace fijos, a veces, no permite explicar los datos experimentales, para los cuales es necesario la consideración de la función de potencial y de la dinámica molecular del sistema. La molécula de 3,3-dimetiloxetano es un anillo de cuatro miembros que presenta una conformación de equilibrio plegada ($\phi = 17.5^\circ$) y una función de potencial de doble mínimo para la vibración de *ring puckering* con una barrera de 47 cm^{-1} . La observación de las monosustituciones isotópicas para ^{13}C y ^{18}O endocíclicas permite concluir que el anillo está plegado. Sin embargo se ha observado un comportamiento interesante para las sustituciones de los ^{13}C de los grupos metilo: aunque lo esperado sería obtener dos espectros, uno para el carbono axial y otro para el ecuatorial, solo se observó un único espectro que evidencia que los dos grupos metilo del 3,3-dimetiloxetano eran equivalentes. Sin embargo desde un punto de vista clásico esto solo se puede explicar considerando la molécula en conformación plana como la más estable. En este trabajo nosotros hemos demostrado cómo considerando la función de potencial y de la dinámica molecular para el movimiento de ring-puckering, para el cálculo de los términos de energía cinética del Hamiltoniano de vibración, se reproducen los valores experimentales, algo que no es posible sino se emplea una consideración dinámica de la estructura molecular.

Summary

The spectroscopic study of molecules with large amplitude vibrations have led to reconsider the concept of molecular structure. Sometimes the classical view of identifying definite bond lengths and angles is meaningless and to reproduce the experimental data oneself must have information in the large amplitude molecular vibration and the corresponding dynamical path. 3,3-dimethyloxetane has non-planar ring equilibrium configuration ($\phi = 17.5^\circ$) and a double minimum potential function for ring puckering with a barrier of 47 cm^{-1} . The observation of endocyclic ^{13}C and ^{18}O monosubstituted isotopologues allow concluding that the ring is puckered. However an interesting feature was observed for the ^{13}C substitutions at the methyl carbon atoms. While two different, axial and equatorial, ^{13}C -methyl groups spectra are predicted from a rigid non-planar ring 3,3-dimethyloxetane model, only one spectrum was found. The observed rotational transitions appear at a frequency close to the average of the frequencies predicted for each isotopologue and the observed lines have the same intensity as two ^{13}C isotopologues. This behaviour evidences that two methyl groups of 3,3-dimethyloxetane are equivalent as could be expected for a planar ring. In this work we show how consideration of the potential function and a reasonable path for ring puckering motion to calculate the proper kinetic energy terms, allow to reproduce the experimental results, non-expected from non-dynamical considerations of the molecular structure.

Introducción

ESTRUCTURA Y DINÁMICA MOLÉCULAR

La estructura molecular se encuentra ligada a un gran número de propiedades, tanto físicas como químicas, de las moléculas. Por esta razón el estudio de la estructura molecular es importante con el fin de comprender el comportamiento molecular. Sin embargo la gran mayoría de las moléculas no presentan una única estructura, sino que pueden presentar varias configuraciones estables. Estas distintas configuraciones que determinan la estructura molecular reciben el nombre de conformeros, de tal forma que el estudio de las distintas configuraciones que puede presentar la molécula permitirá conocer mejor su estructura molecular.¹

Partiendo de la aproximación de Born-Oppenheimer,^{2 1} que permite la separación entre los movimientos electrónicos y nucleares, se determina que los núcleos se mueven bajo un potencial creado por los electrones. Así, pueden representarse las diferentes posiciones de los átomos de las moléculas, y por tanto las distintas conformaciones de las moléculas, en función de su energía mediante la superficie de energía potencial.¹ Los distintos conformeros se presentan como mínimos en dicha superficie. Además la forma de la superficie de energía potencial en la región de un mínimo asociado con un conformero dado puede dotar al compuesto con unas propiedades espectroscópicas distintivas cuyo análisis permite diagnosticar la naturaleza de la estructura. Esto determina que el conocimiento de la superficie de energía potencial es fundamental en la determinación de la estructura molecular.³

Sin embargo, la visión estática en la cual los núcleos permanecen en reposo en un foso de energía es errónea. Debido al Principio de Indeterminación de Heisenberg¹ no podemos conocer la posición de los núcleos que se encuentran bajo un movimiento de vibración constante, de tal forma que la información obtenida es el promediado del movimiento de vibración. Como resultado de esto la dinámica de los movimientos intramoleculares juega un importante papel en la determinación de la estructura molecular.⁴

Por lo tanto, como resultado de estas premisas, la estructura molecular se encuentra ínfimamente ligada tanto a la superficie de energía potencial como a la dinámica intramolecular.

Los sistemas moleculares que presentan modos de vibración de gran amplitud permiten comprender en gran parte la concepción dinámica de la estructura molecular. Además las superficies de energía potencial de los modos de vibración de gran amplitud presentan mínimos que difieren muy poco en energía y cuyas barreras son de magnitudes lo suficientemente pequeñas como para permitir la interconversión de forma rápida entre los distintos conformeros.^{4 5}

Con respecto a la estructura, los modos de vibración de gran amplitud afectan de forma aparente a la estructura molecular determinada por métodos convencionales. Esto puede conllevar a que el promediado del movimiento vibracional nos proporcione en ocasiones información que puede conducirnos a error si el estudio no es lo suficientemente amplio. Resulta por tanto más realista emplear una superficie de energía potencial y describir el movimiento intramolecular asociado al camino de mínima energía, que entender la estructura asignando distancias entre los núcleos enlazados y los ángulos de enlace.⁴

Sin embargo el hecho de que no siempre puede obtenerse la superficie de energía potencial de forma directa por la experimentación, junto con la imposibilidad de obtener cierta información acerca de la dinámica molecular de forma experimental, hace que sea necesario complementar los datos experimentales con modelos teóricos adecuados.

Algunas propiedades significativas de los modos de vibración de gran amplitud⁴ son su baja frecuencia y su alta contribución anarmónica que hace que presente un espaciado energético muy irregular, en forma de estructura fina, en la región infrarroja. También son muy sensibles a las fuerzas intermoleculares debido a que presentan constantes de fuerza de baja magnitud, por lo que es conveniente el estudio de estos sistemas en fase gaseosa.

Debido a la diferencia en la frecuencia, los modos de vibración de gran amplitud y baja frecuencia pueden llevar a cabo un estudio separado del de las vibraciones de mayor frecuencia y baja amplitud. Esta separación de un modo de vibración de gran amplitud y baja frecuencia con el resto de modos de vibraciones de mayor frecuencia y menor amplitud permite llevar a cabo un estudio unidimensional de la superficie de energía potencial para dicha vibración, es decir, permite estudiar la vibración a partir de una función de energía potencial.⁶

Las moléculas flexibles presentan múltiples modos de gran amplitud, como la vibración de rotación interna; las vibraciones de inversión; los modos de vibración intermoleculares en aductos; las vibraciones fuera del plano de heterociclos (*ring puckering*) o la pseudorotación impedida.⁷

Experimentalmente se pueden determinar los espaciados energéticos entre los niveles de vibración y los distintos parámetros de la interacción de rotación-vibración con el fin de obtener a partir de ellos la función de potencial, y por tanto la estructura. Si bien existen varias técnicas experimentales que permiten la determinación de la estructura molecular, la más empleada es la espectroscopía de microondas.⁷ Esto es debido a su alta resolución y precisión en la medida de frecuencias. El espectro de microondas proporciona las constantes de rotación así como su variación en función del número cuántico de vibración para un modo normal de vibración. Además aporta información sobre el análisis de la interacción rotación-vibración. Todo ello permite en muchos casos investigar la estructura y conformación molecular, la función de potencial y la dinámica de las vibraciones.³

En espectroscopia de rotación se manejan tres conceptos de estructura:⁷

La estructura de equilibrio (r_e) es aquella que corresponde a la configuración de la molécula en el mínimo de la función de energía potencial. Por lo tanto esta estructura corresponde a una configuración de referencia, la cual no puede ser calculada de forma directa mediante la experimentación. Esta estructura se puede predecir mediante cálculos *ab initio*.⁸

La estructura efectiva (r_o) es aquella que reproduce la estructura de la molécula para un estado dado de vibración, normalmente para el estado fundamental de vibración. Esta estructura solo puede ser hallada mediante el ajuste de los momentos de inercia de varias especies que presenten la misma distancias y ángulos de enlace pero distinta masa, es decir, de diferentes especies isotópicas.³

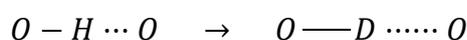
La estructura de sustitución (r_s) es la que emplea el método de Kraitchman o de sustitución isotópica. Este método proporciona de forma directa las coordenadas de los átomos sustituidos en el sistema de ejes principales de la molécula padre, de forma que se pueden calcular las distancias y ángulos de enlace y de esta forma obtener la estructura completa o parcial de la molécula.⁷

Tanto para la estructura efectiva como para la estructura de sustitución se necesitan las constantes de rotación que se obtienen mediante el análisis del espectro de rotación de los distintos isotopólogos.

En una sustitución isotópica solo varía la masa de la molécula, dejando inalteradas las distancias y los ángulos de enlace. Es decir, una sustitución isotópica no afecta a la estructura de la función de potencial de la molécula. Esta variación en la masa de la molécula, que deja al isotopólogo como una molécula químicamente idéntica a la molécula padre, afecta a los momentos de inercia de la molécula y por lo tanto a las constantes de rotación de la misma. Esta variación de las constantes de rotación es la que se emplea para la determinación de las estructuras efectiva y de sustitución.⁸

La sustitución isotópica deja por lo tanto inalterada la función de potencial correspondiente a la vibración, pero afecta a los términos de energía cinética de vibración, y por tanto puede afectar a los valores esperados de los parámetros estructurales en los distintos estados de vibración.

De entre los cambios estructurales más visibles pueden citarse los efectos “geométricos” de la sustitución isotópica H/D entre los átomos que se encuentran asociados al enlace de hidrógeno⁹ como por ejemplo, el efecto Ubbelohde. Este tiene lugar entre los átomos involucrados en un enlace de hidrógeno al llevar a cabo una sustitución isotópica del hidrógeno por un deuterio de tal forma que la distancia entre los átomos pesados involucrados en el enlace de hidrógeno aumenta (efecto Ubbelohde¹⁰) o disminuye (efecto Ubbelohde inverso¹¹). Este efecto se observa por ejemplo entre la distancia de dos oxígenos entre los cuales hay un hidrógeno que forma un enlace covalente con uno de los oxígenos y un enlace de hidrogeno con el otro.¹²



Este efecto relacionado con la naturaleza cuántica del enlace de hidrógeno afecta a la estructura tanto en sistemas cristalinos como en sistemas en estado líquido o en aductos en fase gas, cuyo estudio permite una mayor comprensión de las estructuras moleculares en las que se encuentran presentes.¹³

En el trabajo que aquí presentamos nos hemos propuesto estudiar el efecto isotópico observado en la molécula de 3,3-dimetiloxetano¹⁴⁻¹⁷ (3,3-DMO, Figura A1) al efectuar la monosustitución ¹³C/¹²C en los grupos metilo. Los estudios de la molécula padre¹⁴⁻¹⁶ indican que el anillo está plegado en el estado fundamental, lo que haría que los dos grupos metilo fueran no equivalentes desde el punto de vista clásico de la estructura, habiendo uno axial y otro ecuatorial. En el espectro de rotación de la molécula sustituida con ¹³C en uno de los grupos metilo solo se observa un único espectro, lo que indica que ambos metilos son equivalentes.

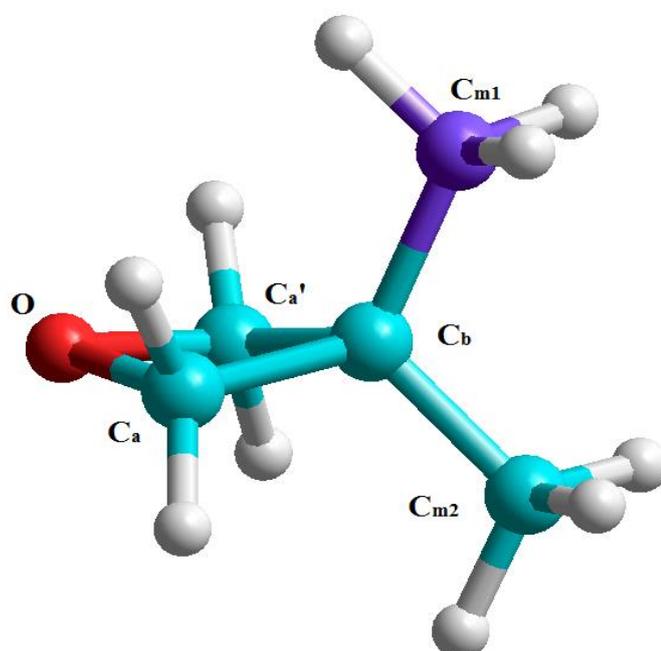


Figura A1. Molécula del 3,3-DMO con el etiquetado de todos los átomos de su esqueleto. En la figura se muestra mediante la diferencia de colores de los carbonos metílicos su no equivalencia tras una sustitución isotópica de uno de los dos.

El 3,3-DMO es un heterociclo con cuatro miembros. Los heterociclos son un caso particular de moléculas flexibles con modos normales de vibración de gran amplitud, siendo estos los que corresponden a las vibraciones del ciclo fuera del plano.⁷ Para un ciclo de N eslabones, hay N-3 vibraciones fuera del plano del ciclo, de tal forma que, por ejemplo, un anillo de cuatro miembros solo presenta un único modo normal de vibración fuera del plano. Este modo normal de vibración se denomina en la literatura como *ring puckering* y permite alcanzar a la molécula conformaciones en las que se encuentra plegada de forma más estable.⁵

En este trabajo hemos estudiado la estructura del 3,3-DMO considerando la vibración de gran amplitud de *ring puckering*. Este modo normal de vibración de gran amplitud ha sido estudiado por Duckett y colaboradores^{14 15} mediante espectroscopia de infrarrojo, y posteriormente por López y colaboradores¹⁶ mediante espectroscopía de microondas. Estos autores obtuvieron una función de potencial de doble mínimo con dos confórmeros equivalentes que presentan el anillo plegado como estructura más estable y una barrera de baja energía entre ambos. La función de potencial obtenida se muestra en la Figura A2.

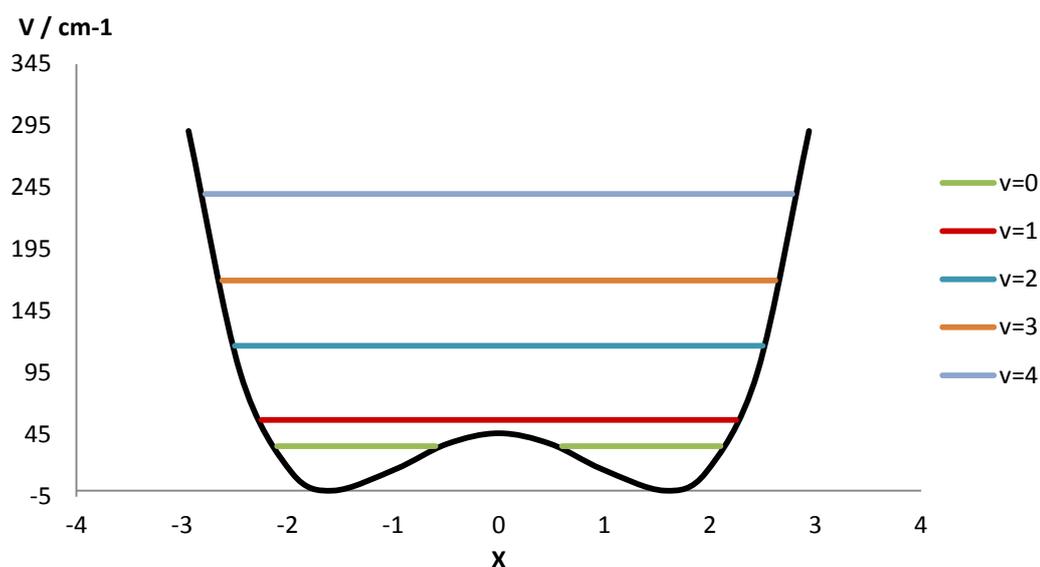


Figura A2. Función de potencial obtenida experimentalmente¹⁶ para la vibración de *ring puckering* del 3,3-DMO. Presenta una forma de doble mínimo simétrica. La representación de la energía potencial viene en función de la coordenada reducida de vibración.

La barrera, de 47 cm^{-1} , corresponde a la configuración plana del anillo, situándose el estado de vibración fundamental por debajo de dicha barrera (ver Figura A2). El ángulo diedro del anillo que presenta la molécula en la configuración de equilibrio plegada es de 162.5° (ver Figura A2). De esta forma la interconversión entre los dos confórmeros equivalentes con una configuración del anillo plegada se produce al ejecutarse el movimiento de *ring puckering*, pasando por una configuración plana del anillo correspondiente a la barrera de potencial. Los efectos de la función de potencial se reflejan en el espectro de rotación como se muestra en la figura A3. Esta observación permitió corroborar que la función de potencial para el modo de ring puckering en su estado fundamental de vibración era efectivamente de doble mínimo simétrico.

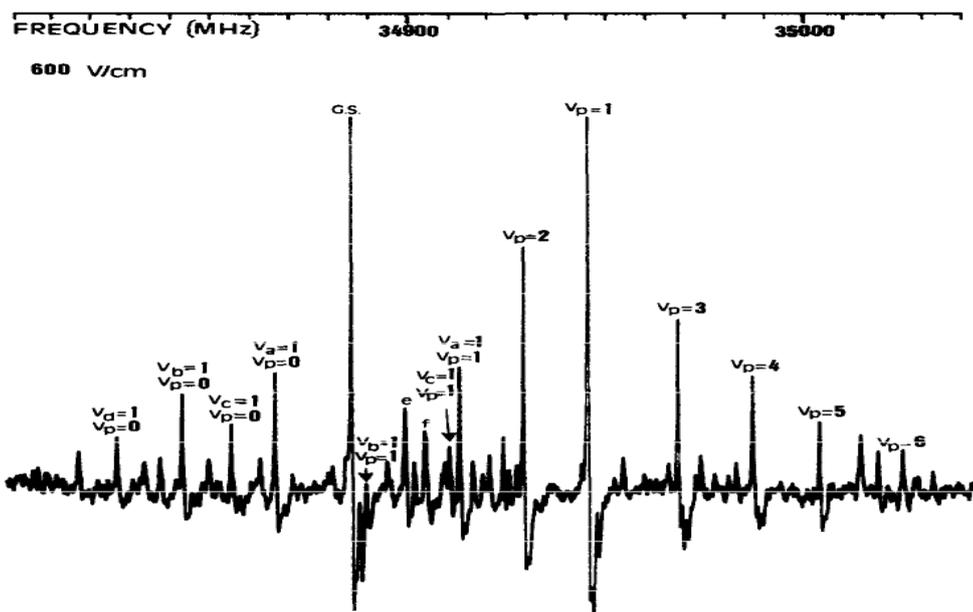


Figura A3. Espectro de rotación del 3,3-DMO para la transición $6_{1,6} \leftarrow 5_{1,5}$ con el patrón de estados de vibración de *ring puckering* reflejado en el número cuántico v_p . El patrón de estados de vibración refleja los efectos de la función de potencial de doble mínimo.

En estudios posteriores Sánchez y colaboradores¹⁷ predijeron el espectro de rotación de los isotómeros monosustituidos con ^{13}C y ^{18}O . Como el 3,3-DMO presenta simetría C_s con un plano de simetría perpendicular al anillo, la monosustitución de los carbonos debía dar lugar a cuatro especies distintas (ver Figura A1). El espectro de la especie monosustituida en posición de los C_a presenta una abundancia natural del 2% ya que ambos carbonos son equivalentes gracias al plano de simetría (ver Figura A1). El resto de las especies monosustituidas de los carbonos debería dar por tanto una abundancia natural del 1%. Estas predicciones se cumplieron en los espectros de las monosustituciones de los carbonos C_a y C_b , sin embargo los dos carbonos de los grupos metilo, C_m , en lugar de presentar dos espectros distintos a una abundancia natural del 1%, presentaron un único espectro intermedio a ambos y con una abundancia natural equivalente a la presentada por la especie con C_a . Es decir, los dos carbonos de los grupos metilo, que no son equivalentes desde el punto de vista clásico de la estructura, se ha observado que sí que son equivalentes al llevar a cabo su sustitución isotópica.

Este trabajo se ha desarrollado con el fin de explicar esta paradoja de como dos carbonos que no son equivalentes aparentan serlo tras una sustitución isotópica.

REFERENCIAS

-
- ¹ F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*. 2^oEd. McGraw Hill. Singapore (1990).
 - ² M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, 547 (1927).
 - ³ H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, New York (2003).
 - ⁴ W. D. Gwinn, A. S. Gaylord, *MTP Int. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. Two*, 3, 205-261 (1973).
 - ⁵ A. C. Legon, *Chem. Rev.*, 80, 231-262 (1980).
 - ⁶ E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, New York (1980).
 - ⁷ W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, John Wiley & Sons, 1984.
 - ⁸ C. N. Banwell, E. M. McCash, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy.*, 4^oEd. McGraw Hill, London (1994).
 - ⁹ H.-H. Limbach, G. S. Denisov, N. S. Gonulev, *Isotope Effects in Chemistry and Biology*, Ed. A. Kohen, H.-H. Limbach, CRC Press, U.S.A. (2006).
 - ¹⁰ G. Feng, Q. Gou, L. Evangelisti, Z. Xia, W. Caminati, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 2917-2922 (2013).
 - ¹¹ M. S. Snow, B. J. Howard, L. Evangelisti, W. Caminati, *J. Phys. Chem. A.*, 115, 47-51 (2011).
 - ¹² Q. Gou, G. Feng, L. Evangelisti, D. Loru, J. L. Alonso, J. C. López, W. Caminati, *J. Phys. Chem. A.*, 117, 13531-13534 (2013).
 - ¹³ X.-Z. Li, B. Walker, A. Michaelides, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 108, 6369-6373 (2011).
 - ¹⁴ J. A. Duckett, T. L. Smithson, H. Wieser, *J. Mol. Spectrosc.*, 69, 159-165 (1978).
 - ¹⁵ J. A. Duckett, T. L. Smithson, H. Wieser, *J. Mol. Struct.*, 56, 157-174 (1979).
 - ¹⁶ J. C. López, A. G. Lesarri, R. M. Villamañán, J. L. Alonso, *J. Mol. Spectrosc.*, 141, 231-242 (1990).
 - ¹⁷ R. Sánchez, S. Blanco, A. Lesarri, J. C. López, J. L. Alonso, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 1157-1163 (2005).

Objetivos y plan de trabajo

El objetivo de este trabajo ha sido estudiar la variación de la función de potencial y la dinámica molecular para la vibración de *ring puckering* del 3,3-DMO tras una sustitución isotópica, cuyo conocimiento arrojará luz sobre el motivo de como dos carbonos que no son equivalentes aparentan serlo tras dicha sustitución. La vibración de *ring puckering* es la que genera la equivalencia de estos dos átomos.

Para ello se llevó a cabo un plan de trabajo en el que una primera etapa se centró en la recopilación y estudio de todos los anteriores trabajos sobre la materia.

Una segunda parte se basó en el desarrollo del Hamiltoniano de vibración para el modo de *ring puckering* que permitiera considerar la variación de los términos de la energía cinética afectados por la sustitución isotópica. El Hamiltoniano de vibración obtenido posteriormente se introdujo en un programa de cálculo escrito en lenguaje FORTRAN que permitiera predecir los parámetros espectroscópicos de rotación.

Por otro lado, con el fin de obtener la predicción de la dinámica molecular mediante cálculos mecanocuánticos se llevó a cabo la elección de un método adecuado. Para ello se llevó a cabo la comparación de distintos métodos *ab initio*. La elección del método se basó en la comparación de los datos experimentales disponibles.

De esta forma, a partir del método seleccionado se obtuvo una función de potencial de la vibración de *ring puckering* y su dinámica molecular de la forma más precisa posible. La dinámica molecular obtenida se sanciona a través de la variación con la coordenada de vibración de las constantes de rotación calculadas para la molécula padre.

También se obtuvo la dependencia de la masa reducida de la vibración de *ring puckering* con la coordenada de vibración, necesaria para obtener el Hamiltoniano de vibración.

Por último se realizaron los cálculos de las constantes de rotación esperadas para las especies ^{13}C de ambos carbonos metílicos probándose que las constantes de rotación en el estado fundamental de vibración son prácticamente iguales, dando lugar a un único espectro de rotación.

Métodos

HAMILTONIANO MONODIMENSIONAL PARA EL MODO RING PUCKERING

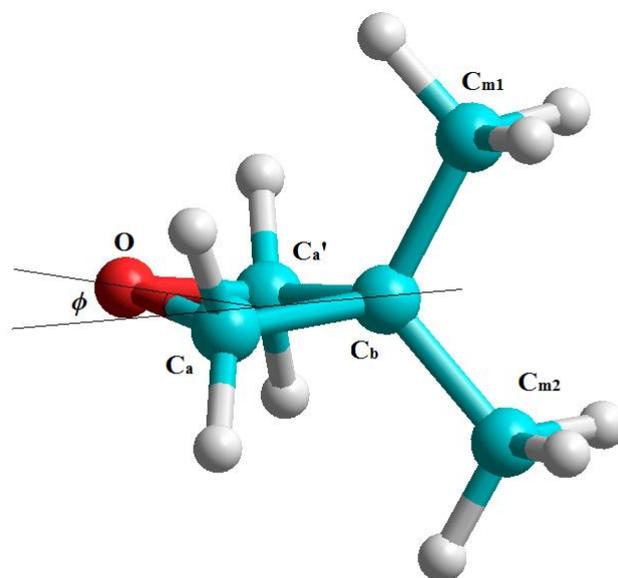
Como ya se avanzó en la introducción, el hecho de que el modo de *ring puckering* sea el único modo de gran amplitud presente en la molécula de 3,3-DMO permite una correcta separación entre este modo normal de gran amplitud y el resto de los modos normales de mayor frecuencia. Como consecuencia de esta separación se puede aproximar el estudio de la vibración de *ring puckering* mediante un Hamiltoniano monodimensional.¹

Existen distintas aproximaciones destinadas a obtener expresiones simples del Hamiltoniano de vibración para los modos de gran amplitud.² La más simple es análoga a la separación entre bajas y altas frecuencias descrita por Wilson, Decius y Cross³ la cual supone despreciar los términos cruzados de energía cinética y potencial entre los modos de gran amplitud y los de pequeña amplitud. De este modo, se plantea directamente el Hamiltoniano para los modos de gran amplitud, incluyendo las coordenadas de vibración definidas apropiadamente, y la masa reducida de la vibración (que aparece explícitamente en los términos de energía cinética), la cual ha de calcularse asumiendo un modelo dinámico de movimiento.⁴

En el caso del 3,3-DMO se ha tomado como coordenada de la vibración el ángulo diedro ϕ que mide el plegamiento del anillo en el modo de *ring puckering*⁵ como se muestra en la figura C1. El modelo dinámico de movimiento ha de implicar tanto la dinámica del esqueleto del anillo como los movimientos de los grupos enlazados a él. La baja frecuencia de la vibración de *ring puckering* permitiría la separación en gran medida con los movimientos de tensión de los enlaces endocíclicos.⁶ De esta forma la coordenada de vibración se podría aproximar formando trayectorias circulares sin variar las longitudes de enlace.

Sin embargo hay que considerar la contribución a la dinámica del movimiento de todo el esqueleto y los efectos de las posibles interacciones con otros modos, y por ello parece aconsejable estimar esta dinámica sobre la base de cálculos *ab initio* de alto nivel para evitar la utilización de modelos especulativos. Todo ello puede afectar en gran medida al valor de la masa reducida de la vibración, que puede presentar una dependencia significativa con la coordenada de vibración, y a los valores de las constantes de rotación.⁷

Esto afecta por tanto al término de energía cinética del Hamiltoniano de la vibración, que es donde se considera la masa reducida de la vibración.



$$\phi = \angle \text{C}_b\text{C}_a\text{C}_a'\text{O}$$

Figura C1. Molécula del 3,3-DMO, etiquetando de los átomos del esqueleto y definición de la coordenada de vibración, ϕ , para el modo de *ring puckering*.

En el caso de que la variación de la masa reducida no sea pronunciada en exceso, el término de energía cinética podría plantearse o bien con un valor constante de la masa reducida para la conformación plana, o bien con un valor promediado calculado para desplazamientos razonables de la coordenada de vibración respecto a la conformación plana.

Para la vibración de *ring puckering* se puede asumir, en un primer momento, una masa reducida constante de tal forma que el Hamiltoniano monodimensional para la vibración puede escribirse como:¹

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + V(\phi) \quad (C1)$$

Donde el primer término es el término correspondiente a la energía cinética y el segundo término corresponde a la función de potencial. μ es la masa reducida y ϕ corresponde a la coordenada de la vibración de *ring puckering*, definida en la figura C1, que corresponde con el ángulo diedro del anillo.

La simetría de la función de potencial depende de la simetría de la molécula. El 3,3-DMO presenta una simetría C_s en conformación plegada y una simetría C_{2v} en conformación plana, en la cual el plano del anillo coincide con el plano de simetría de la molécula. De esta forma la función de potencial resultante es simétrica, y solo incluye términos potenciales de orden par en la coordenada de vibración.⁸ Para determinar la naturaleza de la función de potencial hay que tener en cuenta el equilibrio entre la tensión de los ángulos endocíclicos, que favorecen la conformación plana del anillo, y las fuerzas de torsión alrededor de los enlaces endocíclicos, que tienden a favorecer la conformación plegada,⁹ Así pues la función de potencial será de doble mínimo o de mínimo sencillo. En todo caso, ambas funciones son de tipo cuadrático-cuártico.

Así pues la función de potencial simétrica correspondiente a la vibración de *ring puckering* se puede expresar de la siguiente forma:¹

$$V(\phi) = a\phi^4 + b\phi^2 \quad (C2)$$

La cual permite describir todos los comportamientos para vibraciones simétricas a partir de los parámetros a y b .⁸ Por lo tanto si a se anula representa una función de potencial armónica, mientras que si se anula b , y a es positiva corresponde a un oscilador cuártico. Por otro lado si tanto a como b son positivas representa un oscilador cuadrático cuártico con un único mínimo. Para el caso que nos concierne a es positivo y b es negativo obteniendo un oscilador cuadrático cuártico de doble mínimo:

$$V(\phi) = a\phi^4 - b\phi^2 \quad (C3)$$

Donde la barrera de potencial para la conformación plana viene dada por $b^2/4a$.

Las soluciones de la ecuación de Schrödinger para este Hamiltoniano de vibración no pueden expresarse de forma exacta, por lo que se ha de acudir a métodos aproximados. En el caso que nos atañe se emplea el método lineal de variaciones,¹⁰ con una base truncada de funciones propias del oscilador armónico, que puede factorizarse en base a la simetría de las funciones de onda.^{4 11}

En la práctica, con el fin de eliminar los posibles errores que pueda causar el cálculo de la masa reducida de vibración, se transforma el Hamiltoniano en términos de una coordenada reducida adimensional, que proporciona un Hamiltoniano independiente de la masa reducida y que permite el análisis directo de los datos espectroscópicos.

En el caso de este estudio se va a emplear la coordenada reducida de vibración (X) desarrollada por Chan y Stelman,¹² la cual ha sido utilizada en trabajos anteriores del grupo.¹³

$$X = \left(\frac{8\mu a}{\hbar^2} \right)^{1/6} \phi \quad (C4)$$

Donde el Hamiltoniano ahora puede ser expresado mediante:

$$H = \nu_0(P_X^2 + X^4 - \eta X^2) \quad (C5)$$

Siendo P_X el momento lineal conjugado de la coordenada reducida de vibración X , el cual también puede ser expresado en función del momento de la coordenada de vibración ϕ :

$$P_X = \left(\frac{8}{\mu a \hbar^4} \right)^{1/6} P_\phi \quad (C6)$$

Los parámetros ν_0 y η vienen representados a continuación:

$$\nu_0 = \left(\frac{a \hbar^4}{64 \mu^2} \right)^{1/3} \quad (C7)$$

$$\eta = \left(\frac{8 \mu b^3}{a^2 \hbar^2} \right)^{1/3} \quad (C8)$$

El parámetro η es adimensional y determina la forma de la función de potencial, en este caso es negativo porque la función de potencial es de doble mínimo, y la altura de la barrera de potencial viene dada por $\eta^2/4$.

El parámetro ν_0 es el factor de escala el cual presenta unidades de energía, de tal forma que eliminando el factor de escala del Hamiltoniano de la ecuación C5 se obtendría el Hamiltoniano reducido, cuyos valores esperados serán adimensionales:

$$H = (P_X^2 + X^4 - \eta X^2) \quad (C9)$$

Gracias al empleo de un Hamiltoniano reducido los datos espectroscópicos de rotación se pueden interpretar con un buen grado de aproximación.

Como se ha mencionado con anterioridad, el 3,3-DMO presenta una función de potencial de doble mínimo simétrica. La forma de la función de potencial afecta a los estados de vibración, de tal forma que el comportamiento de los niveles de energía de vibración se verá alterado respecto al modelo del oscilador armónico.⁴ Con respecto al modelo del oscilador armónico, la variación de los niveles de energía de vibración, así como la de los desplazamientos cuadráticos medios de la coordenada de vibración para funciones de potencial simétricas con una pequeña barrera central de potencial vienen recogida en la Figura C2. Como ocurre para el oscilador armónico, las funciones de onda impares presentan un nodo, un mínimo, en el centro de la función de potencial, mientras que las impares presentan un máximo. Por lo tanto una pequeña barrera en el centro de la función de potencial perturba en mayor medida a los términos pares que a los impares. Así todos los niveles se desplazan hacia arriba, pero estos desplazamientos no son de igual magnitud en los niveles pares que en los impares. Los niveles pares sufren desplazamientos mucho mayores de magnitud.

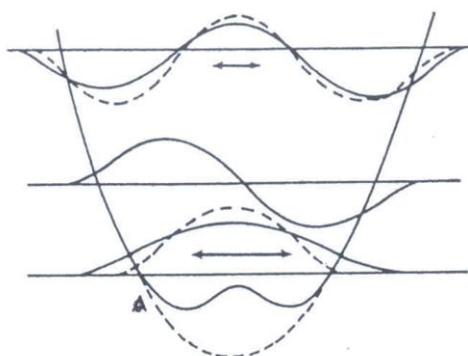


Figura C2. Niveles de energía, funciones de onda perturbadas y desplazamientos cuadráticos medios en un oscilador armónico perturbado con una pequeña barrera de potencial central.¹⁴

En función de la magnitud de la barrera en el centro de la función se pueden observar tres tipos de funciones de potencial cuadráticas cuárticas diferentes, como se observa en la Figura C3. En el caso de que no haya barrera, la función de potencial será predominantemente cuártica como se muestra en la Figura C3a. Un ejemplo es el 2,5-dihidrofurano.¹⁵ La Figura C3b presenta una función de potencial de doble mínimo con una barrera de baja magnitud como por ejemplo la de la trimetilensulfona.¹³ Por último la Figura C3c muestra una función de potencial de doble mínimo con una barrera de mayor magnitud, como por ejemplo la de la γ -butirolactona.¹⁶

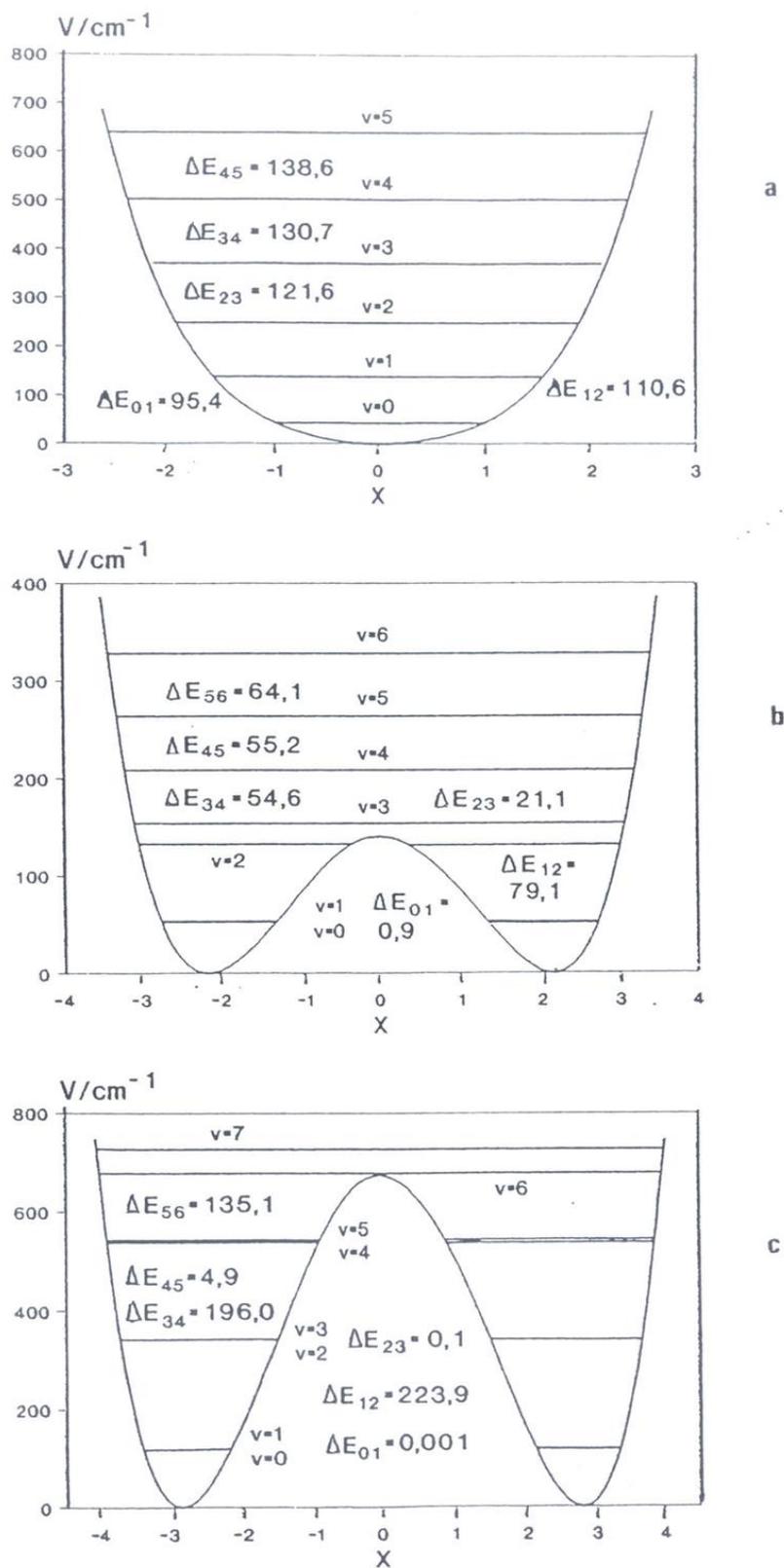


Figura C3. Funciones de potencial cuadrático-cuárticas y niveles de energía: 2,5-dihidrofurano¹⁵ (a), trimetilsulfona¹³ (b) y γ -butirolactona¹⁶ (c).

A medida que crece la magnitud de la barrera, el nivel fundamental de vibración ($\nu=0$) se va acercando cada vez más al primer nivel excitado ($\nu=1$). Este desplazamiento afecta a todos los niveles pares en mayor o menor medida en función de la altura de la barrera. De esta forma en barreras de mayor magnitud los desplazamientos de los niveles pares va generando dobletes o pares de niveles como se muestra en la Figura C3. Estos dobletes reciben el nombre de dobletes de inversión y se hacen degenerados en el límite de una barrera muy alta.

Como ya se ha observado por la Figura C2, la perturbación de la barrera también afecta a los valores cuadráticos de la coordenada de vibración, cuyos valores esperados pueden ser representados frente al número cuántico de vibración, como se muestra en la Figura C4. La curva A muestra los desplazamientos cuadráticos medios para una función de potencial cuártico. Sin embargo la presencia de la perturbación de la barrera hace que se muestre una variación en zig-zag de los valores esperados que se ve más pronunciada a medida que aumenta la magnitud de la barrera. Así la curva B representa una función de potencial de doble mínimo con una barrera de potencial de pequeña magnitud, y la curva C con una barrera de mayor magnitud. Esta variación de los valores esperados de la coordenada reducida de vibración frente al número cuántico de vibración se refleja en otras propiedades moleculares como son las constantes de rotación.

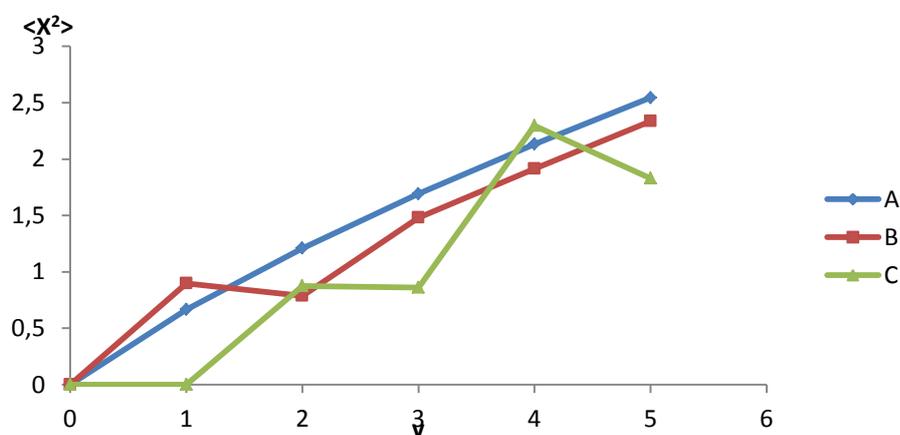


Figura C4. Desplazamientos cuadráticos medios para un oscilador cuártico sin barrera, como en el 2,5-dihidrofurano¹⁵ (curva A), para un oscilador con una barrera de menor magnitud, como la del 3,3-DMO⁵ (curva B) y para un oscilador que presenta una barrera de mayor magnitud, como la γ -butirolactona¹⁶ (curva C).

La variación de las constantes de rotación, $B(\phi)$, con la coordenada de vibración puede expresarse mediante un polinomio en serie de Taylor en función de la coordenada de vibración:

$$B(\phi) = B^0 + B^{(1)}\phi + B^{(2)}\phi^2 + B^{(3)}\phi^3 + B^{(4)}\phi^4 + B^{(5)}\phi^5 + B^{(6)}\phi^6 \quad (C10)$$

Donde los elementos $B^{(i)}$ del polinomio representan:

$$B^{(i)} = \frac{1}{i!} \left(\frac{d^i B}{d\phi} \right)_{\phi=0} \quad (C11)$$

Para funciones de potencial simétricas los términos de potencias impares se anulan y solo se consideran los términos pares. Así pues llevando a cabo la transformación del ángulo diedro por la coordenada reducida de vibración propuesta por Chan y Stelman¹² la variación de las constantes de rotación con la coordenada reducida del estado de vibración viene expresada:^{6 17}

$$B_v = B^{(0)} + B^{(2)} \langle X^2 \rangle_v + B^{(4)} \langle X^4 \rangle_v \quad (C12)$$

Donde $B(0)$, $B(2)$ y $B(4)$ pueden considerarse parámetros empíricos. $B(0)$ corresponde al valor de la constante para la conformación plana. $\langle X^2 \rangle_v$ y $\langle X^4 \rangle_v$ son los valores esperados de las potencias de las coordenadas reducidas de vibración X^2 y X^4 para el estado de vibración de número cuántico v . A partir de esta relación se puede obtener el parámetro η por ajuste de mínimos cuadrados de las constantes de rotación en diferentes estados de vibración.⁵

El espectro de rotación refleja de forma notable las características de los dobletes de inversión que se encuentran por debajo de la barrera. Esto es debido a que su separación energética en muchos casos es del mismo orden que el de los espaciados de rotación. Como consecuencia de ello se ocasionan fuertes interacciones de rotación- vibración, que dan lugar a que el espectro de rotación se desvíe significativamente de la teoría del rotor rígido,¹³ o que las constantes de distorsión centrífuga recojan estas interacciones y presenten una variación en zig-zag. En este último caso el tratamiento empleado normalmente para analizar el espectro de rotación implica que las constantes de rotación experimentales se corresponden con el sistema de ejes reducido de Pickett,¹⁸ donde las interacciones de rotación-vibración se recogen en los términos no diagonales del tensor de inercia.

Veamos ahora como afecta la sustitución isotópica al Hamiltoniano de vibración y a otros parámetros espectroscópicos. Al llevar a cabo la sustitución isotópica la función de potencial no se ve alterada frente a la molécula padre, y por lo tanto continúa siendo simétrica. De esta forma una sustitución isotópica afecta al término de energía cinética del Hamiltoniano de vibración, ya que afecta a la masa reducida de la vibración, la cual se encuentra de forma explícita en el término de la energía cinética del Hamiltoniano de vibración. La sustitución isotópica también afecta a las constantes de rotación. Al realizar una sustitución isotópica que altera la simetría de la molécula, por ejemplo la sustitución de un carbono 12 por un carbono 13 de un grupo metilo del 3,3-DMO, las variaciones tanto de las constantes de rotación como de la masa reducida de la vibración con la coordenada de vibración son asimétricas. Esto hace que en el correspondiente desarrollo en serie de Taylor aparezcan términos con potencias impares de la coordenada de vibración. Por lo tanto tenemos que reformular el término de la energía cinética del Hamiltoniano de vibración con el fin de incorporar los términos que incluyan la dependencia de la masa reducida con la vibración.

Teniendo en cuenta todo esto resulta necesario plantear el Hamiltoniano de rotación-vibración. Así pues el término de energía cinética del Hamiltoniano clásico de rotación-vibración para una molécula con un sistema de ejes con origen en el centro de masas molecular puede expresarse como:¹⁸

$$2T = (\mathbf{w}^t \dot{\mathbf{q}}^t) \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{X} \\ \mathbf{X}^t & \mathbf{Y} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{w} \\ \dot{\mathbf{q}} \end{pmatrix} \quad (C13)$$

Donde \mathbf{w} es un vector tridimensional formado por las componentes de la velocidad angular del sistema de referencia fijo en la molécula con respecto al sistema fijo en el espacio; \mathbf{q} es un vector de $3N-6$ dimensiones que representa las derivadas temporales de las coordenadas internas de vibración, e \mathbf{I} representa el tensor de inercia instantáneo de dimensiones $3 \cdot 3$. Los elementos de la matriz \mathbf{X} , de dimensiones $3 \cdot (3N-6)$, se definen como:

$$X_{\alpha j} = \sum_{i=1}^N m_i \left[\bar{\mathbf{r}}_i \times \left(\frac{\partial \bar{\mathbf{r}}_i}{\partial q_j} \right) \right]_{\alpha} \quad (C14)$$

Donde $\alpha = x, y, z$ representa la componente correspondiente al producto vectorial, m_i es la masa del átomo i -ésimo, $\bar{\mathbf{r}}_i$ es su vector de posición, y q_j la coordenada j -ésima de vibración. Los elementos de la matriz simétrica \mathbf{Y} (de dimensiones $(3N-6) \cdot (3N-6)$) están dados por:

$$Y_{jk} = \sum_{i=1}^N m_i \left(\frac{\partial \bar{r}_i}{\partial q_j} \right) \left(\frac{\partial \bar{r}_i}{\partial q_k} \right) \quad (C15)$$

Desarrollando la ecuación C13 se obtiene:

$$2T = \sum_{\alpha} I_{\alpha\alpha} \omega_{\alpha}^2 - \sum_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} \omega_{\alpha} \omega_{\beta} + \sum_i \sum_j Y_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j + 2 \sum_{\alpha} \sum_i X_{i\alpha} \omega_{\alpha} \dot{q}_i \quad (C16)$$

Donde de nuevo α y β representan las coordenadas x, y, z , e i, j son coordenadas de vibración. En esta expresión los dos primeros términos corresponden a la energía de rotación, el tercero representa la energía de vibración y el último de ellos es el término de Coriolis o término de rotación-vibración.

Para obtener el operador mecanocuántico correspondiente a la expresión clásica de la energía cinética es necesario expresar la ecuación C16 en función de los momentos conjugados de las distintas coordenadas.

En el caso de vibraciones de gran amplitud puede seguirse el desarrollo dado por Pickett¹⁸ a partir del cual se puede obtener una expresión para la energía cinética adecuada que se expresa en forma matricial:

$$2T = \mathbf{P}(\mathbf{I}^{-1} + \mathbf{C}\mathbf{G}\mathbf{C}^t)\mathbf{P} + \mathbf{p}\mathbf{G}\mathbf{p} - \mathbf{P}\mathbf{C}\mathbf{G}\mathbf{p} - \mathbf{p}\mathbf{G}\mathbf{C}^t\mathbf{P} \quad (C17)$$

En la cual:

$$\mathbf{C} = \mathbf{I}^{-1}\mathbf{X} \quad (C18)$$

$$\mathbf{G}^{-1} = \mathbf{Y} - \mathbf{X}^t\mathbf{I}^{-1}\mathbf{X} \quad (C19)$$

Donde \mathbf{P} representa el vector de momentos angulares de rotación, y \mathbf{p} el de los momentos conjugados a las coordenadas de vibración. En esta definición de términos, la matriz \mathbf{G} , relacionada con la inversa de la masa reducida, es independiente de la elección de sistemas de ejes fijos en la molécula. Por ello, puede calcularse utilizando las fórmulas de Wilson, Decius y Cross³ para cualquier geometría, con la única condición de emplear un sistema de ejes con origen en el centro de masas molecular.

De tal forma que la transformación del Hamiltoniano clásico en su equivalente mecanocuántico conduce a una suma de tres términos,¹⁸ de los cuales en este caso interesa el término del Hamiltoniano de vibración que, para un caso monodimensional, puede ser expresado en la siguiente ecuación:

$$H_v = -\frac{\hbar^2}{2} \mathbf{p} \mathbf{G} \mathbf{p} + V + V' \quad (C20)$$

Dónde \mathbf{p} :

$$\mathbf{p} = -i \left(\frac{\partial}{\partial q} \right) \quad (C21)$$

V es la energía potencia de la vibración y V' el término de pseudopotencial que incluye términos de energía cinética dependientes exclusivamente de las potencias de la coordenada de vibración. En el caso del *ring puckering* ambos términos se incluyen en la función de potencial efectiva de vibración.

En el caso de la vibración de ring puckering de un heterociclo de cuatro miembros el tratamiento se lleva a cabo mediante un modelo monodimensional, de tal forma que las matrices \mathbf{G}^{-1} e \mathbf{Y} también son monodimensionales. La matriz \mathbf{X} es de dimensiones 3·1, y el tensor de inercia \mathbf{I} se elige en el sistema de ejes principales de inercia, ya que como ya se ha mencionado la matriz de la masa reducida en esta definición es independiente del sistema de ejes utilizado. De esta forma las expresiones para la vibración del *ring puckering* son:

$$\mu(\phi) = \mathbf{G}_\phi^{-1} = \mathbf{Y}_\phi - \mathbf{X}_\phi^t \mathbf{I}^{-1} \mathbf{X}_\phi \quad (C22)$$

$$X_{\alpha\phi} = \sum_{i=1}^N m_i \left[\bar{r}_i \cdot \left(\frac{\partial \bar{r}_i}{\partial \phi} \right) \right] \quad (C23)$$

$$Y_\phi = \sum_{i=1}^N m_i \left(\frac{\partial \bar{r}_i}{\partial \phi} \right) \left(\frac{\partial \bar{r}_i}{\partial \phi} \right) \quad (C24)$$

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} I_x & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & I_y & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & I_z \end{bmatrix} \quad (C25)$$

En estas expresiones \bar{r}_i es el vector de posición del átomo i , y m_i la masa de dicho átomo.

Por otro lado, usando la ecuación C20 vamos a obtener un Hamiltoniano para la vibración de *ring puckering* en función de la coordenada reducida de vibración.

$$H(\phi) = - \left(\frac{\hbar^2}{2} \right) \left(\frac{d}{d\phi} \right) G_\phi(\phi) \left(\frac{d}{d\phi} \right) + a\phi^4 + b\phi^2 \quad (C26)$$

Donde $G_\phi(\phi)$ es el término correspondiente a la matriz G, inversa de la masa reducida de vibración, que incluye la dependencia con la coordenada de vibración. Esto puede ser expresado en forma de un polinomio en serie de Taylor en función de la coordenada de *ring puckering*:

$$G_{44}(\phi) = \frac{1}{\mu_\phi} = G_\phi^0 + G_\phi^{(1)}\phi + G_\phi^{(2)}\phi^2 + G_\phi^{(3)}\phi^3 + G_\phi^{(4)}\phi^4 + G_\phi^{(5)}\phi^5 + G_\phi^{(6)}\phi^6 \quad (C27)$$

Donde los coeficientes $G_\phi^{(i)}$ del polinomio representan:

$$G_\phi^{(i)} = \frac{1}{i!} \left(\frac{d^i g}{d\phi} \right)_{\phi=0} \quad (C28)$$

Para el cálculo de G_ϕ^{-1} para la vibración de *ring puckering* del 3,3-DMO mediante la ecuación C19 se utilizó el programa GMEN de J. C. López.¹⁹ Por ello es necesario conocer la geometría de la molécula en cada punto de la función de potencial. Para obtener dichas geometrías en este trabajo se emplearon cálculos *ab initio* de alto nivel.

De tal forma que el Hamiltoniano de la ecuación C26 puede expresarse como:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\phi) = - \left(\frac{\hbar^2}{2} \right) & \left[\frac{d}{d\phi} G_\phi^0 \frac{d}{d\phi} + G_\phi^{(1)} \frac{d}{d\phi} \phi \frac{d}{d\phi} + G_\phi^{(2)} \frac{d}{d\phi} \phi^2 \frac{d}{d\phi} + G_\phi^{(3)} \frac{d}{d\phi} \phi^3 \frac{d}{d\phi} \right. \\ & \left. + G_\phi^{(4)} \frac{d}{d\phi} \phi^4 \frac{d}{d\phi} + G_\phi^{(5)} \frac{d}{d\phi} \phi^5 \frac{d}{d\phi} + G_\phi^{(6)} \frac{d}{d\phi} \phi^6 \frac{d}{d\phi} \right] + a\phi^4 + b\phi^2 \quad (C29) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{H}(\phi) = \frac{1}{2} & \left[G_\phi^0 \hat{p}^2 + G_\phi^{(1)} \hat{p} \phi \hat{p} + G_\phi^{(2)} \hat{p} \phi^2 \hat{p} + G_\phi^{(3)} \hat{p} \phi^3 \hat{p} + G_\phi^{(4)} \hat{p} \phi^4 \hat{p} + G_\phi^{(5)} \hat{p} \phi^5 \hat{p} \right. \\ & \left. + G_\phi^{(6)} \hat{p} \phi^6 \hat{p} \right] + a\phi^4 + b\phi^2 \quad (C30) \end{aligned}$$

Y llevando a cabo la transformación de la coordenada de *ring puckering* ϕ a la coordenada reducida de vibración propuesta por Chan y Stelman¹² (ecuaciones C4 y C6) se obtiene el Hamiltoniano reducido de vibración final cuya ecuación general:

$$\hat{H}(\hat{X}) = \sum_{i=0}^7 G_{\phi}^{(i)} \hat{P} \hat{X}^2 \hat{P} + \hat{X}^4 + \eta \hat{X}^2 \quad (C31)$$

Donde el término $G_{\phi}^{(i)}$ tiene una expresión general:

$$G_{\phi}^{(i)} = G_{\phi}^{(i)} \left(\frac{\hbar^2}{\mu \nu_0} \right)^{i/2} \mu \cdot 2^{-(i+ent(i/2))} \quad (C32)$$

Donde $ent(i/2)$ hace referencia a la parte entera del resultado de la operación $i/2$.

De este modo pueden tenerse en cuenta la variación de los términos de energía cinética del Hamiltoniano con la coordenada de vibración de *ring puckering*. Utilizando este Hamiltoniano, se escribió un programa de cálculo en lenguaje FORTRAN^{20 21} para calcular los valores propios y las funciones propias del mismo y calcular los valores esperados de la coordenada reducida de vibración tanto de potencias pares como impares hasta la sexta potencia. El programa calcula la matriz de energía para el Hamiltoniano reducido de vibración de las ecuaciones C31 y C32. La matriz de energía se construye en una base truncada de funciones del oscilador armónico. Su diagonalización permite calcular los valores propios del Hamiltoniano reducido y sus funciones propias como combinación lineal de funciones del oscilador armónico, así como los valores esperados de las distintas potencial de la coordenada en los sucesivos estados de vibración. La variación de las constantes de rotación con el estado de vibración es calculada a partir de un desarrollo en serie de Taylor como el de la ecuación C10 incluyendo los términos de potencias impares si es preciso. Los elementos de matriz de los distintos operadores y términos de la ecuación C3 empleados en el programa vienen recogidos en el Anexo A.

CALCULOS AB INITIO

Con el fin de obtener una descripción razonable de la función de potencial de ring puckering del 3,3-DMO y de la dinámica de esta vibración, es decir el movimiento de los átomos a lo largo del camino de mínima energía sobre la coordenada de vibración, se han utilizado cálculos *ab initio*. En primer lugar se realizó una selección del método y la base de funciones, tomando como criterio la mejor reproducción posible de los datos experimentales asociados a la función de potencial,⁵ la barrera de inversión y el ángulo diedro de equilibrio del anillo.

A continuación se presentara una pequeña descripción de los métodos *ab initio*, así como de las bases de cálculo que se emplearon.^{22 23}

Método de Hartree-Fock o del Campo Autoconsistente.^{24 25} Este método es la base de los métodos *ab initio*. El método de Hartree-Fock parte de la aproximación de Born-Oppenheimer,²⁶ la cual considera los núcleos estáticos frente al movimiento de los electrones, de tal forma que el Hamiltoniano puede ser dividido en un término nuclear y un término electrónico. El Hamiltoniano electrónico se plantea considerando los núcleos fijos, lo que da lugar a un término de repulsión internuclear que se considera constante. El método de Hartree-Fock parte de considerar la función de onda de la molécula como un producto antisimetrizado de funciones de onda monoeléctricas incluyendo una parte espacial y una parte de spin. En sistemas moleculares las funciones de onda se corresponden con los orbitales moleculares, los cuales se construyen como combinación lineal de orbitales atómicos. El Hamiltoniano electrónico se divide en un término monoeléctrico y un término bielectrónico. Este término bielectrónico no puede ser tratado de forma exacta, por ello el método Hartree-Fock considera una interacción promediada de cada electrón con el resto de electrones, partiendo de una descripción inicial que se va mejorando de forma iterativa hasta alcanzar la autoconsistencia. Sin embargo este método no tiene en cuenta de forma explícita la correlación electrónica, sino que lo hace de manera promediada. Con el fin de afinar los resultados obtenidos, los métodos post Hartree-Fock permiten introducir la correlación electrónica.

Método Perturbacional de Moller-Plesset.²⁷ El método de Moller-Plesset introduce la correlación electrónica como una perturbación sobre el Hamiltoniano de Hartree-Fock. Esto conlleva que la energía y las funciones de onda puedan ser expresadas como un desarrollo en serie de Taylor que incorpora las correcciones de orden n . Al truncar estas series se obtienen los distintos valores de la energía. En el caso de este trabajo se ha empleado la teoría de perturbaciones de segundo orden, que trunca las series al orden dos.

Método *Coupled Cluster*.²⁸ El método Coupled Cluster toma como referencia la función de onda de Hartree-Fock e incorpora la correlación electrónica mediante un término exponencial en ella. Este término exponencial viene desarrollado en una serie de Taylor. Por otro lado el término exponencial es una suma de operadores de excitación, los cuales dependen del número de electrones que sean excitados. A mayor número de operadores de excitación, se obtienen más funciones de onda que nos permiten describir de mejor forma la función de onda total. En el caso de este estudio se ha empleado el operador de excitaciones monoeléctricas (S) y el operador de excitaciones bielectrónicas (D) de tal forma que se empleó un método CCSD.

Método B3LYP.²⁹ El método B3LYP no es un método *ab initio*, sino que emplea la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). La teoría DFT se basa en la sustitución en la ecuación de Schrödinger en lugar de la función de onda con una función que depende de la densidad electrónica. Esto se debe a que establece que la energía del estado fundamental de un sistema es un funcional de la densidad electrónica.³⁰ El funcional en este caso empleado ha sido el B3LYP el cual emplea una combinación del método Hartree-Fock con un funcional de tipo LYP.

En cuanto a las funciones de base empleadas:

Bases de Pople.³¹ En nuestro caso se han empleado las bases de Pople 6-311G (d,p), 6-311++G (d,p) y 6-311++G (2d,p). En ellas los orbitales correspondientes al *core* son definidos como una función expresada como la contracción de seis funciones de tipo Gaussiana (GTO). Los orbitales de valencia se separan en tres partes, la más interna es una combinación de tres GTO, mientras que la intermedia y la más externa vienen descritas por una única función GTO.

Los términos d y p son las funciones de polarización, las cuales indican que se incluyen orbitales de número cuántico superior de los de valencia. Los términos d hacen referencia a que se incluyen orbitales d para cada átomo pesado mientras que los p hacen referencia a los orbitales p que se incluyen para cada átomo ligero, fundamentalmente el hidrógeno. Por último los términos + hacen referencia a que se incluyen funciones difusas, es decir que permiten una descripción de los orbitales en zonas más alejadas del núcleo. El término ++ hace referencia a que se incluyen orbitales s y p para los átomos pesados y orbitales s para los átomos ligeros.

Bases de Dunning-Huzinaga.³² Las bases empleadas han sido cc-pVDZ y cc-pVTZ. Estas bases emplean funciones de tipo Z. Estas funciones describen cada orbital atómico como una combinación de n funciones base tipo GTO que se diferencian entre sí. Así la doble Z (VDZ) emplea dos funciones de base diferentes y la triple Z (VTZ) tres. Estas bases no tienen la restricción que tenían las de Pople, para las cuales las funciones de tipo s y p tenían que tener la misma magnitud, por lo tanto hace que sean más flexibles, pero de un coste computacional mayor. El término p hace referencia a que incorpora funciones de polarización. Por otro lado el término cc hace referencia a que se tiene en cuenta la energía de correlación de los electrones de valencia.

Todos los cálculos computacionales con estos métodos han sido llevados a cabo utilizando el programa GAUSSIAN 09³³. En estos cálculos se considero la estructura de la molécula con una simetría C_s , salvo para la conformación plana al anillo correspondiente al máximo de la barrera, cuya simetría es C_{2v} . Para los distintos métodos y bases empleados se obtuvo la energía del máximo de la función de potencial a partir de la optimización total para la molécula con simetría C_{2v} . Por otro lado se llevó a cabo una optimización total de la geometría imponiendo la simetría C_s con el fin de obtener la energía para el mínimo de la función de potencial. En segundo lugar, usando el método que proporciona unos datos más próximos a los experimentales, se calculo la función de potencial total en función del ángulo diedro del anillo, que representa la coordenada de *ring puckering*. Para ello, se optimizo la geometría para diferentes valores del ángulo diedro, fijando en cada cálculo el valor del mismo y permitiendo la optimización del resto de los parámetros. El intervalo de valores del ángulo diedro fue desde 0° hasta 35°, en un intervalo de cinco grados.

REFERENCIAS

- ¹ W. Gordy, R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra*, John Wiley & Sons, **1984**.
- ² L. A. Carreira, L. C. Lord, T. B. Malloy, *Topics in Current Chemistry*, F. L. Boschke, Ed., Vol. 82, Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, **1979**.
- ³ E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, New York (**1980**).
- ⁴ W. D. Gwinn, A. S. Gaylord, *MTP Int. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. Two*, 3, 205-261 (**1973**).
- ⁵ J. C. López, A. G. Lesarri, R. M. Villamañán, J. L. Alonso, *J. Mol. Spectrosc.*, 141, 231-242 (**1990**).
- ⁶ S. I. Chan, J. Zinn, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, 34, 1319 (**1961**).
- ⁷ T. B. Malloy, *J. Mol. Spectrosc.*, 4, 504-535 (**1972**).
- ⁸ A. C. Legon, *Chem. Rev.*, 80, 231-262 (**1980**).
- ⁹ D. Lewis, J. Laane, T. B. Malloy, *J. Chem. Phys.*, 61, 2342 (**1974**).
- ¹⁰ F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, 2^oEd., McGraw Hill, Singapore (**1990**).
- ¹¹ C. S. Blackwell, R. C. Lord, *Vibrational Spectra and Structure*, Vol.1, J. R. Durig Ed., Marcel Dekker, New York, **1972**.
- ¹² S. I. Chan, D. Stelman, *J. Mol. Spectrosc.*, 10, 278-299 (**1963**).
- ¹³ J. C. López, J. L. Alonso, *J. Chem. Phys.*, 89, 678-684 (**1988**).
- ¹⁴ W. D. Gwinn, A. C. Luntz, *Trans. Amer. Cryst. Assoc.*, 2, 90 (**1966**).
- ¹⁵ R. M. Villamañán, J.C. López, J. C. Alonso, *Chemical Physics*, Vol. 115, 1, 103-108 (**1987**).
- ¹⁶ J. C. López, D. G. Lister, R. M. Villamañán, J. L. Alonso, *J. Chem. Phys.*, 92, 6384-6390 (**1990**).
- ¹⁷ D. O. Harris, H. W. Harrington, A. C. Luntz, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.*, 44, 3467-3480 (**1966**).
- ¹⁸ H. M. Pickett, *J. Chem. Phys.*, 56, 1715-1723 (**1972**).
- ¹⁹ Consultar personalmente.
- ²⁰ G. Coschi, J. B. Schueler, *WATFOR-77 Language Reference*, 4^oEd. WATCOM publications Limited, Canada (**1989**).
- ²¹ F. G. Merayo, *El Lenguaje Fortran*, 2^oEd., Biblioteca Técnica Phillips, Madrid (**1977**).
- ²² F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*, 2^oEd. John Wiley & Sons, West Sussex (**2002**).
- ²³ J. Bertran, V. Branchadell, M. Moreno, M. Sodupe, *Química Cuántica*, 2^oEd. Síntesis, Madrid (**2002**).
- ²⁴ D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24, 328 (**1928**).
- ²⁵ V. A. Fock, *Z. Phys.*, 15, 126 (**1930**).
- ²⁶ M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84, 547 (**1927**).
- ²⁷ C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 36, 57 (**1934**).
- ²⁸ J. Cizek, *J. Chem. Phys.*, 45, 4265 (**1966**).
- ²⁹ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652 (**1993**).
- ³⁰ P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, B864 (**1964**).
- ³¹ R. Ditchfield, W. J. Henre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 54, 724 (**1971**).
- ³² T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 90, 1007-1023 (**1989**).

³³ Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

Resultados

RESULTADOS PREVIOS

En primer lugar vamos a ver todos los datos previamente obtenidos del 3,3-DMO acerca de la problemática de nuestro trabajo.^{1 2}

Los datos experimentales de la molécula padre del 3,3-DMO, las constantes de rotación para los distintos estados observados y las transiciones de vibración se dan en las Tablas D1 y D2 respectivamente.

Tabla D1. Valores de las constantes de rotación obtenidas para el estado fundamental y los primeros seis estados excitados de vibración.¹

v	A (MHz)	B (MHz)	C (MHz)
0	5168.473	3173.225	2844.428
1	5170.2	3188.40	2847.830
2	5169.4	3185.321	2846.718
3	5170.3	3196.42	2848.719
4	5170.2	3202.45	2849.605
5	5170.6	3208.055	2850.345
6	5168.6	3213.310	2850.964

Tabla D2. Transiciones de vibración obtenidas para la molécula de 3,3-DMO.³

v'	v''	ν (cm⁻¹)	v'	v''	ν (cm⁻¹)
3	2	59.47	12	11	114.89
4	3	71.77	13	12	120.53
5	4	79.74	4	2	132.57
6	5	86.37	5	3	152.18
7	6	92.37	6	4	167.15
8	7	99.26	7	5	179.85
9	8	103.76	8	6	192.22
10	9	107.52	9	7	202.73
11	10	111.77	10	8	212.17

La Figura D1 muestra la variación de las constantes de rotación con el número cuántico de vibración.

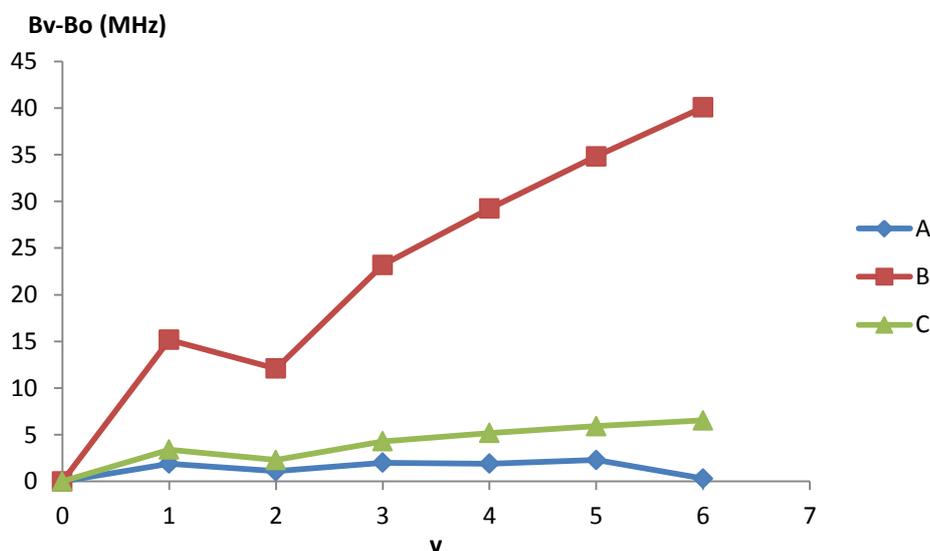


Figura D1. Variación de las constantes de rotación A, B y C con el estado de vibración.¹

La típica variación en zig-zag muestra la presencia de un doble mínimo, de la misma forma se puede llegar a la misma conclusión gracias a los espaciados de vibración (Tabla D2).

En este trabajo hemos procedido al ajuste conjunto de ambos juegos de datos para determinar los parámetros de la función de potencial. Para ello las constantes de rotación se ajustaron a expresiones como la de la ecuación C10. A los datos de FIR se les asignó un error de 1cm^{-1} y a los de rotación el error asignado. La función de potencial calculada para la vibración de *ring puckering* de la molécula de 3,3-DMO en función de la coordenada reducida de vibración se muestra en la Figura A2. La ecuación de la función de potencial experimental es:¹

$$V(X) = 7.64(\pm 0.06)(X^4 - 4.972(\pm 0.007)X^2) \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (D1)$$

Los residuos del ajuste se dan en las Tablas D1 y D2. La variación de las constantes de rotación viene descrita por las siguientes expresiones que reflejan los errores experimentales de cada constante:

$$A(X) = 5164(\pm 2) + 4(\pm 1)X^2 - 0.4(\pm 0.1)X^4 \quad (MHz) \quad (D2)$$

$$B(X) = 3146.9(\pm 0.3) + 18.9(\pm 0.2)X^2 - 0.46(\pm 0.02)X^4 \quad (MHz) \quad (D3)$$

$$C(X) = 2838.4(\pm 0.1) + 4.85(\pm 0.09)X^2 - 0.27(\pm 0.01)X^4 \quad (MHz) \quad (D4)$$

La barrera resultante de este ajuste es de $b=47(\pm 2) \text{ cm}^{-1}$.

Por otro lado se empleó la estructura experimental de la molécula,¹ con ángulo diedro de 17.5° para el mínimo, para la predicción de las constantes de rotación en el estado fundamental de la especie padre y de las especies $^{13}\text{C}_{m1}$ y $^{13}\text{C}_{m2}$.² Los valores obtenidos se presentan en la Tabla D3. Para tener en cuenta los posibles errores de la estructura, se ha considerado que estos errores afectan de la misma forma tanto a la molécula padre como a sus isotopólogos. Así se han corregido los valores de las constantes proporcionadas por esta estructura teniendo esto en cuenta (ver notas al final de la Tabla D3). En el espectro² solo se observa una señal que cae exactamente entre las predichas para ambos isotopólogos con una intensidad característica de dos ^{13}C equivalentes. Las constantes experimentales se muestran también en la Tabla D3.

Tabla D3. Valores observados y calculados de la estructura para la molécula padre y los dos isotopólogos de los ^{13}C de los grupos metilo.

	3,3-DMO Padre		$^{13}\text{C}_{m1}$ 3,3-DMO		$^{13}\text{C}_{m2}$ 3,3-DMO		$^{13}\text{C}_m$ 3,3-DMO
	Obs.	Estruc. ^b	Estruc. ^b	Calc. ^c	Estruc. ^b	Calc. ^c	Obs.
A	5168.47(5) ^a	5177.48	5111.13	5102.24	5084.30	5075.46	5088.938(11)
B	3173.227(3)	3178.84	3136.30	3130.76	3151.52	3145.96	3138.7898(2)
C	2844.428(2)	2865.93	2811.36	2790.27	2815.37	2794.25	2792.6970(2)

^a error estándar en unidades del último dígito.

^b Constantes de rotación calculadas con la estructura derivada de los datos experimentales.²

^c Constantes corregidas considerando la expresión $B_{corr} = B_{calc} \cdot \frac{(B_{obs})_{Padre}}{(B_{calc})_{Padre}}$

para corregir posibles errores en la estructura. Se asume que estos errores afectan por igual a la molécula padre y a los isotopólogos.

Nuestro objetivo es explicar esta paradoja.

RESULTADOS AB INITIO: SELECCIÓN DEL MÉTODO

Con el fin de obtener unos datos lo más próximos a los valores experimentales, que nos permitan hallar la función de potencial y la dinámica molecular, para poder llevar a cabo una comparación lo más rigurosa y precisa posible de las constantes de rotación, se probaron distintos métodos *ab initio* con distintas bases para dilucidar el que mejor se aproximara a la experimentación. El criterio que se ha tenido en cuenta para llevar a cabo esta comparación es la reproducción de la función de potencial ya que parece la forma más fiable. Así pues se partió de la función de potencial obtenida experimentalmente. Los datos que se compararon son la altura de la barrera ($b=47(\pm 2)$ cm^{-1}) y el ángulo diedro para la conformación más estable en el mínimo de la función de potencial ($\phi_{min} = 17.5^\circ$)

El primer método que se empleo fue el del Funcional de la Densidad (DFT), debido a su bajo coste computacional, con un funcional B3LYP, cuyos datos vienen recogidos en la tabla D4.

Tabla D4. Valores de la altura de la barrera de potencial y el ángulo diedro de la estructura en el mínimo de la barrera, calculados empleando el funcional de la densidad B3LYP para distintas bases.

B3LYP	6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)	6-311++G(2d,p)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Ángulo ϕ	6.39°	6.33°	6.26°	7.13°	8.17°
Barrera	0.07 cm^{-1}	0.88 cm^{-1}	0.88 cm^{-1}	2.98 cm^{-1}	2.50 cm^{-1}

Este método da resultados alejados de los experimentales si consideramos que en todos los casos predice prácticamente una función de doble mínimo con una barrera ínfima y un ángulo diedro ϕ de equilibrio en el entorno de los seis a los ocho grados. Esta función de potencial es prácticamente consistente con una configuración plana del anillo.

El siguiente método empleado fue el método de perturbaciones de Moller-Plesset de segundo orden con distintas bases, cuyos valores obtenidos de la altura de la barrera y del ángulo diedro que presenta la conformación más estable vienen recogidos en la tabla D5:

Tabla D5. Valores de la altura de la barrera de potencial y el ángulo diedro de la estructura en el mínimo de la barrera, calculados empleando la teoría de perturbaciones de Moller-Plesset de segundo orden para distintas bases.

MP2	6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)	6-311++G(2d,p)
Ángulo ϕ	20.86°	20.44°	18.55°
Barrera	119 cm ⁻¹	142 cm ⁻¹	80 cm ⁻¹
MP2	6-311++G(3df,3pd)	cc-pVDZ	cc-pVTZ
Ángulo ϕ	20.78°	20.48°	19.40°
Barrera	133 cm ⁻¹	117 cm ⁻¹	96 cm ⁻¹

Una representación gráfica aproximada de las funciones de potencial obtenidas para las bases anteriores en el método MP2, con respecto a la función de potencial experimental viene recogida en la Figura D2:

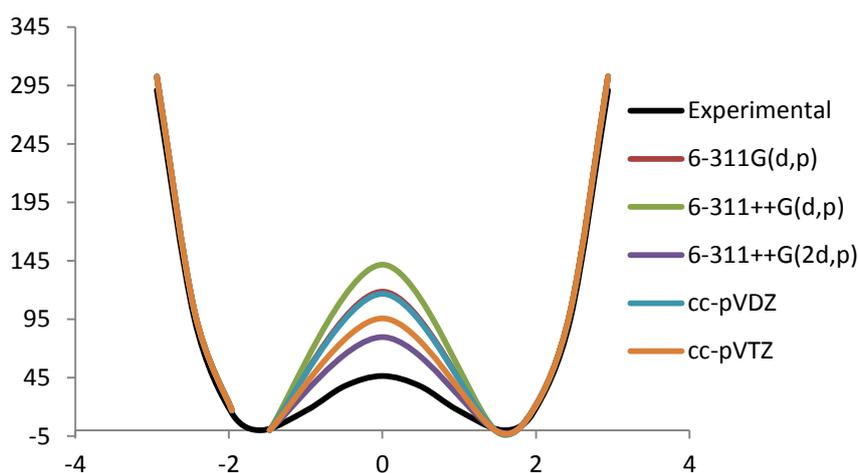


Figura D2. Comparación gráfica de una primera aproximación a las funciones de potencial calculadas mediante el método de perturbaciones de segundo orden de Moller-Plesset con distintas bases respecto a la función de potencial experimental.

Como se puede observar el método de Moller-Plesset para perturbaciones de segundo orden junto con las bases de cálculo seleccionadas nos permiten obtener resultados comparables a los experimentales. Estos predicen una función de doble mínimo con valores moderados de la barrera de energía en la configuración plana del anillo. No obstante tanto los valores de la barrera como los del ángulo correspondiente al mínimo son mayores que los experimentales.

El último método que se empleó fue el *Coupled Cluster*, de mayor coste computacional, considerando operadores de excitación mono y bielectrónicos (CCSD) empleando distintas bases de cálculo. Los datos obtenidos para las barreras de potencial de la función de potencial y los ángulos diedros empleando este método vienen recogidos en la tabla D6.

Tabla D5. Valores de la altura de la barrera de potencial y el ángulo diedro de la estructura en el mínimo de la barrera, calculados empleando el método CCSD para distintas bases.

CCSD	6-311G(d,p)	6-311++G(d,p)	6-311++G(2d,p)	cc-pVDZ
Ángulo ϕ	15.88°	17.05°	13.15°	15.01°
Barrera	39.68 cm ⁻¹	59.39 cm ⁻¹	19.91 cm ⁻¹	37.29 cm ⁻¹

De la misma forma que en el caso anterior, sin obtener los valores reales de las funciones de potencial, una comparación gráfica aproximada de las funciones de potencial obtenidas para distintas bases con el método CCSD, frente a la función de potencial experimental viene recogida en la Figura D2.

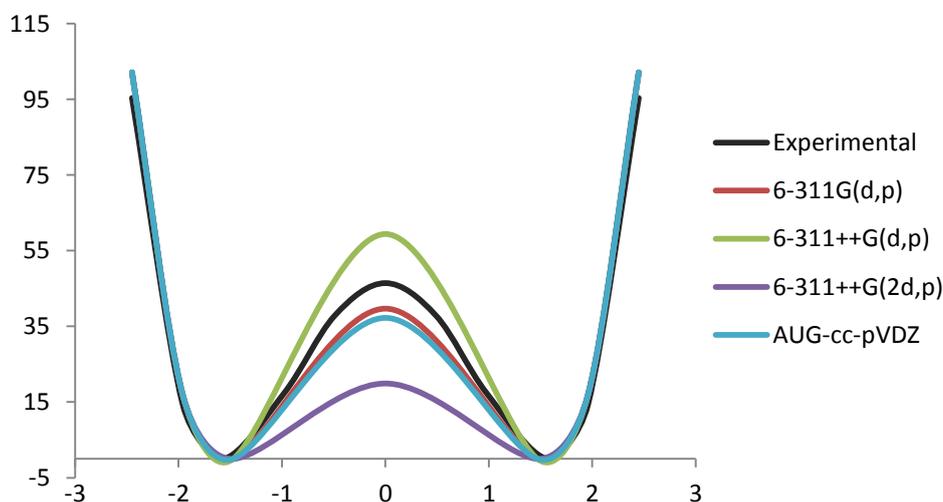


Figura D3. Comparación de las aproximaciones a las funciones de potencial calculadas mediante el método CCSD con distintas bases respecto a la función de potencial experimental.

Los valores obtenidos con este método se aproximan más a los valores experimentales. De las tres bases de Pople utilizadas, las que más se acercan a la reproducción de los valores experimentales son la 6-311G(d,p) y la 6-311++G(d,p). En este caso la base de Dunning-Huzinaga cc-pVTZ no pudo utilizarse por razones prácticas.

Como se observa tanto en la Tabla D6 como en la Figura D3 hay dos funciones de potencial calculadas bastante próximas a la función experimental. Se trata de las obtenidas por la base 6-311G (d,p) y la obtenida por la base 6-311++G (d,p), ambas para el método CCSD, por lo tanto, a la vista de estos resultados se realizaron los cálculos subsiguientes a nivel CCSD/6-311G(d,p) y CCSD/6-311++G(d,p). Se calculó la función de energía potencial del modo *ring puckering* en el intervalo de valores del ángulo diedro ϕ de 0 a 35°, con un intervalo de cinco grados. Así en cada punto de la función se fijó el ángulo diedro ϕ y se permitió la optimización total del resto de los parámetros geométricos. En la opción de optimización se usaron criterios estrictos de convergencia para tener una descripción óptima de la dinámica de la vibración. Con estas geometrías para la molécula padre se procedió al cálculo de $G^{-1}(\phi)$ para los distintos valores de ϕ , que se dan en la Tabla D7 junto con los valores de la energía.

Tabla D6. Datos de la energía y la coordenada reducida de vibración obtenidas para los métodos CCSD/6-311G(d,p), y CCSD/6-311++G(d,p) en función del ángulo diedro.

Ángulo ϕ	6-311G(d,p)			6-311++G(d,p)		
	Energía (cm ⁻¹)	G_{ϕ}^{-1} (m _u ·Å ²)	X	Energía (cm ⁻¹)	G_{ϕ}^{-1} (m _u ·Å ²)	X
0.00	39.66	16.94	0.000	59.39	17.00	0.000
5.00	32.28	16.84	0.484	49.62	16.69	0.489
10.00	14.59	16.24	0.968	25.50	16.08	0.979
15.00	0.46	15.78	1.453	2.94	15.23	1.469
15.88	0.00	15.74	1.538			
17.05				0.00	15.10	1.666
20.00	14.18	15.21	1.937	8.86	14.24	1.959
25.00	91.50	13.56	2.422	81.27	13.22	2.449
30.00	280.18	12.89	2.906	268.94	12.24	2.938
35.00	639.59	11.84	3.391	631.10	11.78	3.428

Los valores de $G^{-1}(\phi)$ se ajustaron a un desarrollo en serie de potencias, obteniéndose una buena descripción truncando el desarrollo en la cuarta potencia:

$$G^{-1}(\phi) = B + c\phi^2 + a\phi^4 \quad (D5)$$

6-311G(d,p)

$$G^{-1}(\phi) = 17.22(3) - 27.1(6)\phi^2 + 33(2)\phi^4 \quad (m_u \cdot \text{\AA}^2) \quad (D6)$$

6-311++G(d,p)

$$G^{-1}(\phi) = 16.89(3) - 25.6(6)\phi^2 + 32(2)\phi^4 \quad (m_u \cdot \text{\AA}^2) \quad (D7)$$

Donde entre paréntesis se dan los errores típicos del ajuste.

La función de potencial se ajusta a una función cuadrático cuártica dada por:

$$V(\phi) = B + a\phi^4 + b\phi^2 \quad (D8)$$

6-311G(d,p)

$$V(\phi) = 41.4(4) - 1118(7)\phi^2 + 7781(19)\phi^4 \quad (cm^{-1}) \quad (D9)$$

6-311++G(d,p)

$$V(\phi) = 59.63(4) - 1361.1(7)\phi^2 + 7751(2)\phi^4 \quad (cm^{-1}) \quad (D10)$$

Usando el coeficiente a de esta expresión y el valor $G_{\phi}^{-1}(0)$ (μ) y la expresión:⁴

$$X = \left(\frac{8\mu a}{\hbar^2} \right)^{1/6} \phi \quad (D11)$$

se obtuvieron las siguientes expresiones de transformación:

6-311G(d,p)

$$X = 5.5510 \phi \quad (D12)$$

6-311++G(d,p)

$$X = 5.6126 \phi \quad (D13)$$

Los valores de X correspondientes a los valores de ϕ para cada método se dan en la Tabla D7.

Usando la coordenada de vibración X , las funciones de potencial resultantes son:

6-311G(d,p)

$$V(X) = 7.67 (X^4 - 4.73 X^2) \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (D14)$$

6-311++G(d,p)

$$V(X) = 7.81 (X^4 - 5.53 X^2) \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (D15)$$

Cuya representación gráfica de ambas comparándolas entre si y con el valor experimental se muestra en la Figura D4.

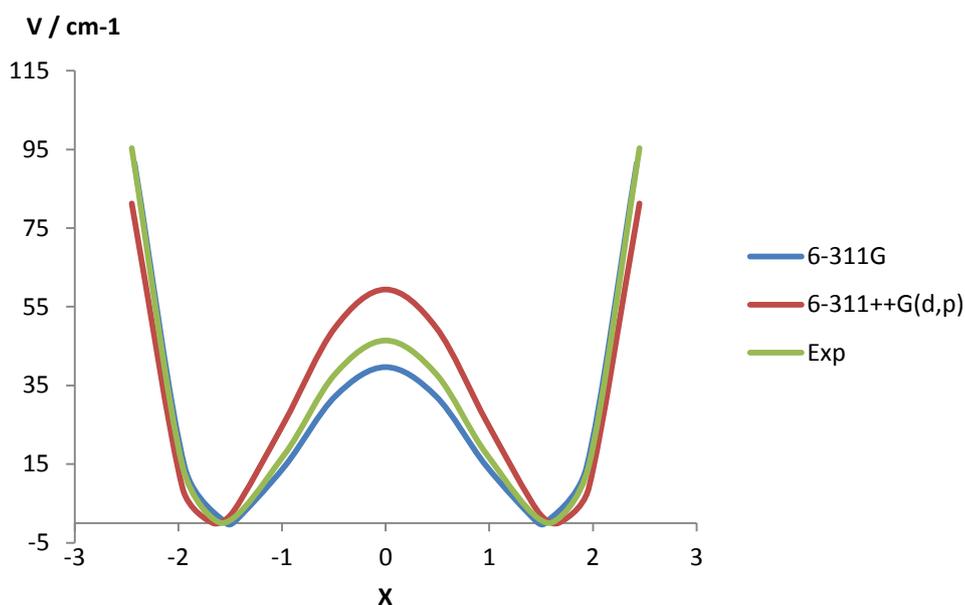


Figura D4. Comparación de las funciones de potencial calculadas para cada método frente a la experimental.

Por la variación de la energía y teniendo en cuenta también el ángulo diedro para la conformación del mínimo de la función, se decidió el método CCSD/6-311++G(d,p) como el óptimo para la obtención de la dinámica molecular del sistema.

RESULTADOS AB INITIO: 3,3-DMO PADRE

La variación de la masa reducida G_{ϕ}^{-1} en función de la coordenada de vibración X para el método 6-311++G(d,p) se muestra en la Figura D5.

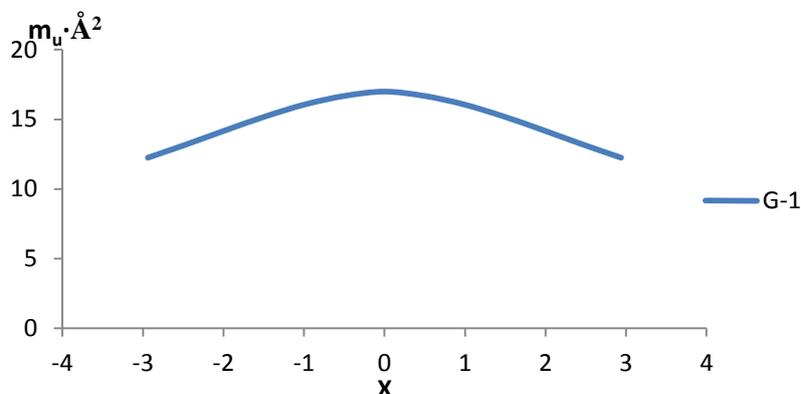


Figura D5. Representación de la masa reducida en función de la coordenada reducida de vibración.

Como se puede observar la masa reducida es mayor para la configuración plana y va disminuyendo a medida que se va plegando la molécula. Los valores de la masa reducida en función del ángulo diedro y de la coordenada reducida de la molécula vienen recogidos en la Tabla D7.

Con el fin de probar que teníamos una buena descripción de la dinámica de *ring puckering* se consideraron la variación de las constantes de rotación calculadas a partir de la coordenada de vibración. Las constantes de rotación obtenidas se relacionan en la tabla D8 con la coordenada de *ring puckering* ϕ y la coordenada de vibración X.

De esta forma la variación de las constantes de rotación en función de la coordenada reducida de vibración ajustando a un desarrollo en serie resultan:

$$A(X) = 5159.81(2) + 13.19(2)X^2 - 0.410(4)X^4 \text{ (MHz)} \quad (D16)$$

$$B(X) = 3150.67(1) + 7.50(1)X^2 - 0.142(3)X^4 \text{ (MHz)} \quad (D17)$$

$$C(X) = 2835.81(1) + 4.5(6)X^2 - 0.226(3)X^4 \text{ (MHz)} \quad (D18)$$

Que pueden compararse con los valores de las constantes experimentales derivadas de las ecuaciones D2, D3 y D4.

Tabla D8. Valores calculados de las constantes de rotación A, B y C, así como los valores diagonales de A y B del inverso del tensor de inercia empleando el sistema de ejes de Eckart extendido de Pickett y Strauss⁴, en función del ángulo diedro del 3,3-DMO y de su coordenada reducida de vibración. La tabla también muestra los valores de los términos no diagonales del tensor de inercia obtenidos por dicho sistema de ejes.

Ángulo ϕ	X	A (MHz)	μ_a (MHz)	B (MHz)	μ_b (MHz)	C (MHz)	μ_{ab} (MHz)
0.00	0.000	5159.828	5159.828	3150.605	3150.605	2835.768	0.000
5.00	0.490	5162.948	5160.461	3152.429	3154.916	2836.856	70.667
10.00	0.980	5172.028	5162.314	3157.769	3167.482	2839.970	139.538
15.00	1.469	5186.368	5165.379	3166.268	3187.257	2844.523	204.840
17.05	1.666	5193.324	5166.890	3170.481	3196.915	2846.621	229.724
20.00	1.959	5204.508	5169.279	3177.559	3212.788	2849.913	264.891
25.00	2.449	5224.482	5173.337	3191.320	3242.466	2855.579	318.389
30.00	2.939	5243.924	5176.536	3207.335	3274.722	2861.175	364.279
35.00	3.429	5260.399	5177.639	3225.445	3308.206	2866.639	401.951

La representación gráfica de la comparación entre los valores calculados y los experimentales para cada constante de rotación viene recogidas en las Figuras D6 (A), D7 (B) y D8 (C).

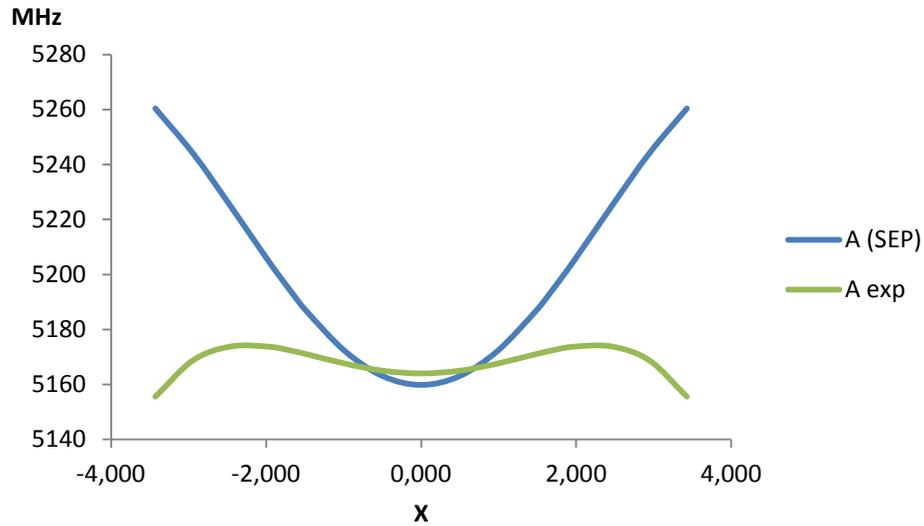


Figura D6. Comparación entre la variación de la constante de rotación A calculada frente a la variación de la experimental en función de la coordenada reducida de vibración. (SEP: Sistema de ejes principales de inercia).

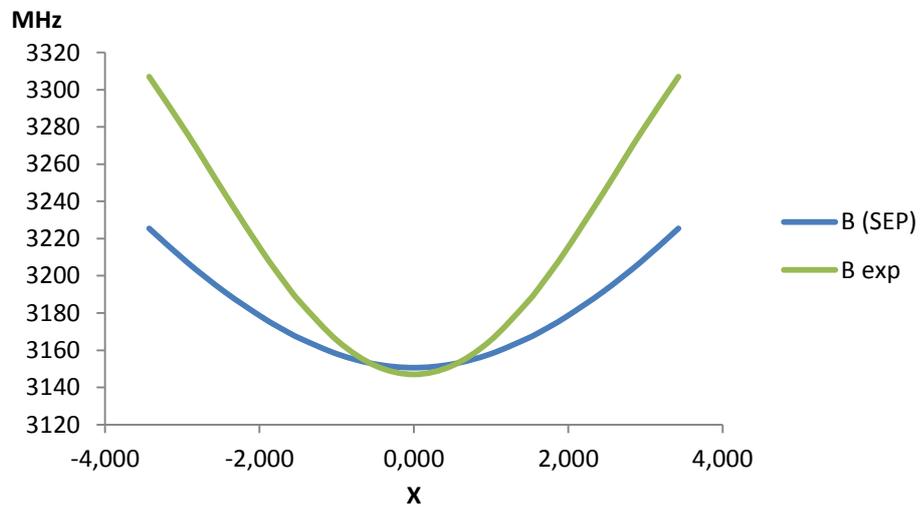


Figura D7. Comparación entre la variación de la constante de rotación B calculada frente a la variación de la experimental en función de la coordenada reducida de vibración. (SEP: Sistema de ejes principales de inercia).

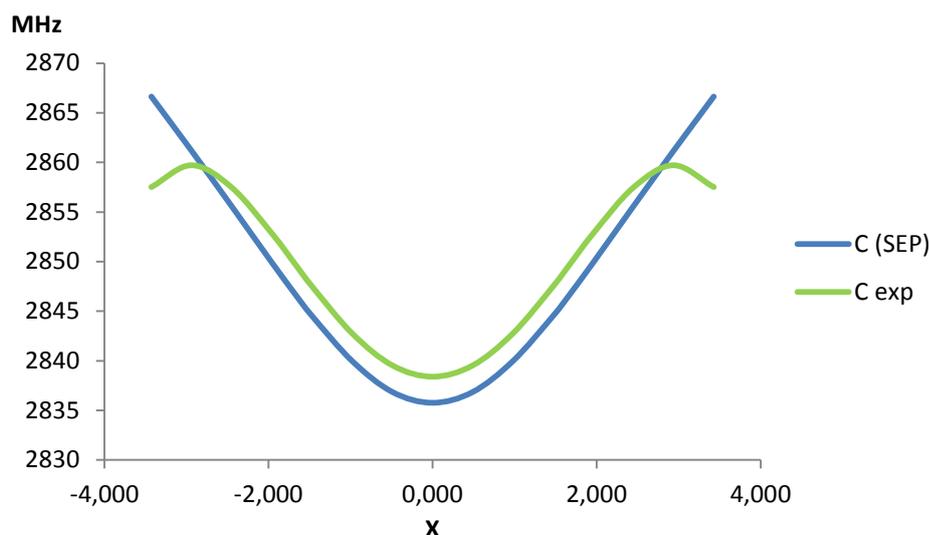


Figura D8. Comparación entre la variación de la constante de rotación C calculada frente a la variación de la experimental en función de la coordenada reducida de vibración. (SEP: Sistema de ejes principales de inercia).

Como se observa la variación de las constantes A y B parece muy separadas de su valor experimental. Esto se debe a que como ya hemos indicado las constantes experimentales no se corresponden exactamente con el sistema de ejes principal de inercia de la molécula, sino, como se indica en la referencia,^{¡Error! Marcador no definido.} con el sistema de ejes reducido de Pickett⁵. Por ello se ha transformado en tensor de inercia *ab initio* usando el sistema de ejes de Eckart extendido de Pickett y Strauss.⁶ El inverso del tensor de inercia resultante, μ , cuyos elementos diagonales μ_a , μ_b y μ_c se identifican con las constantes de rotación, es no diagonal con un elemento $\mu_{ab} \neq 0$. Por tanto la constante de rotación C y el elemento μ_c^{SER} son iguales y por eso se aproxima bien al valor experimental.

Así pues los valores de los polinomios de μ_a y μ_b obtenidas mediante el sistema de ejes de Eckart extendido de Pickett y Strauss en función de la coordenada reducida de rotación son:

$$\mu_a^{SER}(X) = 5159.81 + 2.75X^2 - 0.06X^4 \text{ (MHz)} \quad (D19)$$

$$\mu_b^{SER}(X) = 3150.67 + 17.92X^2 - 0.49X^4 \text{ (MHz)} \quad (D20)$$

Y los valores representados de ambas frente a las constantes de rotación calculadas *a priori* y a las experimentales vienen recogidos en las Figuras D9 y D10.

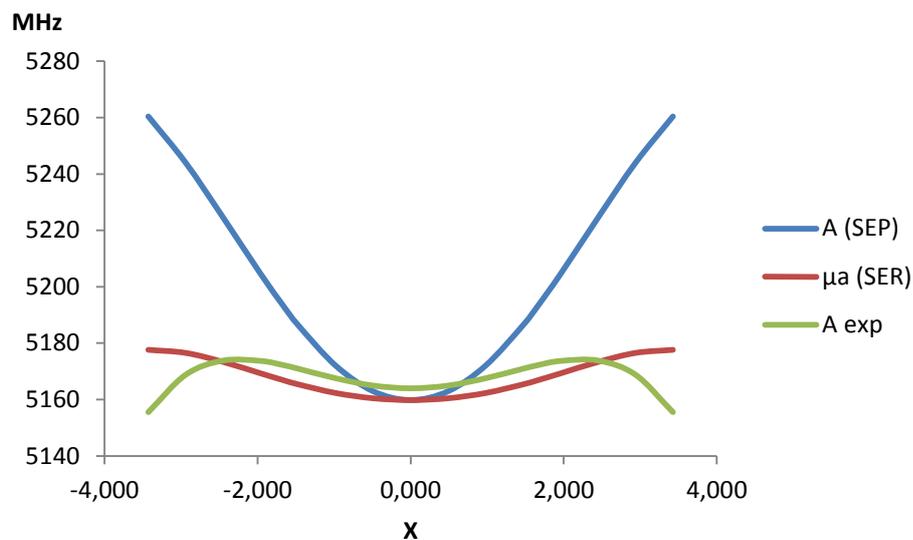


Figura D9. Comparación entre la variación de la constante de rotación A calculada frente a la variación del elemento μ_a del inverso del tensor de inercia obtenido mediante el sistema de ejes de Eckart extendido y a la variación experimental en función de la coordenada reducida de vibración.

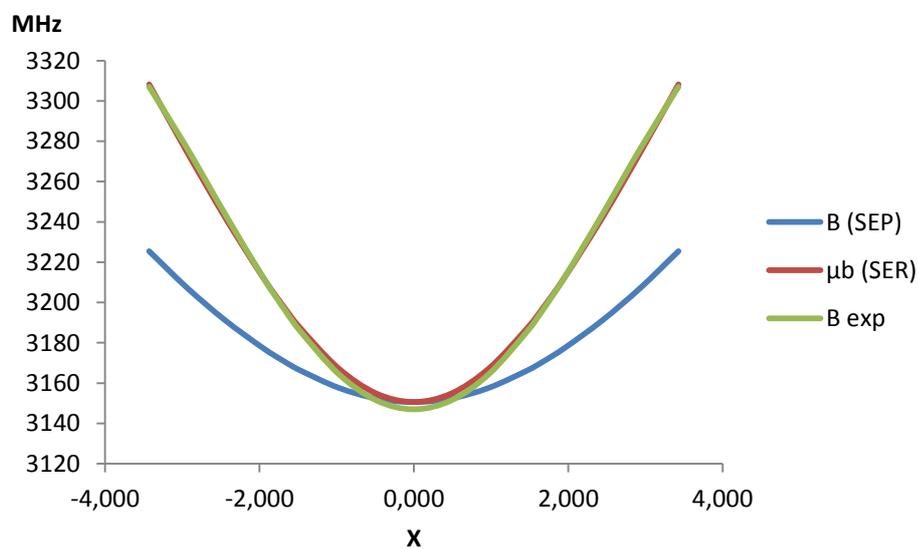


Figura D10. Comparación entre la variación de la constante de rotación B calculada frente a la variación del elemento μ_b del inverso del tensor de inercia obtenido mediante el sistema de ejes de Eckart extendido y a la variación experimental en función de la coordenada reducida de vibración.

La comparación de los valores calculados de μ_a^{SER} , μ_b^{SER} y μ_c^{SER} con los experimentales nos indica que la dinámica de *ring puckering* está bastante bien descrita por los cálculos *ab initio*. Las discrepancias en las constantes A y C pueden ser debidas a dos hechos, o bien que los cálculos *ab initio* no describen correctamente la dinámica para valores altos de ϕ , o bien alternativamente que las constantes experimentales corresponden al mismo estado de las funciones de onda de los estados observados en el centro de la función de potencial. En este caso los valores de la coordenada de vibración altos podrían no estar bien descritos.

Todos los valores obtenidos tanto para las constantes de rotación calculadas en el sistema de ejes principales como para los elementos diagonales del tensor de inercia calculados por el sistema de ejes de Eckart, así como el término para los elementos no diagonales del tensor de inercia empleando este sistema de ejes, vienen recogidas en función del ángulo diedro y de la coordenada reducida de vibración en la Tabla D8.

Por ultimo en la Figuras D11, D12 y D13 se comparan la variación teórica y la experimental de las constantes de rotación con el estado de vibración. Los valores calculados se han obtenido con el programa PCC descrito en este trabajo. En este caso se han usado la dependencia de la masa reducida de vibración en los términos de energía cinética.

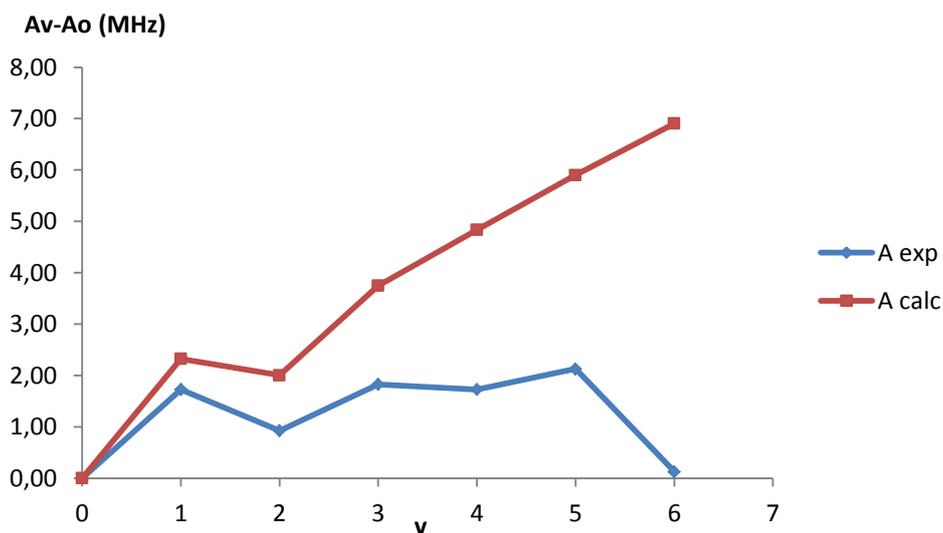


Figura D11. Comparación de la variación teórica y experimental de la constante de rotación A en función al número cuántico de vibración.

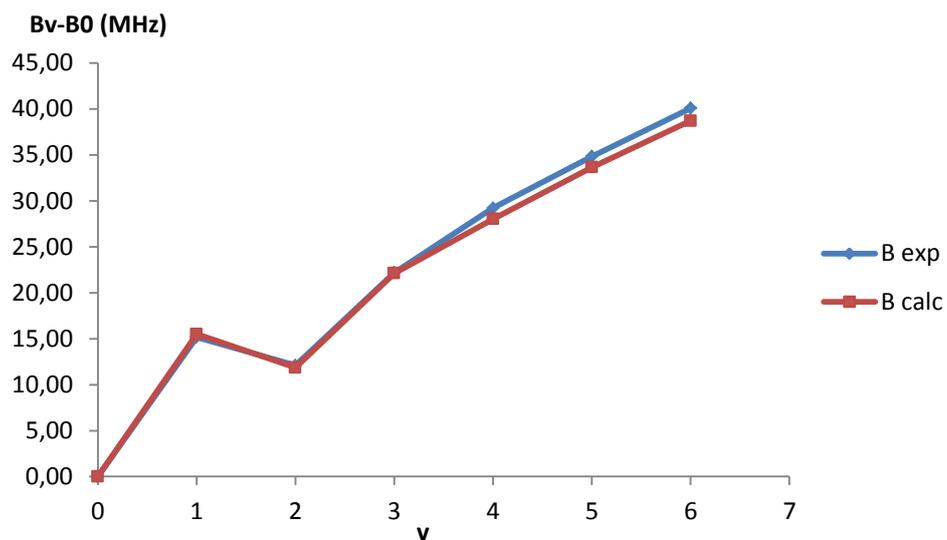


Figura D12. Comparación de la variación teórica y experimental de la constante de rotación B en función al número cuántico de vibración.

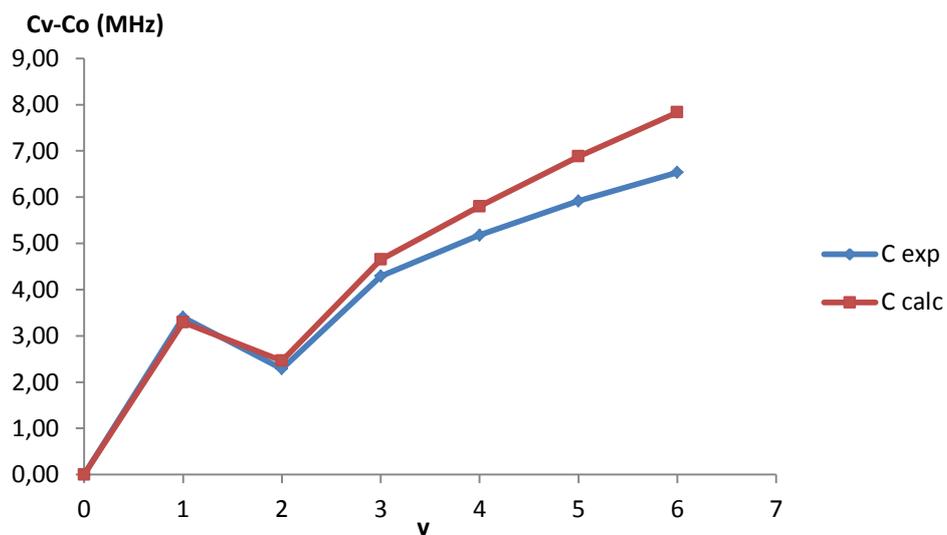


Figura D13. Comparación de la variación teórica y experimental de la constante de rotación C en función al número cuántico de vibración.

La variación de las constantes frente a los valores experimentales son bastante próximas, salvo para valores altos de C y para A. La explicación a este comportamiento es similar a la ya vista anteriormente, es decir esto puede deberse o bien a que los cálculos ab initio no son capaces de describir correctamente las constantes para valores altos de ϕ , o bien que las constantes experimentales no están bien descritas debido a que corresponden con el mismo estado de las funciones de onda de los estados observados en el centro de la función de potencial. Los datos de la variación de las constantes en función al estado de vibración se incluyen en la Tabla D9.

Tabla D9. Valores de las constantes de rotación para cada estado de vibración, así como sus valores relativos en función del estado fundamental, calculados y experimentales predichos obtenidos a partir del programa PCC.

3,3-DMO	Calculados		
v	A	B	C
0	5163.66	3175.16	2841.54
1	5165.99	3159.65	2844.83
2	5165.66	3187.01	2844.00
3	5167.41	3197.27	2846.19
4	5168.50	3203.19	2847.34
5	5169.56	3208.81	2848.42
6	5170.57	3213.87	2849.37
7	5171.53	3218.54	2850.24
8	5172.48	3222.89	2851.04
9	5173.40	3226.97	2851.79

RESULTADOS AB INITIO: SUSTITUCIÓN ISOTÓPICA

Tras la sustitución isotópica de ^{12}C por ^{13}C en los grupos metilo, se obtienen dos isotopómeros distintos que hemos denominado $^{13}\text{C}_{m1}$ -3,3-DMO y $^{13}\text{C}_{m2}$ -3,3-DMO. Partiendo de las geometrías calculadas *ab initio* se han obtenido los valores de las constantes de rotación para ambos isotopómeros, cuyos valores se muestran en las Tablas D10 y D11. Por otro lado también se calculó la variación de la masa reducida de vibración con la coordenada ϕ para cada isotopólogo que se incluye en las Tablas D10 y D11 también. Utilizando el valor $G_{\phi}^{-1}(0)$ (μ) se llevó a cabo la transformación a la coordenada de Chan y Stelman,⁴ X , calculándose para cada isotopólogo como:

$$X_{m1} = 5.618 \phi \quad X_{m2} = 5.618 \phi \quad (D21)$$

De tal forma que para los valores de las constantes de rotación calculados se llevó a cabo un ajuste que nos permitió describirlas en función de la coordenada de vibración X como se muestra en las siguientes expresiones. Recordar que el hecho de que al llevar a cabo la sustitución isotópica se altere la simetría de la molécula, y por lo tanto que la variación de las constantes de rotación y de la masa reducida sea asimétrica, hace que ahora se tengan que tener en cuenta también los valores de las potencias impares de la coordenada reducida de vibración.

$^{13}\text{C}_{m1}$

$$A(X) = 5079.83(3) - 12.27(2)X + 13.20(2)X^2 + 0.190(3)X^3 - 0.386(2)X^4 \text{ (MHz)} \quad (D22)$$

$$B(X) = 3116.39(6) + 7.40(4)X + 7.00(3)X^2 - 0.109(5)X^3 - 0.073(2)X^4 \text{ (MHz)} \quad (D23)$$

$$C(X) = 2784.30(9) + 2.23(5)X + 3.95(3)X^2 - 0.036(7)X^3 - 0.120(4)X^4 \text{ (MHz)} \quad (D24)$$

$^{13}\text{C}_{m2}$

$$A(X) = 5079.83(3) + 12.27(2)X + 13.20(2)X^2 - 0.190(3)X^3 - 0.386(2)X^4 \text{ (MHz)} \quad (D25)$$

$$B(X) = 3116.39(6) - 7.40(4)X + 7.00(3)X^2 + 0.109(5)X^3 - 0.073(2)X^4 \text{ (MHz)} \quad (D26)$$

$$C(X) = 2784.30(9) - 2.23(5)X + 3.95(3)X^2 + 0.036(7)X^3 - 0.120(4)X^4 \text{ (MHz)} \quad (D27)$$

Tabla D10. Valores calculados, para el primer isotópomo $^{13}\text{C}_{\text{mi}}$, de la masa reducida y de las constantes de rotación A, B y C, así como los valores obtenidos para A y B empleando el sistema de ejes de Eckart extendido de Pickett y Strauss⁴, en función del ángulo diedro del 3,3-DMO y de su coordenada reducida de vibración. La tabla también muestra los valores de los términos no diagonales del tensor de inercia obtenidos por dicho sistema de ejes.

Ángulo ϕ	X	G^{-1} ($m_u \cdot \text{Å}^2$)	A (MHz)	μ_a (MHz)	B (MHz)	μ_b (MHz)	C (MHz)	μ_{ab} (MHz)
0.00	0.000	17.09	5079.797	5079.797	3116.179	3116.179	2783.967	0.000
5.00	0.490	16.80	5076.901	5074.393	3121.600	3124.108	2786.134	69.985
10.00	0.980	16.19	5080.193	5070.383	3130.332	3140.142	2790.265	137.955
15.00	1.471	15.33	5089.117	5067.892	3141.932	3163.157	2795.755	202.184
17.05	1.668	15.20	5094.029	5067.286	3147.296	3174.040	2798.204	226.599
20.00	1.961	14.33	5102.342	5066.679	3155.970	3191.633	2801.987	216.039
25.00	2.451	13.29	5117.990	5066.179	3172.093	3223.904	2808.395	313.265
30.00	2.942	12.30	5133.764	5065.481	3190.079	3258.363	2814.627	357.854
35.00	3.432	11.83	5147.277	5063.432	3209.796	3296.641	2820.622	394.232

Tabla D11. Valores calculados, para el segundo isotópomo $^{13}\text{C}_{\text{m}2}$, de la masa reducida y de las constantes de rotación A, B y C, así como los valores obtenidos para A y B empleando el sistema de ejes de Eckart extendido de Pickett y Strauss⁴, en función del ángulo diedro del 3,3-DMO y de su coordenada reducida de vibración. La tabla también muestra los valores de los términos no diagonales del tensor de inercia obtenidos por dicho sistema de ejes.

Ángulo ϕ	X	G^{-1} ($m_u \cdot \text{Å}^2$)	A (MHz)	μ_a (MHz)	B (MHz)	μ_b (MHz)	C (MHz)	μ_{ab} (MHz)
0.00	0.000	17.09	5079.797	5079.797	3116.179	3116.179	2783.967	0.000
5.00	0.490	16.76	5088.997	5086.496	3114.295	3116.796	2783.937	70.229
10.00	0.980	16.15	5104.052	5094.299	3115.916	3125.669	2785.928	138.911
15.00	1.471	15.28	5124.099	5103.050	3120.784	3141.833	2789.397	204.266
17.05	1.668	15.17	5133.242	5106.745	3123.583	3150.080	2791.077	229.233
20.00	1.961	14.29	5147.538	5112.245	3128.624	3163.917	2793.777	264.590
25.00	2.451	13.26	5172.319	5121.116	3139.172	3190.375	2798.542	318.560
30.00	2.942	12.27	5196.034	5128.586	3152.245	3219.694	2803.359	365.104
35.00	3.432	11.81	5216.264	5133.398	3167.690	3250.556	2808.173	403.598

Las representaciones de estos polinomios, es decir, de las variaciones de las constantes de rotación con la coordenada de vibración X para ambos isotopólogos comparadas con las de la molécula padre vienen recogidas en las Figuras D14, D15 y D16.

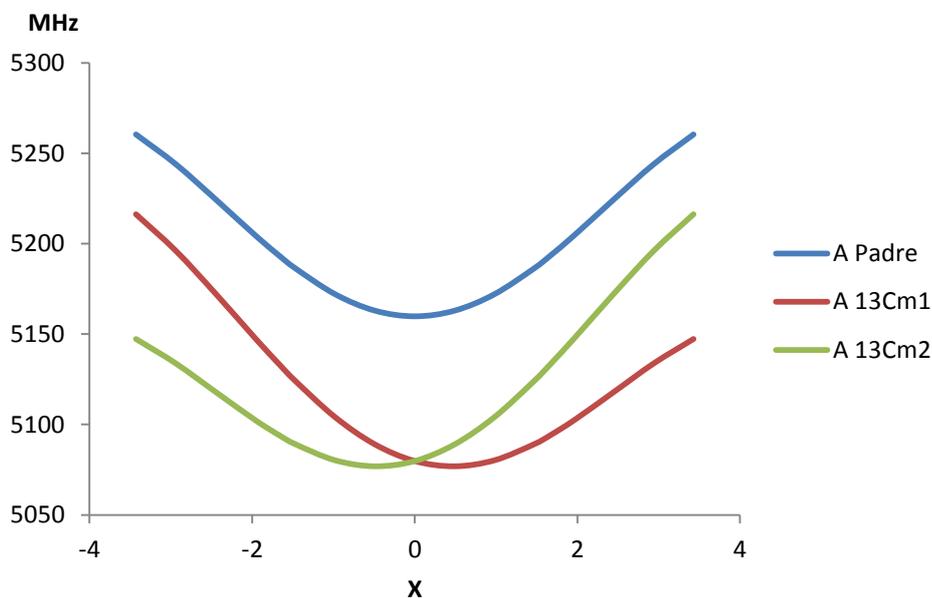


Figura D14. Comparación entre la variación de la constante de rotación A obtenida para cada isotópomo con la variación de la constante de rotación A para la molécula padre, en función de la coordenada reducida de vibración.

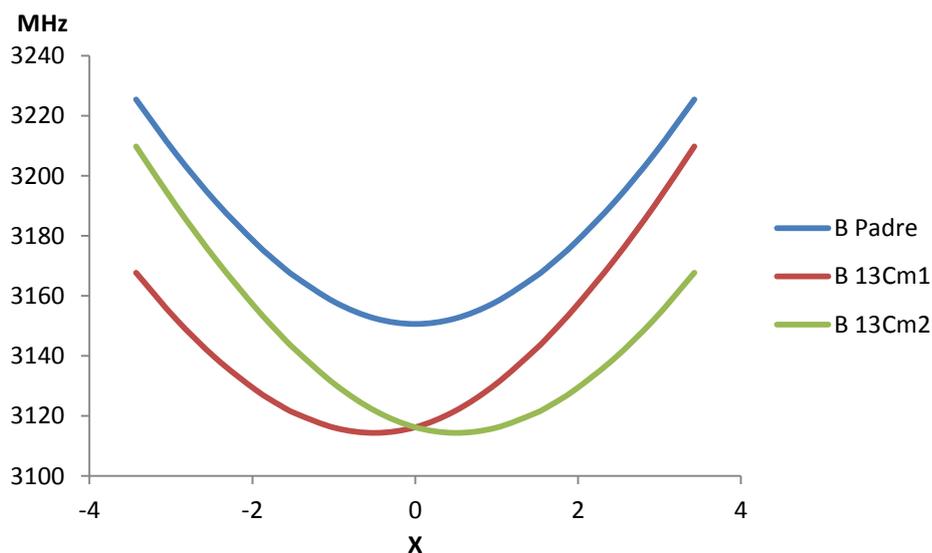


Figura D15. Comparación entre la variación de la constante de rotación B obtenida para cada isotópomo con la variación de la constante de rotación B para la molécula padre, en función de la coordenada reducida de vibración.

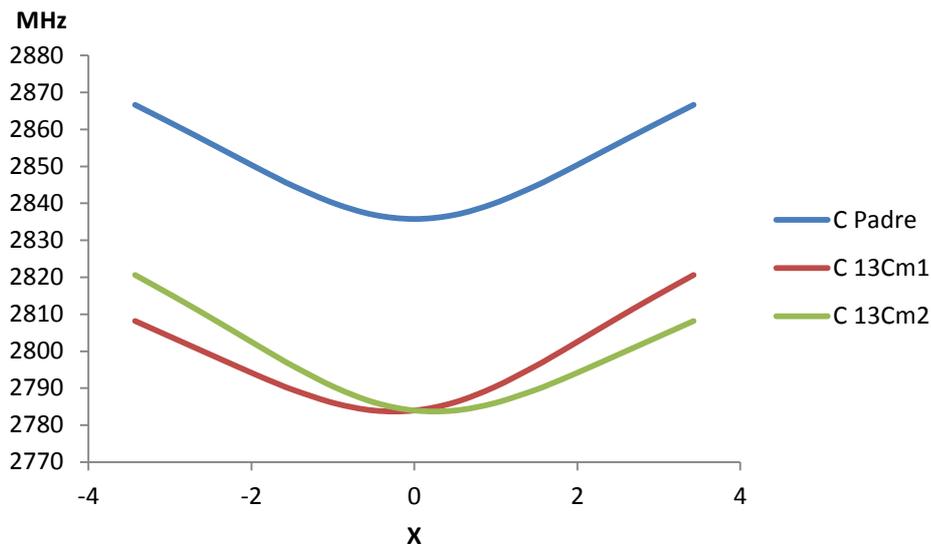


Figura D16. Comparación entre la variación de la constante de rotación C obtenida para cada isotopómero con la variación de la constante de rotación C para la molécula padre, en función de la coordenada reducida de vibración.

De la misma forma que para la molécula padre, también se obtuvieron las constantes de rotación A y B, correspondientes a los valores diagonales del tensor de inercia obtenido mediante el sistema de ejes de Eckart extendido de Pickett y Strauss⁶, cuya representación en forma de polinomio en serie de Taylor viene recogida a continuación:

$$^{13}\text{C}_{m1}$$

$$\mu_a^{SER}(X) = 5079.58 - 12.33X + 3.07X^2 + 0.18X^3 - 0.12X^4 \quad (\text{MHz}) \quad (D28)$$

$$\mu_b^{SER}(X) = 3116.82 + 7.25X + 16.96X^2 - 0.05X^3 - 0.31X^4 \quad (\text{MHz}) \quad (D29)$$

$$^{13}\text{C}_{m2}$$

$$\mu_a^{SER}(X) = 5079.58 + 12.33X + 3.07X^2 - 0.18X^3 - 0.12X^4 \quad (\text{MHz}) \quad (D30)$$

$$\mu_b^{SER}(X) = 3116.82 - 7.25X + 16.96X^2 + 0.05X^3 - 0.31X^4 \quad (\text{MHz}) \quad (D31)$$

Se hace hincapié en los valores señalados, que son los de las potencias impares, como presentan la misma magnitud pero el signo contrario de un isotopólogo al otro. El resto de valores son equivalentes para ambos isotopólogos.

Cuyas representaciones gráficas frente a las constantes de rotación calculadas y a la de la molécula padre en función de la coordenada reducida de vibración vienen recogidas en las Figuras D17 y D18.

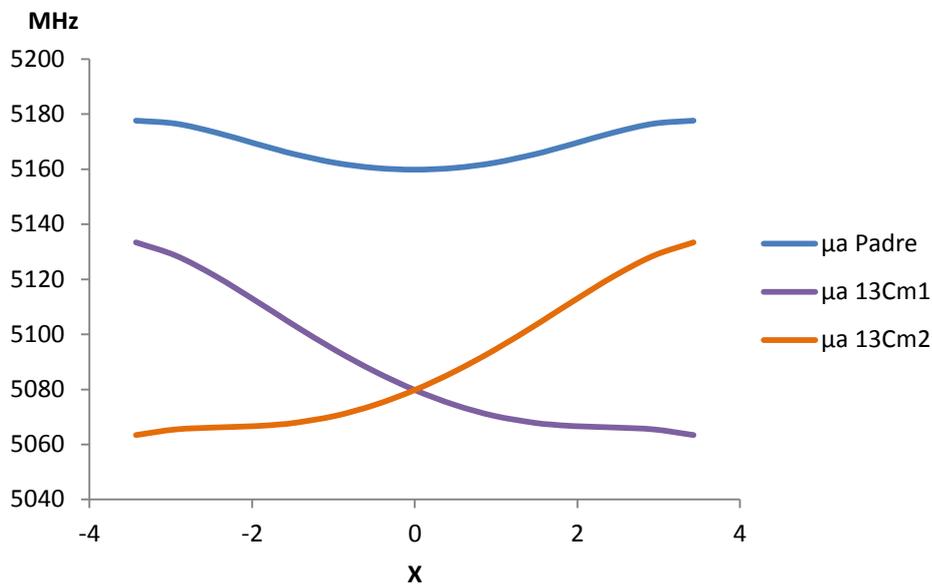


Figura D17. Comparación entre la variación de la constante de rotación A calculada, obtenida para cada isotópomo, con la obtenida para el sistema de ejes de Eckart también para cada isotópomo, y con la de la molécula padre, en función de la coordenada reducida de vibración.

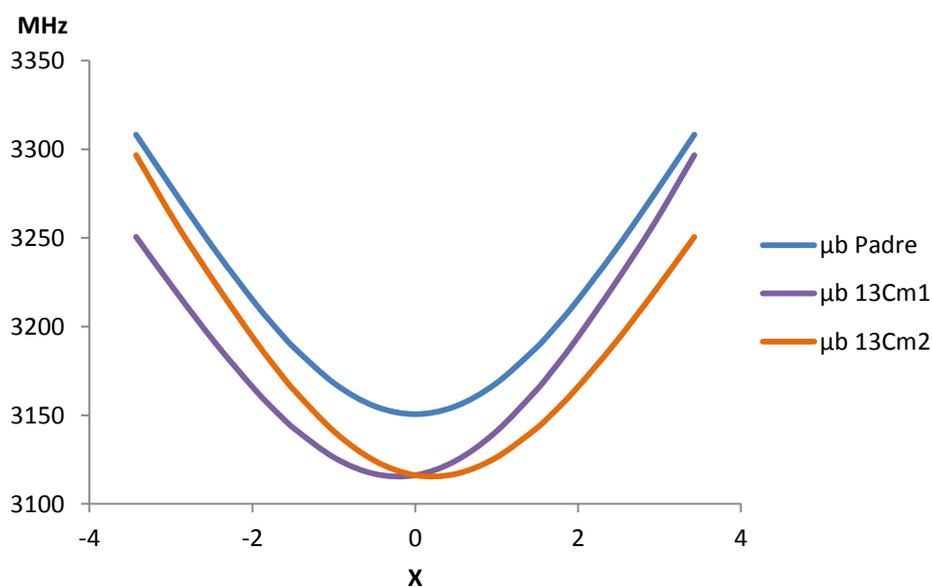


Figura D18. Comparación entre la variación de la constante de rotación B calculada, obtenida para cada isotópomo, con la obtenida para el sistema de ejes de Eckart también para cada isotópomo, y con la de la molécula padre, en función de la coordenada reducida de vibración.

Como se observa la constante de rotación A obtenida como elemento diagonal del tensor de inercia genera una curva más suavizada, mientras que para la constante B la curva generada es más pronunciada.

Por otro lado con el fin de observar las variaciones de las masas reducidas con la coordenada de vibración X, para cada isotópologo y compararlas entre sí, se expresaron en un polinomio en serie de Taylor en función de dicha coordenada:

$^{13}\text{C}_{\text{m1}}$

$$G^{-1}(X) = 16.98 + 0.01X - 0.82X^2 + 0.03X^4 \quad (m_u \cdot \text{Å}^2) \quad (D32)$$

$^{13}\text{C}_{\text{m2}}$

$$G^{-1}(X) = 16.98 - 0.01X - 0.82X^2 + 0.03X^4 \quad (m_u \cdot \text{Å}^2) \quad (D33)$$

La representación gráfica de la variación de la masa reducida de cada isotópomero frente a la de la molécula padre en función de la coordenada reducida de vibración viene recogida en la Figura D19.

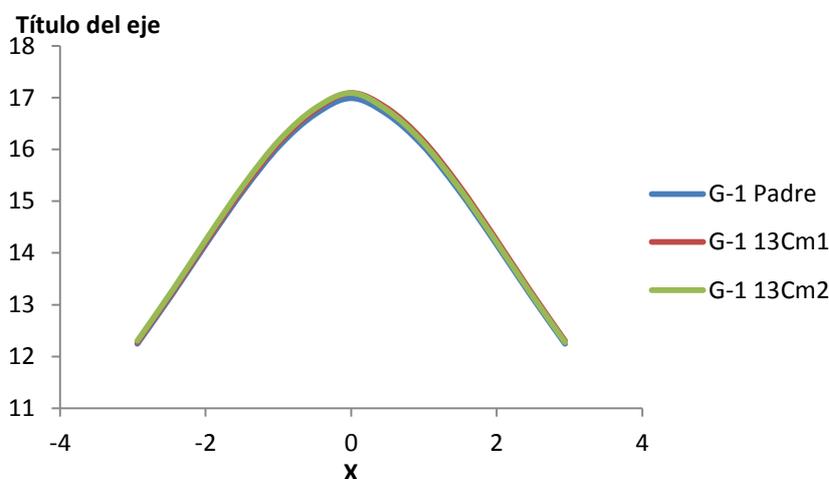


Figura D19. Comparación de la masa reducida entre la molécula padre y los dos isotópomeros en función de la coordenada reducida de vibración.

De nuevo se observa que los valores de las potencias impares presentan el mismo valor pero de signo opuesto. Por lo demás la variación de la masa reducida es ínfima entre los dos isotópologos y prácticamente idéntica que la de la molécula padre.

Todos los valores de las constantes de rotación calculadas, así como los elementos diagonales del tensor de inercia obtenidos mediante el sistema de ejes de Eckart junto con los valores el término no diagonal de dicho tensor y con los valores de la masa reducida, en función del ángulo ϕ y de la coordenada de vibración X, vienen recogidos en la Tabla D10 para el $^{13}\text{C}_{m1}$ y en la Tabla D11 para el $^{13}\text{C}_{m2}$.

Tabla D11. Valores de las constantes de rotación calculados para cada estado de vibración, así como sus valores relativos en función del estado fundamental de vibración, calculados a partir del programa PCC.

v	$^{13}\text{C}_{m1}$ 3,3-DMO			$^{13}\text{C}_{m2}$ 3,3-DMO		
	A	B	C	A	B	C
0	5083.59	3140.50	2789.61	5083.58	3140.48	2789.61
1	5085.92	3154.61	2792.72	5085.92	3154.63	2792.72
2	5085.35	3152.31	2792.08	5085.35	3152.30	2792.08
3	5086.88	3162.46	2794.21	5086.88	3162.45	2794.21
4	5087.66	3168.41	2795.38	5087.66	3168.40	2795.38
5	5088.37	3174.06	2796.46	5088.37	3174.04	2796.46
6	5088.96	3179.14	2797.40	5088.96	3179.12	2797.40
7	5089.47	3183.82	2798.24	5089.47	3183.80	2798.23
8	5089.91	3188.16	2798.99	5089.91	3188.14	2798.98
9	5090.28	3192.21	2799.66	5090.28	3192.19	2799.66

Por último en las Figuras D20, D21 y D22 se van a comparar las variaciones de las constantes de rotación en función del estado de vibración entre los dos isotopólogos.

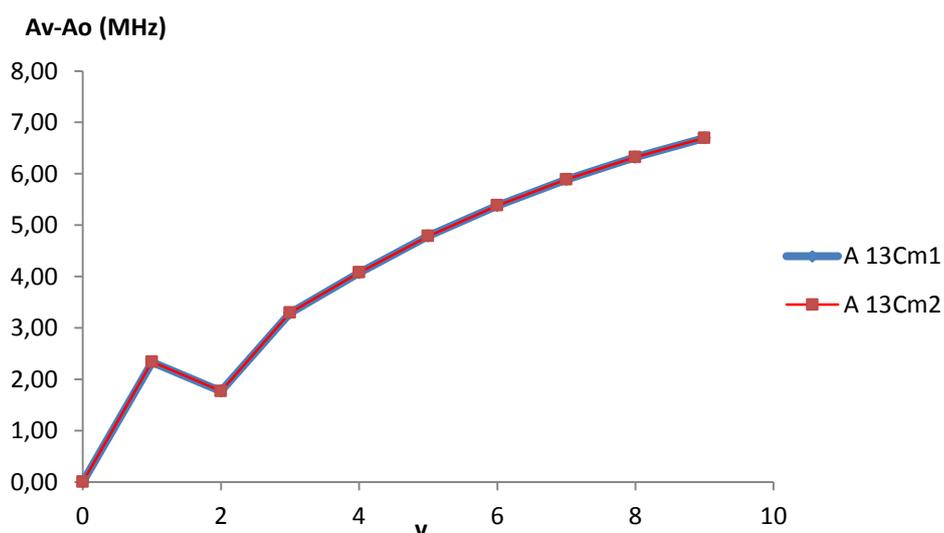


Figura D20. Comparación entre las variaciones de la constante de rotación A calculadas para ambos isotopómeros.

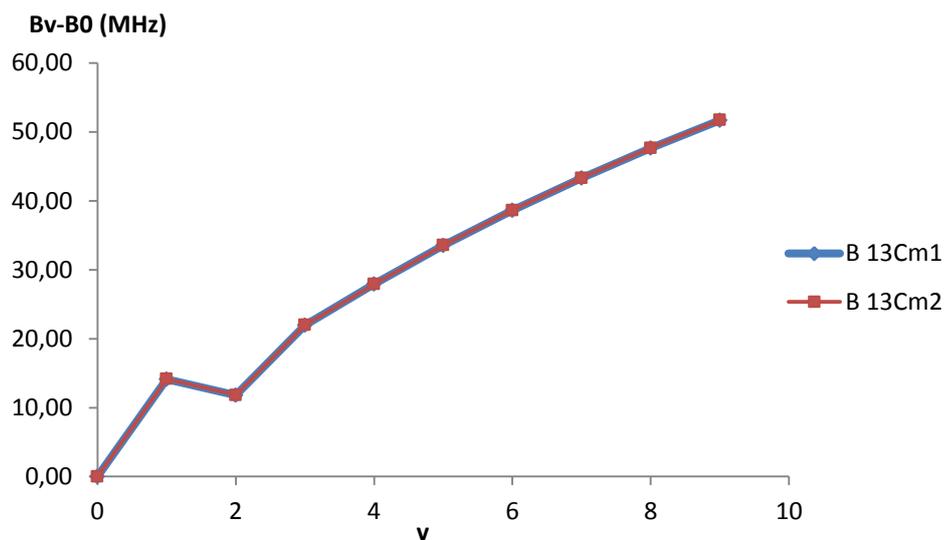


Figura D21. . Comparación entre las variaciones de la constante de rotación B calculadas para ambos isotopómeros.

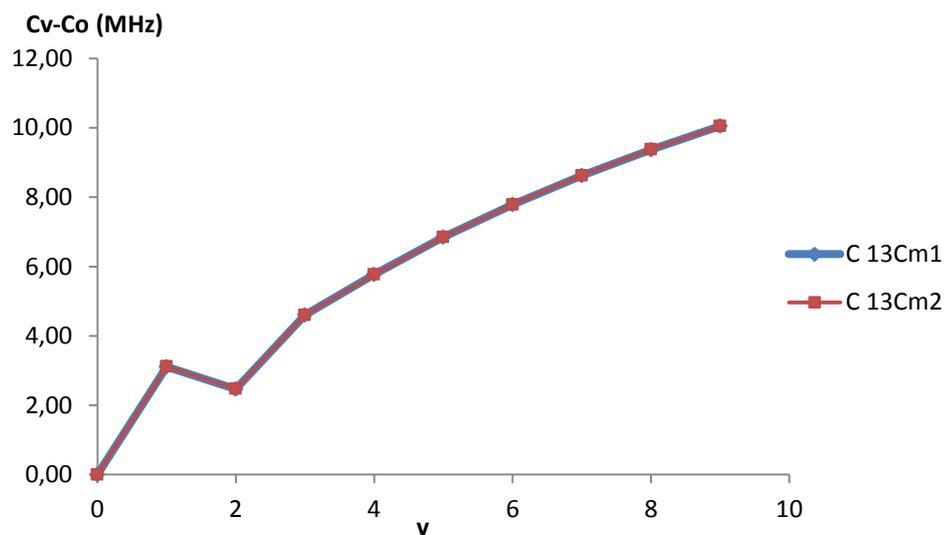


Figura D22. Comparación entre las variaciones de la constante de rotación C calculadas para ambos isotopómeros.

Como se observa tanto en la Tabla D11 como en las Figuras D20, D21 y D22 las constantes de rotación de ambos isotopólogos son equivalentes hasta el punto de superponerse. Esto se explica gracias a que también la masa reducida como vimos con anterioridad, es equivalente para los isotopólogos entre sí y con la molécula padre.

Por otro lado los valores esperados para la coordenada de vibración de ambos isotopólogos se recogen en las Tablas D12 y D13.

Tabla D12. Valores esperados de la coordenada de vibración en los nueve primeros estados de vibración y el estado fundamental para el isotopólogo $^{13}\text{C}_{\text{m1}}\text{-3,3-DMO}$.

$^{13}\text{C}_{\text{m1}}\text{ 3,3-DMO}$				
v	$\langle X \rangle$	$\langle X^2 \rangle$	$\langle X^3 \rangle$	$\langle X^4 \rangle$
0	0.00072	1.49	0.0019	4.32
1	0.00043	2.38	0.0009	8.05
2	0.00036	2.28	0.0013	10.19
3	0.00026	2.97	0.0014	15.10
4	0.00034	3.40	0.0019	19.68
5	0.00038	3.83	0.0024	24.56
6	0.00041	4.22	0.0029	29.66
7	0.00045	4.59	0.0034	34.95
8	0.00048	4.95	0.0040	40.43
9	0.00052	5.29	0.0045	46.08

Tabla D13. Valores esperados de la coordenada de vibración en los nueve primeros estados de vibración y el estado fundamental para el isotopólogo $^{13}\text{C}_{\text{m2}}\text{-3,3-DMO}$.

$^{13}\text{C}_{\text{m2}}\text{ 3,3-DMO}$				
v	$\langle X \rangle$	$\langle X^2 \rangle$	$\langle X^3 \rangle$	$\langle X^4 \rangle$
0	0.00111	1.74	0.0031	5.52
1	0.00084	2.56	0.0021	9.14
2	0.00043	2.24	0.0016	10.48
3	0.00024	3.03	0.0014	15.88
4	0.00034	3.45	0.0020	20.50
5	0.00038	3.88	0.0025	25.49
6	0.00042	4.27	0.0030	30.66
7	0.00045	4.65	0.0035	36.02
8	0.00049	5.00	0.0040	41.57
9	0.00052	5.35	0.0046	47.29

Como se observa en las anteriores tablas, los valores esperados para la coordenada de vibración de potencias impares tienen valores muy pequeños y su contribución es prácticamente nula. Es decir, los valores esperados de potencias impares no son relevantes porque la variación de la masa reducida, como ya vimos, es prácticamente equivalente a la del padre y por tanto la variación del término de energía cinética del Hamiltoniano de vibración apenas sufre variación con respecto al de la molécula padre.

En la tabla D11 vienen recogidos los valores de las constantes de rotación calculados por el programa PCC. Para concluir en la Tabla D14 se muestra la comparación entre los valores de las constantes de rotación, entre las calculadas a partir del modelo de la dinámica molecular, de un modelo convencional de la estructura y las observadas experimentalmente para los isotopólogos.

Tras la vista de estos resultados, el modelo utilizado empleando la función de onda y el estudio de la dinámica por el camino de mínima energía para obtener la estructura, permite predecir la equivalencia de los carbonos, y además se observan valores de las constantes calculadas mediante este método, similares a los observados.

Tabla D13. Valores observados y calculados de la estructura, bien mediante un método convencional de la estructura, o bien mediante la consideración de la estructura como la variación de la dinámica molecular a lo largo de la función de potencial, para los isotópicos de ^{13}C de los grupos metilo del 3,3-DMO.

	$^{13}\text{C}_m$	$^{13}\text{C}_{m1}$	$^{13}\text{C}_{m2}$	$^{13}\text{C}_{m1}$	$^{13}\text{C}_{m2}$	$^{13}\text{C}_{m1}$	$^{13}\text{C}_{m2}$
	3,3-DMO	3,3-DMO	3,3-DMO	3,3-DMO	3,3-DMO	3,3-DMO	3,3-DMO
	Observado	Calculadas^b	Calculadas^b	Calculadas^c	Calculadas^c	Corregidas^d	Corregidas^d
A	5088.938(11)^a	5102.24	5075.46	5079.80	5079.80	5088.31	5088.31
B	3138.7898(2)	3130.76	3145.96	3116.18	3116.18	3138.56	3138.56
C	2792.6970(2)	2790.27	2794.25	2783.97	2783.97	2792.47	2792.47

^a error estándar en unidades del último dígito.

^b Constantes de rotación calculadas con la estructura derivada de los datos experimentales.²

^c Constantes de rotación calculadas a partir de un la consideración de la estructura como la variación de la dinámica molecular a lo largo de la función de potencial.

^d Constantes corregidas considerando la expresión $B_{corr} = B_{calc} \cdot \frac{(B_{obs})_{Padre}}{(B_{calc})_{Padre}}$

RESULTADOS

-
- ¹ J. C. López, A. G. Lesarri, R. M. Villamañán, J. L. Alonso, *J. Mol. Spectrosc.*, 141, 231-242 (1990).
- ² R. Sánchez, S. Blanco, A. Lesarri, J. C. López, J. L. Alonso, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 1157-1163 (2005).
- ³ J. A. Duckett, T. L. Smithson, H. Wieser, *J. Mol. Spectrosc.*, 69, 159-165 (1978).
- ⁴ S. I. Chan, D. Stelman, *J. Mol. Spectrosc.*, 10, 278-299 (1963).
- ⁵ H. M. Pickett, *J. Chem. Phys.*, 56, 1715-1723 (1972).
- ⁶ H. M. Pickett, H. L. Strauss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 7281-7290 (1970).

Conclusiones

En nuestro trabajo se ha estudiado el efecto de la sustitución isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ para los grupos metilo de la molécula de 3,3-DMO. A partir de consideraciones clásicas, que consideran la estructura desde el punto de vista de ángulos de enlace y distancias definidas, la estructura plegada del anillo define ambos carbonos como no equivalentes. Sin embargo experimentalmente se ha observado que sí que lo son.

Para explicar este efecto hemos considerado la estructura sobre una base mecanocuántica a partir de la función de potencial y del cambio de la estructura a lo largo del camino de mínima energía para la vibración de *ring puckering*, a partir de los cuales hemos calculado los valores esperados de las constantes de rotación para los dos isotopólogos ^{13}C -3,3-DMO.

El cálculo de las geometrías y de la función de potencial se llevó a cabo usando método *ab initio*. En primer lugar se seleccionó el nivel de los cálculos, de modo que los mejores cálculos obtenidos fueron mediante el método CCSD y las bases 6-311G(d,p) y 6-311++G(d,p). De las estructuras *ab initio* se ha obtenido la variación de las constantes de rotación y la de la masa reducida de vibración con la coordenada correspondiente.

Por otro lado se desarrolló un programa de cálculo para el cálculo de los valores esperados de las constantes de rotación en los distintos estados de vibración, obteniendo la dependencia de los términos de energía cinética del Hamiltoniano de vibración con la coordenada de vibración. Las pruebas del programa con los datos de la molécula padre fueron satisfactorias. En los cálculos llevados a cabo para los dos ^{13}C -3,3-DMO se observó que el término de energía cinética del Hamiltoniano de vibración no muestra una variación significativa. De la misma forma se observó que la variación de las constantes de rotación para cada isotopólogo de ^{13}C -3,3-DMO en función de los estados de vibración es idéntica.

Esto permitió concluir que mediante esta consideración de la estructura sobre una base mecanocuántica a partir de la función de potencial y de la dinámica molecular se demuestra que ambos carbonos son efectivamente equivalentes.

Por otro lado se ha visto que los cálculos computacionales, en este caso cálculos *ab initio* de alto nivel, son necesarios para obtener una buena descripción de la dinámica molecular y de la función de potencial, por lo que se concluye que para el estudio de los modos de gran amplitud se complementan los estudios teóricos con los experimentales.

Anexo 1

ELEMENTOS DE LA MATRIZ DE ENERGÍA MEDIANTE LA TRANSFORMACIÓN DE CHAN Y STELMAN.

$$\langle X \rangle_{v,v+1} = (v+1)^{1/2}$$

$$\langle P \rangle_{v,v+1} = -i(v+1)^{1/2}$$

$$\langle X \rangle_{v,v-1} = v^{1/2}$$

$$\langle P \rangle_{v,v-1} = i(v)^{1/2}$$

$$\langle PXP \rangle_{v,v+1} = [v+1]^{3/2}$$

$$\langle PXP \rangle_{v,v+3} = -[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}$$

$$\langle P^2 \rangle_{v,v} = 2v+1$$

$$\langle P^2 \rangle_{v,v-2} = -[v(v+1)]^{1/2}$$

$$\langle P^2 \rangle_{v,v+2} = -[(v+1)(v+2)]^{1/2}$$

$$\langle X^2 \rangle_{v,v} = 2v+1$$

$$\langle X^2 \rangle_{v,v-2} = [v(v+1)]^{1/2}$$

$$\langle X^2 \rangle_{v,v+2} = [(v+1)(v+2)]^{1/2}$$

$$\langle PX^2P \rangle_{v,v} = [2v^2 + 2v + 3]$$

$$\langle PX^2P \rangle_{v,v+2} = 0$$

$$\langle PX^2P \rangle_{v,v+4} = -[(v+1)(v+2)(v+3)(v+4)]^{1/2}$$

$$\langle X^3 \rangle_{v,v+1} = 3(v+1)^{3/2}$$

$$\langle X^3 \rangle_{v,v+3} = [(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}$$

$$\langle X^3 \rangle_{v,v-1} = 3v^{3/2}$$

$$\langle X^3 \rangle_{v,v-3} = [v(v-1)(v-2)]^{1/2}$$

$$\langle PX^3P \rangle_{v,v+1} = (2v^2 + 4v + 9)[v+1]^{1/2}$$

$$\langle PX^3P \rangle_{v,v+3} = -(v+2)[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2}$$

$$\langle PX^3P \rangle_{v,v+5} = -[(v+1)(v+2)(v+3)(v+4)(v+5)]^{1/2}$$

$$\langle X^4 \rangle_{v,v} = 3(2v^2 + 2v + 1)$$

$$\langle X^4 \rangle_{v,v+2} = (4v + 6)[(v + 1)(v + 2)]^{1/2}$$

$$\langle X^4 \rangle_{v,v+4} = [(v + 1)(v + 2)(v + 3)(v + 4)]^{1/2}$$

$$\langle PX^4P \rangle_{v,v} = (4v^3 + 6v^2 + 32v + 15)$$

$$\langle PX^4P \rangle_{v,v+2} = (v^2 + 3v + 15)[(v + 1)(v + 2)]^{1/2}$$

$$\langle PX^4P \rangle_{v,v+4} = -(2v + 5)[(v + 1)(v + 2)(v + 3)(v + 4)]^{1/2}$$

$$\langle PX^4P \rangle_{v,v+6} = -[(v + 1)(v + 2)(v + 3)(v + 4)(v + 5)(v + 6)]^{1/2}$$

$$\langle X^5 \rangle_{v,v+1} = 5(2v^2 + 4v + 3)(v + 1)^{1/2}$$

$$\langle X^5 \rangle_{v,v+3} = (5v + 10)[(v + 1)(v + 2)(v + 3)]^{1/2}$$

$$\langle X^5 \rangle_{v,v+5} = [(v + 1)(v + 2)(v + 3)(v + 4)(v + 5)]^{1/2}$$

$$\langle PX^5P \rangle_{v,v+1} = -(v^3 + 4v^2 + 24v - 15)[v + 1]^{1/2}$$

$$\langle PX^5P \rangle_{v,v+3} = -(v^2 + 22v + 45)[(v + 1)(v + 2)(v + 3)]^{1/2}$$

$$\langle PX^5P \rangle_{v,v+5} = -(3v + 19)[(v + 1)(v + 2)(v + 3)(v + 4)(v + 5)]^{1/2}$$

$$\langle PX^5P \rangle_{v,v+7} = -[(v + 1)(v + 2)(v + 3)(v + 4)(v + 5)(v + 6)(v + 7)]^{1/2}$$

$$\langle X^6 \rangle_{v,v} = 20v^3 + 30v^2 + 40v + 15$$

$$\langle X^6 \rangle_{v,v+2} = 15(v^2 + 3v + 3)[(v + 1)(v + 2)]^{1/2}$$

$$\langle X^6 \rangle_{v,v+4} = (6v + 15)[(v + 1)(v + 2)(v + 3)(v + 4)]^{1/2}$$

$$\langle X^6 \rangle_{v,v+6} = [(v + 1)(v + 2)(v + 3)(v + 4)(v + 5)(v + 6)]^{1/2}$$

$$\langle PX^6P \rangle_{v,v} = 5(2v^4 + 4v^3 + 46v^2 + 44v + 21)$$

$$\langle PX^6P \rangle_{v,v+2} = 2(2v^2 + 9v + 79)v[(v+1)(v+2)]^{1/2}$$

$$\langle PX^6P \rangle_{v,v+4} = -4v(v+5)[(v+1)(v+2)(v+3)(v+4)]^{1/2}$$

$$\langle PX^6P \rangle_{v,v+6} = -2(2v+7)[(v+1)(v+2)(v+3)(v+4)(v+5)(v+6)]^{1/2}$$

$$\langle PX^6P \rangle_{v,v+8} = -[(v+1)(v+2)(v+3)(v+4)(v+5)(v+6)(v+7)(v+8)]^{1/2}$$