



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

**Generación y caracterización de benzonitrilo
deuterado mediante espectroscopia rotacional y
experimentos de descarga eléctrica**

Autor/a: Roberto Álvarez Caballero

Tutor/es/as: Cristóbal Pérez Cuadrado y

Amanda Steber

2023

Índice:

	Paginas.
1- Resumen/Abstract	4
2- Introducción	5
2.1- Astroquímica y el estudio de compuestos en el espacio	5
2.2- Instrumental empleado	6
2.3- Espectroscopia Rotacional	8
2.3.1- Introducción	8
2.3.2- Modelo Clásico del Rotor Rígido	9
2.3.3- Operador Hamiltoniano Rotacional	13
2.3.4- Niveles de Energía y Funciones de Onda Rotacionales	15
2.3.5- Niveles de Selección	17
2.3.6- Espectros Rotacionales	18
2.4- Métodos Computacionales	19
2.4.1- Introducción	19
2.4.2- Métodos Clásicos	19
2.4.3- Métodos Cuánticos	21
2.4.4- Funciones de Base	23
3- Resultados	24
3.1- Resultados Teóricos	24
3.1.1- Modelo B3LYP/ def2tzvp	24
3.1.2- Modelo B3LYP/ 6-311++G (d, p)	25
3.1.3- Modelo MP2/ 6-311++G (d, p)	26
3.2- Resultados Experimentales	27
4- Conclusiones Finales	32
5- Anexos	33
6- Bibliografía	39

1- RESUMEN/ABSTRACT:

En este trabajo de fin de grado estudiaremos el espectro de rotación del benzonitrilo monodeuterado con sus correspondientes regioisómeros dependiendo de si el átomo de deuterio se encuentra en posición orto, meta o para, respecto al grupo nitrilo. Buscamos estudiar estos compuestos ya que serán de interés para el estudio astroquímico del espacio. Esto lo llevaremos a cabo combinando varios métodos de cálculo computacional para la predicción de parámetros moleculares con espectroscopia de rotación en la región del microondas.

Para dicha espectroscopia rotacional emplearemos un espectrómetro de microondas de banda ancha, con el cual recogeremos el espectro en un intervalo de 2 a 18GHz. Dicho espectro lo analizaremos y compararemos con las predicciones teóricas de los cálculos realizados por el programa de cálculo, empleando en el proceso la teoría del funcional de la densidad con la base B3LYP, principalmente, con el fin de verificar la utilidad del método teórico para poder aplicarlo de cara a la identificación molecular y su posterior detección potencial del mismo en el medio interestelar.

In this thesis we will study the rotational spectrum of monodeuterated benzonitrile with its corresponding regioisomers depending on whether the deuterium atom is in the ortho, meta or para position with respect to the nitrile group. We seek to study these compounds as they will be of interest for the astrochemical study of the interstellar medium. We will do this by combining several computational methods to predict molecular parameters of interest with rotational spectroscopy in the microwave region.

For the rotational spectroscopy we will use a broadband microwave spectrometer, with which we will collect the spectrum in the range of 2 to 18 GHz. This spectrum will be analysed and compared with the theoretical predictions, using in the process the theory of the density functional with the B3LYP base, mainly, in order to verify the usefulness of the theoretical method to identify the molecular species and to the study of the potential detection of the compound in the interstellar medium.

2- INTRODUCCIÓN:

2.1- Astroquímica y el estudio de compuestos en el espacio:

La astroquímica es la ciencia centrada en el estudio de procesos tanto químicos como físicos que tiene lugar en diferentes regiones del espacio [1] [2]. Posee dos bases principales para llevar a cabo este estudio:

1. Determinar la composición química de un determinado material o compuesto que se encuentre en el medio interestelar
2. Comprender las razones por las que dicho material o compuesto estudiado tiene la composición dicha composición establecida.

Como ayuda para estos estudios se tiene en cuenta el postulado planteado en su momento por seldom, el cual decía:

“Si las propiedades establecidas para un modelo teórico concuerdan con las propiedades observadas en un objeto real, entonces los parámetros que describen el modelo teórico también describirán el objeto real” [3]

Pese a lo que dice este postulado, los parámetros de un modelo teórico no coincidirán por completo con el modelo real, por lo que se estableció que, si coincidían los suficientes parámetros, se considera que dicho postulado se sigue cumpliendo.

Aplicando este postulado a nuestro estudio, como ya veremos, obtendremos experimentalmente múltiples señales en el espectro resultante, donde no todas se podrán relacionarse con nuestro espectro teórico, por lo que buscaremos relacionar el mayor número posible de señales verificando así la relación entre nuestra predicción teórica y los resultados experimentales, y con ello su validez para su aplicación a la búsqueda de dichos isómeros del benzonitrilo en el medio interestelar.

Esto también presentará una ventaja a la hora de estudiar regiones nuevas del espacio, puesto que una vez se han determinado los parámetros rotacionales experimentales, se podrán emplear para detectar dicha molécula a la que se le corresponden los parámetros en cualquier lugar que se desee estudiar del espacio, actuando como las huellas dactilares del mismo, pudiendo por lo tanto detectar su presencia o ausencia en cualquier sitio de donde recojamos un espectro rotacional.

Como indica el nombre de la molécula que será objeto de estudio, poseerá un átomo de deuterio en su composición. Esta clase de compuestos están siendo investigados muy recientemente, de modo que hay aún muy pocos estudios sobre el tema.

Estos se basan principalmente en las denominadas “nubes frías interestelares” donde estudios recientes dicen que sirven como trazadores para determinar que nubes podrán llegar a colapsar y terminar dando lugar a una estrella. [4][5][6]

Otros estudios se centran en el “fraccionamiento del deuterio” el cual nos proporciona información sobre los primeros momento de una especie protoestelar. [7]

Como ya he mencionado, aunque se estudian diversas regiones del espacio, nosotros nos centraremos en las nubes frías interestelares, en las cuales la composición de las moléculas que la forman dependerá de las condiciones a las que se encuentre el medio, pudiendo variar en función de la densidad, la temperatura, el grado de ionización y la radiación. [8]

Estas condiciones, junto con el ya mencionado trazado con deuterio nos permite establecer que nubes serán más propensas a colapsar y formar estrellas, las cuales deben ser nubes con una densidad alta y unas temperaturas muy bajas, de unos -200°C , y en las cuales no llegaran a producir este fenómeno.

Cabe destacar de cara a los resultados obtenidos que no poseeremos esta molécula de inicio, sino que con el instrumental que empleamos para el estudio haremos reaccionar acetronitrilo con benceno monodeuterado, de manera que, por la forma en que reaccionan, en el espectro registrado habrá presentes múltiples transiciones pertenecientes a los diferentes compuestos que se hayan podido llegar a formar durante la reacción, pero eso lo veremos a continuación.

2.2- Instrumental empleado:

Para realizar las medidas mencionadas emplearemos un espectrómetro de microondas de banda ancha [9], el cual emitirá una onda con una frecuencia que la sitúa en la región del microondas a través de los compuestos de interés, los cuales se habrán introducido en una cámara de vacío con ayuda de un gas de muestra compuesto por argón y helio (se suele usar neón, pero es más caro), produciéndose una expansión supersónica en el proceso, la cual provocara un enfriamiento drástico de los compuestos de interés, además de provocar que todo compuesto se aisle del resto, evitando que reaccionen de nuevo entre si y permitiendo que los podamos medir y registrar en el espectro que obtengamos. Destacar que para poder llevar a cabo esta medición en condiciones, la muestra analizada deberá encontrarse en estado gaseoso y, en caso contrario, realizar un proceso previo de reacción que garantiza obtener el compuesto de interés en estado gaseoso.

A continuación, entraré en más detalles sobre su funcionamiento según los diferentes componentes relevantes [10] [11] [12] [13]:

> Equipo de inyección: este componente consta de dos partes importantes enfocadas a la inyección de la muestra: un inyector compuesto principalmente por un sistema de muelles y un pulsador, el cual no deja pasar la muestra si se encuentra bloqueando el orificio de salida, por lo que podremos programar una frecuencia de pulsación, con la cual nos será posible realizar múltiples medidas sin desperdiciar muestra, además de evitar saturar el detector.

Sin embargo, precisar de un proceso de optimización con el fin de lograr el paso de la mayor cantidad de gas de muestra durante la pulsación, lo cual requerirá de una posterior delicadeza para evitar la pérdida de la optimización obtenida.

El otro componente destacable es el generador de descargas, el cual se emplea principalmente para provocar la ruptura de los reactivos introducidos, haciendo que los componentes

generados en el proceso se recombinen entre sí para generar tanto los productos deseados como otros múltiples componentes, los cuales también podremos detectar con el equipo.

Está compuesto por dos electrodos de cobre empaquetados en múltiples capas de material aislante para evitar que entren en contacto entre sí. Se encuentra a continuación de la cámara de inyección, y su función es producir una diferencia de potencial entre ellos, provocando la ya mencionada ruptura y recombinación de los diferentes componentes del gas de muestra.

Es muy importante limpiar el equipo generador de descargas en profundidad periódicamente durante el experimento para evitar problemas en las medidas, además de cambiar la punta de la cámara de inyección, pues se desgasta y se ensucia en el proceso, pudiendo provocar problemas en el aislamiento durante la inyección.

> Cámara de vacío: Gran cavidad en la que generaremos un vacío para favorecer la medida de la muestra deseada. Esto se debe al efecto denominado “expansión supersónica” donde el compuesto deseado, al entrar en contacto el medio externo y el vacío se produce un enfriado brusco del mismo, lo cual hará que se expanda a una velocidad superior a la del sonido (puede alcanzar una velocidad de Mach >1).

Esto favorece la separación y diferenciación de los compuestos formados en el generador de descargas durante la inyección, favoreciendo la medida de los mismos. Cabe destacar que el vacío que se alcanza y mantiene se logra mediante una primera bomba mecánica de vacío, seguida de una segunda bomba difusora, la cual trabajara en ciclos de evaporación-condensación empleando aceites de bajo punto de ebullición.

> Antenas de emisión de microondas: Grandes antenas localizadas dentro de la cámara de vacío las cuales poseen una doble función en el equipo: una de ellas actúa como emisor de microondas para provocar la excitación de los diferentes compuestos de la muestra, mientras que la otra antena actuara como receptor de la onda emitida, la cual como es lógico se habrá visto modificada generando así el espectro resultante que estudiaremos.

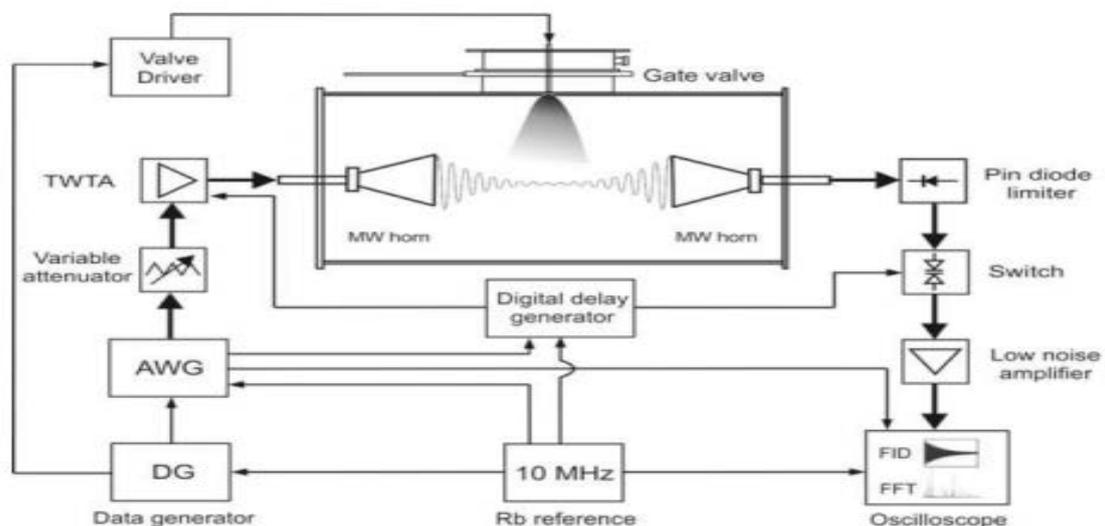


Figura 1: Esquema del equipo de espectroscopia de microondas de banda ancha

> Equipos de lectura y emisión de señal: Para lograr producir la señal, además de transcribirla y estudiarla emplearemos varios equipos de amplificadores y osciloscopios.

Los amplificadores se usan para poder hacer que la señal que hemos producido con el equipo se encuentre en el intervalo de frecuencia que deseamos medir, pudiendo destacar que emplearemos un conjunto de los mismos para medir en el intervalo de 2-8 GHz y otro conjunto para medir en el intervalo de 8-18 GHz.

Los resultados que se obtienen del empleo de este equipo serán los que posteriormente compararemos con los datos teóricos que obtendremos empleando un programa de cálculo.

2.3- Espectroscopia rotacional:

2.3.1 introducción

La espectroscopia rotacional se define como el estudio de las transiciones entre niveles rotacionales que se producen a causa de los movimientos de rotación de una molécula [14] [15]. Dicho movimiento, a su vez, formará parte de los movimientos internos de una molécula, los cuales, como sabemos, se pueden separar del resto de movimientos de una molécula realizando la aproximación de Born-Oppenheimer.

De esta forma, por ejemplo, si quisiéramos calcular la energía cinética de una molécula, ésta la podremos descomponer en los tres movimientos diferentes que posee la molécula: vibracional, rotacional (ambos movimientos internucleares) y traslacional.

Partiendo de esto que hemos dicho, podremos concluir que cualquier valor de energía de una molécula se podrá descomponer de la siguiente forma:

$$E = E_{tras} + E_{int} \quad (1)$$

Donde la energía interna indicada será la combinación de la componente vibracional y la componente rotacional, suponiendo que se puedan diferenciar con claridad, de lo contrario podremos plantear dicha energía de la forma siguiente:

$$E_{int} = E_{rot} + E_{vib} + E_{rot-vib} \quad (2)$$

Y su correspondiente planteamiento para la ecuación de Schrödinger será:

$$[\hat{T}_{int} + V]\Psi_{int}(t_i) = E_{int}\Psi_{int} \quad (3)$$

Donde T será el operador energía cinética de los movimientos internos de la molécula la cual, al igual que la energía, podremos descomponerlos suponiendo que pudiésemos separar ambos movimientos internos, quedándonos de la forma siguiente:

$$\hat{T}_{int} = \hat{T}_{rot} + \hat{T}_{vib} + \hat{T}_{rot-vib} \quad (4)$$

Pudiendo entonces separar las ecuaciones de Schrödinger para el movimiento rotacional y vibracional, teniendo en cuenta que la interacción de un movimiento con el otro que

planteábamos en las ecuaciones (2 y 4) podrá despreciarse en una primera aproximación al poseer un valor muy bajo en comparación con el resto de componentes, de manera que nos quedara:

$$\hat{T}_{rot}\Psi_{rot} = E_{rot}\Psi_{rot} \quad (5)$$

$$[\hat{T}_{vib} + V]\Psi_{vib} = E_{vib}\Psi_{vib} \quad (6)$$

Donde V será la función energía potencial, la cual dependerá únicamente de la distancia internuclear de los átomos.

Cabe destacar que esta suposición que hemos planteado también implicara que necesitaremos tres coordenadas para poder distinguir los movimientos rotacionales y 3N-6 coordenadas para los movimientos vibracionales, recordando que serán 3N-5 si la molécula estudiada fuese lineal.

2.3.2 Modelo Clásico del Rotor rígido

Aunque en el estudio del benzonitrilo monodeuterado empleemos el modelo del motor semirrígido para los cálculos, necesitaremos ver la base sobre la que se sustenta, la cual consiste en un modelo clásico en el que consideramos que la molécula estudiada rotara como si fuese un rotor rígido, el cual supone que los átomos de la molécula poseen una distancia fija entre sí [16].

Para empezar con este modelo deberemos establecer el Hamiltoniano rotacional del movimiento a partir de la función hamiltoniano clásica. Para ello usaremos dos sistemas de coordenadas con el fin de representar el movimiento: Uno fijo en el espacio, usando los términos XYZ, y uno fijo a la molécula, con los términos xyz, ambos con el origen en el centro de masas. Considerando que no actúa ninguna fuerza externa sobre la molécula, toda la energía rotacional será cinética, quedando por lo tanto el Hamiltoniano como:

$$H = T = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i V_i^2 \quad (7)$$

Donde V_i es la velocidad del i-esimo átomo respecto al sistema fijo de la molécula, siendo su ecuación correspondiente:

$$V_i = v_i + \omega \times r_i \quad (8)$$

Donde ω será la velocidad angular con la que rota la molécula, y r_i será el vector de posición del i-esimo átomo respecto al sistema fijo. Este sistema fijo al que me refiero se escoge teniendo como objetivo que rote con la molécula para lograr que los átomos no se muevan respecto al mismo, logrando que $v_i=0$, de manera que nos quedara la siguiente ecuación para el operador energía cinética:

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i [\omega \times r_i]^2 \quad (9)$$

Sabiendo esto, continuaremos planteando la ecuación para el cálculo del momento angular total L de la molécula, la cual es la suma de todos los momentos de cada átomo, la cual será:

$$L = \sum_{i=1}^N m_i r_i \times V_i = \sum_{i=1}^N m_i r_i \times [\omega \times r_i] \quad (10)$$

La cual desarrollaremos valiéndonos de la relación vectorial $A \times (B \times A) = A^2 B - A(A \cdot B)$ podremos desarrollar la ecuación anterior obteniendo la siguiente expresión:

$$L = \sum_{i=1}^N m_i [r_i^2 \omega - r_i (r_i \omega)] \quad (11)$$

A partir de la cual podremos llegar a replantearla para los diferentes componentes xyz de las coordenadas en la propia molécula quedándonos de la forma siguiente para una de las coordenadas, por ejemplo, la componente x:

$$L_x = \sum_{i=1}^N m_i [r_{ix}^2 \omega_x - r_{ix} \sum_{\alpha=xyz} r_{i\alpha} \omega_\alpha] = \sum_{\alpha} \sum_i m_i [\delta_{ix} r_i^2 - r_{ix} r_{i\alpha}] \omega_\alpha \quad (12)$$

En ambas ecuaciones se trataría de un desarrollo muy largo a la hora de realizar los cálculos, por lo que para simplificarlo introduciremos los siguientes términos para las componentes de x:

$$I_{xx} = \sum_i m_i [r_i^2 - r_{ix}^2] = \sum_i m_i [r_{iy}^2 + r_{iz}^2] \quad (13)$$

$$I_{xy} = -\sum_i m_i r_{ix} r_{iy} \quad (14)$$

$$I_{xz} = -\sum_i m_i r_{ix} r_{iz} \quad (15)$$

De manera que la expresión para la componente x del momento angular será:

$$L_x = I_{xx} \omega_x + I_{xy} \omega_y + I_{xz} \omega_z \quad (16)$$

Pudiendo obtener esta misma expresión de forma análoga para los componentes y e z, quedándonos de esta forma respectivamente:

$$I_{yx} = -\sum_i m_i r_{iy} r_{ix} \quad (17) \quad I_{zx} = -\sum_i m_i r_{iz} r_{ix} \quad (18)$$

$$I_{yy} = \sum_i m_i [r_{ix}^2 + r_{iz}^2] \quad (19) \quad I_{zy} = -\sum_i m_i r_{iz} r_{iy} \quad (20)$$

$$I_{yz} = -\sum_i m_i r_{iy} r_{iz} \quad (21) \quad I_{zz} = \sum_i m_i [r_{ix}^2 + r_{iy}^2] \quad (22)$$

$$L_y = I_{yx} \omega_x + I_{yy} \omega_y + I_{yz} \omega_z \quad (23) \quad L_z = I_{zx} \omega_x + I_{zy} \omega_y + I_{zz} \omega_z \quad (24)$$

Cabe destacar que las componentes I_{xx} , I_{yy} e I_{zz} serán los momentos de inercia de la molécula, mientras que el resto de componentes planteados serán diferentes productos de inercia, de ahí que sus ecuaciones correspondientes sean diferentes.

Con estas componentes podremos obtener una simplificación para el cálculo del momento angular total mediante una relación entre la matriz formada por los componentes I que ya hemos planteado para cada componente, relacionándolo con las componentes correspondientes de la velocidad angular de la molécula, obteniendo la siguiente notación matricial, junto con la ecuación deducida de dicha relación:

$$\begin{pmatrix} L_x \\ L_y \\ L_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \rightarrow L = I\omega \quad (25)$$

Con ayuda de esta ecuación, y de la relación vectorial $(A \times B) \cdot (A \times B) = A^2 B^2 - (A \cdot B)^2$ podremos desarrollar la ecuación 9 para obtener la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} T &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i [\omega \times r_i] \cdot [\omega \times r_i] = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i [\omega^2 r_i^2 - (\omega \cdot r_i)^2] = \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i [\omega \cdot \omega r_i^2 - \omega r_i \omega r_i] = \frac{1}{2} \omega \sum_{i=1}^N m_i [\omega r_i^2 - r_i \omega r_i] \quad (26) \end{aligned}$$

Donde la componente del sumatorio se corresponderá con el momento angular del sistema de manera que simplificaremos la ecuación de la energía cinética quedándonos la siguiente expresión:

$$T = \frac{1}{2} \omega L \quad (27)$$

Si aplicásemos la ecuación 25 a esta expresión podremos plantear la energía cinética en notación matricial en función de los momentos de inercia de la molécula

$$T = \frac{1}{2} \omega^T I \omega \quad (28)$$

Volviendo a las coordenadas fijas de la molécula, cabe destacar que sus posiciones respecto al núcleo serán arbitrarias, por lo que las escogeremos con el objetivo de obtener una matriz del momento de inercia sea únicamente diagonal. Aquellos ejes que cumplan esto se les denominará ejes principales de inercia y me referiré a ellas como a, b y c. De esta forma, los componentes del momento angular, si nos referimos a ellos respecto a los ejes principales de inercia nos quedaran de la forma siguiente:

$$L_a = I_a \omega_a \quad (29) \quad L_b = I_b \omega_b \quad (30) \quad L_c = I_c \omega_c \quad (31)$$

Estas expresiones las podremos sustituir en la ecuación 27 para poder expresar la energía cinética en función de los ejes principales de inercia, obteniendo la siguiente ecuación:

$$T = \frac{L_a^2}{2I_a} + \frac{L_b^2}{2I_b} + \frac{L_c^2}{2I_c} \quad (32)$$

Sin embargo, aunque ya haya dicho que en los ejes principales de inercia la matriz I tendría solo los componentes diagonales, deberemos hallar un método más efectivo para encontrar dichos ejes. Para ello, plantearemos la ecuación para el momento de inercia de un cuerpo rígido respecto a un eje de rotación arbitraria α :

$$I_\alpha = \sum_{i=1}^N m_i s_i^2 \quad (33)$$

Donde s_i es la distancia entre el eje α y la partícula de masa m_i . Cabe destacar que I_α dependerá del eje que hayamos elegido. Si empleamos los ejes que pasan por el centro de masas podremos hacer una representación en 3D de los momentos de inercia, marcando a

ambos lados del propio centro de masas, de tal forma que la representación tendrá forma de elipsoide, denominada elipsoide de inercia.

Cabe destacar que la distancia de un punto del elipsoide al centro de masa tendrá un valor de $1/(I_\alpha)^{1/2}$. Los ejes de rotación del elipsoide se corresponderán con a, b y c, pudiendo ordenar sus correspondientes momentos de inercia de la siguiente forma, la cual se estableció por convenio: $I_a \leq I_b \leq I_c$.

Según la relación que haya entre los momentos de inercia podremos clasificar los diferentes tipos posibles de rotores rígidos, los cuales recogeremos en la tabla siguiente [17]:

Trompo esférico	$I_a = I_b = I_c$
Molécula Lineal	$I_a = 0 \quad I_b = I_c$
Trompo simétrico alargado (Prolate)	$I_a < I_b = I_c$
Trompo simétrico achatado (Oblate)	$I_a = I_b < I_c$
Trompo Asimétrico	$I_a < I_b < I_c$

Tabla 1: Clasificación de los rotores rígido según los momentos de inercia

Tras ver todas estas ecuaciones establecidas empleando el modelo del rotor rígido deberemos comprender una cosa, y es que los átomos no permanecerán totalmente quietos al sufrir un movimiento de rotación, ya que habrá fuerzas centrífugas que distorsionaran la geometría de la molécula y modificarán sus momentos de inercia ya mencionados. A esto se le denomina "Distorsión centrífuga" y provocará que las constantes rotacionales se reduzcan, además de que los niveles de energía que predice el modelo del rotor rígido serán más cercanos de lo debido. Esto nos llevará a tener que plantear un modelo de rotor semirrígido para poder tener esta distorsión en cuenta.

Dicho efecto lo podremos considerar de forma empírica para modelos de rotores rígidos como el esférico y el simétrico, tanto achatado como alargado, de manera que la ecuación para las frecuencias de absorción de una transición entre estados J y J+1 quedará de la forma siguiente:

$$\nu(J \rightarrow J + 1) = 2(B_{[v]} - D_{JK}K^2)(J + 1) - 4D_J(J + 1)^3 \quad (34)$$

Donde el término D_J será la denominada constante de distorsión centrífuga, la cual variará su valor en función de la facilidad de los enlaces de estirarse.

Para nuestro caso, aunque en otros, deberíamos de tenerla en cuenta, dicha constante tendrá un valor lo suficientemente bajo como para poder despreciarlo, de modo que podremos emplear las ecuaciones planteadas para el modelo del rotor rígido.

2.3.3 Operador Hamiltoniano Rotacional

A continuación plantearemos el que sería el operador hamiltoniano mecanocuántico partiendo de su expresión clásica en función de los momentos angulares (ecuación 32), sustituyendo los componentes del momento angular por sus operadores, obteniendo:

$$\hat{H} = \frac{\hat{J}_a^2}{2I_a} + \frac{\hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c} \quad (35)$$

Donde empleamos la notación de J para el momento angular, lo cual es habitual en sistemas moleculares. [18]

Para poder relacionar la orientación de las coordenadas fija en el cuerpo (notación abc) respecto al sistema de coordenadas fijo en el espacio que ya habíamos mencionado (notación XYZ) emplearemos los llamados ángulos de Euler (θ , ϕ y χ).

Estos ángulos poseerán los siguientes intervalos de variación: $0 \leq \theta \leq \pi$; $0 \leq \phi \leq 2\pi$; $0 \leq \chi \leq 2\pi$

Los ángulos de rotación respecto a los distintos ejes OZ, Oc y ON (ejes de rotación planteados que relacionan ambos sistemas de coordenadas, más una componente normal N) de la molécula serán los propios ángulos de Euler, quedando los operadores J de esta forma:

$$\hat{J}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (36) \quad \hat{J}_c = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \chi} \quad (37) \quad \hat{J}_N = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (38)$$

Con estas expresiones podremos obtener los operadores J_a , J_b y J_c .

Los componentes de J_N se corresponderán con el producto escalar del vector J y el vector unitario e_N , el cual posee la dirección del eje ON, de manera que obtendremos la siguiente expresión, la cual podremos simplificar:

$$J_N = e_N J = (e_N e_a) J_a + (e_N e_b) J_b + (e_N e_c) J_c \rightarrow J_N = \sin \chi J_a + \cos \chi J_b \quad (39)$$

Por otra parte, la componente J_z poseerá la expresión siguiente al realizar un desarrollo similar al que hemos hecho en la ecuación anterior:

$$J_z = -\sin \theta \cos \chi J_a + \sin \theta \sin \chi J_b + \cos \theta J_c \quad (40)$$

Si interpretamos estas dos ecuaciones planteadas como dos ecuaciones con dos incógnitas (J_a y J_b), obtendremos la siguiente ecuación para ellos tras realizar el desarrollo de las ecuaciones:

$$J_a = -\cos \chi \csc \theta J_z + \cos \chi \cot \theta J_c + \sin \chi J_N \quad (41)$$

$$J_b = \sin \chi \csc \theta J_z - \sin \chi \cot \theta J_c + \cos \chi J_N \quad (42)$$

Con esto podremos sustituir los componentes J planteados por sus correspondientes operadores, de manera que nos quedará:

$$\hat{J}_a = -i\hbar \left[-\cos \chi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \cos \chi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} + \sin \chi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (43)$$

$$\hat{J}_b = -i\hbar \left[\sin \chi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \phi} - \sin \chi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \chi} + \cos \chi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (44)$$

$$\hat{J}_c = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (45)$$

Los cuales buscábamos, ya que relacionan ambos sistemas de coordenadas.

Ya que con un desarrollo análogo al realizado pero para los operadores del sistema de coordenadas fijo en el espacio obtendremos:

$$\hat{J}_x = -i\hbar \left[-\cos \Phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \Phi} + \cos \Phi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \chi} - \sin \Phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (46)$$

$$\hat{J}_y = -i\hbar \left[-\sin \Phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \Phi} + \sin \Phi \csc \theta \frac{\partial}{\partial \chi} + \cos \Phi \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (47)$$

$$\hat{J}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \Phi} \quad (48)$$

Los cuales estarán relacionados entre sí a partir del operador del momento angular al cuadrado, el cual estará dado por:

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2 \quad (49)$$

Donde, si sustituimos los operadores correspondientes obtendremos:

$$\hat{J}^2 = -\hbar^2 \left[\csc^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} + \csc^2 \theta \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} - 2 \cot \theta \csc \theta \frac{\partial^2}{\partial \chi \partial \Phi} + \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right] \quad (50)$$

A relación de conmutación entre los diferentes operadores del momento angular simplificarán la determinación de los niveles de energía del sistema. Cabe destacar que dichas relaciones, recogidas en la siguiente tabla, satisfarán las relaciones de conmutación habituales para el momento angular:

$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hbar \hat{J}_z$	$[\hat{J}_a, \hat{J}_b] = i\hbar \hat{J}_c$
$[\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hbar \hat{J}_x$	$[\hat{J}_b, \hat{J}_c] = i\hbar \hat{J}_a$
$[\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hbar \hat{J}_y$	$[\hat{J}_c, \hat{J}_a] = i\hbar \hat{J}_b$
$[\hat{J}^2, \hat{J}_x] = [\hat{J}^2, \hat{J}_y] = [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0$	$[\hat{J}^2, \hat{J}_a] = [\hat{J}^2, \hat{J}_b] = [\hat{J}^2, \hat{J}_c] = 0$
$[\hat{J}_x, \hat{J}_a] = [\hat{J}_x, \hat{J}_b] = [\hat{J}_x, \hat{J}_c] = 0$	
$[\hat{J}_y, \hat{J}_a] = [\hat{J}_y, \hat{J}_b] = [\hat{J}_y, \hat{J}_c] = 0$	
$[\hat{J}_z, \hat{J}_a] = [\hat{J}_z, \hat{J}_b] = [\hat{J}_z, \hat{J}_c] = 0$	

Tabla 2: Relaciones de conmutación entre los operadores del momento angular

También se demostrará que el operador Hamiltoniano conmutara con los operadores J^2 y J_z , pero sin llegar a conmutar con el operador J_c , con el cual obtendremos el siguiente conmutador:

$$[\hat{H}, \hat{J}_c] = i\hbar \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) (\hat{J}_a \hat{J}_b + \hat{J}_b \hat{J}_a) \quad (51)$$

2.3.4 Niveles de energía y Funciones de onda Rotacionales:

Con el operador Hamiltoniano obtenido en el anterior apartado (ecuación 34) podremos plantear la siguiente solución para la ecuación de Schrödinger:

$$\left(\frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}\right)\Psi(\theta, \Phi, \chi) = E\Psi(\theta, \Phi, \chi) \quad (52)$$

Y, como también establecimos en el apartado anterior, dicho operador conmuta con J^2 y J_z , podremos escoger estos operadores como funciones propias, de tal forma que obtendríamos:

$$\hat{H}\Psi(\theta, \Phi, \chi) = E\Psi(\theta, \Phi, \chi) \rightarrow \hat{J}^2\Psi(\theta, \Phi, \chi) = J(J+1)\hbar^2\Psi(\theta, \Phi, \chi) \quad J = 0, 1, 2 \dots \quad (53)$$

$$\hat{J}_z\Psi(\theta, \Phi, \chi) = M\hbar\Psi(\theta, \Phi, \chi) \quad M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J \quad (54)$$

Para este trabajo, con estos datos, realizaremos un análisis de estas ecuaciones planteadas por separado para una molécula con una simetría de trompo asimétrico, la cual es la simetría de las moléculas de benzonitrilo monodeuterado que estudiaremos.

Cabe destacar que, a diferencia de los otros modelos de simetría, esta será la más complicada de estudiar debido a que el operador Hamiltoniano y el operador J_c no conmutan entre sí, ya que las funciones de onda no pueden expresarse como productos de funciones unidimensionales. [19]

Para ello, emplearemos el método de variaciones lineales, en el cual usaremos las funciones de onda del trompo simétrico para plantear las funciones variacionales del trompo asimétrico. Por lo tanto planteare la siguiente expresión:

$$\Psi^{(i)}(\theta, \Phi, \chi) = \sum_{J'} \sum_{K'} \sum_{M'} c_{J'K'M'}^{(i)} \varphi_{J'K'M'}(\theta, \Phi, \chi) \quad (55)$$

Donde el superíndice i servirá para enumerar las ecuaciones variacionales, y los subíndices $J'K'M'$ serán las funciones de onda del trompo simétrico.

Para solucionarlos nos aprovecharemos de las funciones propias de los operadores que conmutan con el Hamiltoniano, ya que serán funciones propias también del mismo, además de tener valores definidos para las funciones de onda J y M .

Teniendo esto en cuenta, necesitaremos incluir en el sumatorio planteado las funciones propias del trompo simétrico.

Cuyos valores de J y M coincidan con los del trompo asimétrico, extendiéndose sobre los $2J+1$ valores posibles de K , quedándonos entonces:

$$\Psi_{JM}^{(i)}(\theta, \Phi, \chi) = \sum_{K'=-J}^{K'=J} c_{J'K'M'}^{(i)} \varphi_{J'K'M'}(\theta, \Phi, \chi) \quad (56)$$

Concluimos entonces que para poder calcular y obtener su energía rotacional deberemos resolver e determinante secular de orden $2J+1$ de tal forma que:

$$\det|H_{K'K''} - E\delta_{K'K''}| = 0 \quad (57) \quad H_{K'K''} = \langle \varphi_{J'K'M} | \hat{H} | \varphi_{J'K''M} \rangle = \langle JK'M | \hat{H} | JK''M \rangle \quad (58)$$

Si en lugar de las funciones del trompo simétrico usamos las funciones del trompo simétrico achatado, obtendremos en su lugar las siguientes expresiones:

$$H_{K,K} = \langle JKM | \hat{H} | JKM \rangle = \frac{\hbar}{2}(A+B)[J(J+1) - K^2] + hCK^2 \quad (59)$$

$$H_{K,K\pm 2} = \langle JKM | \hat{H} | JKM \pm 2 \rangle = \frac{h}{4} (A - B) [J(J + 1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} [J(J + 1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{\frac{1}{2}} \quad (60)$$

Para resolver el mencionado determinante secular, agruparemos los valores en pares e impares, usando para ellos unos subíndices de -1, 0 y 1, obteniendo así un determinante ordenado por bloques, el cual podremos evaluar empleando las ecuaciones anteriores, de manera que nos quedará lo siguiente:

$$\begin{vmatrix} H_{-1,-1} - E & H_{-1,1} & H_{-1,0} \\ H_{1,-1} & H_{1,1} - E & H_{1,0} \\ H_{0,-1} & H_{0,1} & H_{0,0} - E \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \begin{vmatrix} \frac{h}{2}(A + B + 2C) - E & \frac{h}{2}(A - B) & 0 \\ \frac{h}{2}(A - B) & \frac{1}{2}(A + B + 2C) - E & 0 \\ 0 & 0 & h(A + B) - E \end{vmatrix} = 0 \quad (61)$$

Si resolvemos este determinante obtendremos los valores energéticos de $h(B+C)$, $h(A+C)$ y $h(A+B)$, las cuales podremos ordenarlos con ayuda del subíndice τ , el cual varía entre $-J$ y J según aumenta la energía, pudiendo recoger las diferentes ecuaciones según el valor de J en la tabla siguiente:

J_K	$E(J_K)/h$
0_0	0
1_1	$A + B$
1_0	$A + C$
1_{-1}	$B + C$
2_2	$2A + 2B + 2C + 2\sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$
2_1	$4A + B + C$
2_0	$A + 4B + C$
2_{-1}	$A + B + 4C$
2_{-2}	$2A + 2B + 2C - 2\sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$
3_3	$5A + 5B + 2C + 2\sqrt{4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)}$
3_2	$5A + 2B + 5C + 2\sqrt{4(A - C)^2 + (A - B)(B - C)}$
3_1	$2A + 5B + 5C + 2\sqrt{4(B - C)^2 + (A - B)(A - C)}$
3_0	$4A + 4B + 4C$
3_{-1}	$5A + 5B + 2C - 2\sqrt{4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)}$
3_{-2}	$5A + 2B + 5C - 2\sqrt{4(A - C)^2 + (A - B)(B - C)}$
3_{-3}	$2A + 5B + 5C - 2\sqrt{4(B - C)^2 + (A - B)(A - C)}$

Tabla 3: Ecuaciones para el cálculo de los niveles de energía en función de los valores de J y de A, B y C

Donde podemos apreciar como los niveles de energía estarán $2J+1$ degenerados, los cuales serán los valores que podrá adquirir el número cuántico M , aunque esto no interfiere en el cálculo de estos niveles.

La constante B del trompo asimétrico podrá tener cualquier valor que esté comprendido entre A y C .

Cabe destacar que al pasar del trompo simétrico al asimétrico se resolverá la degeneración de esto asociada al número cuántico K .

Entonces podremos designar los niveles de energía del trompo asimétrico especificando los valores absolutos de K correspondientes a los niveles de los trompos alargados (K_a) y achatado (K_c), con los que se correlacionan. Estos valores los podremos escribir como subíndices de J (J_{K_a} , J_{K_c}).

Cabe destacar que ni estos valores de K ni los valores de τ son números cuánticos verdaderos del trompo asimétrico, aunque se demuestra que $\tau = K_a - K_c$.

Con los números cuánticos A, B y C que hemos obtenido podremos además especificar el grado de asimetría κ de la molécula estudiada a través de la siguiente ecuación:

$$\kappa = \frac{2B-A-C}{A-C} \quad (62)$$

Cuyo valor resultante estará comprendido entre -1 y +1.

2.3.5 Reglas de Selección

En este apartado trataré las condiciones que deberán darse para poder obtener transiciones rotacionales que podremos observar en el espectro. [20]

Para empezar, la molécula deberá poseer un momento dipolar eléctrico permanente, expresado por μ_e , distinto de cero. Teniendo esto en cuenta, toda transición estará permitida siempre que la siguiente integral sea también distinta de cero:

$$\langle \Psi_{int} | \mu | \Psi'_{int} \rangle = \int \Psi_{int}^* \mu \Psi'_{int} d\tau_{int} \quad (63)$$

Donde los componentes ψ serán las funciones de onda internucleares de la molécula.

En este caso, como en el apartado anterior, me centraré en el caso del trompo asimétrico, donde deberemos evaluar las integrales del momento dipolar de transición rotacional y así obtener las condiciones para que una transición esté permitida mediante el método de las combinaciones lineales.

El vector del momento dipolar que ya hemos mencionado podrá tener en este caso una orientación arbitraria.

En cualquier caso, las reglas de selección que obtendremos para los números cuánticos M y J serán:

$$\Delta M = 0, \pm 1 \quad \Delta J = 0, \pm 1 \quad (64)$$

En el caso del número cuántico K, podremos emplearlos para designar los niveles rotacionales. Si suponemos que las integrales rotacionales que no lleguen a anularse sean las del componente del momento dipolar permanente a, μ_a , darán lugar a las denominadas transiciones de tipo a, pudiendo obtener las transiciones de tipo b y c realizando una suposición análoga para los componentes del momento dipolar b y c. Una forma de simplificar estos tres tipos de transiciones a la hora de distinguirlas, sería a través de las reglas de selección de los números cuánticos K_a y K_c , ya que estos podrán adquirir una serie de valores concretos según el tipo de transición:

$$\textit{Tipo a: } \Delta K_a = 0, (\pm 2, \pm 4, \dots) \quad \Delta K_c = \pm 1, (\pm 3, \pm 5, \dots) \quad (65)$$

$$\textit{Tipo b: } \Delta K_a = \pm 1, (\pm 3, \pm 5, \dots) \quad \Delta K_c = \pm 1, (\pm 3, \pm 5, \dots) \quad (66)$$

$$\text{Tipo c: } \Delta K_a = \pm 1, (\pm 3, \pm 5, \dots) \quad \Delta K_c = 0, (\pm 2, \pm 4, \dots) \quad (67)$$

Donde las transiciones superiores a uno serán mucho más débiles, por lo que se tendrán menos en cuenta al ser más difíciles de observar, aunque sirvan para clasificar dichas transiciones según su tipo.

2.3.6 Espectros Rotacionales

Como ya hemos visto, las moléculas que presentan un trompo asimétrico, como la que estudiamos en este trabajo, presentan tres tipos de transiciones, por lo que su espectro será más complejo que en el caso de los otros tipos de modos de simetría.

Podremos obtener las diferentes frecuencias de absorción de las transiciones ayudándonos de la Tabla 2 que vimos anteriormente, obteniendo las siguientes expresiones para las primeras transiciones rotacionales:

$\nu(0_{00} \rightarrow 1_{01})$	$B + C$
$\nu(1_{11} \rightarrow 2_{12})$	$B + 3C$
$\nu(1_{01} \rightarrow 2_{02})$	$2A + B + C - 2[(B - C)^2 + (A - C)(A - B)]^{\frac{1}{2}}$
$\nu(1_{10} \rightarrow 2_{11})$	$3B + C$
$\nu(1_{11} \rightarrow 1_{10})$	$B - C$
$\nu(2_{12} \rightarrow 2_{11})$	$3(B - C)$
$\nu(2_{21} \rightarrow 2_{20})$	$B + C - 2A + 2[(B - C)^2 + (A - C)(A - B)]^{\frac{1}{2}}$

Tabla 4: Ecuaciones para las transiciones rotacionales en función de las ecuaciones obtenidas previamente en la tabla 3

Estas ecuaciones podrán emplearse para determinar los valores de A, B y C a partir de resultados experimentales que puedan obtenerse en un laboratorio.

Cabe mencionar que si el eje de rotación carece de algún componente en a, b o c, en el espectro no llegaremos a observar las transiciones de ese tipo, reduciendo el número de líneas observadas y, por lo tanto, facilitándonos la caracterización del espectro.

2.4 Métodos Computacionales

2.4.1 Introducción

Todas estas ecuaciones y expresiones planteadas durante el apartado anterior deberán emplearse para poder realizar un estudio experimental del espectro de rotación de una molécula. [21]

Sin embargo, lo que haremos en su lugar para reducir la carga de trabajo será plantear un modelo teórico de la molécula ayudándonos de un programa de cálculo, el cual nos permita realizar una simulación del compuesto de interés, junto con los cálculos ya mencionados.

Con esta simulación podremos realizar un estudio cuantitativo del sistema químico que planteemos, de modo que podamos complementar a la posterior experimentación que realizaremos y así poder sacar conclusiones más fácilmente.

Cabe destacar que, como era de esperar, a la hora de estudiar compuestos que se encuentran en el espacio, esta necesidad de desarrollar un modelo teórico será imperativa a la hora de realizar, como haremos en este trabajo. Una predicción de los resultados que esperaremos obtener tras el proceso experimental.

Dicho esto, para poder tratar este tema en condiciones deberemos hablar de los dos tipos de métodos de cálculo computacional: los métodos clásicos y los métodos cuánticos.

2.4.2 Métodos Clásicos

Estos métodos tienen como base la mecánica clásica de una forma muy simple al plantearse las moléculas como un sistema de muelles y bolas, de manera que este tipo de métodos tendrán como objetivo principal estudiar la energía mecánica requerida en una deformación de la molécula que se quiera estudiar. [22]

Realmente, aunque se puedan llegar a emplear en estudios de moléculas de gran tamaño sobre las que no se produce reacción alguna como primera aproximación o en métodos híbrido que combinan tanto mecánica clásica como mecánica cuántica, al no tener en cuenta ningún tipo de efecto cuántico sobre la molécula de interés, no son unos métodos útiles a la hora de realizar estudios como el que nos ocupa.

Podremos destacar la ya mencionada mecánica molecular basada en la consideración de un modelo de bolas y muelles, denominado campo de fuerzas.

Este método parte de la idea de que todo enlace tiene una longitud y un ángulo de equilibrio, provocando que la energía de todo el sistema aumente si se produce alguna desviación.

Junto a esto deberemos destacar que los átomos estarán sometidos a un campo de fuerzas, el cual tendrá varios términos a tener en cuenta, los cuales están recogidos en la siguiente expresión para la energía:

$$E = E_{enl} + E_{ang} + E_{tor} + E_{vdW} + E_{elec} + E_{cross} \quad (68)$$

Donde cada término se corresponderá con las siguientes contribuciones:

- Energía del tensor de enlace (E_{enl}): Es la contribución energética debido a la modificación de las distancias de enlace. La podremos calcular empleando dos métodos

- Método del oscilador armónico: $E = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2$ (69)
- Método del pozo de potencial de Morse: $E(r) = D_e[1 - e^{-\beta(r-r_e)}]^2$ (70)

- Energía de deformación angular (E_{ang}): Contribución energética provocada por alterar el Angulo entre enlaces. Podemos calcularla con la siguiente ecuación:

$$E(\theta) = k_\theta(\theta - \theta_e)^2 \quad (71)$$

Donde θ Es el Angulo nuevo y θ_e será el Angulo de equilibrio

- Energía de deformación torsional (E_{tor}): Contribución debida a la rotación alrededor de un enlace. LA calcularemos de la forma siguiente:

$$E_{tor} = \sum_n V_n [1 + \cos(n\tau - \tau_0)] \quad (72)$$

- Energía de Van der Waals: Esta contribución será nula a grandes distancias interatómicas, poseerá un valor negativo cuando la distancia interatómica es intermedia, y será positiva a corta distancia. Podremos calcular su contribución con la ecuación:

$$E_{vdW} = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (73)$$

- Energía de interacción electrostática (E_{elec}): Se basa en el principio de que la electronegatividad de los átomos no se reparte uniformemente. Según el tipo de interacción podremos tenerla en cuenta de dos formas:

- Para cargas atómicas: $E_{elec} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r}$ (74)
- Para dipolos (deberemos asignar momentos dipolares a los enlaces):

$$E_{elec} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} (\cos \gamma - 3 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2) \quad (75)$$

- Energía por términos cruzados (E_{cross}) Introducimos este término para tener en cuenta que los tres primeros términos ya mencionados podrán acoplarse entre sí.

Emplear este tipo de métodos para llevar a cabo modelos teóricos tendrá la ventaja de llevarse a cabo más rápido, de ahí que se suele emplear para sistemas moleculares muy grandes, además de que nos proporcionará datos sobre la geometría, la energía, las frecuencias de vibración y algunas otras magnitudes termodinámicas para la molécula que se estudie.

Sin embargo, para sistemas más pequeños y concretos como el que hemos abordado presenta el problema de que es poco preciso y fiable, pudiendo llevarnos a poseer un modelo erróneo, además de que no nos dará información sobre propiedades electrónicas ni procesos en los que intervengan cambios electrónicos debido a la hipótesis de partida.

2.4.3 Métodos Cuánticos

Como su propio nombre indica, este tipo de métodos computacionales emplearán ecuaciones de mecánica cuántica para llevar a cabo el modelo teórico.

Esto implicaría que el proceso de cálculo será más lento, por lo que cuanto más grande sea la molécula que se desea estudiar, más tardará en hacer los cálculos. Además, como mencionábamos en el anterior apartado, en este caso sí que se obtendrá información sobre propiedades electrónicas y procesos relacionados, como la ruptura o formación de enlaces a mayores de la información dada por los métodos moleculares.

Dentro de esta categoría encontraremos varias metodologías diferentes, las cuales se distinguirán entre sí según como aborden el cálculo del Hamiltoniano de la ecuación de

Schrödinger y/o de como abordan el cálculo de distintos elementos del determinante secular. Podremos distinguir:

- Métodos semiempíricos: Podrán desprejir términos del Hamiltoniano o simplificar algunas integrales ya que se podrán desprejir, o simplemente obtener sus valores a partir de información experimental. Podremos destacar:

- Método Hückel: Se suele aplicar en hidrocarburos planos conjugados. Como características principales, que admitirá la separabilidad entre electrones σ y π , ya que se centrará principalmente en estudiar los electrones π . Cabe destacar que podremos introducir modificaciones para poder tratar moléculas con heteroátomos como piridinas o furanos.
- Método Hückel extendido: A diferencia del otro método, este trata sistemas más generales, ya que en este caso considerará únicamente los electrones de valencia. Se tratará de un método rápido y simple, proporcionando información aproximada de los orbitales moleculares y sus energías, aunque no permitirá optimizar la geometría de la molécula que estudiemos.

Podríamos profundizar aún más en estos dos métodos, pero en este trabajo no los emplearemos para realizar los cálculos teóricos, para lo cual emplearemos los dos métodos que veremos a continuación.

- Métodos ab initio: Estos métodos resuelven la ecuación de Schrödinger sin emplear parámetros externos, gracias a lo cual nos proporcionaran información precisa de los sistemas en los que sean relevantes los efectos cuánticos.

Esto lo hará proponiendo un Hamiltoniano efectivo, es decir, que evaluará las integrales solo con valores de constantes universales, por lo que no empleará información experimental. Podremos clasificar estos métodos en:

- Métodos Hartree-Fock (HF) o de campo autoconsciente: Consideraremos la repulsión inter electrónica como promedio. Se basará en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica donde, como ya hemos establecido, consideraremos la interacción promediada para cada electrón con el resto de electrones, asumiendo una distribución de carga inicial que iremos mejorando iterativamente, de manera que la función de onda la expresará de la forma siguiente:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \Phi(r_1)\Phi(r_2)\Phi(r_3) \dots \Phi(r_n) \quad (76)$$

Sin embargo, este método presentará un problema que el siguiente solucionará, lo cual consiste en no considerar explícitamente la correlación electrónica al emplear un promedio.

- Métodos post-Hartree-Fock (post-HF): Cuantificara la limitación del método anterior mediante la denominada energía de correlación, la cual podremos obtener con la ecuación siguiente:

$$E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF} \quad (77)$$

Su magnitud será del 1% pero, como estamos interesados en magnitudes relativas, ésta podría dar lugar a un gran error en estas magnitudes. Para evitar este problema se desarrollaron métodos que incorporen la correlación electrónica:

- Interacción de Configuraciones (CI): Expresaremos la función de onda como una combinación lineal de la función Hartree-Fock y las de los estados excitados, para así optimizar los coeficientes de combinación lineal

$$\Psi^{CI} = a_0 \Psi^{HF} + \sum_S a_S \Psi^S + \sum_D a_D \Psi^D + \sum_T a_T \Psi^T + \dots = \sum_k a_k \Psi^{(k)} \quad (78)$$

- Método multiconfiguracional (MCSCF): Sera similar al CI, pero optimizando los orbitales además de los coeficientes de combinación lineal.
- Métodos de perturbaciones (MP): Tratará la correlación electrónica como una perturbación sobre la función HF, de manera que las funciones de onda y la energía se calcularán como expansiones que incorporan dichas correcciones de orden n, quedándonos:

$$\Psi = \lambda_0 \Psi^{(0)} + \lambda_1 \Psi^{(1)} + \lambda_2 \Psi^{(2)} + \dots = \sum_K \lambda_K \Psi^{(K)} \quad (79)$$

$$E = \lambda_0 E^{(0)} + \lambda_1 E^{(1)} + \lambda_2 E^{(2)} + \dots = \sum_k \lambda_k E^{(k)} \quad (80)$$

Si truncamos estas series obtendremos los distintos niveles de aproximación, entre los cuales se encontrará la aproximación mp2, la cual será una de las aproximaciones que emplearemos en el desarrollo de los métodos teóricos en este trabajo.

Esta teoría consiste en dividir el hamiltoniano en dos, siendo uno el denominado Hamiltoniano cero y el otro será el denominado Hamiltoniano de perturbación, el cual será la diferencia entre el Hamiltoniano autentico y el cero ($H=H^0+H'$).

Con esto, si la aproximación fuese de primer orden, la energía se correspondería con la del método HF, mientras que a partir de esta aproximación empezarán a estar presentes los términos introducidos por las correcciones electrónicas ($E_{MP2}=E_{HF}+E_0$).

- Teoría del funcional de la densidad (DFT) [23]: Esta teoría, como su propio nombre indica, se centrará principalmente en la densidad electrónica ρ , sustituyendo la función de onda que hemos estado calculando con los métodos anteriores por dicha densidad.

Esta teoría se basará en el teorema de Hohenberg-Kohn, la cual establece que la energía del estado fundamental será funcional de la densidad electrónica, aunque se desconocerá la forma de ese funcional.

Podemos desarrollarla de una forma análoga al método HF, partiendo de una densidad inicial que iremos modificando iterativamente. La mayoría de funcionales planteados cambian su forma de tratar la contribución de intercambio y de correlación. El más destacable, siendo además el otro método que emplearemos en nuestros cálculos, será el denominado método B3LYP.

Este método será híbrido, es decir, que combinara varios parámetros de energía del método HF con otros parámetros energéticos, y sus correspondientes correcciones, de otros funcionales. Esto quiere decir que este método tendrá en cuenta una gran cantidad de parámetros empíricos, por lo que sus resultados serán por lo general bastante buenos y precisos con los que podremos obtener experimentalmente, de ahí su popularidad

2.4.4 Funciones de base

Establecido el método de cálculo que emplearemos para elaborar nuestro modelo teórico, deberemos establecer la base de cálculo. Deberemos tener en cuenta que cuanto mayor sea esta base, más tiempo tardará en llevarse a cabo el cálculo. Sabiendo esto, habrá dos tipos de funciones de base:

- Funciones de Slater: En comparación con las otras que diremos a continuación, estas describirán mejor el comportamiento atómico, necesitando para ello menos funciones. Sin embargo, a este tipo de funciones les costará resolver las integrales.
- Funciones Gaussianas: este tipo de funciones resolverá las integrales más fácilmente, por lo que se empleará de una forma más general.

Sin embargo, proporcionara unos resultados difusos, lo cual se solventará aumentando la cantidad de funciones empleadas para realizar el cálculo, provocando a su vez que los cálculos tarden más en realizarse.

Dichos los tipos de funciones, comentaremos más concretamente las que emplearemos en nuestro trabajo, las cuales serán:

- Def2-tvpz: se tratará de una base de Ahlrichs, la cual es una base contraída, es decir, que ha combinado alguna de las funciones denominadas primitivas para dar nuevas funciones que realizaran los cálculos.
- Cabe destacar que estas bases producirán un error similar a lo largo de toda la tabla periódica, lo cual hará más fácil el corregirlo para obtener un modelo bastante aproximado al modelo real.
- 6-311++G (d, p): Este tipo de funciones, denominadas difusas, poseerán el mismo número cuántico angular que los orbitales de valencia con exponentes pequeños.

- Cabe destacar que serán muy útiles en sistemas con una expansión de la distribución electrónica. Esta base en concreto planteará funciones difusas s y p para los átomos de C, además de funciones s para los átomos e Hidrogeno

3- Resultados:

En este apartado, como su nombre indica, recogeremos los diferentes resultados obtenidos a lo largo del estudio, tanto para los diferentes cálculos teóricos que hemos realizado para hacer las predicciones que emplearemos en el experimento, como los propios resultados obtenidos en el propio experimento.

3.1- Resultados teóricos

Como ya explicamos en el anterior apartado, emplearemos estos cálculos para poder realizar una predicción de las señales de los compuestos que deseamos y así poder obtener los resultados reales, los cuales podremos comparar para ver la utilidad y precisión de estos cálculos. Además, gracias a estos valores podremos obtener tanto el parámetro de asimetría (ecuación 62) como sus correspondientes momentos de inercia, empleando para ello la siguiente relación con las constantes rotacionales:

$$A = \frac{h}{8 \times \pi^2 \times I_A} \quad (81) \quad B = \frac{h}{8 \times \pi^2 \times I_B} \quad (82) \quad C = \frac{h}{8 \times \pi^2 \times I_C} \quad (83)$$

Donde, al despejar las ecuaciones, obtendremos las siguientes expresiones para los momentos de inercia:

$$I_A = \frac{h}{8 \times \pi^2 \times A} \quad (84) \quad I_B = \frac{h}{8 \times \pi^2 \times B} \quad (85) \quad I_C = \frac{h}{8 \times \pi^2 \times C} \quad (86)$$

Como programa de cálculo emplearemos *GaussView/Gaussian*, el cual nos permitirá tanto optimizar la molécula que planteamos como proporcionarnos todo cálculo que haya realizado para lograrlo, incluidos los parámetros rotacionales de interés. Como valor extra que incluiremos en los resultados será la energía electrónica de los cuatro isómeros, junto con la diferencia energética existente entre ellas.

3.1.1- Modelo B3LYP/ def2tzvp

Este será el principal modelo que emplearemos para predecir los valores experimentales ya que ha proporcionado resultados satisfactorios para sistemas similares.

Los resultados que hemos obtenido son los siguientes:

molécula	benzonitrilo	orto deuterado	meta duterado	para deuterado
A (GHz)	5.699045538	5.419135473	5.424130646	5.699046357
B (GHz)	1.554478284	1.553719334	1.533754468	1.50380469
C (GHz)	1.221343274	1.207513392	1.195662831	1.189841715
μ_A (Debye)	-4.7026212	-4.7025898	-4.7017917	-4.702619
μ_B (Debye)	-0.000075	-0.0171995	0.0883223	-0.0000801
μ_C (Debye)	-0.0000112	-0.0000111	-0.0000108	-0.0000106
I_A ($\text{amu} \times a_0^2$)	316.674	333.031	332.725	316.674
I_B ($\text{amu} \times a_0^2$)	1160.99	1161.56	1176.68	1200.12
I_C ($\text{amu} \times a_0^2$)	1477.67	1494.59	1509.41	1516.79
κ	-0.851202697	-0.835594963	-0.840087875	-0.860745741
E (Hartree)	-324.614547027999	-324.614547027970	-324.614547027971	-324.614547027938
ΔE (cm^{-1})	0	6.5184×10^{-6}	6.21113×10^{-6}	1.34977×10^{-5}

Tabla 3: Resultados del modelo B3LYP/ def2tzvp, donde los momentos de inercia se expresan en masa atómica por radio de Bohr al cuadrado y la variación de energía en cm^{-1} debido a que su valor en hartrees era del orden de 10^{-9}

Como podemos observar, los valores de los momentos de inercia obtenidos se ajustarán, como predijimos anteriormente, se ajusta al modelo de rotor rígido de un trompo asimétrico, como ya veíamos en la tabla 1. Por otra parte, lo más notable de estos valores serán las variaciones producidas en las constantes rotacionales según la posición del átomo de deuterio, provocando por lo general que las constante, según los alejamos entre sí, reduzcan su valor, salvo para el caso de la constante A, donde su valor en la disposición *para* pase a ser aproximadamente igual que la del benzonitrilo sin deuterar, lo cual nos indica que en esta posición apenas provocará distorsión sobre el grupo nitrilo, de ahí que el valor sea prácticamente el mismo. Donde sí se provocará la mayor distorsión en sus valores será en su valor de la energía ya que, al nivel de significación que plantea el programa, los isómeros orto y meta poseerán la misma energía que el benzonitrilo sin deuterar. Por último, podemos observar como la variación en la energía entre los isómeros será baja en términos de Hartree, de manera que los disponemos en unidades de cm^{-1} . Esto nos indicara que, al cambiar un átomo de hidrogeno por uno de deuterio, los cambios en la energía de la molécula llevaran a cambios pequeños en los valores energéticos, aunque ya hemos visto que afecte más notablemente al resto de valores recogidos en la tabla.

3.1.2- Modelo B3LYP/ 6-311++G (d, p)

Planteamos este modelo con el objetivo de comprobar y disponer de más de una predicción a la hora de realizar las aproximaciones de los resultados experimentales con una base de cálculo diferente, pero dentro de la misma teoría computacional.

Obtendremos de esta forma los siguientes resultados:

molécula	benzoniitrilo	orto deuterado	meta deuterado	para deuterado
A (GHz)	5.671463846	5.393121339	5.398038082	5.671463849
B (GHz)	1.548590329	1.547832239	1.527954072	1.498101309
C (GHz)	1.216441574	1.202665741	1.19086971	1.185068722
μ_A (Debye)	4.7421952	4.7421636	4.741357	-4.7421952
μ_B (Debye)	-0.0000205	-0.0173213	0.0891568	-0.000022
μ_C (Debye)	0.0000015	0.0000015	0.0000015	-0.0000015
I_A (amu x a_0^2)	318.214	334.638	334.333	318.214
I_B (amu x a_0^2)	1165.41	1165.98	1181.15	1204.69
I_C (amu x a_0^2)	1483.62	1500.62	1515.48	1522.9
κ	-0.8508879452	-0.835260635	-0.839757132	-0.860452511
E (Hartree)	-324.577736525	-324.577736525	-324.577736525	-324.577736519
ΔE (cm ⁻¹)	0.001316848	0.001316848	0.001316848	0

Tabla 4: Resultados del modelo B3LYP/ 6-311++G (d, p), donde los momentos de inercia se expresan en masa atómica por radio de Bohr al cuadrado y la variación de energía en cm⁻¹ debido a que su valor en hartrees era del orden de 10⁻⁹

En este caso podremos apreciar observaciones similares a las del modelo anterior, pudiendo destacar al comparar ambos métodos, que plantea un valor en el parámetro de simetría para el benzonitrilo más cercano al -1, además de unos resultados para las constantes rotacionales más bajos, provocando en consecuencia que los momentos de inercia sea más altos. Otro cambio destacable será en los momentos dipolares donde, considerando los resultados en términos absolutos, serán parecidos entre sí, pudiendo apreciar las variaciones en las componentes B y C a un nivel de significación del orden del 10⁻⁵, lo cuales son cambios a tener en cuenta al poder suponer cambios destacables a la hora de visualizar las transiciones, pues estas constantes serán las variables principales de las mismas, de manera que cualquier cambio en su valor podría desembocar en unas transiciones menos próximas a las que obtenemos experimentalmente.

3.1.3- Modelo MP2/ 6-311++G (d, p)

Este modelo lo planteamos, además de la misma razón que el modelo anterior, para comprobar las variaciones en los resultados que se generaran al realizar un cambio tanto en la teoría computacional como en la base de cálculo empleada, aunque esta coincida con la del modelo anterior.

Estos son los resultados que obtuvimos:

molécula	benzonitrilo	orto deuterado	meta duterado	para deuterado
A (GHz)	5.6282930714	5.3524887824	5.3572973714	5.6282594385
B (GHz)	1.5323973663	1.5316226046	1.5120378832	1.4825577162
C (GHz)	1.2044622728	1.1908570837	1.1792169514	1.1734543693
μ_A (Debye)	4.4460620	4.4460315	4.4452820	-4.4460666
μ_B (Debye)	0.0000656	-0.0161752	0.0832808	-0.0000105
μ_C (Debye)	0.0000028	0.0000027	0.0000028	-0.0000028
I_A (amu x a_0^2)	320.655	337.178	336.875	320.657
I_B (amu x a_0^2)	1177.72	1178.32	1193.58	1217.32
I_C (amu x a_0^2)	1498.38	1515.5	1530.46	1537.97
κ	-0.851741575	-0.836234657	-0.840682372	-0.861226993
E (Hartree)	-322.50413701	-322.50413678	-322.50413701	-322.50413686
ΔE (cm $^{-1}$)	0	0.052673911	0	0.032921195

Tabla 5: Resultados del modelo MP2/ 6-311++ (d, p), donde los momentos de inercia se expresan en masa atómica por radio de Bohr al cuadrado y la variación de energía en cm $^{-1}$ debido a que su valor en hartrees era del orden de 10^{-8}

Este será el único caso en el que el valor de la energía del isómero en para será mayor que el de los demás isómeros, aunque esta siga teniendo un valor que podríamos considerar despreciable al plantearla en unidades de Hartree al tratarse de un cambio del orden de 10^{-8} . Además, este será el modelo con los valores más bajos en lo que respecta a las constantes rotacionales, de manera que podremos esperar que su predicción del espectro estarán más desviadas respecto a los otros dos modelos, por lo que es de esperar que será el más desviado del espectro real de los compuestos, basándonos en lo ya mencionado sobre las teorías computacionales en el anterior apartado.

Por otra parte, comparando los tres métodos entre si desde el punto de vista energético, podremos apreciar las siguientes variaciones entre sí, las cuales recogemos en esta tabla:

Método	B3LYP/def2tzvp			
Isómero	Benzonitrilo	Orto deuterado	Meta deuterado	Para deuterado
E (Hartree)	-324.614547027999	-324.614547027970	-324.614547027971	-324.614547027938
ΔE (Hartree)	0	0	0	0
Método	B3LYP/6-311++G(d, p)			
Isómero	Benzonitrilo	Orto deuterado	Meta deuterado	Para deuterado
E (Hartree)	-324.577736525	-324.577736525	-324.577736525	-324.577736519
ΔE (Hartree)	0.036810503000	0.036810502970	0.036810502971	0.036810508938
Método	MP2/6-311++G(d,p)			
Isómero	Benzonitrilo	Orto deuterado	Meta deuterado	Para deuterado
E (Hartree)	-322.504137014139	-322.504136778993	-322.504137014139	-322.504136864414
ΔE (Hartree)	2.1104100139	2.1104102490	2.1104100138	2.1104101635

Tabla 6: Diferencia entre los valores de energía en Hartrees entre los tres modelos computacionales planteados

Como decíamos, podemos observar una diferencia notable entre este modelo y los otros dos producido al emplear otra teoría computacional con este, el cual tendrá en cuenta otras aproximaciones a la hora de realizar los cálculos.

3.2- Resultados experimentales

Con los resultados obtenidos de las predicciones teóricas podremos obtener los valores reales de las constantes rotacionales de las moléculas de manera experimental. Para ello emplearemos el programa de simulación *PgopherU64* con el cual podremos realizar una simulación de los espectros rotacionales que se formarían con nuestros valores teóricos y, al compararlos con el espectro real obtenido, podremos mover las frecuencias teóricas de las transiciones rotacionales para que se ajusten con las transiciones experimentales, de manera que obtendremos los valores de las constantes rotacionales experimentales para cada molécula estudiada.

Dicho esto, tras realizar el experimento obtuvimos diferentes segmentos del mismo espectro, de manera que obtuvimos como resultado las siguientes imágenes para llevar a cabo el análisis:

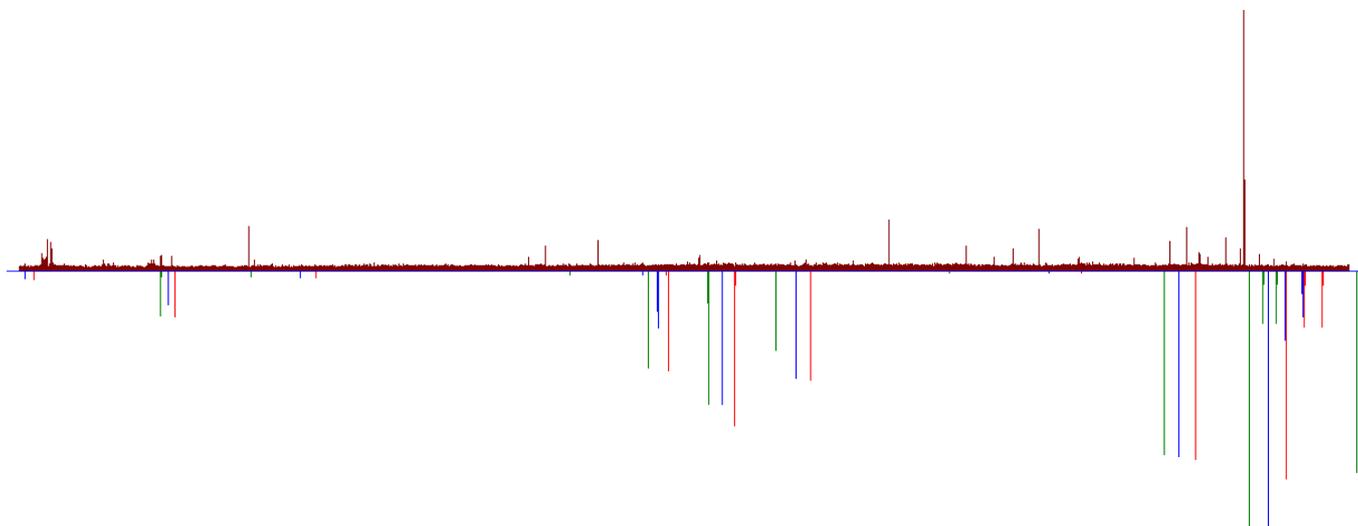


Figura 2: Espectro obtenido al realizar 1.45 millones de medidas en el intervalo de frecuencia de 2 - 8 GHz

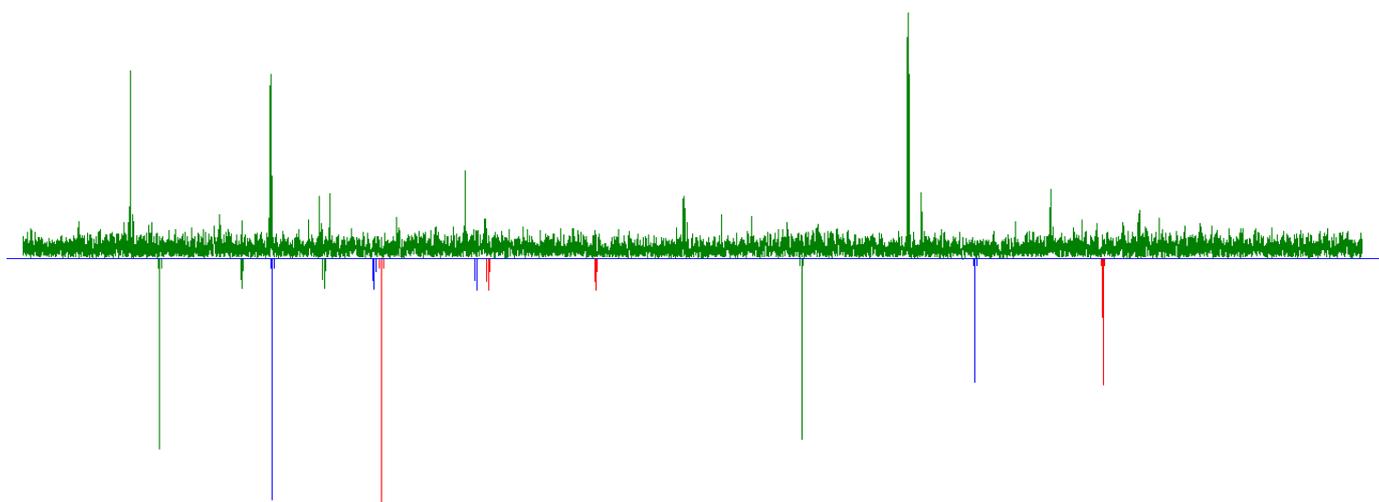


Figura 3: Espectro obtenido al realizar 100000 de medidas en el intervalo de frecuencia de 8 - 9 GHz

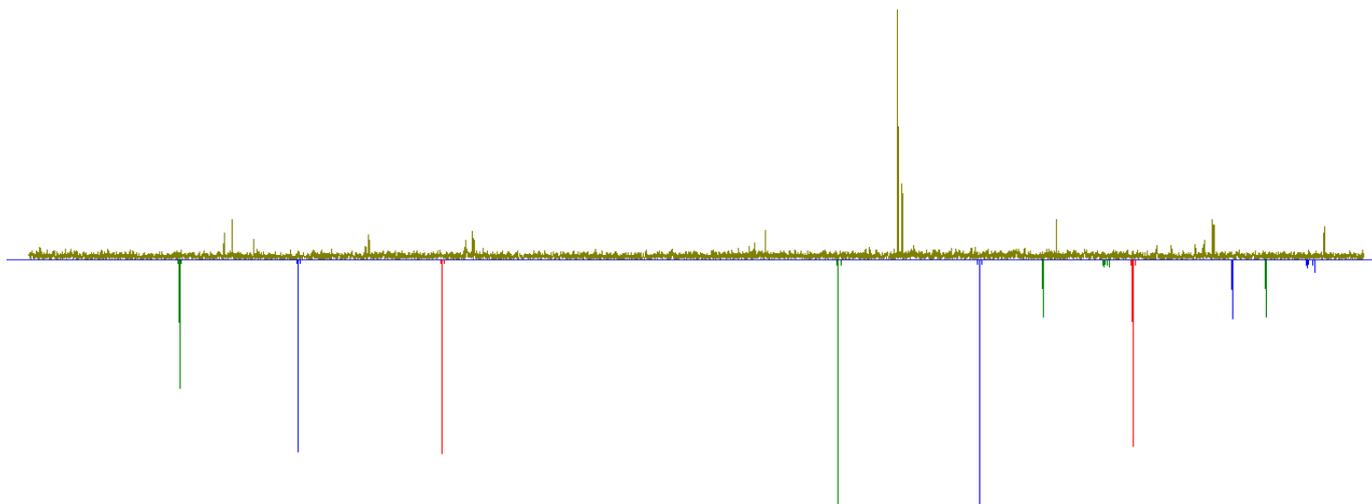


Figura 4: Espectro obtenido al realizar 130000 de medidas en el intervalo de frecuencia de 10 - 11 GHz

En estas figuras podremos observar varias cosas que deberemos tener en cuenta para comprender como procederemos:

1º- Podemos ver las transiciones que se encuentran contrapuestas al espectro principal de color verde rojo y azul. Estas se trataran de las simulaciones de espectro generadas a raíz de los resultados teóricos para las moléculas de benzonitrilo orto (rojo), meta (azul) y para (verde) deuteradas. Las dispondremos de esta forma para poder desplazarlas y ajustarlas a las transiciones experimentales intensas del espectro. Haremos especial hincapié en esto último, de manera que consideraremos principalmente toda transición que rebase de forma notable el ruido base, ya que de los contrario podría llevarnos a un ajuste erróneo y, por lo tanto, a unos resultados equivocados. Para evitarlo, lo más recomendable será escoger las transiciones del espectro que tengan una relación de 3:1 con el ruido base, de lo contrario podría dar lugar a un error en los resultados.

2º- Los diferentes segmentos recogidos del espectro poseen diferentes intensidades. Esto es debido al proceso de medida, donde tuvimos problemas de estabilidad de la señal durante el experimento, de manera que recogimos diferentes cantidades de medidas, provocando que los segmentos tuviesen una peor relación señal: ruido cuantas menos medidas hubiésemos tomado y viceversa. Sin embargo, como explicamos anteriormente, las señales que nos interesaran serán aquellos que destaquen notablemente de las correspondientes al ruido, por lo que este efecto provocara que múltiples señales de las predicciones no estén presentes en el espectro, de manera que no podremos tenerlos en cuenta al hacer el ajuste.

3º- Como hemos dejado claro, lo que hemos medido han sido segmentos del espectro, no el espectro completo, por lo que encontraremos que múltiples picos de las predicciones teóricas se encuentran en una zona donde no hay espectro con el que podremos relacionar, pero evidentemente no quiere decir que ahí no haya espectro. Como es lógico, estos picos no llegaremos a ajustarlos con nada, por lo que no los consideraremos en el análisis. Sin embargo, la cantidad de picos que si podremos ajustar serán suficientes para lograr obtener unos resultados adecuados.

4º- En el espectro real hay más picos de los predichos teóricamente. Esto se debe a que, como ya explicamos en la descripción del equipo, lo que mediremos a raíz de la reacción llevada a cabo para obtener los productos deseados producirá otros muchos compuestos no deseados pero a su vez imposible de evitar, por lo que no todos los picos destacables se corresponderá con los isómeros del benzonitrilo, por lo que deberemos tenerlo en cuenta a la hora de realizar el ajuste.

Aclarado todo esto realizaremos el ajuste de los pico más intensos con las predicciones teóricas, de manera que los parámetros de las mismas se verán modificadas para proporcionarnos los valores experimentales de cada isómero, proporcionándonos principalmente los valores de las constantes de rotación junto con el valor de D_j , el cual se trata de la distorsión centrífuga presente, lo cual ya introducimos al plantear el modelo del rotor semirrígido.

Cabe destacar que el espectro, una vez ajustado, podemos observar que tendrá la forma siguiente

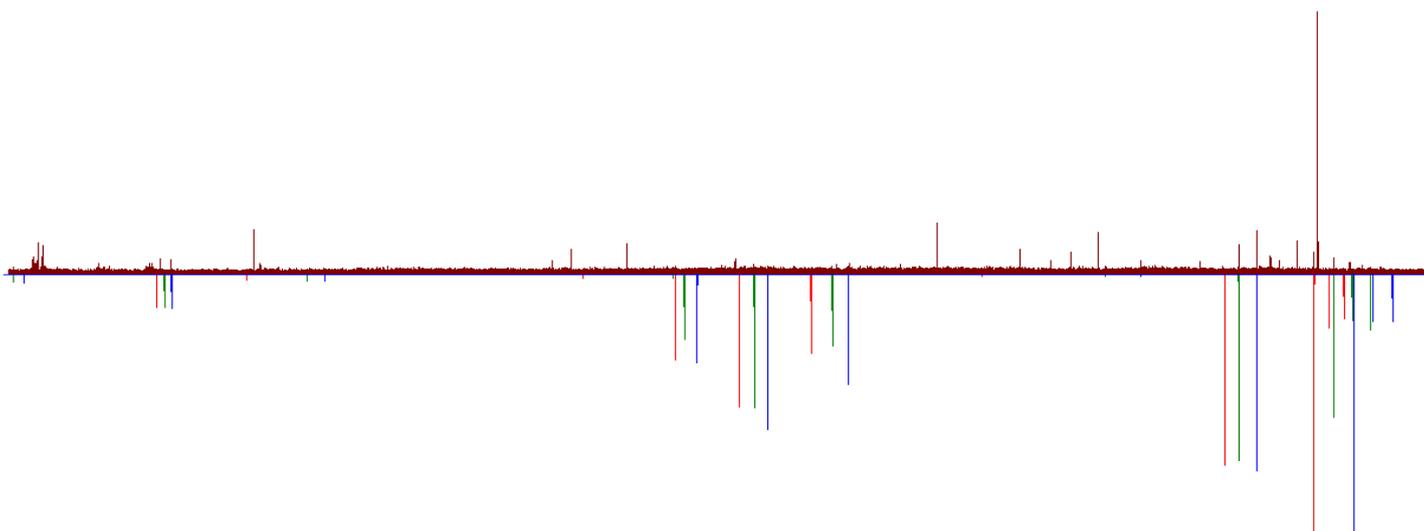


Figura 5: Espectro con las transiciones teóricas ajustadas a los picos correspondientes a las transiciones experimentales de los isómeros de interés en el intervalo de frecuencias de 2 – 8 GHz. Se realizaron 1.45 Millones de medidas

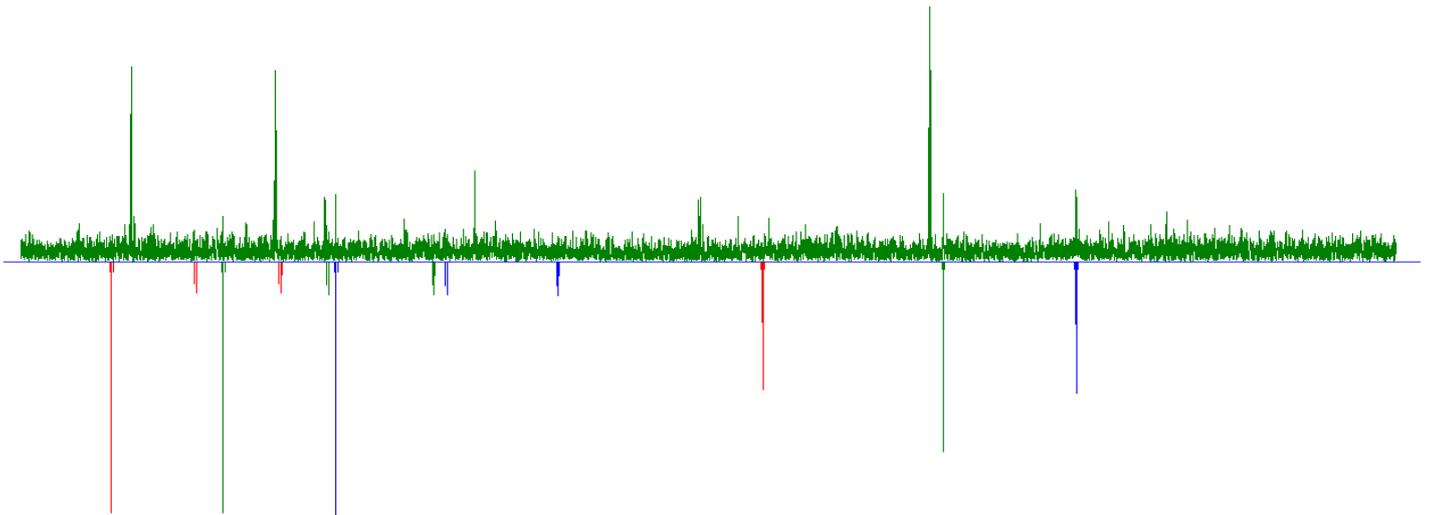


Figura 6: Espectro con las transiciones teóricas ajustadas a los picos correspondientes a las transiciones experimentales de los isómeros de interés en el intervalo de frecuencias de 8 - 9 GHz. Se realizaron 100000 medidas

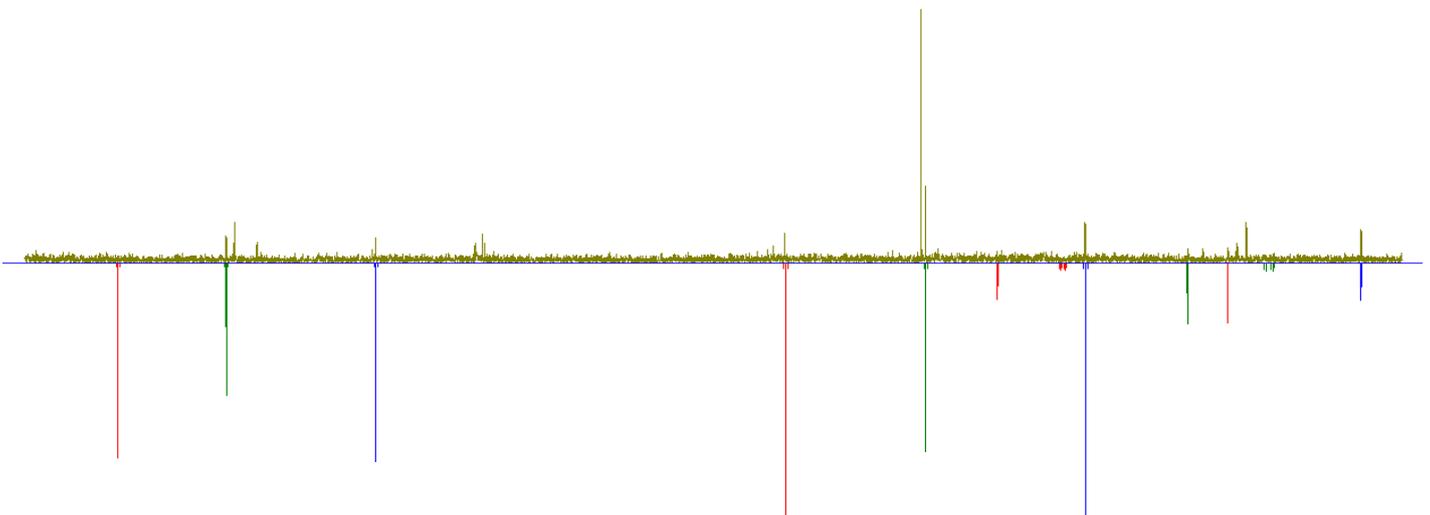


Figura 7: Espectro con las transiciones teóricas ajustadas a los picos correspondientes a las transiciones experimentales de los isómeros de interés en el intervalo de frecuencias de 10 - 11 GHz. Se hicieron 130000 medidas

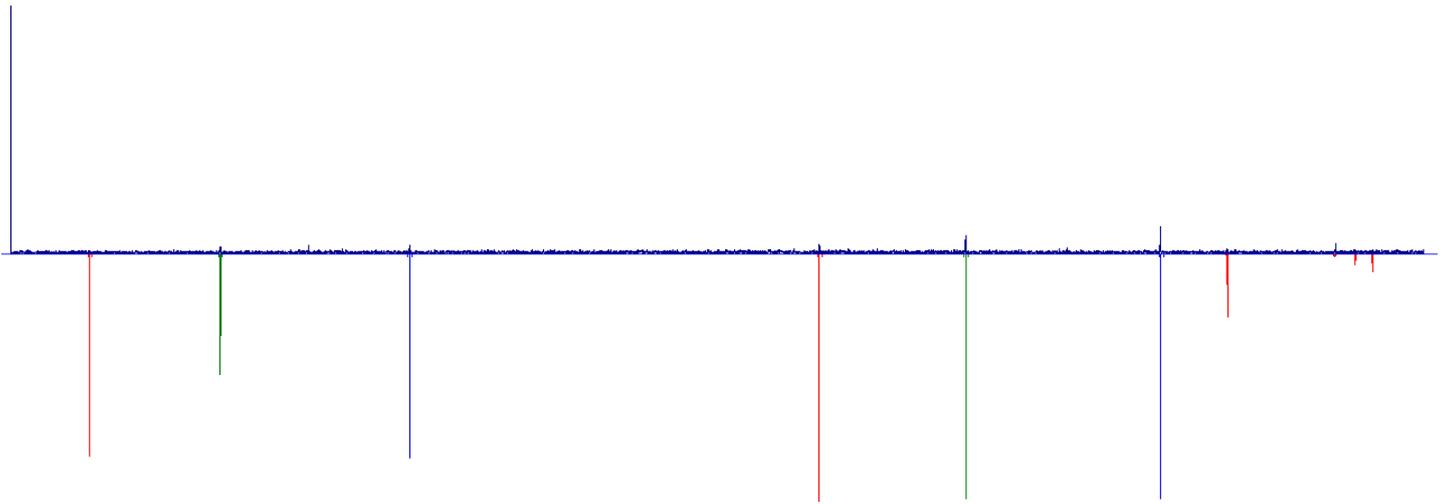


Figura 8: Espectro con las transiciones teóricas ajustadas a los picos correspondientes a las transiciones experimentales de los isómeros de interés en el intervalo de frecuencias de 12.5 – 13.5 GHz. Tomamos 120000 medidas

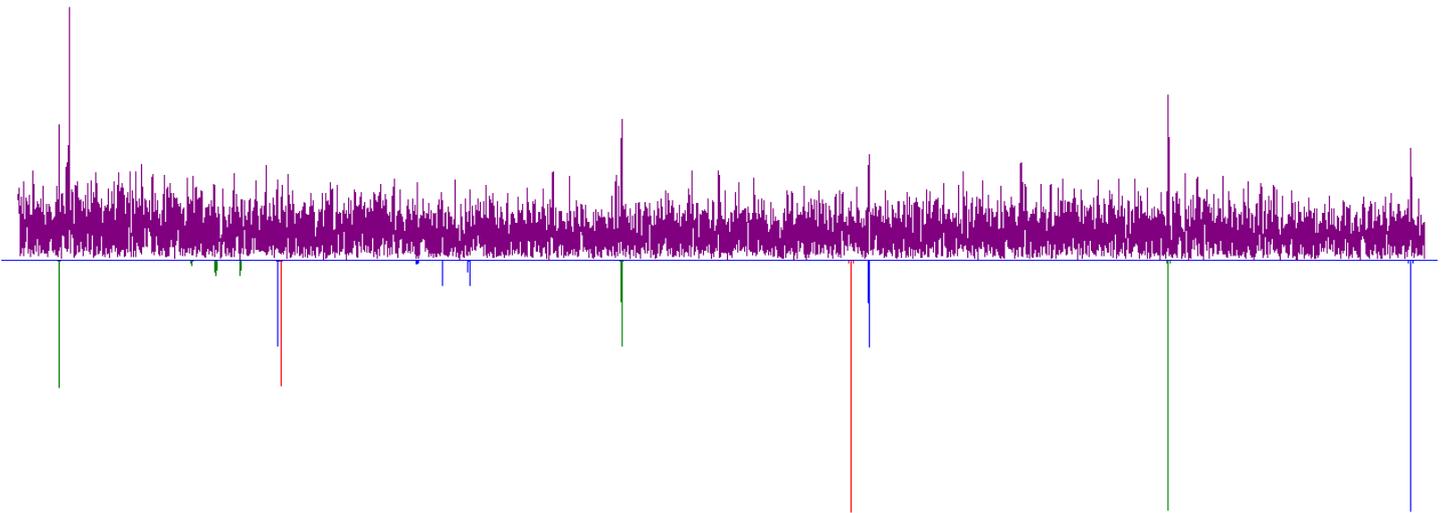


Figura 9: Espectro con las transiciones teóricas ajustadas a los picos correspondientes a las transiciones experimentales de los isómeros de interés en el intervalo de frecuencias de 13.5 – 14.5 GHz. Tomamos 100000 medidas

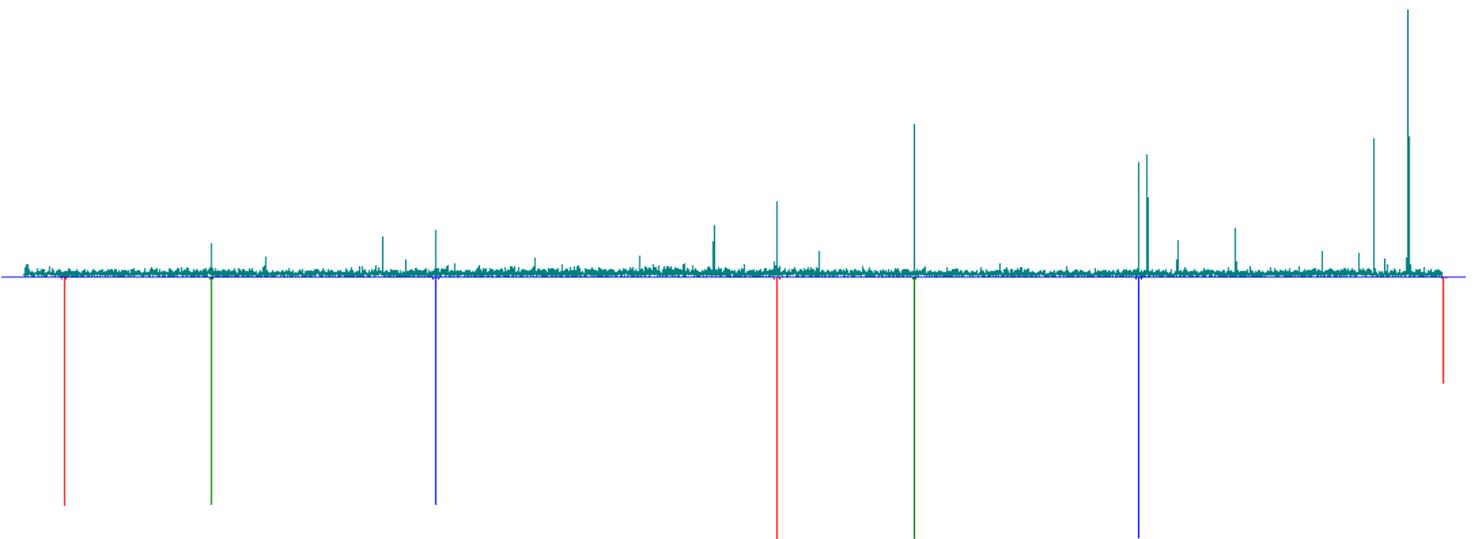


Figura 10: Espectro con las transiciones teóricas ajustadas a los picos correspondientes a las transiciones experimentales de los isómeros de interés en el intervalo de frecuencias de 15 - 16 GHz. 90000 medidas realizadas

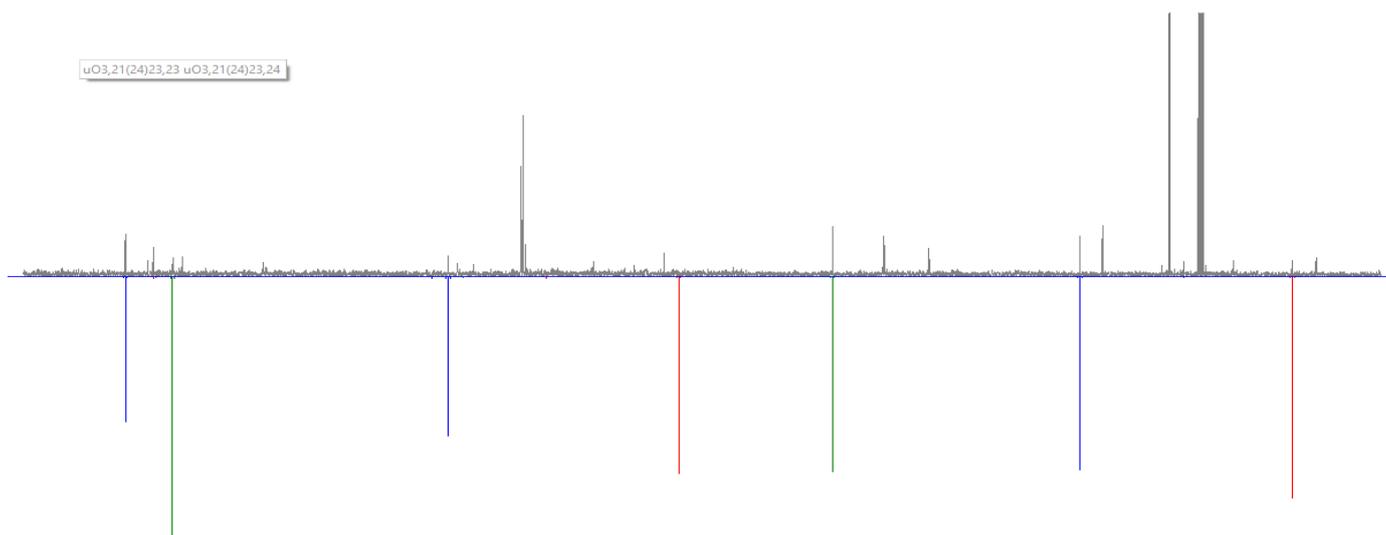


Figura 11: Espectro con las transiciones teóricas ajustadas a los picos correspondientes a las transiciones experimentales de los isómeros de interés en el intervalo de frecuencias de 17 – 18 GHz. 85000 medidas tomadas

En estas figuras, como menciono, podemos encontrar los picos de las predicciones teóricas que habíamos planteado ajustados para que coincidan con los picos intensos, tal y como explicamos previamente. Cabe destacar que en este caso los picos azules se corresponderán con la molécula deuterada en posición orto, las verdes con la molécula deuterada en meta, y los picos rojos con la molécula deuterada en para. Además, podremos observar como habrá picos predichos teóricamente que no coincidirán con ningún pico experimental, lo cual nos indica que habrá transiciones rotacionales que no se producirán o, por el contrario, que la intensidad de las mismas serán tan bajas que no las distinguiremos del ruido de fondo.

Los resultados que obtendremos los tendremos recogidos en la siguiente tabla:

molécula	Benzonitrilo	orto deuterado	meta duterado	para deuterado
A (GHz)	5.6552654(72)	5.379388(57)	5.384113(46)	5.554374(47)
B (GHz)	1.546875864(66)	1.5461060(62)	1.5262730(53)	1.494844(12)
C (GHz)	1.21440399(10)	1.2007330(49)	1.1889270(50)	1.1852090(54)
DJ (KHz)	0.0456	0.1635	0	3.3326
κ	-0.85026666	-0.834696571	-0.839174711	-0.858263568

Tabla 7: Resultados experimentales de las constantes rotacionales, la distorsión centrífuga D_J , y el correspondiente parámetro de asimetría. Los valores entre paréntesis se corresponden con las desviaciones estándar de los términos obtenidos

Donde los resultados correspondientes al benzonitrilo sin deuterar los habremos obtenidos a partir de otros estudios centrados en esta molécula, de manera que podamos asegurar su precisión. [24] [25]

En estos resultados podemos observar como en la disposición meta no presentara distorsión centrífuga, lo cual implicara que en esta disposición la molécula rotara sin modificar los enlaces de la misma, mientras que en el isómero para, al encontrarse ambos grupos funcionales en posiciones opuestas, los enlaces de la molécula podrán distorsionarse más fácilmente. Además, al encontrarse en estas posiciones, podemos observar como los valores

de la constante de rotación A vuelva a subir y se aproxime al valor del benzonitrilo sin deuterar, lo cual se deberá a que la influencia de un grupo sobre el otro será más baja en lo que respecta a esta constante rotacional, ya que en los demás su valor ira descendiendo según alejamos el deuterio del grupo nitrilo.

Por otra parte, Gracias a las figuras mostradas y al programa de calculo que empleamos para llevar a cabo el ajuste, podremos conocer la frecuencia a la que se producirá las transiciones ajustadas, así como la transición a la que se corresponde y sus constantes K_a y K_c (Tablas 9 – 12), a partir de las cuales nos será posible saber de qué tipo de transición se tratara (Ecuaciones 65, 66 y 67). Además, a partir de estos resultados será como el programa llegue a calcular las constantes rotacionales que hemos obtenido.

Si ahora nos centramos en los resultados obtenidos para el parámetro de asimetría, podemos comprobar que, al igual que en las predicciones teóricas, su valor además de aproximarse al valor de -1, podremos la misma variación que veíamos en la predicciones teóricas, donde el valor de este parámetro sufrirá un gran aumento al deuterar la molécula en posición orto e ira disminuyendo su valor hasta que el deuterio se encuentre en posición para, donde el valor de su parámetro será prácticamente el mismo que el del benzonitrilo sin deuterar.

Estos resultados experimentales los podremos comparar con los valores teóricos calculados previamente, de manera que los podremos recoger en la siguiente tabla, donde podremos ver los cambios en los valores de las constantes rotacionales:

Método	B3LYP/def2tzvp			
Isómero	Benzonitrilo	Orto deuterado	Meta deuterado	Para deuterado
A (GHz)	5.699045538	5.419135473	5.424130646	5.699046357
B (GHz)	1.554478284	1.553719334	1.533754468	1.50380469
C (GHz)	1.221343274	1.207513392	1.195662831	1.189841715
Método	B3LYP/6-311++G(d,p)			
Isómero	Benzonitrilo	Orto deuterado	Meta deuterado	Para deuterado
A (GHz)	5.671463846	5.393121339	5.398038082	5.671463849
B (GHz)	1.248590329	1.547832239	1.527954072	1.498101309
C (GHz)	1.216441574	1.202665741	1.19086971	1.185068722
Método	MP2/6-311++G(d,p)			
Isómero	Benzonitrilo	Orto deuterado	Meta deuterado	Para deuterado
A (GHz)	5.6282930714	5.3524887824	5.3572973714	5.6282594385
B (GHz)	1.5323973663	1.5316226046	1.5120378832	1.4825577162
C (GHz)	1.2044622728	1.1908570837	1.1792169514	1.1734543693
Método	Experimental			
Isómero	Benzonitrilo	Orto deuterado	Meta deuterado	Para deuterado
A (GHz)	5.6552654(72)	5.379388(57)	5.384113(46)	5.554375(47)
B (GHz)	1.546875864(66)	1.5461060(62)	1.5262730(53)	1.494844(12)
C (GHz)	1.21440399(10)	1.2007330(49)	1.1889270(50)	1.1852090(54)

Tabla 8: Constantes rotacionales obtenidas en este estudio de todas las formas empleadas, recogidas todas en unidades de GHz

Si nos disponemos a comparar los resultados obtenidos con los obtenidos en las predicciones teóricas, podremos comprobar como los modelos que tienen como teoría el funcional de la densidad, ya que el modelo que se basa en las teorías de Moller-Plesset, aunque sus valores se aproximan, sus resultados presentaran una variación demasiado elevada en comparación con los otros modelos, la desviación que presenta nos permitirá descartarlo como modelo de cálculo para realizar estudios similares

Por otra parte, centrándonos en los modelos restantes, ambos métodos nos proporcionan unos resultados muy parecidos a los experimentales, pudiendo comprobar como la diferencia entre resultados será muy baja, permitiéndonos confirmar en una primera aproximación que ambos métodos podrán servirnos para realizar esta clase de estudios. Sin embargo, al comparar más detalladamente estos resultados podremos comprobar como los valores más aproximados serán los del modelo def2tzvp, donde, aunque el modelo 6-311G++(d,p) proporciona resultados más próximos en lo que respecta a las moléculas deuteradas, los resultados para el benzonitrilo se desvían demasiado, mientras que en el modelo def2tzvp todos los resultados presentan una desviación constante en todos sus valores pero permanecen próximos a los experimentales, por lo que dentro de los modelos de cálculo dentro de la teoría del funcional de la densidad, este será la base más recomendada.

Volviendo ahora a los parámetro de asimetría, podremos valernos de el para reafirmarnos en la conclusión anterior de que el primer modelo de cálculo teórico será el más recomendado de los tres para llevar a cabo el estudio, puesto que es el único de los tres modelos que nos proporcionara valores próximos a los experimentales.

4- Conclusiones Finales:

Una vez acabado el estudio sobre los espectros de rotación y analizar los resultados obtenidos, pudimos alcanzar las siguientes conclusiones al respecto:

1. El equipo que hemos empleado para recoger el espectro de rotación deseado nos ha permitido obtenerlo sin demasiados problemas y en un periodo de tiempo corto, proporcionándonos unos resultados con una buena resolución, lo cual nos permite confirmar la utilidad de este equipo para llevar a cabo esta clase de estudios con una confianza de que los resultados sean fiables de cara obtener el espectro de rotación de la molécula que se desee.
2. Al poder emplear varios métodos teóricos de cálculo para llevar a cabo la obtención de resultados y posterior comparación con los valores experimentales nos servirá como método aplicable de verificación de métodos de cálculo que puedan llegar a servirnos para llevar a cabo un estudio relacionado, así como descartar los métodos que no nos lleguen a proporcionar resultados aceptables por la razón que sea.
3. El estudio de compuestos con deuterio nos acerca cada vez más a llegar a comprender en que regiones se encuentran y que funcionamiento tienen en ellas los compuestos deuterados, los cuales son todavía moléculas desconocidas en lo que funcionalidad tienen en diferentes regiones del espacio, lo cual es un frente muy reciente de estudio.

4. Los resultados experimentales obtenidos en este estudio podrán emplearse en la detección de estos compuestos en cualquier parte del espacio con ayuda de radiotelescopios gracias a las características ya descritas de la espectroscopia de rotación.

5- Anexos

Benzonitrilo										
Transición	Nivel Final				Nivel Inicial				Frecuencia (MHz)	Obs - calc (KHz)
	J	Ka	Kc	F	J	Ka	Kc	F		
1	1	0	1	1	0	0	0	1	2760,2209	0.00030
2	1	0	1	2	0	0	0	1	2761,4932	0.00154
3	1	0	1	0	0	0	0	1	2763,3985	-0.00011
4	2	0	2	1	1	0	1	0	5502,1208	-0.00095
5	2	0	2	1	1	0	1	1	5505,3003	0.00052
6	2	0	2	3	1	0	1	2	5503,2759	0.00009
7	2	0	2	2	1	0	1	1	5503,1932	0.00092
8	2	0	2	1	1	0	1	2	5504,0280	-0.00077
9	2	0	2	2	1	0	1	2	5501,9207	-0.00046
10	2	0	2	3	1	0	1	2	5503,2758	0.00003
11	2	1	1	1	1	1	0	0	5856,5699	-0.00059
12	2	1	1	1	1	1	0	1	5855,1087	-0.00070
13	2	1	1	2	1	1	0	1	5853,9644	-0.00029
14	2	1	1	1	1	1	0	2	5855,6930	-0.00073
15	2	1	1	2	1	1	0	2	5854,5493	0.00032
16	2	1	1	3	1	1	0	2	5855,2852	0.00073
17	2	1	2	1	1	1	1	0	5191,7175	0.00000
18	2	1	2	1	1	1	1	1	5190,0013	-0.00017
19	2	1	2	2	1	1	1	1	5189,0267	0.00008
20	2	1	2	1	1	1	1	2	5190,6862	0.00170
21	2	1	2	3	1	1	1	2	5190,3398	0.00062
22	3	0	3	4	2	0	2	3	8206,8299	0.00066
23	3	0	3	3	2	0	2	2	8206,7912	0.00102
24	3	0	3	2	2	0	2	1	8206,5648	0.00051
25	4	0	4	5	3	0	3	4	10855,2613	0.00071
26	4	0	4	4	3	0	3	3	10855,2443	0.00092
27	4	0	4	3	3	0	3	2	10855,1359	0.00043
28	4	0	4	3	3	0	3	3	10857,0171	-0.00008
29	4	0	4	3	3	0	3	4	10855,6218	-0.00178
30	4	0	4	4	3	0	3	4	10853,8494	-0.00032

Tabla 9: Transiciones ajustadas en los espectros planteados para la molécula de benzonitrilo, indicando los correspondientes valores de las constantes de cada nivel rotacional como la frecuencia en la que se producen

Orto Deuterado										
Transición	Nivel Final				Nivel Inicial				Frecuencia (MHz)	Obs - calc (KHz)
	J	Ka	Kc	F	J	Ka	Kc	F		
1	3	1	2	4	2	1	1	3	8744,277	1,3
2	3	1	2	2	2	1	1	1	8744,277	0,607
3	3	1	2	3	2	1	1	2	8743,91	0,899
4	3	0	3	4	2	0	2	3	8151,955	1,714
5	3	0	3	3	2	0	2	2	8151,955	1,185
6	3	0	3	2	2	0	2	1	8151,65	0,800
7	3	1	3	4	2	1	2	3	7708,9864	1,233
8	3	1	3	2	2	1	2	1	7708,9864	0,575
9	3	1	3	3	2	1	2	2	7708,6159	0,853
10	4	1	4	5	3	1	3	4	10254,62	1,431
11	4	1	4	3	3	1	3	2	10254,62	0,836
12	4	1	4	4	3	1	3	3	10254,381	1,097
13	4	2	3	4	3	2	2	3	10969,473	0,494
14	4	2	3	5	3	2	2	4	10970,106	0,644
15	5	1	5	6	4	1	4	5	12782,155	1,276
16	5	1	5	5	4	1	4	4	12782,155	1,037
17	5	1	5	4	4	1	4	3	12782,155	0,840
18	6	2	4	7	5	2	3	6	17075,036	0,437
19	6	2	4	5	5	2	3	4	17075,036	0,310
20	6	1	5	7	5	1	4	6	17312,668	0,786
21	6	1	5	6	5	1	4	5	17312,668	0,663
22	6	1	5	5	5	1	4	4	17312,668	0,558
23	7	1	7	8	6	1	6	7	17778,104	0,568
24	7	1	7	7	6	1	6	6	17778,104	0,491
25	7	1	7	6	6	1	6	5	17778,104	0,424

Tabla 10: Transiciones ajustadas en los espectros planteados para la molécula de benzonitrilo orto deuterado, indicando los correspondientes valores de las constantes de cada nivel rotacional como la frecuencia en la que se produce.

Meta Deuterado										
Transición	Nivel Final				Nivel Inicial				Frecuencia (MHz)	Obs - calc (KHz)
	J	Ka	Kc	F	J	Ka	Kc	F		
1	6	1	6	7	5	1	5	6	15131,642	0,930
2	6	1	6	6	5	1	5	5	15131,642	0,783
3	6	1	6	5	5	1	5	4	15131,642	0,659
4	6	0	6	7	5	0	5	6	15627,491	1,070
5	6	0	6	6	5	0	5	5	15627,491	0,901
6	6	0	6	5	5	0	5	4	15627,491	0,758
7	5	1	4	6	4	1	3	5	14317,732	1,178
8	5	1	4	5	4	1	3	4	14317,732	0,957
9	5	1	4	4	4	1	3	3	14317,732	0,775
10	5	2	3	5	4	2	2	4	13928,911	0,491
11	5	2	3	6	4	2	2	5	13929,187	0,605
12	5	2	3	4	4	2	2	3	13929,187	0,398
13	5	2	4	6	4	2	3	5	13529,051	0,601
14	5	2	4	4	4	2	3	3	13529,051	0,395
15	3	1	2	4	2	1	1	3	8638,091	1,279
16	3	1	2	2	2	1	1	1	8638,091	0,597
17	3	1	2	3	2	1	1	2	8637,724	0,884
18	3	0	3	4	2	0	2	3	8061,592	1,688
19	3	0	3	3	2	0	2	2	8061,592	1,167
20	3	0	3	2	2	0	2	1	8061,285	0,788
21	4	0	4	5	3	0	3	4	10653,967	1,808
22	4	0	4	4	3	0	3	3	10653,967	1,387
23	7	1	7	8	6	1	6	7	17595,937	0,573
24	7	1	7	7	6	1	6	6	17595,937	0,496
25	7	1	7	6	6	1	6	5	17595,937	0,428
26	6	1	5	7	5	1	4	6	17109,912	0,791
27	6	1	5	6	5	1	4	5	17109,912	0,667
28	6	1	5	5	5	1	4	4	17109,912	0,561

Tabla 11: Transiciones ajustadas en los espectros planteados para la molécula de benzonitrilo meta deuterado, indicando los correspondientes valores de las constantes de cada nivel rotacional como la frecuencia en la que tiene lugar.

Para Deuterado										
Transición	Nivel Final				Nivel Inicial				Frecuencia (MHz)	Obs - calc (KHz)
	J	Ka	Kc	F	J	Ka	Kc	F		
1	4	0	4	5	3	0	3	4	10551,643	1,838
2	4	0	4	4	3	0	3	3	10551,643	1,410
3	4	0	4	3	3	0	3	2	10551,643	1,074
4	5	0	5	6	4	0	4	5	13072,229	1,567
5	5	0	5	5	4	0	4	4	13072,229	1,273
6	5	0	5	4	4	0	4	3	13072,229	1,031
7	4	2	2	5	3	2	1	4	10873,511	0,612
8	4	2	2	4	3	2	1	3	10873,013	0,470
9	5	2	4	6	4	2	3	5	13361,135	0,597
10	5	2	4	4	4	2	3	3	13361,135	0,393
11	5	2	4	5	4	2	3	4	13360,854	0,485
12	6	0	6	7	5	0	5	6	15530,675	1,089
13	6	0	6	6	5	0	5	5	15530,675	0,918
14	6	0	6	5	5	0	5	4	15530,675	0,772
15	7	0	7	8	6	0	6	7	17934,349	0,650
16	7	0	7	7	6	0	6	6	17934,349	0,562
17	7	0	7	6	6	0	6	5	17934,349	0,485

Tabla 12: Transiciones ajustadas en los espectros planteados para la molécula de benzonitrilo para deuterado, indicando los correspondientes valores de las constantes de cada nivel rotacional como la frecuencia en la que tiene lugar.

6- Bibliografía

[1] Astronomía: Astroquímica (ign.es) consultado el 4 de abril de 2023

[2] «NASA - NASA Researchers Make First Discovery of Life's Building Block in Comet». www.nasa.gov

[3] Bradley W. Carrol; Dale Ostlie. An introduction to modern astrophysics. ISBN: 9781108422161

[4] McKellar, A. (1940-06). «EVIDENCE FOR THE MOLECULAR ORIGIN OF SOME HITHERTO UNIDENTIFIED INTERSTELLAR LINES». Publications of the Astronomical Society of the Pacific (en inglés) 52 (307): 187. ISSN 1538-3873. Doi: 10.1086/125159

[5] Carlos Cabezas; Yasuki Endo; Jose Cernicharo. Laboratory microwave spectroscopy of the doubly deuterated cyanomethyl radical. Journal of molecular spectroscopy 377(2021)111448

[6] Deuterium isotope effects on molecular Dipole moments by Microwave spectroscopy. DOI: 10.1063/1.1727694

[7] Objetos estelares Jóvenes – Instituto Argentino de Radioastronomía (unlp.edu.ar) consultado el 4 de abril de 2023 [5] Astronomia.ign.es/astroquimica. Ultima vez visitado el 9 de abril de 2023

- [8] New deuterated species in TMC-1: Detection of $\text{CH}_2\text{DC}_4\text{H}$ with the QUIJOTE line survey. DOI: 10.1051/0004-6361/202142814
- [9] Burgess, C. (Christopher); Mielenz, K. D. (1987). *Advances in Standards and Methodology in Spectrophotometry*. Elsevier Science. ISBN 978-0-444-59905-6. OCLC 855504572
- [10] Sergio Martín Cuesta. Estudio Conformacional de 1, 2, 3, 4- Tetrahidrocarbazol y Triptolina mediante métodos computacionales y espectroscopia de rotación. Uvadoc.es/handle/10324/57463
- [11] Michael Maroto de Vega. Análisis estructural de la molécula de trienilmetilamina mediante espectroscopia con transformación de Fourier. Uvadoc.es/handle/10324/38144
- [12] Jairo Fernández Nieto. Espectroscopia de rotación y modelización molecular del etinilciclohexano. Uvadoc.uva.es/handle/10324/25803
- [13] Laura Galindo Ciprian. Caracterización espectroscópica de especies de interés atmosférico: metil vinil cetona-agua. Uvadoc.uva.es/handle/10324/49989
- [14] P. W. Atkins. *Fisicoquímica 3ª edición*. ISBN: 0-201-62900-3
- [15] Alberto Requena Rodríguez; Jose Zuñiga Román. *Espectroscopia*. ISBN: 84-205-3677-6
- [16] J.C.Sancho García. Rotación en moléculas poliatómicas. Rua.ua.es. Última consulta realizada el 6 de mayo.
- [17] S.A. Cooke; P. Ohring. Decoding pure rotational molecular spectra for asymmetric molecules. DOI: 10.1155/2013/698392
- [18] Microwave Rotational Spectroscopy. Chemistry.libretexts.es. Última consulta realizada el 12 de mayo
- [19] E. Bright Wilson Jr. *Microwave Spectroscopy in Chemistry*. DOI: 10.1126/science.162.3849.59
- [20] Iciar Uriarte Hernando. *Modern Rotational Spectroscopy as a Versatile Tool in Chemistry*. Teseo: 147599
- [21] Broadband Fourier transform rotational spectroscopy for structure determination: the water heptamer. *Chemical Physics letters* 571(2013)1-15
- [22] web.ua.es. Química computacional temas I-III. Última consulta realizada el 6 de mayo
- [23] Chasing the correlation Dragon: Density Functional Theory (DFT). DOI: 10.1016/B978-0-44-464248-6.00011-9
- [24] Detection of the aromatic molecule benzonitrile ($\text{c-C}_6\text{H}_5\text{CN}$) in the interestelar medium. DOI: 10.1126/science.aao.4890
- [25] Precise dipole momento and quadrupole coupling constants of benzonitrile. DOI: 10.1016/j.jms.2007.10.006

