

ROTACIONES INTERNAS EN EL trans-DIMETILGLIOXAL

Aplicación del dilema de la simetría

**Tesis que presenta
Q. Gabriel Herrera Pérez
para obtener el grado
Maestría en Química
abril de 1998**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA**

AGRADECIMIENTOS

Sinceramente agradezco la asesoría que he tenido para la elaboración de la presente tesis a los doctores :

Dra. Maria Villa Villa por supervisar durante todo el tiempo la realización de este trabajo.

Dr. Y. G. Smeyers por el apoyo que dio incondicionalmente para el desarrollo del mismo.

Dra. Annik Vivier Jegoux , gracias por ese compromiso que mostró al llevar a cabo la revisión de la tesis y simplemente por todo la cooperación que siempre esta dispuesta a dar.

Dr. Alejandro Palma Almendra ; por sus sugerencias para la depuración de esta tesis.

Dr. Rodolfo Esquivel Olea , por todo el apoyo otorgado como coordinador de la Maestría en Química.

Agradezco al CONACYT por el apoyo económico otorgado como una beca-crédito durante el periodo del programa de maestría.

INDICE

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN.....	1
-------------------	---

CAPITULO 2

FUNDAMENTOS TEORICOS

2.1. Ecuación de Schrödinger.....	3
2.2. Operador Hamiltoniano Molecular.....	4
2.3. La aproximación de Born-Oppenheimer.....	5
2.4. TEORIA DE MOLECULAS NO RIGIDAS	
2.4.1. Teoría de Longuet-Higgins.....	7
2.4.2. Grupo Molecular No Rígido <i>total</i>	9
2.4.3. Grupo Molecular No Rígido <i>restringido</i>	10
2.4.4. Equivalencia entre el Grupo de Simetría de Longuet-Higgins y el Grupo No Rígido.....	11

CAPITULO 3

METODOLOGIA

APLICACION A LA MOLECULA DEL DIACETIL

3.1.	Grupo de Simetría No Rígido para el diacetil: G_{36}	13
3.2.	Base de vectores adaptados a la simetría G_{36}	15
3.3.	Solución al operador hamiltoniano G_{36}	17
3.4.	Momento dipolar y reglas de selección G_{36}	18

CAPITULO 4

CALCULOS Y RESULTADOS.....	21
----------------------------	----

CAPITULO 5

DISCUSION DE RESULTADOS.....	50
------------------------------	----

CAPITULO 6

CONCLUSIONES.....	52
-------------------	----

CAPITULO 7

APENDICE

I. Elementos y operaciones de simetría.....	53
II. Teoría de Grupos para Moléculas Rígidas.....	53
III. Transformaciones geométricas por medio de matrices.....	55
IV. Momento dipolar.....	56
V. Reglas de selección.....	57
VI. Rotor rígido de dos partículas.....	58
VII. Degeneración.....	60
VIII. PRINCIPIO VARIACIONAL.	
VIII.1. Ecuación de Hartree-Fock.....	61
VIII.2. Conjunto de bases.....	63

REFERENCIAS.....	66
------------------	----

CAPITULO 1

INTRODUCCION

En la espectroscopía se estudia la radiación electromagnética emitida o absorbida por los sistemas (muestras, moléculas o átomos). Un *espectro* es una *colección de frecuencias*. Este puede ser de absorción o de emisión, tenemos los casos de espectros discontinuos (discretos o de líneas) y los continuos. Las técnicas espectroscópicas varían según la región del espectro electromagnético que se emplea para perturbar el sistema. El estudio de la interacción radiación↔materia se basa principalmente en la mecánica cuántica, mediante el uso de la ecuación de Schrödinger dependiente o independiente del tiempo ¹.

Una *molécula* puede ser considerada como un *conjunto de átomos en una configuración estable de mínima energía*. En el caso de que la molécula contenga *átomos equivalentes pero discernibles* se observan *conformaciones isoenergéticas*. Los movimientos que relacionan dichas conformaciones pueden dividirse en externos (en los que participan todos los átomos de la molécula) e internos (en los que participan sólo algunos de los átomos). Una *molécula no rígida es aquella que presenta movimientos internos de larga amplitud que interconvierten conformaciones isoenergéticas separadas por una barrera energética relativamente baja* ². El *espectro* de estos movimientos internos generalmente se observa a longitud de onda larga que corresponde a la región del IR-lejano. Los movimientos que se pueden presentar son, por ejemplo: rotación, inversión, aleteo u otros más complejos.

Un gran número de moléculas presentan simetría, la cual se puede utilizar para describir la estructura molecular. El estudio sistemático de la *simetría* en general se realiza mediante una herramienta matemática que se conoce como *Teoría de Grupos* ³. Para nuestros propósitos nos limitaremos a la Teoría de Grupos para moléculas. Se ha propuesto dividir a esta teoría en dos partes generales: Teoría de Grupos para Moléculas Rígidas (**TGR**) y Teoría de Grupos para Moléculas No Rígidas (**TGNR**) ².

En el presente trabajo se empleará la Teoría de Grupos de Moléculas No Rígidas y algunos métodos mecánico cuánticos para proponer un modelo teórico el cual describa el espectro correspondiente a la rotación interna de los grupos metilo en la molécula del *trans* dimetilglioxal (*trans*-2,4 butanodiona). Este movimiento se ha detectado experimentalmente ^{4,5}. Para facilitar el manejo del nombre de la

molécula utilizaremos el común: *diacetil*. Durante el diseño del modelo es importante que contenga la *simetría* de la molécula, ya que es una *característica* intrínseca de ésta (su forma), y no olvidar que se tienen movimientos internos con átomos equivalentes que pueden originar *degeneración* en los niveles de energía.

CAPITULO 2

FUNDAMENTOS TEORICOS

La materia, desde el punto de vista *macroscópico*, se puede describir por la física y química mediante la *mecánica clásica* obteniéndose explicaciones satisfactorias a las evidencias experimentales. Desde el punto de vista *microscópico* las leyes y principios empleados en el caso anterior no explican contundentemente las características observadas. A este nivel es donde encontramos a los átomos, moléculas y se agudiza el problema cuando se quieren estudiar partículas subatómicas (electrones, neutrones o protones). En la búsqueda por llegar a obtener teorías, ecuaciones y/o conceptos que expliquen los sistemas a nivel microscópico, surge la *mecánica cuántica*, donde la *ecuación de Schrödinger* es el *postulado fundamental*⁷.

2.1. ECUACION DE SCHRÖDINGER

De acuerdo con la teoría de la mecánica cuántica el comportamiento de un sistema queda determinado por la *función de onda* Ψ . Esta función depende de la posición y el tiempo, $\Psi(\mathbf{r}, t)$. El procedimiento para resolver la ecuación es considerar un producto de funciones $\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \phi(t)$ (separación de variables). La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema toma la forma siguiente:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.1.1.)$$

La resolución de esta ecuación proporciona una serie de valores de energía con su correspondiente función de onda. Habitualmente se retiene solamente la solución de más baja energía, que corresponde al estado *fundamental*. En la ecuación (2.1.1.), ψ es la función de onda, m_k masa de la partícula k , \hbar es la constante de Planck, E es la energía de la partícula, V se refiere a la energía potencial y el *operador Laplaciano* ∇^2 está definido como se muestra en la ecuación (2.1.2.).

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.1.2.)$$

La definición del *operador* $\hat{\mathbf{H}}$, denominado *Hamiltoniano* se muestra en la ecuación siguiente:

$$\hat{\mathbf{H}} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right\} \quad (2.1.3.)$$

La parte de la *energía potencial* (V) de la ecuación (2.1.3.) incorpora efectos de las interacciones núcleo-electrón y electrón-electrón. La energía y todas las demás propiedades de un átomo o molécula se determinan resolviendo la ecuación de Schrödinger, obteniendo la función de onda ψ , la cual determina la *densidad de probabilidad* $|\Psi|^2$, cantidad relacionada a la mayoría de las propiedades del sistema. Es importante mencionar que el hamiltoniano de la ecuación $\hat{\mathbf{H}} \Psi = E \Psi$ corresponde a la descripción no relativista del sistema. Para incorporar los efectos relativistas se tienen que agregar los términos correspondientes en el hamiltoniano⁸.

2.2. OPERADOR HAMILTONIANO MOLECULAR

Para un sistema molecular, Ψ es una función de las posiciones de los electrones y núcleos dentro de la molécula, cuyas posiciones representaremos como \vec{r} y \vec{R} respectivamente, donde cada núcleo es considerado como una sola partícula individual. El operador hamiltoniano, compuesto de la energía cinética y potencial, se expresa mediante la ecuación (2.2.1.):

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}} \quad (2.2.1.)$$

La energía cinética es la suma de ∇_i^2 sobre todas las partículas del sistema:

$$\hat{\mathbf{T}} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right\} \quad (2.2.2.)$$

La energía potencial corresponde a la repulsión coulombica entre pares de partículas cargadas (núcleos y/o electrones):

$$V = \sum_j \sum_{k < j} \frac{q_j q_k}{\Delta r_{j,k}} \quad (2.2.3.)$$

donde $\Delta r_{j,k}$ es la distancia entre las dos partículas j y k , cuyas cargas son q_j y q_k . Para un electrón la carga es $-e$ y para el núcleo es Ze , donde Z es el número atómico, por lo que la ecuación quedará como:

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \sum_i^{\text{elec}} \sum_I^{\text{nuc}} \left(\frac{z_i e^2}{\Delta r_{iI}} \right) + \sum_i^{\text{elec}} \sum_{j < i} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_I^{\text{nuc}} \sum_{J < I} \left(\frac{z_i z_j e^2}{\Delta R_{IJ}} \right) \right) \quad (2.2.4.)$$

En esta ecuación, el primer término corresponde a la atracción electrón-núcleo, el segundo a la repulsión electrón-electrón y el tercero a la repulsión núcleo-núcleo ⁸.

2.3. LA APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER.

Esta *aproximación* es una de las varias que se consideran para resolver la ecuación de Schrödinger para una molécula y consiste en simplificar el problema molecular *considerando por separado los movimientos de los electrones y de los núcleos* ^{3,7-9}. Lo anterior es generalmente razonable ya que la masa del núcleo es miles de veces más grande que la del electrón, por lo tanto, el núcleo se mueve mucho más lentamente que los electrones, se puede suponer que éstos reaccionan instantáneamente a los cambios de las posiciones nucleares. Por lo tanto la distribución electrónica en un sistema molecular depende de la posición de los núcleos y no de sus velocidades. Visto de otra forma, el movimiento de los electrones se sujeta al campo ejercido por los núcleos en una conformación fija:

$$\hat{H} = \mathbf{T}^{\text{nuc}}(\vec{R}) + \mathbf{T}^{\text{elec}}(\vec{r}) + \mathbf{V}^{\text{nuc-elec}}(\vec{R}, \vec{r}) + \mathbf{V}^{\text{elec}}(\vec{r}) + \mathbf{V}^{\text{nuc}}(\vec{R}) \quad (2.3.1.)$$

Esta aproximación permite resolver las dos partes del problema de manera independiente, por lo cual podremos construir un hamiltoniano que no contenga el término de la energía cinética correspondiente a los núcleos, en donde las posiciones nucleares son parámetros fijos y no variables.

El operador hamiltoniano completo ² puede escribirse como la suma de un operador hamiltoniano “electrónico” y un operador cinético nuclear:

$$\mathbf{H}_{\text{completo}}(X, \mathbf{x}) = \mathbf{T}(X) + \mathbf{H}_e(X, \mathbf{x}) \quad (2.3.2.)$$

en la ecuación (2.3.2.) X son las coordenadas nucleares y x corresponde a las coordenadas electrónicas. Es importante notar que el operador Hamiltoniano *electrónico* (\mathbf{H}_e) contiene los términos de repulsión nuclear.

De tal manera que la función propia del operador hamiltoniano completo (2.3.2.), según la aproximación de Born-Oppenheimer, se puede expresar como un producto de dos funciones (electrónica y nuclear).

$$\Phi^{n,v}(X, \mathbf{x}) = \psi_e^n(X, \mathbf{x}) \phi_N^{n,v}(X) \quad (2.3.3.)$$

Considerando que la energía electrónica depende paramétricamente de la posición de los núcleos en una conformación nuclear específica (X_0) tenemos:

$$\mathbf{H}_e(X_0, \mathbf{x}) \psi_e^n(X_0, \mathbf{x}) = \mathbf{E}_{X_0}^n \psi_e^n(X_0, \mathbf{x}) \quad (2.3.4.)$$

Resolviendo la ecuación anterior, se puede obtener un conjunto de eigenvalores $\mathbf{E}_{X_0}^n$, para cada conformación nuclear seleccionada. Donde n es el número cuántico correspondiente a la parte electrónica. Se selecciona una función potencial, la cual se obtiene mediante un ajuste de los eigenvalores correspondiente a un nivel electrónico específico.

$$\{ \mathbf{E}_{X_0}^n \} \rightarrow V^n(X) \quad (2.3.5.)$$

La ecuación de Schrödinger resultante se escribe como:

$$\mathbf{H} \Phi^{n,v}(X, \mathbf{x}) = [\mathbf{T}(X) + \mathbf{H}_e(X, \mathbf{x})] \psi_e^n(X, \mathbf{x}) \phi_N^{n,v}(X) \quad (2.3.6.)$$

Sustituyendo $\{ \mathbf{E}_{X_0}^n \}$ por $V^n(X)$ en (2.3.4.) se obtiene la ecuación:

$$[\mathbf{T}(\mathbf{X}) + \mathbf{H}_e(\mathbf{X}, \mathbf{x})] \Psi_e^n(\mathbf{X}, \mathbf{x}) \Phi_N^{n,v}(\mathbf{X}) \approx [\mathbf{T}(\mathbf{X}) + \mathbf{V}^n(\mathbf{X})] \Psi_e^n(\mathbf{X}, \mathbf{x}) \Phi_N^n(\mathbf{X}) \quad (2.3.7.)$$

Tenemos como resultado una ecuación de un operador que sólo depende de las coordenadas de los núcleos y del número cuántico n , de tal manera que nosotros podemos escribir el operador hamiltoniano nuclear efectivo para un estado electrónico dado de la forma siguiente:

$$[\mathbf{T}(\mathbf{X}) + \mathbf{V}^n(\mathbf{X})] = \mathbf{H}_N^n(\mathbf{X}) \quad (2.3.8.)$$

En el caso de las moléculas no rígidas, dentro del hamiltoniano nuclear las variables que se consideran son las correspondientes a los movimientos internos. Para la *construcción de un potencial adecuado se requiere de introducir la simetría de la molécula no rígida.*

2.4. TEORIA DE GRUPOS DE MOLECULAS NO RIGIDAS

El conjunto de operaciones de simetría que conmutan con un hamiltoniano no determinado forman un Grupo. Así como usualmente se considera para el caso de moléculas rígidas el concepto de *Grupo Puntual*, en el caso de las moléculas no rígidas sus *conformaciones isoenergéticas* se estudian mediante la Teoría de Grupos de Moléculas No Rígidas.

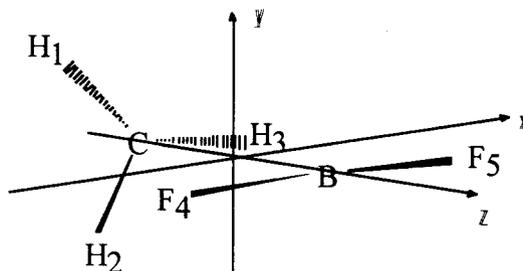
2.4.1. TEORIA DE LONGUET-HIGGINS

Longuet-Higgins¹⁰ considera a las moléculas como un ensamble de electrones y núcleos, cuyo operador hamiltoniano permanece *invariante* (en *ausencia* de una *perturbación externa*) con respecto a las siguientes operaciones:

- a) Cualquier permutación de posiciones o espines de partículas idénticas.
- b) Cualquier rotación de posiciones y espines de todo el conjunto con respecto al centro de masas.
- c) Cualquier traslación del ensamble.
- d) El cambio de sentido de todos los momentos angulares y de espin.
- e) La inversión simultánea de las posiciones de todas las partículas con respecto al centro de masas.

Dentro de todo el conjunto de operaciones mencionadas, algunas se llevan a cabo en tiempos muy cortos, y otros en tiempos demasiados largos para ser observados. Longuet-Higgins *considera como posibles las que presentan barreras de energía bajas*. Dichas operaciones serán las consideradas dentro del **Grupo de Simetría Molecular** (GSM).

Para describir las operaciones de simetría tomamos el ejemplo del metil-difluoruro de boro ($\text{CH}_3\text{-BF}_2$), el cual contiene dos conjuntos de átomos equivalentes: uno con átomos de hidrógeno y el otro de flúor.



En la figura 1 se presentan las doce conformaciones isoenergéticas posibles generadas por la permutación y permutación-inversión de estos conjuntos de átomos

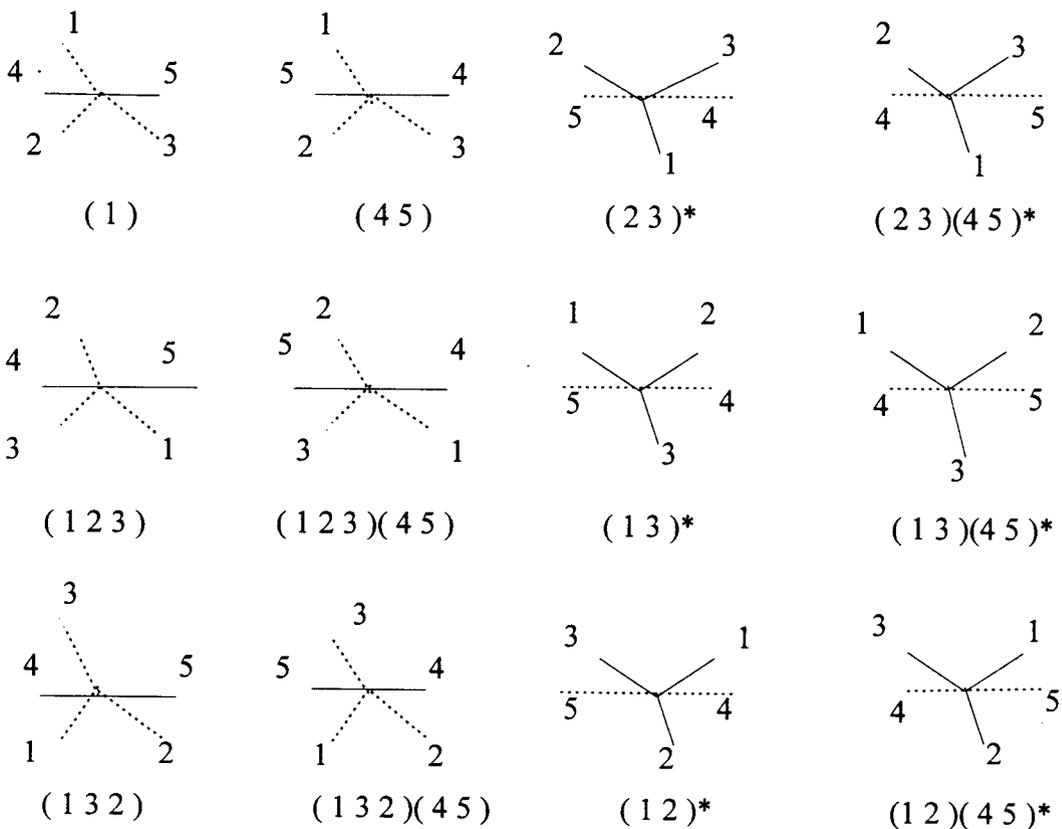


Figura 1. Las doce conformaciones isoenergéticas generadas en el ($\text{CH}_3\text{-BF}_2$).

En la figura 1 los átomos de hidrógeno son etiquetados con 1, 2, y 3 , los átomos de flúor son etiquetados con 4 y 5 . La convención para designar las etiquetas es en sentido contrario de las manecillas del reloj. En la conformación de referencia (1) se tiene que el grupo $-\text{BF}_2$ se encuentra adelante del radical $-\text{CH}_3$ en las permutaciones y en la permutación-inversión (*) se invierte la posición. La existencia de estas clases de operaciones están relacionadas con la presencia de planos de simetría tanto en el rotor como en la estructura de referencia ¹¹.

Estas operaciones forman el Grupo de Simetría Molecular llamado G_{12} , al deducir sus tablas de multiplicación y caracteres, resulta ser isomorfo con el Grupo Puntual C_{6v} . En la tabla 1 se muestran la tabla de caracteres correspondiente.

REP.	E	(123) (132)	(12)* (13)* (23)*	(45)	(123)(45) (132)(45)	(12)(45)* (13)(45)* (23)(45)*
A ₁	1	1	1	1	1	1
A ₂	1	1	-1	1	1	-1
E	2	-1	0	2	-1	0
A' ₁	1	1	1	-1	-1	-1
A' ₂	1	1	-1	-1	-1	1
E'	2	-1	0	2	1	0

Tabla 1 . Tabla de caracteres para el Grupo de Simetría Molecular G_{12} correspondiente al ($\text{CH}_3\text{-BF}_2$).

2.4.2. GRUPO MOLECULAR NO RIGIDO *Total*

La Teoría de Grupos para Moléculas No Rígidas considera a las moléculas que presentan las características mencionadas en la sección 2.4.. En esta sección se explicará de una forma más detallada como se define el operador hamiltoniano para una *molécula no rígida* donde estén incluidos todos los movimientos internos de la molécula y que además cumple con las condiciones de simetría dinámica.

El hamiltoniano nuclear puede ser escrito en términos de *coordenadas internas* con origen en el *centro de masas* (CM), de tal manera que *el movimiento de traslación ya no es significativo*, por lo tanto, el operador hamiltoniano nuclear (en ausencia de una acción externa) se escribe como:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}(X_{\text{ext}}) + \mathbf{T}(X_i) + \mathbf{T}(X_{\text{ext}}, X_i) + \mathbf{V}(X_i) \quad (2.4.2.1.)$$

En esta expresión $T(X_{\text{ext}})$ y $T(X_i)$ son los operadores de la energía cinética correspondientes a las rotaciones *externa* e *interna* respectivamente, $T(X_{\text{ext}}, X_i)$ es el acoplamiento entre dichas rotaciones y $V(X_i)$ es el operador de energía potencial. Como es sabido el conjunto completo de las operaciones de simetría que conmuta con el hamiltoniano forman un grupo. De tal manera, si el conjunto completo de las operaciones de simetría dinámica conmuta con el operador de la expresión (2.4.2.1), forma el Grupo No Rígido completo.

2.4.3. GRUPO MOLECULAR NO RIGIDO *Restringido*

El **Grupo Molecular No Rígido Restringido** se limita a los movimientos intramoleculares. Sin embargo, cuando el centro de referencia para dichos movimientos es puntual no se pueden separar los movimientos intramoleculares de los externos.

En caso contrario, es posible considerar dicha separabilidad suponiendo que los acoplamientos entre movimientos internos y externos son poco importantes

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}(X_{\text{ext}}) + [\mathbf{T}(X_i) + \mathbf{V}(X_i)] \quad (2.4.3.1)$$

El conjunto completo de las operaciones de simetría que conmutan con el hamiltoniano *Restringido* de los movimientos internos

$$\mathbf{H}_{\text{Restringido}} = \mathbf{T}(X_i) + \mathbf{V}(X_i) \quad (2.4.3.2)$$

forma entonces el Grupo No Rígido *Restringido*. Mientras que el conjunto de operaciones de simetría que conmuta con el hamiltoniano corresponde a los movimientos externos

$$\mathbf{H}_{\text{externo}} = \mathbf{T}(X_{\text{ext}}) \quad (2.4.3.3)$$

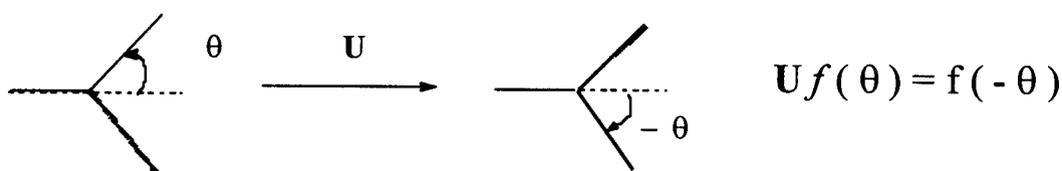
Se puede entonces escribir un Grupo No Rígido *Local* ($G_{\text{NR}_{\text{Local}}}$) como el producto directo del Grupo *Restringido* ($G_{\text{NR}_{\text{R}}}$) y del puntual (G_P), que coincide a veces con el Grupo Total:

$$\mathbf{G}_{\text{NR}_{\text{Local}}} = \mathbf{G}_{\text{NR}_{\text{Restringido}}} \times \mathbf{G}_{\text{GP}} \quad (2.4.3.4)$$

2.4.4. EQUIVALENCIA ENTRE EL GRUPO DE LONGUET-HIGGINS Y EL GRUPO NO RÍGIDO

La teoría de Longuet-Higgins representa los movimientos moleculares internos y externos de una forma abstracta, mediante permutaciones y permutaciones-inversiones. La Teoría de Grupos para Moléculas No Rígidas (TGNR), en cambio, describe los movimientos moleculares físicamente, siendo los más comunes la rotación interna, aleteo y la inversión.

En lo siguiente vamos a verificar que ambas teorías son “generalmente” equivalentes. Para ello se considera el ejemplo de la sección 2.4.1 , donde todas las operaciones de permutación se pueden describirse mediante rotaciones de orden 2 o 3 y mediante la operación de conmutación (inversión del signo de la rotación) que se define como se presenta en la siguiente figura:



En la tabla 2, se muestra la equivalencia entre las operaciones del grupo de Longuet-Higgins y las del grupo de simetría dinámica (TGNR).

Grupo de Simetría	TGNR	Grupo de Simetría	TGNR
(1)	E	(23)*	U
(123)	C ₃	(12)*	UC ₃
(132)	C ₃ ²	(13)*	UC ₃ ²
(45)	C ₂	(45)(23)*	UC ₂
(!23)(45)	C ₆ ⁵	(45)(13)*	UC ₆
(132)(45)	C ₆	(45)(12)*	UC ₆ ⁵

Tabla 2 . Equivalencia entre las operaciones de la teoría de Longuet-Higgins y la TGNR.

CAPITULO 3

METODOLOGIA

APLICACION A LA MOLECULA DEL DIACETIL

De todos los posibles movimientos internos que pueden efectuarse en una molécula no rígida, en este trabajo se considera *solamente* al movimiento de *rotación interna* de los grupos metilo en la molécula de diacetil.

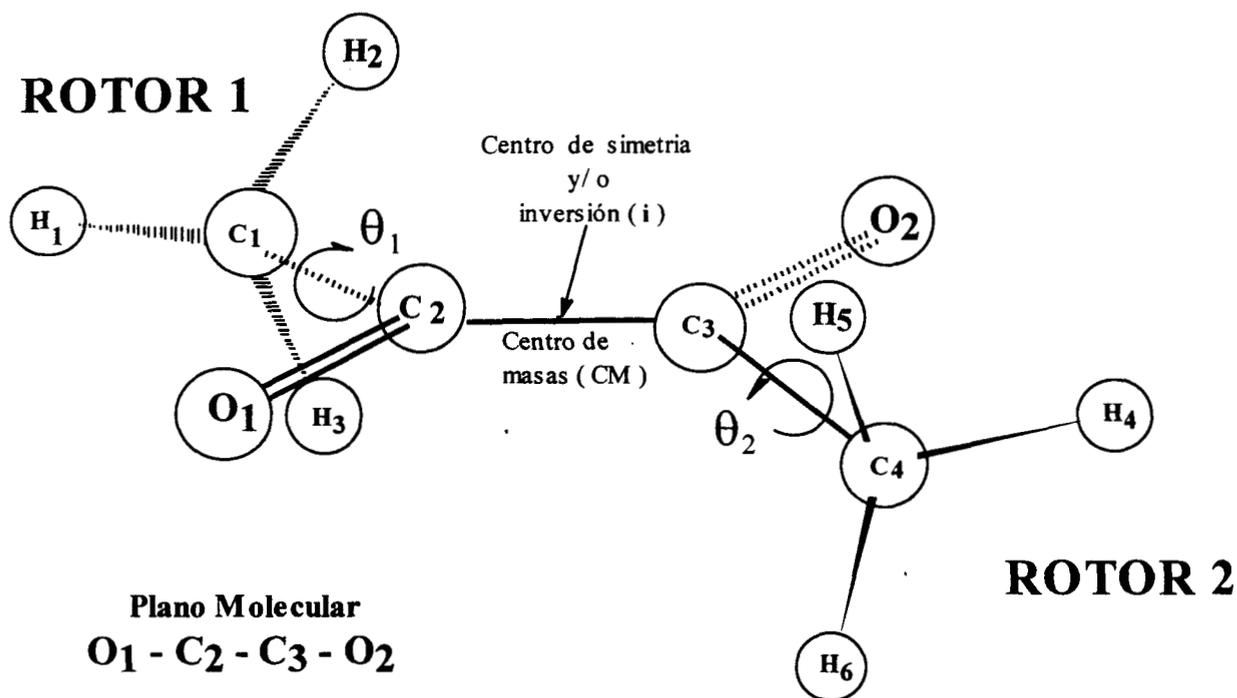


Figura 2. Modelo de la molécula no rígida del diacetil, plano molecular definido por los átomos $O_1 - C_2 - C_3 - O_2$.

Inicialmente lo que tenemos que identificar en la molécula son los elementos de simetría. Nos podemos auxiliar con el esquema de la figura 16 (apéndice II), para determinar el *grupo puntual* de la molécula en su conformación de máxima simetría que es el $C_{2h} \{ E, C_2, i, \sigma_h \}$. Después se tienen que definir las

operaciones de simetría dinámica (no rígida). En este paso es cuando se definen las variables que describen los movimientos internos (θ_1, θ_2) de rotación de los grupos metilo al rededor de los ejes C_1-C_2 y C_4-C_3 como se indica en la figura 2.

3.1. GRUPO DE SIMETRIA NO RIGIDO PARA EL DIACETIL : G_{36}

La Teoría de Grupos para Moléculas No Rígidas es una herramienta útil para desarrollar un modelo. Un aspecto importante es que *este modelo contiene la periodicidad del movimiento de los rotores* presentes en el diacetil, donde C_3 representa un operador dinámico de periodicidad tres. Se representa de la manera siguiente:

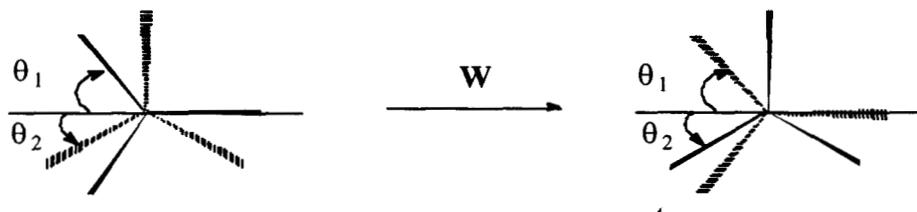
$$C_3 = \{E, C_3, C_3^2\} \tag{3.1.1}$$

en donde C_3, C_3^2 , son operaciones de rotación en 120° y 240° respectivamente recordando que cuando se aplica tres veces una operación C_3 , el resultado es equivalente a la operación identidad E . En el caso del diacetil se tienen dos rotores. Ambos rotores están definidos mediante el *producto directo* (\otimes) de los subgrupos C_3^I y C_3^{II} :

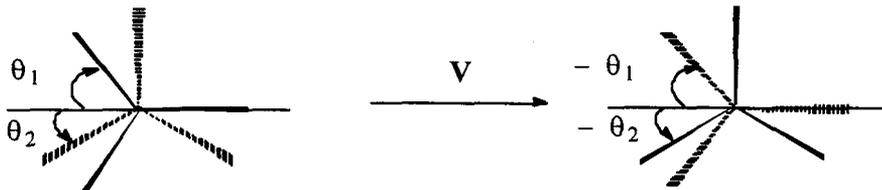
$$[C_3^I \otimes C_3^{II}] \tag{3.1.2}$$

Además de la periodicidad que presentan los metilos se toman en cuenta operaciones de simetría que involucran al conjunto de la molécula: el intercambio de movimientos de ambos (W) y la inversión simultánea (V) de ellos. Estas dos últimas operaciones de simetría se representan mediante los operadores siguientes:

$$Wf(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_2, \theta_1) \quad W = \{ E, W \} \tag{3.1.3}$$



$$Vf(\theta_1, \theta_2) = f(-\theta_1, -\theta_2) \quad \mathbf{V} = \{ E, V \} \quad (3.1.4.)$$



De manera semejante el *producto directo* de los grupos de estos dos operadores dinámicos \mathbf{W} y \mathbf{V} , da origen a otro grupo (3.1.5.) de orden cuatro.

$$[\mathbf{W} \otimes \mathbf{V}] \quad (3.1.5.)$$

El Grupo de Simetría No Rígido de la molécula de diacetil, se define como el *producto semidirecto*² (\wedge) de los dos subgrupos anteriormente formados^{2,9}:

$$\mathbf{G}_{36} = [\mathbf{C}_3^I \otimes \mathbf{C}_3^I] \wedge [\mathbf{W} \otimes \mathbf{V}] \quad (3.1.5.)$$

La tabla siguiente contiene los caracteres del Grupo de Simetría No Rígido \mathbf{G}_{36} al cual pertenece el diacetil. Esta tabla de caracteres fue deducida deducido por algunos autores² primeramente para la molécula de la acetona¹².

	E	$2C_3$ $2C_3'$	$2C_3C_3'$	$2C_3C_3''$	\mathbf{W} $2\mathbf{W} C_3C_3'$	$6\mathbf{W} C_3C_3''$	\mathbf{WV} $2\mathbf{WV} C_3C_3'$	$6\mathbf{WV} C_3C_3''$	\mathbf{V} $8\mathbf{V} C_3C_3'$
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1
A_3	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
A_4	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
E_1	2	-1	2	-1	0	0	2	-1	0
E_2	2	-1	2	-1	0	0	-2	1	0
E_3	2	-1	-1	2	2	-1	0	0	0
E_4	2	-1	-1	2	-2	1	0	0	0
\mathbf{G}	4	1	-2	-2	0	0	0	0	0

3.2. BASE DE VECTORES ADAPTADOS A LA SIMETRÍA : G_{36}

Para construir la base de eigenvectores para resolver la ecuación de Schrödinger se puede considerar cualquier tipo de funciones, pero es conveniente aprovechar la simetría molecular dinámica, esto se puede hacer seleccionando una base de vectores adaptados a la simetría para que *factorice* al Hamiltoniano en matrices de menor orden ¹².

Para seleccionar la base de vectores adaptados a las representaciones irreducibles (j), se utiliza el operador de proyección:

$$P_j = \frac{1}{36} \sum_R \chi_j(R) \hat{R} \quad (3.2.1)$$

donde \hat{R} son todas las operaciones del grupo y $\chi_j(R)$ es el caracter correspondiente a las operaciones R en la representación. Finalmente se obtienen definen las funciones de base correspondientes a las representaciones irreducibles del grupo G_{36} .

$$A_1 : \left\{ \begin{array}{l} \chi_{KL}^{cc} = \cos 3K\theta_1 \cos 3L\theta_2 + \cos 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2 \\ \chi_{KL}^{ss} = \sin 3K\theta_1 \sin 3L\theta_2 + \sin 3L\theta_1 \sin 3K\theta_2 \end{array} \right\} \quad (3.2.2)$$

$$A_2 : \left\{ \chi_{KL}^{cs} = \cos 3K\theta_1 \sin 3L\theta_2 - \sin 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2 \right\} \quad (3.2.3)$$

$$A_3 : \left\{ \chi_{KL}^{cs} = \cos 3K\theta_1 \sin 3L\theta_2 + \sin 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2 \right\} \quad (3.2.4)$$

$$A_4 : \left\{ \begin{array}{l} \chi_{KL}^{cc} = \cos 3K\theta_1 \cos 3L\theta_2 - \cos 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2 \\ \chi_{KL}^{ss} = \sin 3K\theta_1 \sin 3L\theta_2 - \sin 3L\theta_1 \sin 3K\theta_2 \end{array} \right\} \quad (3.2.5)$$

$$E_1 : \left\{ \begin{array}{l} \chi_{LL}^{cc} = [\cos(3K \pm \delta)\theta_1 \cos(3L + \delta)\theta_2 \pm \sin(3K \pm \delta)\theta_1 \sin(3L + \delta)\theta_2 \\ \quad + \cos(3L + \delta)\theta_1 \cos(3K \pm \delta)\theta_2 \pm \sin(3K + \delta)\theta_1 \sin(3L \pm \delta)\theta_2] \\ \chi_{KL}^{cs} = [\cos(3K \pm \delta)\theta_1 \sin(3L + \delta)\theta_2 \mp \sin(3K \pm \delta)\theta_1 \cos(3L + \delta)\theta_2 \\ \quad - \sin(3L + \delta)\theta_1 \cos(3K \pm \delta)\theta_2 \pm \cos(3K + \delta)\theta_1 \sin(3L \pm \delta)\theta_2] \end{array} \right\} \quad (3.2.6)$$

$$\mathbf{E}_2 : \left\{ \begin{array}{l} \chi_{KL}^{CC} = [\cos(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_1 \cos(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \pm \sin(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_1 \sin(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \\ \quad - \cos(3\mathbf{L} + \delta)\theta_1 \cos(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_2 \mp \sin(3\mathbf{K} + \delta)\theta_1 \sin(3\mathbf{L} \pm \delta)\theta_2] \\ \chi_{KL}^{CS} = [\cos(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_1 \sin(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \mp \sin(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_1 \cos(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \\ \quad + \sin(3\mathbf{L} + \delta)\theta_1 \cos(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_2 \mp \cos(3\mathbf{K} + \delta)\theta_1 \sin(3\mathbf{L} \pm \delta)\theta_2] \end{array} \right\} \quad (3.2.7.)$$

$$\mathbf{E}_3 : \left\{ \begin{array}{l} \chi_{KL}^{CC} = [\cos(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_1 \cos(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \mp \sin(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_1 \sin(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \\ \quad + \cos(3\mathbf{L} + \delta)\theta_1 \cos(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_2 \mp \sin(3\mathbf{K} + \delta)\theta_1 \sin(3\mathbf{L} \pm \delta)\theta_2] \\ \chi_{KL}^{CS} = [\cos(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_1 \sin(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \pm \sin(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_1 \cos(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \\ \quad + \sin(3\mathbf{L} + \delta)\theta_1 \cos(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_2 \pm \cos(3\mathbf{K} + \delta)\theta_1 \sin(3\mathbf{L} \pm \delta)\theta_2] \end{array} \right\} \quad (3.2.8.)$$

$$\mathbf{E}_4 : \left\{ \begin{array}{l} \chi_{KL}^{CC} = [\cos(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_1 \cos(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \mp \sin(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_1 \sin(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \\ \quad - \cos(3\mathbf{L} + \delta)\theta_1 \cos(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_2 \pm \sin(3\mathbf{K} + \delta)\theta_1 \sin(3\mathbf{L} \pm \delta)\theta_2] \\ \chi_{KL}^{CS} = [\cos(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_1 \sin(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \pm \sin(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_1 \cos(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \\ \quad - \sin(3\mathbf{L} + \delta)\theta_1 \cos(3\mathbf{K} \pm \delta)\theta_2 \mp \cos(3\mathbf{K} + \delta)\theta_1 \sin(3\mathbf{L} \pm \delta)\theta_2] \end{array} \right\} \quad (3.2.9.)$$

En estas expresiones $\delta = \pm 1$ al igual que $(3\mathbf{K} \pm \delta)$ y $(3\mathbf{L} \pm \delta)$ son enteros positivos ($L \geq K$) para E_1 y E_3 , y $L > K$ para E_2 y E_4 .

$$\mathbf{G} = \left\{ \begin{array}{l} \left(\begin{array}{l} \chi_{KL}^{CC} = \cos 3\mathbf{K}\theta_1 \cos(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \\ \chi_{KL}^{SS} = \sin 3\mathbf{K}\theta_1 \sin(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{l} \chi_{KL}^{CS} = \cos 3\mathbf{K}\theta_1 \sin(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \\ \chi_{KL}^{SC} = \sin 3\mathbf{K}\theta_1 \cos(3\mathbf{L} + \delta)\theta_2 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{l} \chi_{KL}^{CC} = \cos(3\mathbf{K} + \delta)\theta_1 \cos 3\mathbf{L}\theta_2 \\ \chi_{KL}^{SS} = \sin(3\mathbf{K} + \delta)\theta_1 \sin 3\mathbf{L}\theta_2 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{l} \chi_{KL}^{CS} = \cos(3\mathbf{K} + \delta)\theta_1 \sin 3\mathbf{L}\theta_2 \\ \chi_{KL}^{SC} = \sin(3\mathbf{K} + \delta)\theta_1 \cos 3\mathbf{L}\theta_2 \end{array} \right) \end{array} \right\} \quad (3.2.10.)$$

3.3. SOLUCION AL OPERADOR HAMILTONIANO : G_{36}

Después de aplicar las aproximaciones convenientes de la mecánica cuántica y la Teoría de Grupos para Moléculas No Rígidas es posible escribir un hamiltoniano molecular aproximado de la ecuación (2.4.3.1.), expresado en función de los ángulos de rotación (θ_1, θ_2) , para la torsión de los grupos metilo:

$$\hat{H} = - \left[\frac{\partial}{\partial \theta_1} \mathbf{B}_1 \frac{\partial}{\partial \theta_1} - \frac{\partial}{\partial \theta_1} 2\mathbf{B}_{12} \frac{\partial}{\partial \theta_2} - \frac{\partial}{\partial \theta_2} \mathbf{B}_2 \frac{\partial}{\partial \theta_2} \right] + \mathbf{V}(\theta_1, \theta_2) \quad (3.3.1.)$$

El término entre corchetes corresponde a la *energía cinética* de torsión, las \mathbf{B} son las constantes cinéticas y el segundo término la *energía potencial*. Una de las ventajas de considerar como base de funciones propias adaptadas a la simetría las series de cosenos y senos (serie de Fourier), es factorizar la matriz del hamiltoniano en matrices de menor orden al diagonalizarse. La energía potencial se expresa en series de cosenos y senos de la manera siguiente:

$$\begin{aligned} \mathbf{V}(\theta_1, \theta_2) = & \sum_I \sum_J \mathbf{A}_{IJ}^{cc} [\cos I\theta_1 \cos J\theta_2 + \cos J\theta_1 \cos I\theta_2] \\ & + \sum_I \sum_J \mathbf{A}_{IJ}^{ss} [\sin I\theta_1 \sin J\theta_2 + \sin J\theta_1 \sin I\theta_2] \end{aligned} \quad (3.3.2.)$$

Cabe mencionar que en la expresión (3.3.2.) aun no se considera la periodicidad. Donde las constantes \mathbf{A} se obtienen ajustando los valores de energía potencial obtenidos mediante cálculos *ab initio* de la mecánica cuántica (apéndice IX). Para el cálculo de dicha energía se consideran varias conformaciones en función de los valores que toman los ángulos de rotación (θ_1, θ_2) , y se logra la convergencia en la función de potencial $\mathbf{V}(\theta_1, \theta_2)$ utilizando un número reducido de términos.

Resolver la parte de la energía cinética del hamiltoniano implica calcular el valor de las constantes cinéticas designadas como \mathbf{B} . Esto se puede hacer por inversión de la matriz \mathbf{G}^{-1} o mediante la ecuación de Pitzer y Gwin¹⁴⁻¹⁶. La ecuación de Pitzer es especialmente adecuada cuando la molécula no se desplaza alrededor del centro de masas con la rotación; es decir, cuando el o los rotores son simétricos, lo que es nuestro caso. Su dependencia se define en las siguientes expresiones:

$$\mathbf{B}_{11} = \frac{\hbar^2}{2} \frac{I_1}{I_1^2 - \Lambda_{12}^2} \quad (3.3.3.)$$

$$\mathbf{B}_{22} = \frac{\hbar^2}{2} \frac{I_2}{I_2^2 - \Lambda_{12}^2} \quad (3.3.4.)$$

$$\mathbf{B}_{12} = \frac{\hbar^2}{2} \frac{\Lambda_{12}}{I_1 I_2 - \Lambda_{12}^2} \quad (3.3.5.)$$

en donde

$$\Lambda_{12} = \left(\sum_{i=x,y,z} A_1 A_2 \lambda_{1i} \lambda_{2i} / M_{ii} \right) \quad (3.3.6.)$$

$$I_i = A_i \left(1 - \sum_{i=x,y,z} A_i \lambda_{1i}^2 / M_{ii} \right) \quad (3.3.7.)$$

En las ecuaciones (3.3.3.), (3.3.4.) las \mathbf{B}_{11} y \mathbf{B}_{22} son las constantes de torsión para el rotor 1 y 2 respectivamente y la \mathbf{B}_{12} de la ecuación (3.3.5.) es la constante de acoplamiento entre los dos movimientos de torsión, en estas expresiones el parámetro I_1 y I_2 son los momentos de inercia reducidos para los rotores 1 y 2 respectivamente y el término Λ_{12} corresponde a la interacción entre los rotores. A_1 y A_2 son los momentos de inercia de cada uno de los grupos metilo, λ_1 y λ_2 corresponden a los cosenos directores entre los ejes de rotación (C_1-C_2 y C_4-C_3) los grupos metilo y los ejes principales de inercia y el término M_{ii} corresponde a los momentos principales de inercia de la molécula^{17,31}.

3.4. MOMENTO DIPOLAR Y REGLAS DE SELECCION

Teniendo el diagrama de los niveles de energía, se puede calcular la energía correspondiente a cada una de las posibles transiciones. En un espectro de absorción emisión las transiciones se llevan a cabo a través de la interacción radiación↔materia. La intensidad de las líneas espectrales, se puede calcular a partir de la siguiente ecuación¹⁸:

$$\mathbf{I}_{i-f} = \frac{1}{3BR^2e^2} (\mathbf{E}_i - \mathbf{E}_f)(\mathbf{C}_i - \mathbf{C}_f) \langle \Psi_i | \mu(\theta_1, \theta_2) | \Psi_f \rangle^2 \quad (3.4.1.)$$

La intensidad de la transición (I_{i-f}) depende de los términos E_i, C_i, Ψ_i , que son la energía del nivel, población y función de onda del estado inicial respectivamente y de manera equivalente para el estado final E_f, C_f, Ψ_f , R es el radio de giro del rotor, e la carga elemental del electrón y B es el parámetro cinético promediado, el valor de ésta constante se obtiene con el empleo de la ecuación (3.4.2.):

$$B = \sqrt{(\mathbf{B}_1)(\mathbf{B}_2) - \mathbf{B}_{12}} \quad (3.4.2.)$$

donde B_1 y B_2 , son las constantes de torsión para el rotor uno y dos respectivamente y B_{12} es la constante de torsión de acoplamiento entre los dos rotors. Recordando que lo importante es conocer el comportamiento de las componentes del momento dipolar ante las operaciones de simetría del grupo no rígido^{17,18}. La intensidad depende de la integral

$$\langle \Psi_i | \mu(\theta_1, \theta_2) | \Psi_f \rangle \quad (3.4.3.)$$

y esta es cero si el producto directo de las representaciones a las que pertenece Ψ_i , μ , y Ψ_f :

$$\langle \Gamma_{\Psi_i} \otimes \Gamma_{\mu_x} \otimes \Gamma_{\Psi_f} \rangle \quad (3.4.4.)$$

$$\langle \Gamma_{\Psi_i} \otimes \Gamma_{\mu_y} \otimes \Gamma_{\Psi_f} \rangle \quad (3.4.5.)$$

$$\langle \Gamma_{\Psi_i} \otimes \Gamma_{\mu_z} \otimes \Gamma_{\Psi_f} \rangle \quad (3.4.6.)$$

no contienen la representación totalmente simétrica A_1 .

De ahí se puede deducir las reglas de selección¹⁴ entre funciones de las representaciones del grupo G_{36} . Estas están indicadas en la tabla 3.

T (A_1)	T (A_3)	T (A_2)	T (A_4)
$A_1 - A_1$ $A_2 - A_2$ $A_3 - A_3$ $A_4 - A_4$	$A_1 - A_3$	$A_1 - A_2$ $A_3 - A_4$	$A_1 - A_4$ $A_2 - A_3$
$E_1 - E_1$ $E_2 - E_2$ $E_3 - E_3$ $E_4 - E_4$	$E_1 - E_2$ $E_3 - E_3$ $E_4 - E_4$	$E_1 - E_1$ $E_2 - E_2$ $E_3 - E_4$	$E_1 - E_2$ $E_2 - E_2$ $E_3 - E_4$
G - G	G - G	G - G	G - G

Tabla 3. Las reglas de selección de las transiciones para el diacetil.

Para poder evaluar la \mathbf{I} se requiere de una expresión analítica, de las componentes del momento dipolar en función de los ángulos de torsión, para lo cual se hace el mismo procedimiento que en el cálculo del potencial, y se procede a un ajuste por mínimos cuadrados.

Nomenclatura de las irreducibles	Operaciones de simetría				Expresión analítica de la representación irreducible		Componente del momento dipolar μ
	E	C_2	i	σ_h	C_{2h}		
TGR	E	C_2	i	σ_h	C_{2h}		
a_g a_u b_g b_u	1 1 1 1	1 1 -1 -1	1 -1 1 -1	1 -1 -1 1	$\cos 2\theta$ $\sin 2\theta$ $\cos \theta$ $\sin \theta$		z x, y
TGNR	E	W	WV	V		G_4 Subgrupo del Grupo G_{36}	
A_1 A_3 A_2 A_4	1 1 1 1	1 1 -1 -1	1 -1 1 -1	1 -1 -1 1		$\cos \theta_1 + \cos \theta_2$ $\sin \theta_1 + \sin \theta_2$ $\sin \theta_1 - \sin \theta_2$ $\cos \theta_1 - \cos \theta_2$	z x, y

Tabla 4. Clasificación de las componentes del momento dipolar μ para el diacetil.

Se puede considerar el Grupo de Simetría No Rígido G_4 que es un subgrupo del grupo G_{36} , por lo tanto las representaciones irreducibles que describen una periodicidad 3 son las mismas, A_3 y A_4 para la molécula del diacetil.

CAPITULO 4

CALCULOS Y RESULTADOS

Empleando la metodología expuesta en el capítulo anterior, el diacetil pertenece al Grupo de Simetría No Rígido G_{36} . La serie de cálculos se inicia determinando la función de la energía potencial en (3.3.1). Se recurre al método *ab initio* Hartree-Fock restringido (RHF), empleando un conjunto de funciones base del tipo $6-31 G(d, p)$, con optimización de geometría; en trabajos anteriores Smeyers y colaboradores¹⁴, han comprobado, con éste método, tanto para la acetona como para el diacetil se obtienen buenas aproximaciones en el cálculo de la energía potencial. Los cálculos se hicieron con el conjunto de programas computacionales *GAUSSIAN 94*. En la figura 4, se muestran la orientación convencional suponiendo que esa conformación es la de mínima energía y máxima simetría.

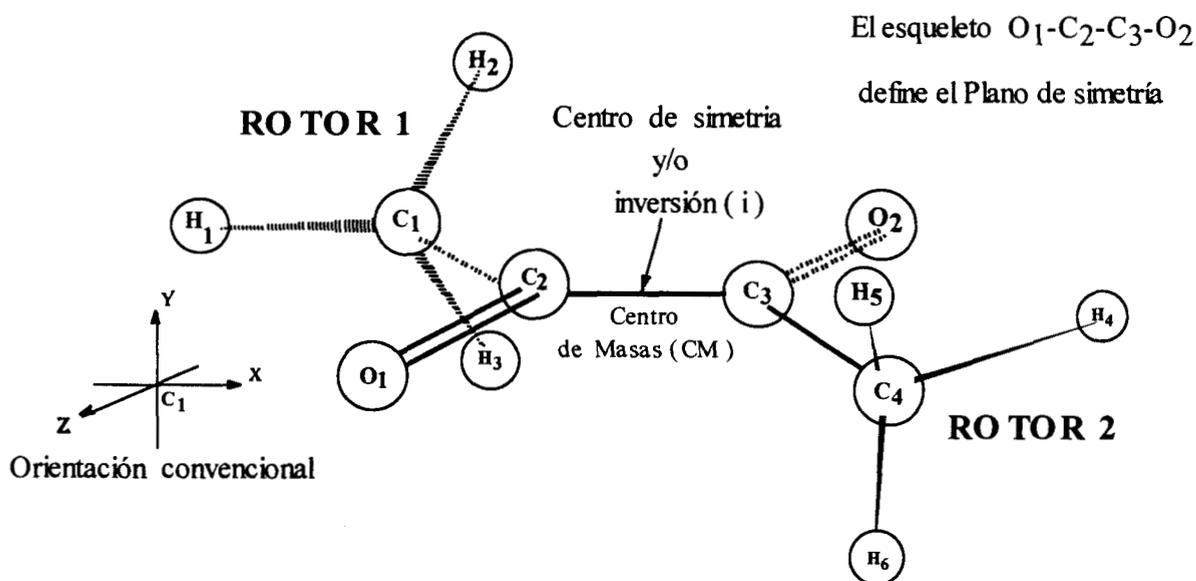


Figura 4. Modelo de la distribución de los átomos en la molécula del diacetil con origen de coordenadas ubicado en el átomo de carbono C_1 .

Se hace el primer cálculo considerando una completa optimización de la geometría y se comprueba que la conformación de mínima energía corresponde a la supuesta en la figura 4, y que los carbonos e hidrógenos 1 y 4 efectivamente se encuentran en el plano molecular. Esto es importante, porque la energía de esta conformación será nuestra referencia, al igual que para definir los ángulos diedros de rotación. En la figura 5 se muestra como se definen las variables del movimiento de rotación (θ_1, θ_2) de los grupos metilo. Se elige la orientación mostrada en la figura porque nos facilita el definir el sentido del giro, el C_1 situado atrás del C_2 y el C_4 al frente del C_3 .

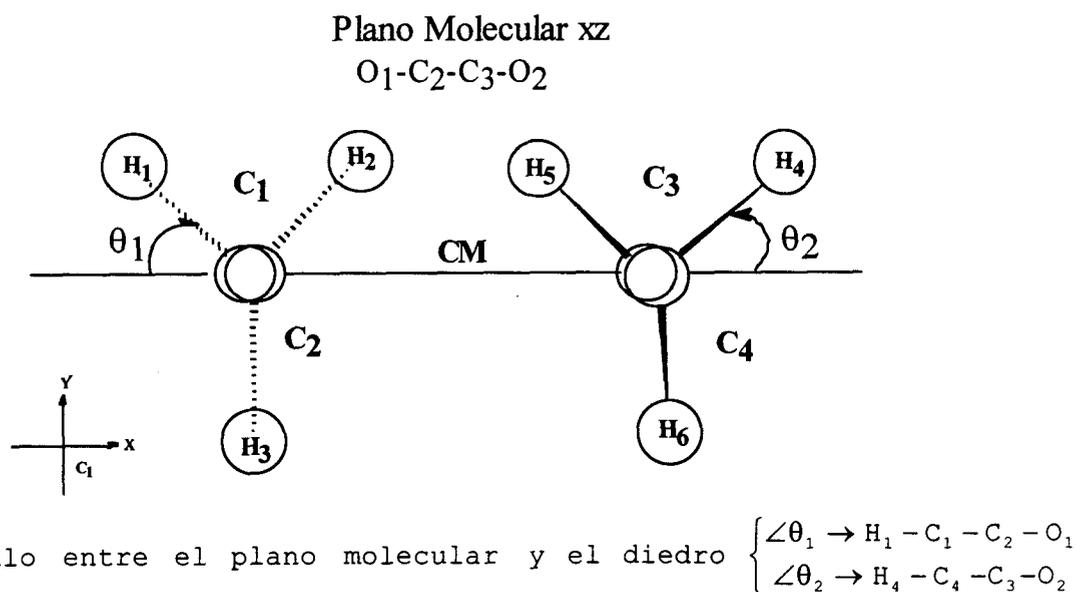


Figura 5 Definición de los ángulos diedros de rotación (θ_1, θ_2) con respecto al plano de simetría.

Ya definidos los ángulos de rotación, se supone que cada uno de los grupos *metilo* se comporta como un *rotor flexible*. Según lo expuesto en la sección 2.3., nosotros podemos *designar valores fijos* de (θ_1, θ_2) y para cada uno de ellos *debemos tener un conjunto de nueve conformaciones isoenergéticas* porque los átomos de hidrógeno son *equivalentes*. Consideremos que la conformación de mínima energía (figura 4) es cuando $\theta_1 = 0^\circ$ y $\theta_2 = 0^\circ$. Debido a que los ángulos diedros entre los hidrógenos de los metilos no son exactamente iguales a 120° , se observa que no se tienen conformaciones rigurosamente isoenergéticas con respecto a la de referencia. Las correspondientes energías, en cm^{-1} , relativas a la conformación original están indicadas en la figura 6. Así mismo, en las figuras 7 a 12 se representan los diferentes conjuntos de las conformaciones para diferentes valores de (θ_1, θ_2): (0,30), (30,30), (0,60), (30,60), (60,60) y (30,90). Por lo que se procede a identificar si existe en realidad una *simetría dinámica* que genere las conformaciones isoenergéticas en cada conjunto. Manteniendo los ángulos (diedros) entre los planos de los hidrógenos del metilo constantes e iguales a 120° durante el

calculo (*rotor rígido*) es la manera de lograr las conformaciones isoenergéticas, este caso se muestra en la figura 13. Para tratar el problema anterior, vamos a considerar las siguientes posibilidades:

- a) Rotor *simétrico* (rígido) : forzamos a que los ángulos diedros sean iguales a 120° .
- b) Rotor *asimétrico* (flexible) : los ángulos diedros se mantienen libres.

De tal manera que se tienen las siguientes posibilidades dentro de los casos anteriormente definidos.

I Rotores Simétricos

En el presente caso *solo hay un valor* de energía potencial para el conjunto de las nueve conformaciones equivalentes (figura 13).

II Rotores Asimétricos de Energía Mínima

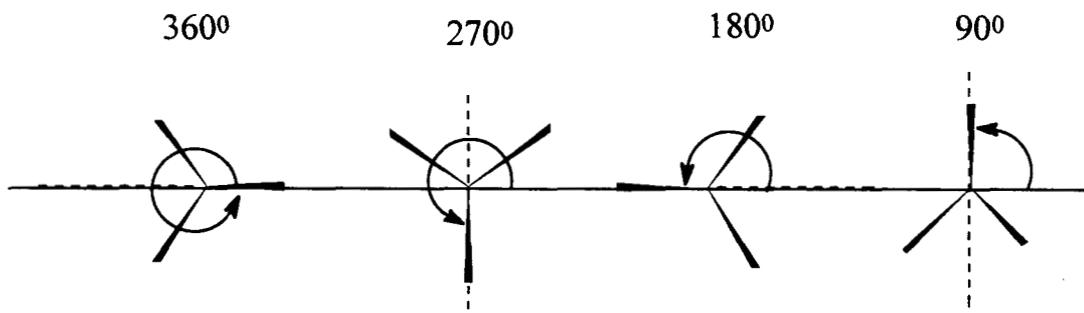
De cada uno de los conjuntos de nueve conformaciones mencionados como “equivalentes” se *designa el menor* valor de energía potencial como representativo.

III Rotores Asimétricos de Energía Promedio

En cada uno de los conjuntos se considera a las nueve conformaciones y se *escoge el valor promedio* de su energía y parámetros geométricos.

IV Rotores Dinámicamente Simétricos

Este caso es de especial interés. Un trabajos anteriores , Smeyers y colaboradores muestran que colaboradores en trabajos anteriores mencionan que es conveniente considerar las conformaciones con ángulos de rotación de 90° y/o múltiplos. Este caso como podemos observar en la figura 14 se obtienen conformaciones isoenergéticas siendo *rotores flexibles*.



Se observar en el esquema anterior que el tomar ángulos de rotación de 90° o múltiplos se ha encontrado que no es necesario considerar el orden de la simetría dinámica, esto esta demostrado en

trabajos anteriores respecto al dilema de la simetría ²⁶. Los valores de la energía potencial relativa para cada caso definido se muestran en la tabla 5.

Angulo de giro (θ_1, θ_2) [grados]	Energía relativa $\Delta E = (E_{(0,0)} - E_{(\theta_1, \theta_2)})$			
	Simétrico	Energía Mínima	Energía Promedio	Dinámicamente Simétrico
(0, 0)	0.0	0.0	0.0	0.0
(0, 30)	188.395	157.009	170.133	168.189
(30, 30)	384.929	317.400	343.500	339.480
(0, 60)	354.100	331.174	331.597	332.168
(30, 60)	552.605	494.530	508.043	506.318
(60, 60)	727.897	673.896	674.302	675.575
(30, 90)	383.207	317.823	344.064	339.857

Tabla 5 Energía relativa del movimiento de rotación interna [RHF / 6-31 G (d , p)]. ΔE en (cm^{-1}).

Una vez que tenemos los valores de la diferencia de energía potencial de las conformaciones, hay que encontrar una expresión analítica para describir la superficie de potencial. En el capítulo anterior sección (3.3.2.), se tiene la expansión de la función en forma general; la consideración de la simetría dinámica conduce a la existencia de un dilema ²⁶ en la definición del orden de la periodicidad, ya se que podría considerar periodicidad de tipo C_1 o periodicidad tipo C_3 . Uno de los objetivos de este trabajo, es hacer un estudio comparativo para finalmente discernir el método más adecuado a la realidad dinámica. Para el caso *dinámicamente simétrico* se hace la equivalencia en los valores de los ángulos de giros : $0^\circ \rightarrow 0^\circ$, $30^\circ \rightarrow 270^\circ$, $60^\circ \rightarrow 180^\circ$ y $90^\circ \rightarrow 90^\circ$.

En la tabla 6 se muestran los términos que comprende la serie de cosenos y senos que se emplean para cada caso, sea el C_1 o el C_3 . El cálculo de los coeficientes de las expansiones se hace con el Método de Mínimos Cuadrados, empleando el software *Mathematica*. Los valores de los coeficientes A_{IJ} de la expresión analítica (3.3.2.) se muestran en la tabla 7, donde se observa que, para la simetría dinámica C_1 los números cuánticos considerados son $I = K$, $J = L$, mientras que, para el caso C_3 los términos que solo intervienen son $I = 3K$, y $J = 3L$.

		Simetría Dinámica C ₁		Simetría Dinámica C ₃	
I	J	A _{IJ} ^{CC}	A _{IJ} ^{SS}	A _{IJ} ^{CC}	A _{IJ} ^{SS}
0	0	Término independiente	-----	Término independiente	-----
1	0	cosθ ₁ + cosθ ₂	-----		
2	0	cos2θ ₁ + cos2θ ₂	-----		
1	1	cosθ ₁ cosθ ₂	sinθ ₁ sinθ ₂		
3	0	cos3θ ₁ + cos3θ ₂	-----	cos3θ ₁ + cos3θ ₂	-----
2	1	cos2θ ₁ cosθ ₂ + cosθ ₁ cos2θ ₂	sin2θ ₁ sinθ ₂ + sinθ ₁ sin2θ ₂		
4	0	cos4θ ₁ + cos4θ ₂	-----		
3	1	cos3θ ₁ cosθ ₂ + cosθ ₁ cos3θ ₂	sin3θ ₁ sinθ ₂ + sinθ ₁ sin3θ ₂		
2	2	cos2θ ₁ cos2θ ₂	sin2θ ₁ sin2θ ₂		
5	0	cos5θ ₁ + cos5θ ₂	-----		
4	1	cos4θ ₁ cosθ ₂ + cosθ ₁ cos4θ ₂	sin4θ ₁ sinθ ₂ + sinθ ₁ sin4θ ₂		
3	2	cos3θ ₁ cos2θ ₂ + cos2θ ₁ cos3θ ₂	sin3θ ₁ sin2θ ₂ + sin2θ ₁ sin3θ ₂		
6	0	cos6θ ₁ + cos6θ ₂	-----	cos6θ ₁ + cos6θ ₂	-----
5	1	cos5θ ₁ cosθ ₂ + cosθ ₁ cos5θ ₂	sin5θ ₁ sinθ ₂ + sinθ ₁ sin5θ ₂		
4	2	cos4θ ₁ cos2θ ₂ + cos2θ ₁ cos4θ ₂	sin4θ ₁ sin2θ ₂ + sin2θ ₁ sin4θ ₂		
3	3	cos3θ ₁ cos3θ ₂	sin3θ ₁ sin3θ ₂	cos3θ ₁ cos3θ ₂	sin3θ ₁ sin3θ ₂
6	1	cos6θ ₁ cosθ ₂ + cosθ ₁ cos6θ ₂	sin6θ ₁ sinθ ₂ + sinθ ₁ sin6θ ₂		
5	2	cos5θ ₁ cos2θ ₂ + cos2θ ₁ cos5θ ₂	sin5θ ₁ sin2θ ₂ + sin2θ ₁ sin5θ ₂		
4	3	cos4θ ₁ cos3θ ₂ + cos3θ ₁ cos4θ ₂	sin4θ ₁ sin3θ ₂ + sin3θ ₁ sin4θ ₂		
6	2	cos6θ ₁ cos2θ ₂ + cos2θ ₁ cos6θ ₂	sin6θ ₁ sin2θ ₂ + sin2θ ₁ sin6θ ₂		
5	3	cos5θ ₁ cos3θ ₂ + cos3θ ₁ cos5θ ₂	sin5θ ₁ sin3θ ₂ + sin3θ ₁ sin5θ ₂		
4	4	cos4θ ₁ cos4θ ₂	sin4θ ₁ sin4θ ₂		
6	3	cos6θ ₁ cos3θ ₂ + cos3θ ₁ cos6θ ₂	sin6θ ₁ sin3θ ₂ + sin3θ ₁ sin6θ ₂	cos6θ ₁ cos3θ ₂ + cos3θ ₁ cos6θ ₂	sin6θ ₁ sin3θ ₂ + sin3θ ₁ sin6θ ₂
5	4	cos5θ ₁ cos4θ ₂ + cos4θ ₁ cos5θ ₂	sin5θ ₁ sin4θ ₂ + sin4θ ₁ sin5θ ₂		
6	4	cos6θ ₁ cos4θ ₂ + cos4θ ₁ cos6θ ₂	sin6θ ₁ sin4θ ₂ + sin4θ ₁ sin6θ ₂		
5	5	cos5θ ₁ cos5θ ₂	sin5θ ₁ sin5θ ₂		
6	5	cos6θ ₁ cos5θ ₂ + cos5θ ₁ cos6θ ₂	sin6θ ₁ sin5θ ₂ + sin5θ ₁ sin6θ ₂		
6	6	cos6θ ₁ cos6θ ₂	sin6θ ₁ sin6θ ₂	cos6θ ₁ cos6θ ₂	sin6θ ₁ sin6θ ₂

Tabla 6. Términos que definen a la expansión para la superficie de la energía potencial.

A_{IJ}^{CC}		Simetría Dinámica C_1 y C_3 empleando 63 conformaciones		Simetría Dinámica C_3 empleando 7 conformaciones			
I	J	C_1	C_3	Simétrico	Energía Mínima	Energía Promedio	Dinámicamente Simétrico
0	0	339.10382	339.10382	370.68711	325.84575	339.08300	337.28800
1	0	8.08043					
2	0	1.17933					
1	1	0.01129					
3	0	-168.72283	-168.72283	-182.01578	-168.58463	-168.76525	-168.97900
2	1	-0.01706					
4	0	-1.07991					
3	1	-0.15371					
2	2	-0.02282					
5	0	-8.35998					
4	1	0.02631					
3	2	-0.09453					
3	3	2.86206	2.86206	4.70775	2.88699	2.77777	2.80966
5	1	-0.01077					
4	2	0.00276					
6	0	-2.33004	-2.33004	-5.96971	-4.11238	-2.35200	-1.17264
6	1	-0.01233					
5	2	-0.01245					
4	3	0.08937					
6	2	-0.01980					
5	3	0.17538					
4	4	0.04962					
6	3	0.23223	0.23222	0.25788	0.11053	0.18975	0.08508
5	4	0.01100					
6	4	-0.00667					
5	5	0.01534					
6	5	-0.00321					
6	6	0.01554	0.01554	0.06036	-0.0095	-0.00500	0.03491

Tabla 7. Valores de los coeficientes de la expansión de la función de energía potencial. A en (cm^{-1}).

A_{IJ}^{SS}		Simetría Dinámica C_1 y C_3 empleando 63 conformaciones		Simetría Dinámica C_3 empleando 7 conformaciones			
I	J	C_1	C_3	Simétrico	Energía Mínima	Energía Promedio	Dinámicamente Simétrico
0	0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
1	0						
2	0						
1	1	-0.00982					
3	0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
2	1	0.00496					
4	0						
3	1	0.11150					
2	2	0.01410					
5	0						
4	1	-0.00900					
3	2	-0.01720					
3	3	-0.28500	-0.28500	-0.75720	-0.02820	-0.21157	-0.18842
5	1	0.01140					
4	2	-0.00701					
6	0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
6	1	0.00000					
5	2	-0.00043					
4	3	-0.02201					
6	2	0.00000					
5	3	-0.00906					
4	4	0.01176					
6	3	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5	4	0.00350					
6	4	0.00000					
5	5	-0.00982					
6	5	0.00000					
6	6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Tabla 7. (Continuación) Valores de los coeficientes de la expansión de la función de energía potencial. A en (cm⁻¹).

Para encontrar los valores de las B 's se emplea el programa "bconstoe". Los valores de cada uno de los casos definidos se muestran en la tabla 8.

Constante de energía cinética	Simétrico	Energía Mínima	Energía Promedio	Dinámicamente Simétrico
$B_1 = B_2$	5.53204	5.53098	5.53069	5.53057
B_{12}	-0.15713	-0.15721	-0.15710	-0.157365

Tabla 8 . Constantes de energía cinética de la rotación interna. B en (cm^{-1}).

Para resolver la ecuación de Schrödinger del movimiento nuclear se utilizan unas funciones de base adaptadas a la simetría dinámica de la molécula. Las soluciones que se obtienen poseen la simetría dinámica del grupo de la molécula.

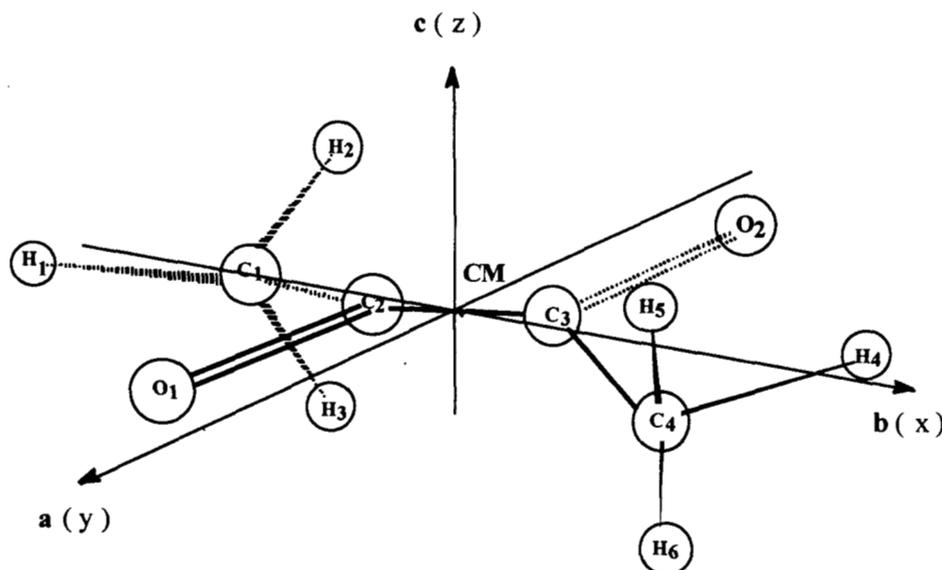


Figura 15 Orientación con respecto al centro de masas (CM) y los ejes principales del momento de inercia

Ya resuelto el hamiltoniano, se requiere para el cálculo de las intensidades expresar analíticamente las variaciones de los tres componentes del momento dipolar. Estas se desarrollan en términos de las variables del sistema (3.4.1.). El desarrollo de cada uno de los componentes del momento dipolar se transforma de acuerdo con la tabla 4.

Método	μ_a				μ_b				μ_c			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
(0 , 0)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
(0 , 30)	-0.0140	-0.0467	-0.0244	-0.0263	0.0544	0.0459	0.0422	0.0573	0.0200	0.0467	0.0437	0.0439
(30 , 30)	0.0000	0.0000	-0.0024	0.0000	0.0000	0.0000	0.0025	0.0000	0.0550	0.0929	0.0868	0.0875
(0 , 60)	-0.1004	-0.0530	-0.0410	-0.0534	0.0161	0.1074	0.1058	0.1068	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
(30 , 60)	-0.0152	-0.0500	-0.0220	-0.0271	0.0431	0.0614	0.0590	0.0448	0.0273	0.0239	0.0431	0.0435
(60 , 60)	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
(30 , 90)	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tabla 9 . Valor de los componentes del momento dipolar a consecuencia de la simetría dinámica . μ en (Debye). Método I: Simetrizado, II: Mínimo de energía, III: Promedio de energía y IV : Dinámicamente Simétrico.

Desde la figura 6 a la 12 tenemos los siete conjuntos de conformaciones que deberían ser isoenergéticas, en dichos casos tenemos que esa diferencia de energía entre conformaciones de un mismo conjunto se hace más grande, cuando los ángulos de rotación (θ_1, θ_2) tienen valores que no hacen coincidir simultáneamente un plano de cada uno de los dos rotores con el plano molecular, perpendiculares los dos o combinados, estos caso se pueden observar en las figuras 7,8,10,12 . Cuando se tiene el caso contrario la diferencia es menor de 1 cm^{-1} , este caso se muestra en las figuras 6, 9 y 11.

En la figura 13 se muestran casos escogidos de las conformaciones que presentan mayor diferencia de energía en las conformaciones que pertenecen a un mismo grupo y se observa que cuando se cumple lo mencionado anteriormente se obtienen conformaciones rigurosamente isoenergéticas, este es el caso donde se hace la simetrización C_3 desde la determinación de la energía potencial. Y en la figura 14 tenemos el caso de considerar flexible los rotores pero el hacer girar los plano definidos por los diedros de rotación a 90° o múltiplos es que tenemos la seguridad de colocar los planos en las posiciones anteriormente mencionadas. La ventaja es que no se restringe la optimización de la geometría durante el cálculo de la energía potencial, este es el caso mostrado en la figura 14.

La tabla 7 nos muestra lo que se exponía en le capítulo dos cuando se considera una simetría dinámica a C_1 en el hamiltoniano están contenidas las periodicidades menores de 3, los valores de los coeficientes de esta simetría corresponden a la primera columna y en la segunda columna se tienen los valores de coeficientes que solo pertenecen a la simetría C_3 , estos puntos son importantes porque son los comunes de ambas funciones, considerando solo eso puntos de “cruce”, podemos aproximar los cálculos para cada uno de las casos definidos.

		Representación Irreducible A_4		Representación Irreducible A_3
I	J	$\mu_{(a,b)}^{CC}$	$\mu_{(a,b)}^{SS}$	$\mu_{(c)}^{CS}$
0	0	-----	-----	-----
0	1	$\cos \theta_1 - \cos \theta_2$	-----	$\sin \theta_2 + \sin \theta_1$
0	2	$\cos 2\theta_1 - \cos 2\theta_2$	-----	$\sin 2\theta_2 + \sin 2\theta_1$
1	1	-----	-----	$\cos \theta_1 \sin \theta_2 + \sin \theta_1 \cos \theta_2$
0	3	$\cos 3\theta_1 - \cos 3\theta_2$	-----	$\sin 3\theta_2 + \sin 3\theta_1$
1	2	$\cos \theta_1 \cos 2\theta_2 - \cos 2\theta_1 \cos \theta_2$	$\sin \theta_1 \sin 2\theta_2 - \sin 2\theta_1 \sin \theta_2$	$\cos \theta_1 \sin 2\theta_2 + \sin 2\theta_1 \cos \theta_2$
0	4	$\cos 4\theta_1 - \cos 4\theta_2$	-----	$\sin 4\theta_2 + \sin 4\theta_1$
1	3	$\cos \theta_1 \cos 3\theta_2 - \cos 3\theta_1 \cos \theta_2$	$\sin \theta_1 \sin 3\theta_2 - \sin 3\theta_1 \sin \theta_2$	$\cos \theta_1 \sin 3\theta_2 + \sin 3\theta_1 \cos \theta_2$
2	2	-----	-----	$\cos 2\theta_1 \sin 2\theta_2 + \sin 2\theta_1 \cos 2\theta_2$
0	5	$\cos 5\theta_1 - \cos 5\theta_2$	-----	$\sin 5\theta_2 + \sin 5\theta_1$
1	4	$\cos \theta_1 \cos 4\theta_2 - \cos 4\theta_1 \cos \theta_2$	$\sin \theta_1 \sin 4\theta_2 - \sin 4\theta_1 \sin \theta_2$	$\cos \theta_1 \sin 4\theta_2 + \sin 4\theta_1 \cos \theta_2$
2	3	$\cos 2\theta_1 \cos 3\theta_2 - \cos 3\theta_1 \cos 2\theta_2$	$\sin 2\theta_1 \sin 3\theta_2 - \sin 3\theta_1 \sin 2\theta_2$	$\cos 2\theta_1 \sin 3\theta_2 + \sin 3\theta_1 \cos 2\theta_2$
0	6	$\cos 6\theta_1 - \cos 6\theta_2$	-----	$\sin 6\theta_2 + \sin 6\theta_1$
1	5	$\cos \theta_1 \cos 5\theta_2 - \cos 5\theta_1 \cos \theta_2$	$\sin \theta_1 \sin 5\theta_2 - \sin 5\theta_1 \sin \theta_2$	$\cos \theta_1 \sin 5\theta_2 + \sin 5\theta_1 \cos \theta_2$
2	4	$\cos 2\theta_1 \cos 4\theta_2 - \cos 4\theta_1 \cos 2\theta_2$	$\sin 2\theta_1 \sin 4\theta_2 - \sin 4\theta_1 \sin 2\theta_2$	$\cos 2\theta_1 \sin 4\theta_2 + \sin 4\theta_1 \cos 2\theta_2$
3	3	-----	-----	$\cos 3\theta_1 \sin 3\theta_2 + \sin 3\theta_1 \cos 3\theta_2$
1	6	$\cos \theta_1 \cos 6\theta_2 - \cos 6\theta_1 \cos \theta_2$	$\sin \theta_1 \sin 6\theta_2 - \sin 6\theta_1 \sin \theta_2$	$\cos \theta_1 \sin 6\theta_2 + \sin 6\theta_1 \cos \theta_2$
2	5	$\cos 2\theta_1 \cos 5\theta_2 - \cos 5\theta_1 \cos 2\theta_2$	$\sin 2\theta_1 \sin 5\theta_2 - \sin 5\theta_1 \sin 2\theta_2$	$\cos 2\theta_1 \sin 5\theta_2 + \sin 5\theta_1 \cos 2\theta_2$
3	4	$\cos 3\theta_1 \cos 4\theta_2 - \cos 4\theta_1 \cos 3\theta_2$	$\sin 3\theta_1 \sin 4\theta_2 - \sin 4\theta_1 \sin 3\theta_2$	$\cos 3\theta_1 \sin 4\theta_2 + \sin 4\theta_1 \cos 3\theta_2$
2	6	$\cos 2\theta_1 \cos 6\theta_2 - \cos 6\theta_1 \cos 2\theta_2$	$\sin 2\theta_1 \sin 6\theta_2 - \sin 6\theta_1 \sin 2\theta_2$	$\cos 2\theta_1 \sin 6\theta_2 + \sin 6\theta_1 \cos 2\theta_2$
3	5	$\cos 3\theta_1 \cos 5\theta_2 - \cos 5\theta_1 \cos 3\theta_2$	$\sin 3\theta_1 \sin 5\theta_2 - \sin 5\theta_1 \sin 3\theta_2$	$\cos 3\theta_1 \sin 5\theta_2 + \sin 5\theta_1 \cos 3\theta_2$
4	4	-----	-----	$\cos 4\theta_1 \sin 4\theta_2 + \sin 4\theta_1 \cos 4\theta_2$
3	6	$\cos 3\theta_1 \cos 6\theta_2 - \cos 6\theta_1 \cos 3\theta_2$	$\sin 3\theta_1 \sin 6\theta_2 - \sin 6\theta_1 \sin 3\theta_2$	$\cos 3\theta_1 \sin 6\theta_2 + \sin 6\theta_1 \cos 3\theta_2$
4	5	$\cos 4\theta_1 \cos 5\theta_2 - \cos 5\theta_1 \cos 4\theta_2$	$\sin 4\theta_1 \sin 5\theta_2 - \sin 5\theta_1 \sin 4\theta_2$	$\cos 4\theta_1 \sin 5\theta_2 + \sin 5\theta_1 \cos 4\theta_2$
4	6	$\cos 4\theta_1 \cos 6\theta_2 - \cos 6\theta_1 \cos 4\theta_2$	$\sin 4\theta_1 \sin 6\theta_2 - \sin 6\theta_1 \sin 4\theta_2$	$\cos 4\theta_1 \sin 6\theta_2 + \sin 6\theta_1 \cos 4\theta_2$
5	5	-----	-----	$\cos 5\theta_1 \sin 5\theta_2 + \sin 5\theta_1 \cos 5\theta_2$
5	6	$\cos 5\theta_1 \cos 6\theta_2 - \cos 6\theta_1 \cos 5\theta_2$	$\sin 5\theta_1 \sin 6\theta_2 - \sin 6\theta_1 \sin 5\theta_2$	$\cos 5\theta_1 \sin 6\theta_2 + \sin 6\theta_1 \cos 5\theta_2$
6	6	-----	-----	$\cos 6\theta_1 \sin 6\theta_2 + \sin 6\theta_1 \cos 6\theta_2$

Tabla 10 . Términos que definen la expansión de las irreducibles para el ajuste de las componentes del momento dipolar.

EXPANSION DE LA COMPONENTE μ_a DEL MOMENTO DIPOLAR							
DE SIMETRIA A ₄							
μ_a^{CC}		Simetría Dinámica C ₁ y C ₃ empleando 63 conformaciones		Simetría Dinámica C ₃ empleando 7 conformaciones			
I	J	C ₁	C ₃	Simétrico	Energía Mínima	Energía Promedio	Dinámicamente Simétrico
0	0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
0	1	-					
0	2	-0.00169					
1	1	0.00165					
0	3	-0.00659	-0.02038	-0.03240	-0.03743	-0.02185	-0.02670
1	2	0.00261					
0	4	0.00045					
1	3	-0.00067					
2	2	-----					
0	5	-0.00302					
1	4	0.00185					
2	3	-0.00164					
0	6	-0.00635	-0.00252	0.00030	0.00083	-0.00060	0.00002
1	5	0.00590					
2	4	-0.00313					
3	3	-----	-----	-----	-----	-----	-----
1	6	0.00143					
2	5	-0.00264					
3	4	0.00281					
2	6	0.00045					
3	5	-0.00067					
4	4	-----					
3	6	-0.00214	-0.00632	-0.01780	0.01093	0.00135	0.00000
4	5	-0.00184					
4	6	0.00165					
5	5	-----					
5	6	0.00276					
6	6	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tabla 11 . Valores de los coeficientes de la expansión para la componente y del momento dipolar μ_a (Debye).

**EXPANSION DE LA COMPONENTE μ_b DEL MOMENTO DIPOLAR
DE SIMETRIA A_4**

μ_b^{cc}		Simetría Dinámica C_1 y C_3 empleando 63 conformaciones		Simetría Dinámica C_3 empleando 7 conformaciones			
I	J	C_1	C_3	Simétrico	Energía Mínima	Energía Promedio	Dinámicamente Simétrico
0	0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
0	1	0.00000					
0	2	-0.00441					
1	1	-----					
0	3	0.01212	-0.03165	0.01763	0.05368	0.05225	0.05223
1	2	-0.00894					
0	4	0.00069					
1	3	0.00090					
2	2	-----					
0	5	0.00298					
1	4	0.00004					
2	3	0.00797					
0	6	0.01635	-0.01362	0.01360	-0.00388	-0.00370	0.00313
1	5	0.00000					
2	4	0.00797					
3	3	-----					
1	6	-0.00592					
2	5	0.00894					
3	4	-0.00139					
2	6	0.00070					
3	5	0.00090					
4	4	-----					
3	6	0.00322	-0.02175	-0.00958	0.00003	0.00065	0.00118
4	5	-0.00004					
4	6	-0.00441					
5	5	-----					
5	6	-0.00771					
6	6	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Tabla 12. Valores de los coeficientes de la expansión para la componente x del momento dipolar μ_b (Debye).

EXPANSION DE LA COMPONENTE μ_c DEL MOMENTO DIPOLAR							
DE SIMETRIA A_3							
μ_c^{ss}		Simetría Dinámica C_1 y C_3 empleando 63 conformaciones		Simetría Dinámica C_3 empleando 7 conformaciones			
I	J	C_1	C_3	Simétrico	Energía Mínima	Energía Promedio	Dinámicamente Simétrico
0	0	-----	-----	-----	-----	-----	-----
0	1	0.001274					
0	2	-0.000423					
0	3	0.020321	0.02122	0.026217	0.042733	0.04340	0.043733
0	4	-0.001886					
0	5	0.002737					
0	6	0.00000	0.00000	0.00000	0.000000	0.00000	0.00000

μ_c^{cs}							
1	1	0.004145					
1	2	0.000933					
1	3	-0.006775					
2	2	0.000411					
1	4	-0.001139					
2	3	0.000323					
1	5	0.006217					
2	4	-0.000617					
3	3	0.020020	0.019855	-0.00365	0.011400	0.000300	0.000200
1	6	0.000000					
2	5	-0.001402					
3	4	-0.001155					
2	6	0.000000					
3	5	0.002306					
4	4	0.000412					
3	6	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
4	5	0.000000					
4	6	0.000000					
5	5	0.004144					
5	6	0.000000					
6	6	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

Tabla 13 . Valores de los coeficientes de la expansión para la componente z del momento dipolar μ_c (Debye).

Con los resultados mostrados en esta misma tabla 7 , se observa que se tiene mejor convergencia para la determinación de los coeficientes es el dinámicamente simétrico, aunque para todos los caso el termino importante (I , J) en las funciones seno es el término (3, 3) el caso del simetrizado tiene valor mayor.

En la tabla 8 se presentan los valores de las constantes de energía cinética de los rotores calculados para diferentes conformaciones. Se puede ver que en todos los casos sus valores son muy próximos, por lo cual tomaremos un solo valor de **B** para cada caso.

Las variaciones del momento dipolar están comprendidos en la tabla 9 , donde los cambios que se observan a causa de la simetría dinámica son congruentes con la orientación y simetría de la molécula. Estos valores son obtenidos en el calculo de la energía potencial con el *Gaussian 94*, debiendo de tomar en cuenta la orientación con respecto a los ejes principales de inercia.

Como en el caso de la energía potencial, se dan en la tabla 10 los términos de simetría adaptada para cada una de las componentes del momento dipolar. Para clasificar dichos componentes según las representaciones irreducibles del grupo G_{36} , se comparan los grupos C_{2h} y G_4 (prescindiendo de la periodicidad 3 de las rotaciones). Se comprueba que dichas componentes se clasifican según las representaciones A_3 y A_4 . El valor numérico está dado en las tablas de la 11 a la 13 para cada componente del momento dipolar que se utilizarán más adelante para calcular el espectro de cada caso.

Finalmente, de la tabla 14 a la 19 se pueden observar los niveles de energía obtenidos para cada caso al resolver la ecuación de Schrödinger, con el empleo del programa llamado "*espectro*". Para el caso de la tabla 14, se observa que la simetría C_1 no reproduce la degeneración de los niveles de energía . Todos los demás casos reproducen la degeneración. En la tabla 20 se dan los valores de las frecuencias de las transiciones fundamentales para cada caso incluyendo el de simetría C_1 . Se observa que el caso simétrico se tiene el valor de energía mayor, y para el caso de simetría dinámica empleando 63 conformaciones o promediando las energías se obtiene uno resultados muy semejantes. Para el caso dinámicamente simétrico se obtiene un valor satisfactorio con respecto al experimental de 112 cm^{-1} , para la transición "engranada" y 115 cm^{-1} para la transición "antiengranada" ¹⁴.

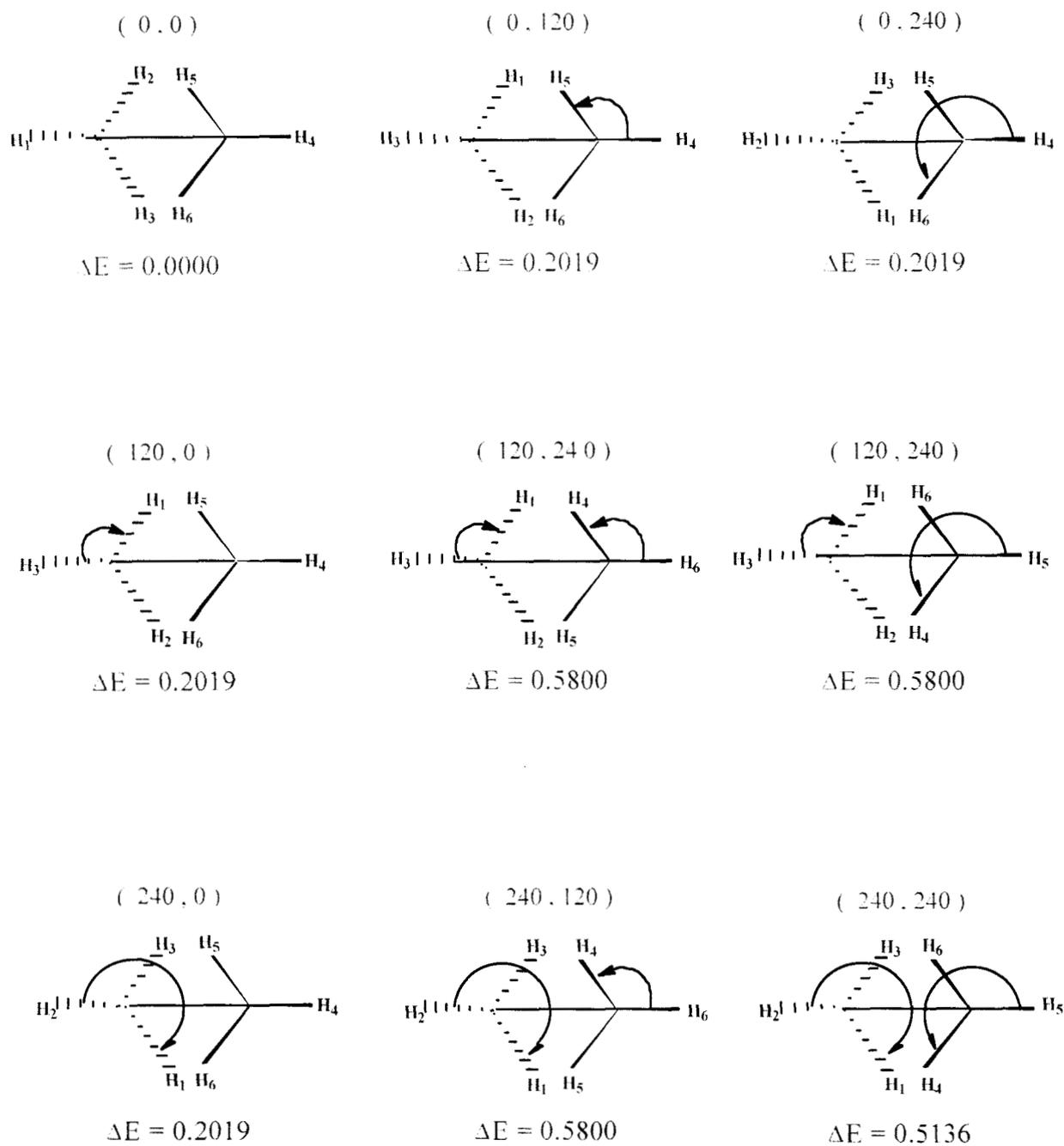


Figura 6. Conjunto de las nueve conformaciones correspondientes a los "mínimos". Energía relativa (ΔE) en cm^{-1} .

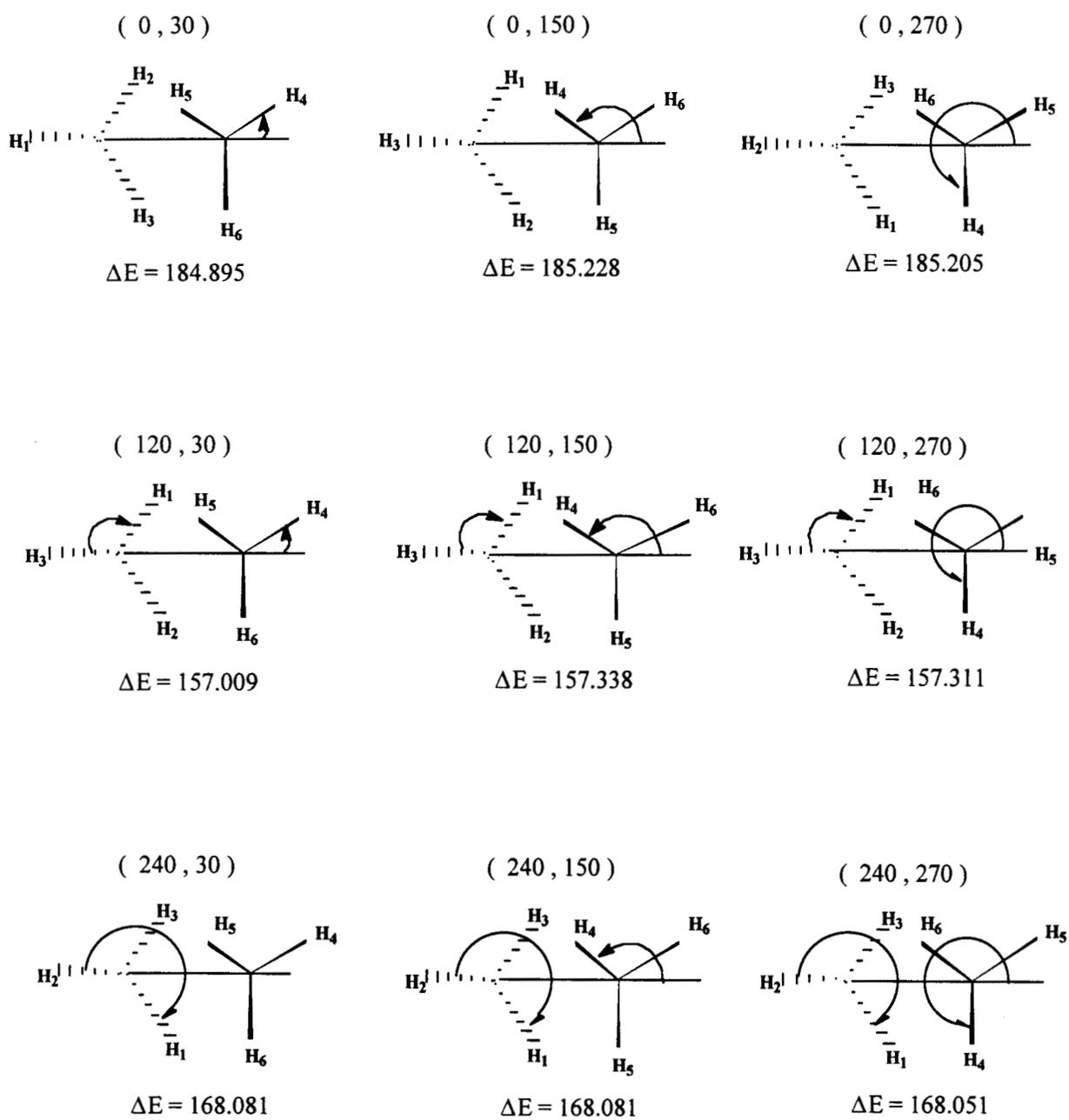


Figura 7 . Conjunto de las nueve conformaciones “isoenergéticas “ correspondientes a (0 , 30). ΔE en (cm^{-1}).

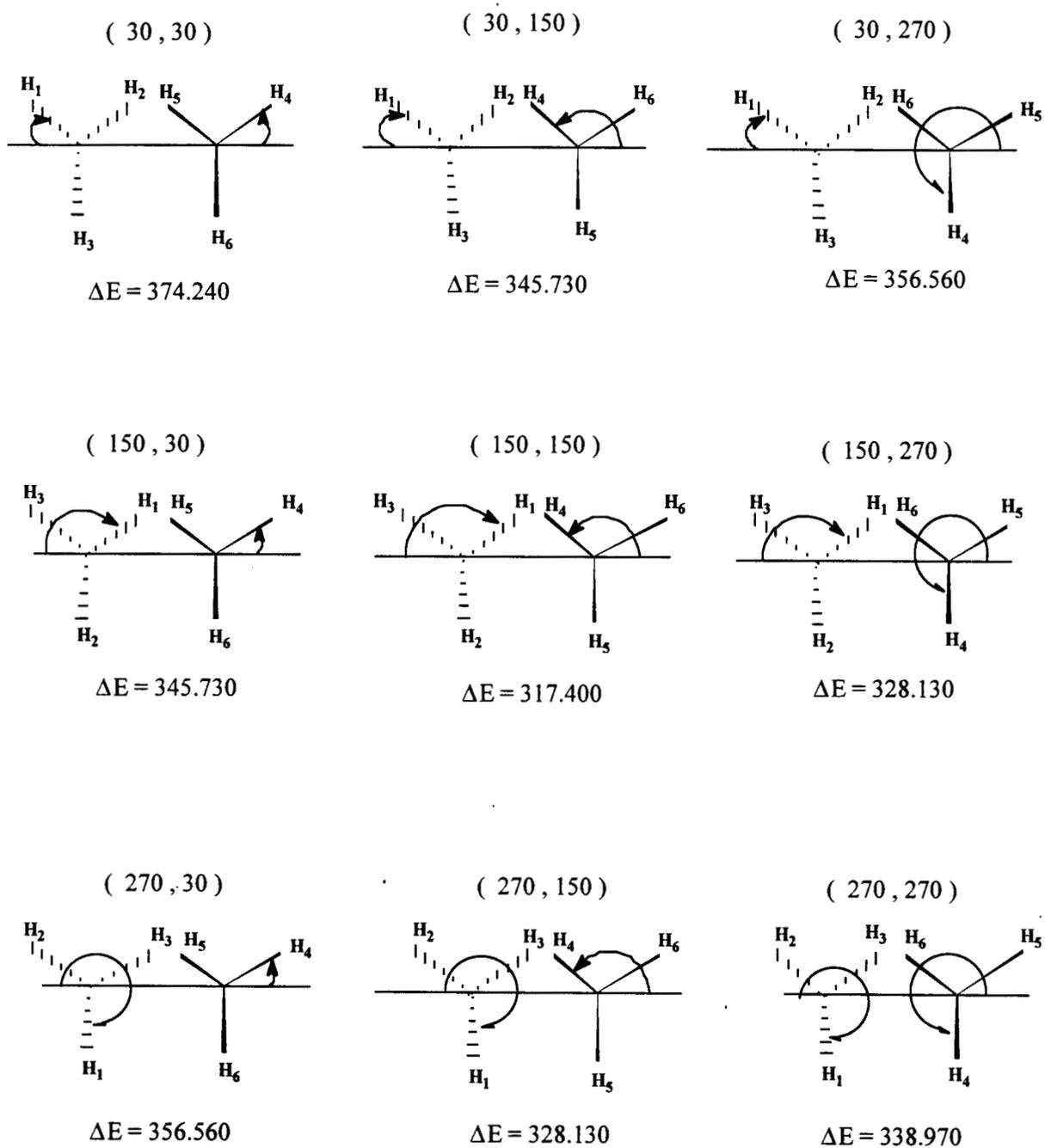


Figura 8 . Conjunto de las nueve conformaciones "isoenergéticas " correspondientes a los puntos de inflexión.
 ΔE en (cm^{-1}).

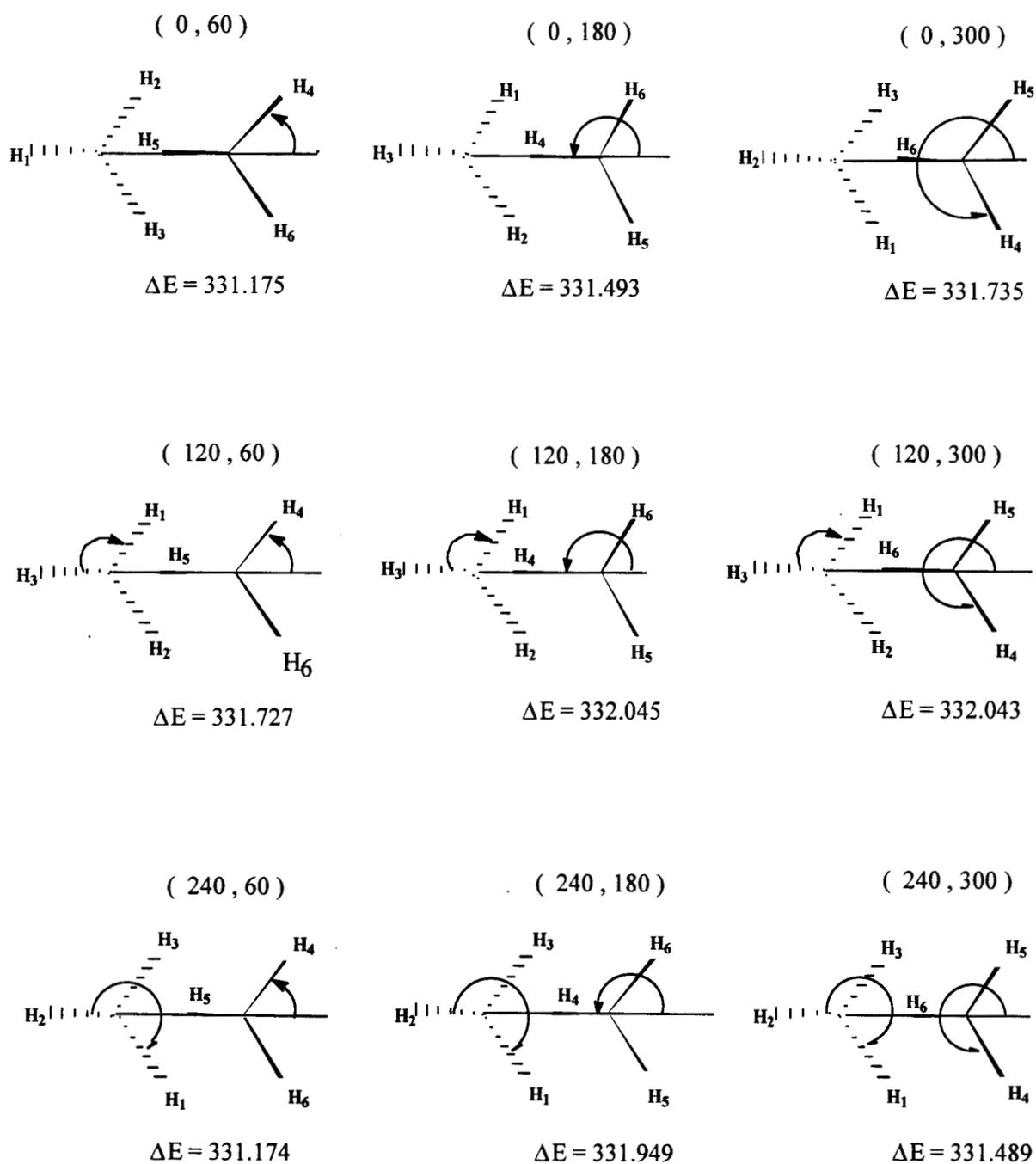


Figura 9 . Conjunto de las nueve conformaciones "isoenergéticas " correspondientes a (0 , 60). ΔE en (cm^{-1}).

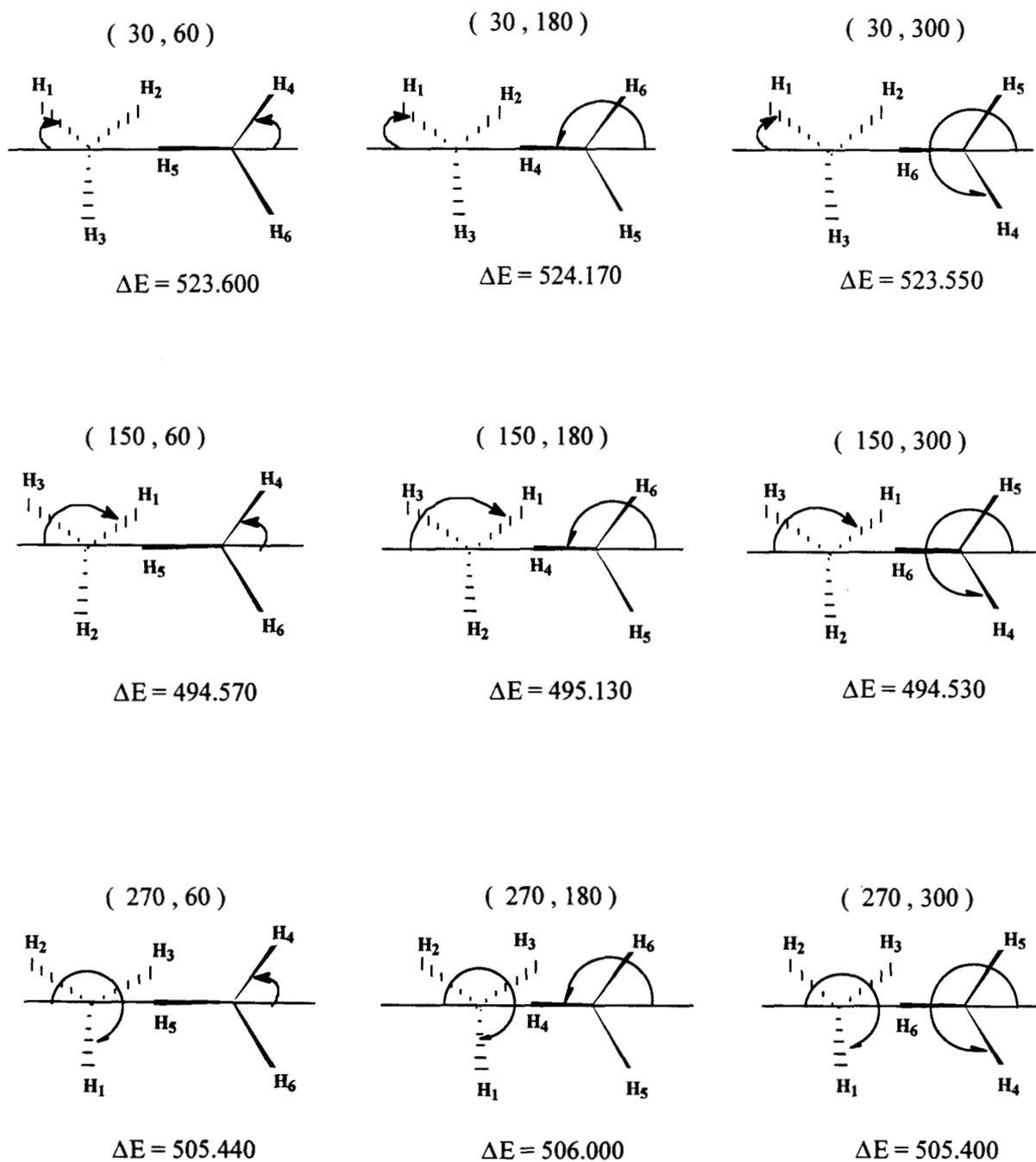


Figura 10 . Conjunto de las nueve conformaciones "isoenergéticas " correspondientes a (30 , 60). ΔE en (cm^{-1}).

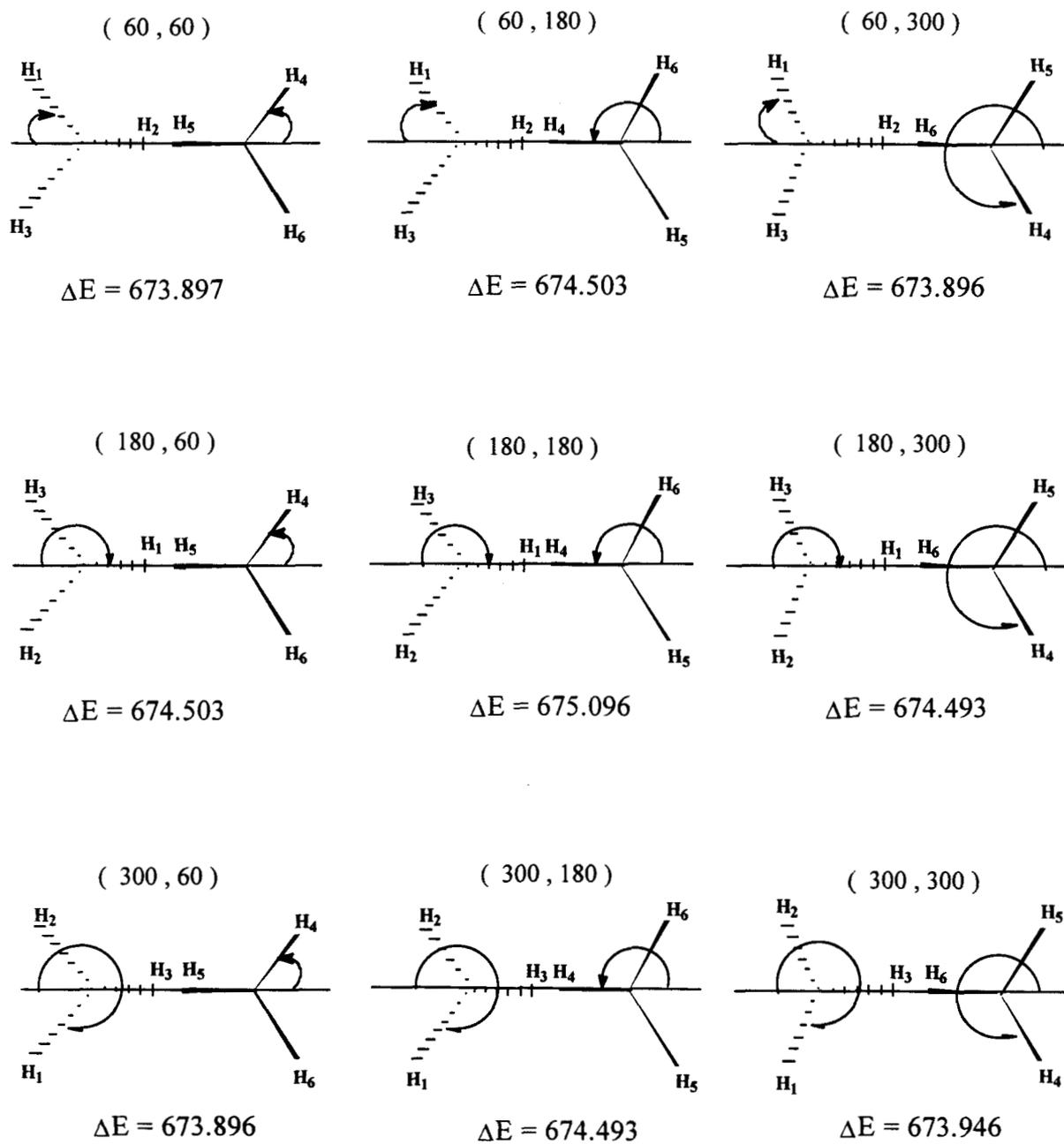


Figura 11 . Conjunto de las nueve conformaciones correspondientes a los "máximos". Energía relativa (ΔE) en cm^{-1} .

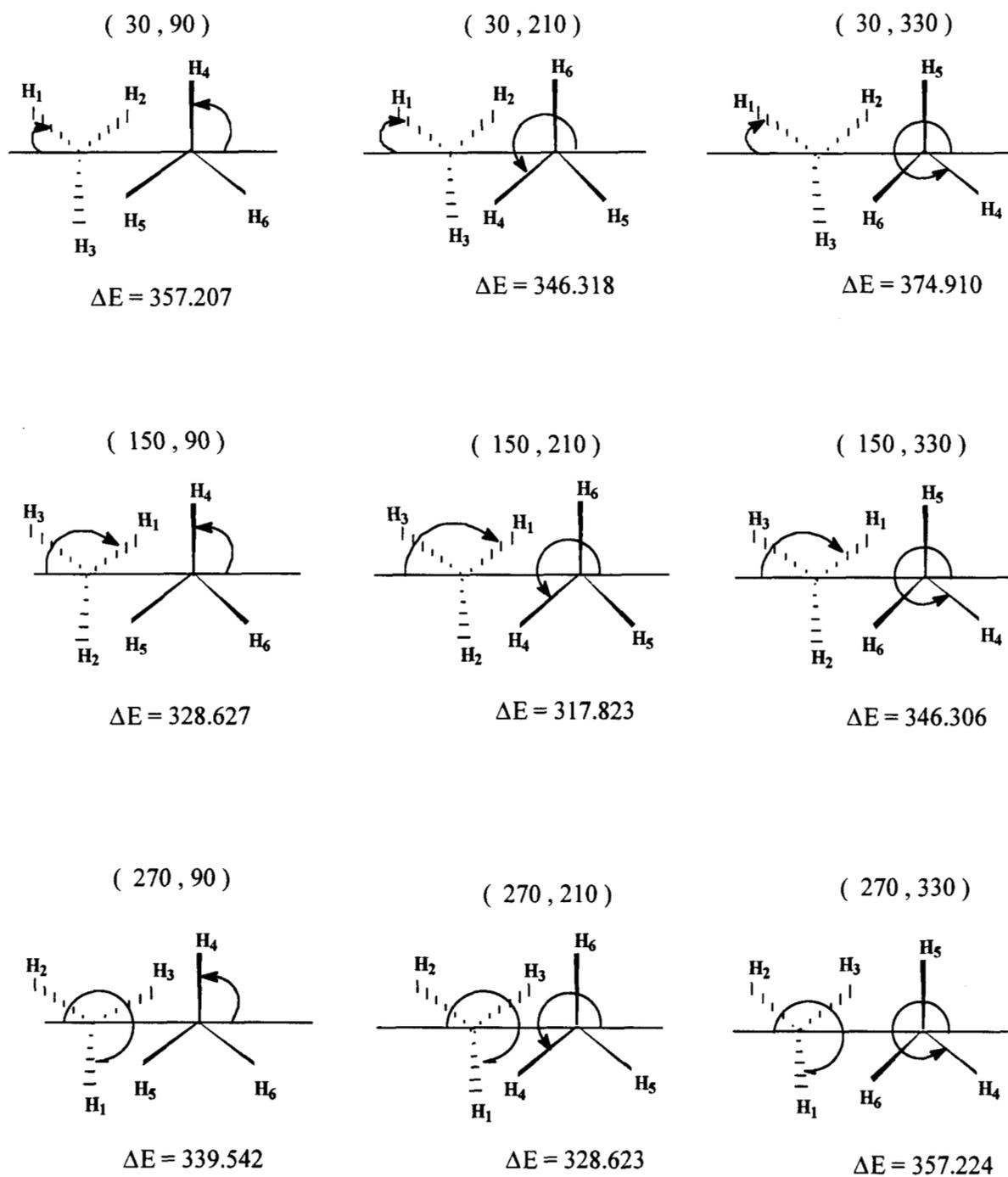


Figura 12 . Conjunto de las nueve conformaciones "isoenergéticas" correspondientes a (30 , 90). ΔE en (cm^{-1}).

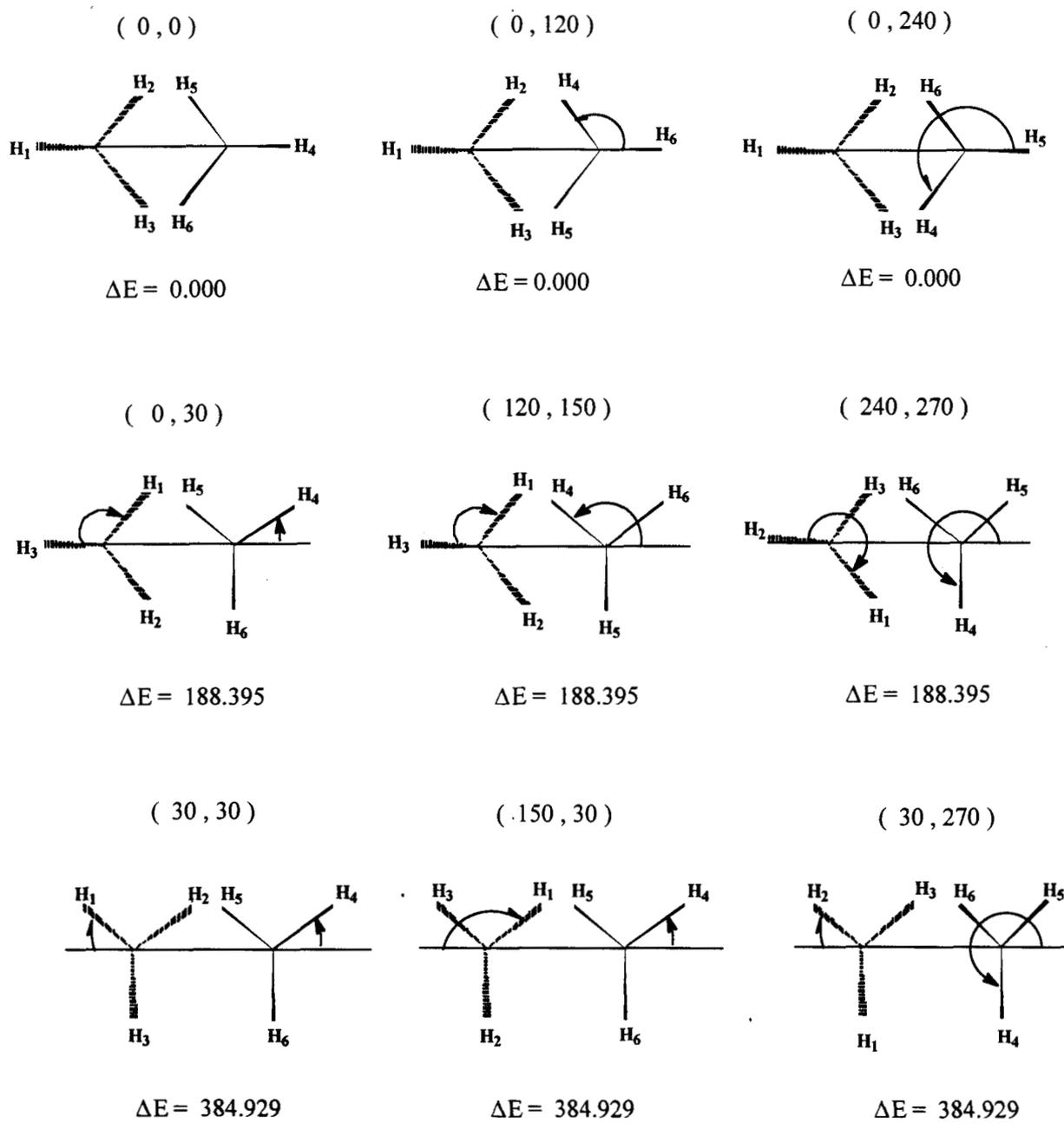


Figura 13 . Conjunto de conformaciones isoenergéticas correspondientes al caso simetrizado. ΔE en (cm^{-1}).

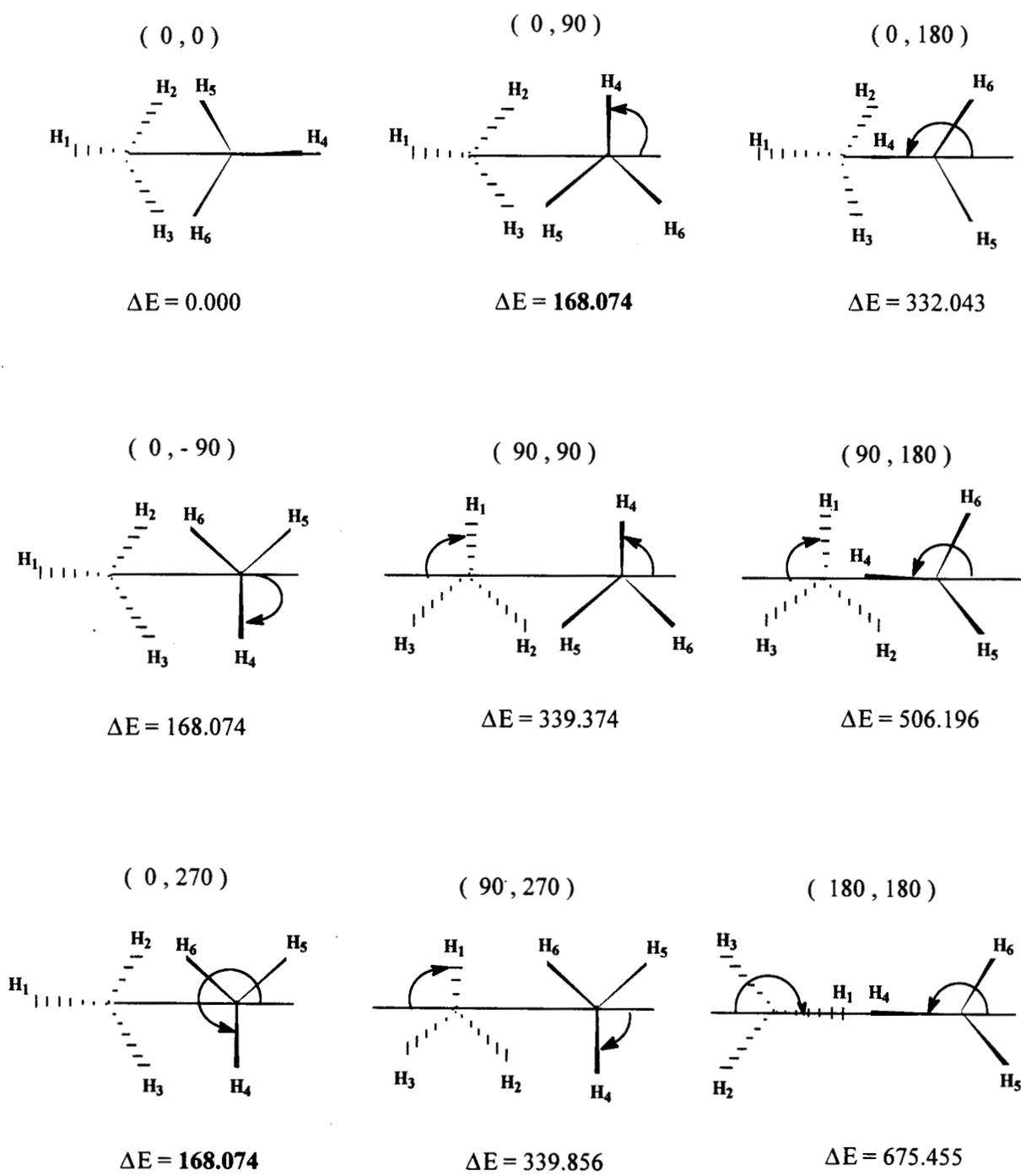


Figura 14 . Conjunto de las conformaciones del caso Dinámicamente simétrico. ΔE en (cm^{-1}).

PAR	Energía del nivel	Simetría	Energía del nivel	IMPAR	v	v'
0	120.72813	A			0	0
		B	120.74483	-1		
		B	120.76255	-2		
1	120.77925	A				
2	126.11429	A				
3	126.11429	A				
		B	126.13824	-3		
		B	126.13825	-4		
4	131.55210	A			0	0
		B	232.26297	-5	0	1
5	232.53040	A				
6	232.53670	A				
		B	232.86521	-6		
		B	235.62593	-7		
7	235.94080	A				
8	235.96302	A				
		B	236.21701	-8		
9	239.05968	A				
10	239.05976	A			0	1
		B	239.65273	-9		
		B	239.65736	-10		
11	248.27476	A				
12	248.27478	A				
		B	248.27362	-11		
		B	248.27824	-12		
		B	251.53073	-13		
		B	255.17469	-14		
13	325.98166	A			1	0
14	325.98951	A				
		B	326.00158	-15		
		B	326.00179	-16		
15	331.54971	A			0	2
16	331.55793	A				
17	332.28228	A				
		B	332.35739	-17		
		B	332.36192	-18		
18	332.45856	A				
		B	337.96763	-19		
		B	337.96978	-20		
19	346.35558	A				
		B	346.41486	-21		
		B	346.41486	-22		
20	346.49210	A				
21	348.27303	A				
		B	348.86787	-23		
		B	348.88293	-24		

Tabla 14 . Niveles de energía con Simetría Dinámica C₁ con 63 conformaciones. Energía relativa en (cm⁻¹).

PAR	Energía del nivel	Simetría	Energía del nivel	IMPAR	v	v'
0	124.6614	A ₁			0	0
1	124.68940	G	124.68940	-1	0	0
2	124.68940	G	124.68940	-2	0	0
3	124.71731	E ₁	124.71731	-3	0	0
4	124.71732	E ₃	124.71732	-4	0	0
5	238.79038	E ₂	238.79038	-5	0	1
6	238.79060	E ₃	238.79060	-6	0	1
7	239.16213	G	239.16213	-7	0	1
8	239.16213	G	239.16213	-8	0	1
		A ₃	239.65253	-9	0	1
9	242.25554	E ₄	242.25554	-10	1	0
10	242.25566	E ₁	242.25566	-11	1	0
11	242.74543	G	242.74543	-12	1	0
12	242.74543	G	242.74543	-13	1	0
		A ₂	243.11645	-14	1	0
13	331.27047	A ₁			2	0
14	331.31210	G	331.31210	-15	1	1
15	331.31210	G	331.31210	-16	2	0
16	331.31448	A ₄		-17	1	1
17	339.79512	E ₃	339.79512	-18	2	0
18	339.79985	E ₁	339.79985	-19	2	0
19	339.84915	G	339.84915	-20	1	1
20	339.84915	G	339.84915	-21	1	1
21	339.92612	E ₂	339.92612	-22	1	1
22	339.92637	E ₄	339.92637	-23	1	1
23	357.48212	E ₃	357.48212	-24	0	2
24	357.48686	E ₁	357.48686	-25	0	2
25	358.24595	G	358.24595	-26	0	2
26	358.24595	G	358.24595	-27	0	2
27	359.02173	A ₁			0	2

Tabla 15. Niveles de energía con simetría C₃ empleando 63 conformaciones. Energía relativa en (cm⁻¹).

PAR	Energía del nivel	Simetría	Energía del nivel	IMP	v	v'
0	132.22512	A ₁			0	0
1	132.24486	G	132.24486	-1	0	0
2	132.24486	G	132.24486	-2	0	0
3	132.26461	E ₁	132.26461	-3	0	0
4	132.26461	E ₃	132.26461	-4	0	0
5	253.05708	E ₂	253.05708	-5	0	1
6	253.05722	E ₃	253.05722	-6	0	1
7	253.36412	G	253.36412	-7	0	1
8	253.36412	G	253.36412	-8	0	1
		A ₃	253.73666	-9	0	1
9	256.96126	E ₄	256.96126	-10	1	0
10	256.96130	E ₁	256.96130	-11	1	0
11	257.33596	G	257.33596	-12	1	0
12	257.33596	G	257.33596	-13	1	0
		A ₂	257.64503	-14	1	0
13	351.21664	A ₁			2	0
14	351.29036	G	351.29036	-15	2	0
15	351.29036	G	351.29036	-16	2	0
16	351.33930	A ₄			1	1
17	358.85461	E ₃	358.85461	-17	2	0
18	358.85812	E ₁	358.85812	-18	2	0
19	358.86526	G	358.86526	-19	1	1
20	358.86526	G	358.86526	-20	1	1
21	358.88984	E ₂	358.88984	-21	1	1
22	358.89056	E ₄	358.89056	-22	1	1
23	379.17233	E ₃	379.17233	-23	0	2
24	379.17489	E ₁	379.17489	-24	0	2
25	379.75078	G	379.75078	-25	0	2
26	379.75078	G	379.75078	-26	0	2
27	380.33752	A ₁			0	2

Tabla 16. Niveles de energía con simetría C₃ caso Simetrizado. Energía relativa en (cm⁻¹).

PAR	Energía del nivel	Simetría	Energía del nivel	IMPAR	v	v'
0	116.39165	A ₁			0	0
1	116.42124	G	116.42124	-1	0	0
2	116.42124	G	116.42124	-2	0	0
3	116.45083	E ₁	116.45083	-3	0	0
4	116.45084	E ₃	116.45084	-4	0	0
5	225.34863	E ₂	225.34863	-5	0	1
6	225.34885	E ₃	225.34885	-6	0	1
7	225.69430	G	225.69430	-7	0	1
8	225.69430	G	225.69430	-8	0	1
		A ₃	226.15306	-9	0	1
9	228.54725	E ₄	228.54725	-10	1	0
10	228.54737	E ₁	228.54737	-11	1	0
11	229.00289	G	229.00289	-12	1	0
12	229.00289	G	229.00289	-13	1	0
		A ₂	229.34522	-14	1	0
13	317.83678	A ₁			2	0
14	317.58386	A ₄			1	1
15	317.87003	G	317.87003	-15	2	0
16	317.87003	G	317.87003	-16	2	0
17	325.43648	E ₃	325.43648	-17	2	0
18	325.44010	E ₁	325.44010	-18	2	0
19	325.57381	G	325.57381	-19	1	1
20	325.57381	G	325.57381	-20	1	1
21	325.72360	E ₂	325.72360	-21	1	1
22	325.72424	E ₄	325.72424	-22	1	1
23	338.63726	E ₃	338.63726	-23	0	2
24	338.64127	E ₁	338.64127	-24	0	2
25	339.30168	G	339.30168	-25	0	2
26	339.30168	G	339.30168	-26	0	2
27	339.98744	A ₁			0	2

Tabla 17. Niveles de energía con simetría C₃ caso de Energía Mínima. Energía relativa en (cm⁻¹).

PAR	Energía del nivel	Simetría	Energía del nivel	IMPAR	v	v'
0	123.44708	A ₁			0	0
1	123.47156	G	123.47156	-1	0	0
2	123.47156	G	123.47156	-2	0	0
3	123.49604	E ₁	123.49604	-3	0	0
4	123.49604	E ₃	123.49604	-4	0	0
5	237.26204	E ₂	237.26204	-5	0	1
6	237.26217	E ₃	237.26217	-6	0	1
7	237.58805	G	237.58805	-7	0	1
8	237.58805	G	237.58805	-8	0	1
		A ₃	238.00607	-9	0	1
9	240.62721	E ₄	240.62721	-10	1	0
10	240.62774	E ₁	240.62774	-11	1	0
11	241.04389	G	241.04389	-12	1	0
12	241.04389	G	241.04389	-13	1	0
		A ₂	241.36922	-14	1	0
13	331.61741	A ₁			2	0
14	331.67888	G	331.67888	-15	1	1
15	331.67888		331.67888	-16	2	0
16	331.68071	A ₄			2	0
17	339.21800	E ₃	339.21800	-17	2	0
18	339.21821	E ₁	339.21821	-18	2	0
19	339.30496	G	339.30496	-19	1	1
20	339.30496	G	339.30496	-20	1	1
21	339.42781	E ₂	339.42781	-21	1	1
22	339.42814	E ₄	339.42814	-22	1	1
23	355.44917	E ₃	355.44917	-23	0	2
24	335.46441	E ₁	335.46441	-24	0	2
25	356.12927	G	356.12927	-25	0	2
26	356.12927	G	356.12927	-26	0	2
27	356.79074	A ₁			0	2

Tabla 18. Niveles de energía con simetría C₃ caso de Energía Promedio. Energía relativa en (cm⁻¹).

PAR	Energía del nivel	Simetría	Energía del nivel	IMPAR	v	v'
0	123.31463	A₁			0	0
1	123.34289	G	123.34289	-1	0	0
2	123.34289	G	123.34289	-2	0	0
3	123.37116	E ₁	123.37116	-3	0	0
4	123.37116	E ₃	123.37116	-4	0	0
5	236.75308	E ₂	236.75308	-5	0	1
6	236.75330	E ₃	236.75330	-6	0	1
7	237.12122	G	237.12122	-7	0	1
8	237.12122	G	237.12122	-8	0	1
		A₃	237.60690	-9	0	1
9	240.19031	E ₄	240.19031	-10	1	0
10	240.19043	E ₁	240.19043	-11	1	0
11	240.67494	G	240.67494	-12	1	0
12	240.67494	G	240.67494	-13	1	0
		A₂	241.04182	-14	1	0
13	329.43685	A₁			2	0
14	329.43964	A₄			1	1
15	329.45780	G	329.45780	-15	2	0
16	329.45780	G	329.45780	-16	2	0
17	337.78148	E ₃	337.78148	-17	2	0
18	337.78602	E ₁	337.78602	-18	2	0
19	337.86449	G	337.86449	-19	1	1
20	337.86449	G	337.86449	-20	1	1
21	337.96925	E ₂	337.96925	-21	1	1
22	337.96933	E ₄	337.96933	-22	1	1
23	354.69438	E ₃	354.69438	-23	0	2
24	354.69908	E ₁	354.69908	-24	0	2
25	355.44446	G	355.44446	-25	0	2
26	355.44446	G	355.44446	-26	0	2
27	356.20775	A₁			0	2

Tabla 19. Niveles de energía con operación C_3 caso Dinámicamente Simétrico. Energía relativa en (cm^{-1}).

Simetría C ₁					
PAR-IMP	TRANSICION	Energía	IMP-PAR	TRANSICION	Energía
2 -12	A \leftrightarrow B	122.16396	-3 12	B \leftrightarrow A	122.13654
3 -11	A \leftrightarrow B	122.15933	-4 11	B \leftrightarrow A	122.13651
4 -13	A \leftrightarrow B	119.97863	-3 10	B \leftrightarrow A	112.97863
2 -10	A \leftrightarrow B	113.54307	-4 9	B \leftrightarrow A	112.92143
3 -9	A \leftrightarrow B	113.53844	-1 6	B \leftrightarrow A	111.79187
0 -6	A \leftrightarrow B	112.13707	-2 5	B \leftrightarrow A	111.76785
1 -5	A \leftrightarrow B	111.48372	-6 13	B \leftrightarrow A	93.11645

Simetría C ₃						
PAR IMPAR IMP-IMP	TRANSICION	Simétrico	Energía Mínima	Energía Promedio	Dinámicamente Simétrico	Asimétrico 63 Conformaciones
gearing						
0 - 9	A ₁ — A ₃	121.51154	109.76141	114.55899	114.29228	114.99106
1 - 8	G — G	121.11925	109.27305	114.11648	113.77833	114.47273
-1 8	G — G	121.11925	109.27305	114.11648	113.77833	114.47273
2 - 7	G — G	121.11925	109.27305	114.11648	113.77833	114.47273
-2 7	G — G	121.11925	109.27305	114.11648	113.77833	114.47273
3 - 6	E ₁ — E ₂	120.79261	108.89801	113.76612	113.38214	114.07329
-3 6	E ₁ — E ₂	120.79261	108.89801	113.76612	113.38214	114.07329
4 - 5	E ₃ — E ₃	120.79247	108.89779	113.76600	113.38192	114.07306
-4 5	E ₃ — E ₃	120.79247	108.89779	113.76600	113.38192	114.07306
Antigearing						
0 - 14	A ₁ — A ₂	125.41991	112.95357	117.92214	117.72719	118.45497
-1 - 12	G — G	125.09110	112.58164	117.57233	117.33204	118.05603
1 12	G — G	125.09110	112.58164	117.57233	117.33204	118.05603
2 - 13	G — G	125.09110	112.58164	117.57233	117.33204	118.05603
-2 11	G — G	125.09110	112.58164	117.57233	117.33204	118.05603
-3 10	E ₁ — E ₁	124.69669	112.09654	117.13171	116.81927	117.53835
3 - 11	E ₁ — E ₁	124.69669	112.09654	117.13171	116.81927	117.53835
4 - 10	E ₃ — E ₄	124.69665	112.09641	117.13116	116.81914	117.53823
-4 9	E ₃ — E ₄	124.69665	112.09641	117.13116	116.81914	117.53823

Tabla 20. Transiciones de las posibilidades consideradas para la rotación interna en el diacetil. Energía de la transición en (cm⁻¹).

CAPITULO 5

DISCUSION DE RESULTADOS

En este trabajo se optimiza la energía de 63 conformaciones correspondientes a los distintos valores de los ángulos de rotación de los grupos metilo. Es *importante remarcar* la equivalencia de los átomos de hidrógeno de cada uno de los grupos metilo, de forma que se puede inferir que la función refleje esta propiedad para cada uno de los rotores.

La manera más sencilla y directa es *imponer* la simetría C_3 de los grupos metilo, *restringiendo la optimización* de los parámetros moleculares: caso **I**. Conduce a valores de energía y frecuencia demasiado elevados, lo cual es de esperarse al no llevar a cabo una optimización geométrica completa.

Al realizar la optimización de la geometría molecular para valores fijos de los ángulos (θ_1, θ_2), se obtiene un conjunto de valores de energía, que *no* corresponden *rigurosamente* a la simetría C_3 . Se consideran en este trabajo varias maneras de retener la simetría C_3 impuesta por la equivalencia de los átomos de hidrógeno de cada uno de los rotores.

Una de las maneras para retener la simetría C_3 es escoger los *mínimos de energía* correspondientes a cada conjunto de conformaciones “isoenergéticas”: caso **II**. Esta opción conduce a niveles de energías y frecuencias demasiado bajas, lo cual es una consecuencia de no considerar las demás conformaciones.

Así mismo, para uniformar la simetría C_3 , es posible tomar el *promedio* de todos los valores de *energía* correspondiente a conformaciones “equivalentes”: caso **III**. Esta opción proporciona valores de niveles de energía y frecuencias relativamente satisfactorios ya que no da prioridad a ninguna de las posibles conformaciones.

Finalmente la manera más correcta de introducir la simetría C_3 es *retener los puntos compatibles* con la simetría C_1 , ya que la simetría C_1 resulta de una optimización completa de la geometría y la simetría C_3 es más congruente física y matemáticamente: caso IV. Este *modelo* por sus características *describe el movimiento de los rotores reteniendo su posible deformación a lo largo de su trayectoria*. Por lo cual se llama: *dinámicamente simétrico*.

El modelo dinámico conduce a resultados muy satisfactorios comparable a los del caso III. La una manera de comprobar la superioridad de este modelo sería comparar los datos obtenidos con los experimentales, desgraciadamente no se disponen de resultados experimentales significativamente buenos para dicha comparación.

Por último en este trabajo se consideró también una función potencial de simetría C_1 , incluyendo para el ajuste todos y cada uno de los valores de energía obtenidos. Cabe subrayar aquí que dicha función contiene una función de “casi” simetría C_3 , conteniendo la periodicidad 1 y 2 de menor orden de magnitud. Esta posibilidad nos *conduce a valores de niveles de energía y frecuencias que han perdido completamente la degeneración* esperada para esta molécula.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES

1) *Debido a las características físicas de los grupos metilo en el diacetil, resulta necesario la introducción de la simetría C_3 en la función potencial que describe la doble rotación interna de la molécula.*

2) *Resulta evidente la utilidad de la Teoría de Grupos para Moléculas No Rígidas para poder expresar adecuadamente las funciones de energía potencial, así como las componentes del momento dipolar.*

3) *La Teoría de Grupos para Moléculas No Rígidas permite también clasificar adecuadamente los niveles de energía y deducir las reglas de selección, lo cual conduce a una descripción detallada del espectro.*

4) *La comparación de los casos considerados en este trabajo, permite escoger el modelo dinámicamente simétrico, que no solo conduce a resultados satisfactorios, sino que reduce considerablemente el número de cálculos de la energía total requeridos.*

CAPITULO 7

APENDICE

I ELEMENTOS Y OPERACIONES DE SIMETRIA

Se ha visto que en la realidad existe una gran cantidad de objetos o sistemas que contienen una característica o propiedad relacionada con su "forma", la **simetría**. Las moléculas no son la excepción pues se puede hacer uso sistemático de esta propiedad. El tratamiento mecánico cuántico de las moléculas es difícil; por eso es alentador saber que podemos obtener a menudo información cualitativa relativa a la función de onda y propiedades moleculares a partir de la simetría de la molécula. De alguna manera podemos entender que para definir la simetría de una molécula es necesario considerar la conformación o distribución de los núcleos situados en posición de equilibrio (mínima energía). El punto de partida esencial es considerar la aproximación de Born-Oppenheimer. Algo que también se debe de tomar en cuenta *siempre es que la simetría* depende del estado electrónico en que se encuentre la molécula. Al menos que se indique explícitamente se hace referencia a la simetría molecular suponiendo que se tiene el estado *fundamental* electrónico.

II. TEORIA DE GRUPOS PARA MOLECULAS RIGIDAS

La simetría puede ser estudiada mediante la **Teoría de Grupos**. Buena parte de la teoría de grupos es una recopilación sistemática de la simetría de los objetos. Sin embargo, dado que la teoría de grupo es sistemática, sus reglas se pueden aplicar de una forma mecánica y directa, aunque en algunos casos se tienen resultados inesperados. En la gran mayoría de los casos la teoría proporciona un método *directo* para llegar a conclusiones útiles con *un mínimo de cálculos*, un aspecto que todo método aproximado siempre busca .

¿ Grupo Puntual Rígido ?

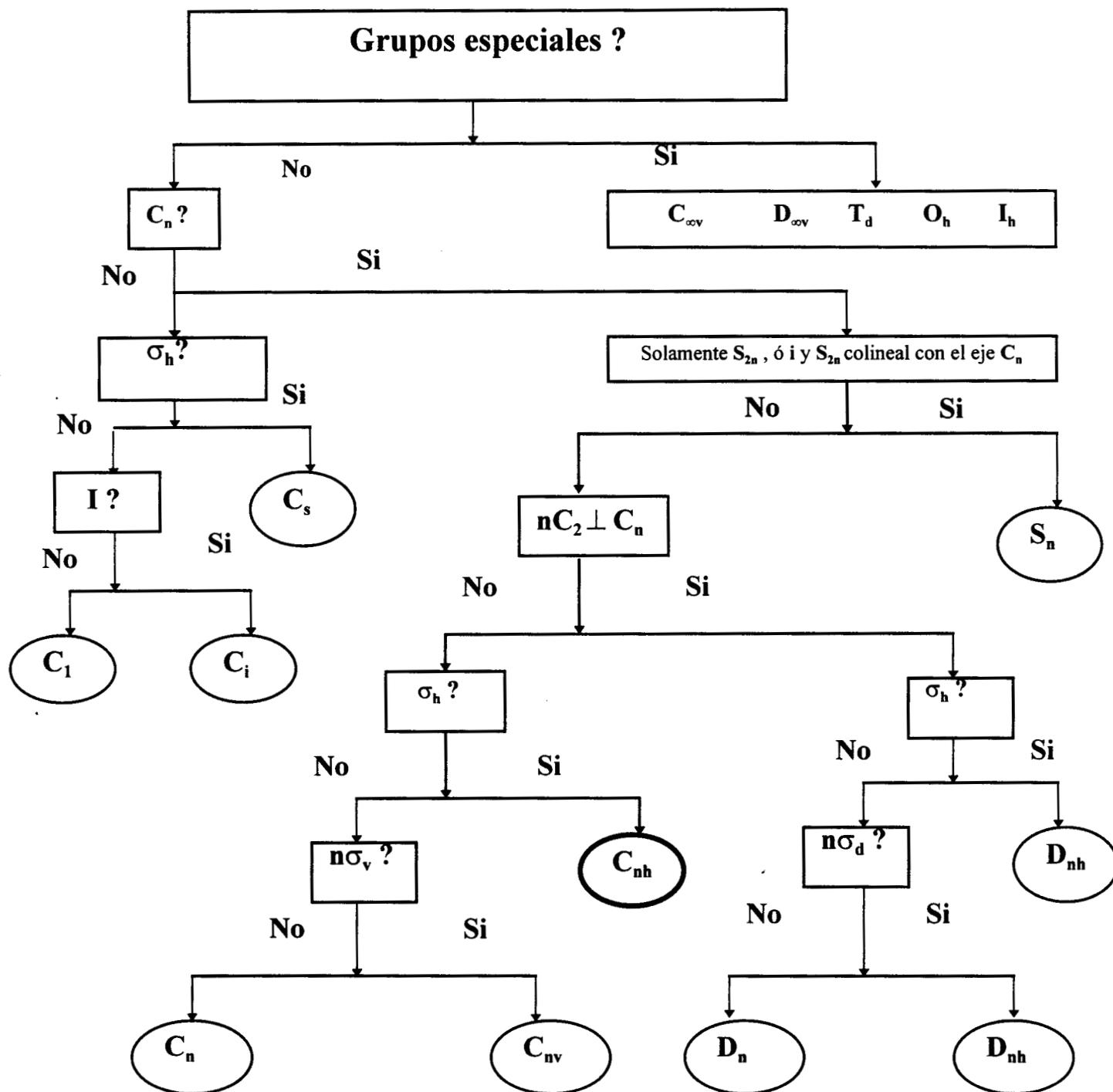


Figura 16. Esquema para identificar el Grupo Puntual de una molécula rígida.

El conjunto de operaciones de simetría asociadas a una molécula en particular, cumple con todas y cada una de las propiedades de un grupo. Dicho grupo se denomina: *grupo puntual*. Lo anterior presenta una gran utilidad, porque se pueden clasificar una gran cantidad de moléculas asociadas a algún grupo puntual ¹⁶. La clasificación se puede hacer según como se muestra en el esquema de la figura 16.

III. TRANSFORMACIONES GEOMETRICAS POR MEDIO DE MATRICES

Las operaciones de simetría pueden representarse mediante *matrices*:

Identidad (\mathbf{E}): cuando un punto se somete a esta operación el resultado es el mismo con las mismas coordenadas

$$\mathbf{E}: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} \quad (\text{III.1.})$$

Reflexiones (σ): generalmente se escoge un plano de reflexión que coincida con el plano cartesiano, el efecto es que el punto tiende a cambiar el signo de la media perpendicular al plano, mientras que deja invariante a las otras dos coordenadas.

$$\sigma(xy): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix} \quad (\text{III.2.})$$

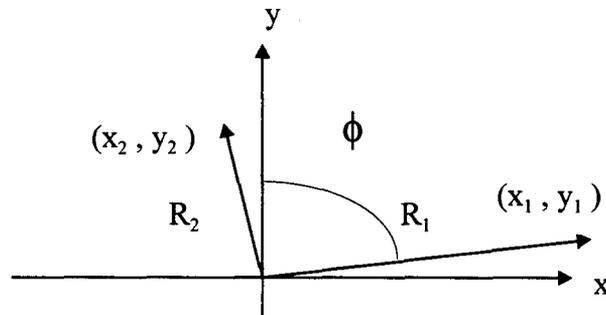
$$\sigma(xz): \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ -y \\ z \end{bmatrix} \quad (\text{III.3.})$$

$$\sigma(yz): \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (\text{III.4.})$$

Inversión (\mathbf{i}): es el cambio de signo de todas las coordenadas sin permutar ninguna, resulta una matriz de valor negativo.

$$i: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ -y \\ -z \end{bmatrix} \quad (\text{III.5.})$$

Rotación (C_n): Se necesita definir un eje de rotación por ejemplo el z , que deberá permanecer invariante ante la operación de *rotación propia*, como hay que definir los otros términos en un plano perpendicular al eje z .



se definen las ecuaciones que relacionan a cada punto en las coordenadas (x , y) en el plano:

$$C_{(n)} : \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} \quad (\text{III.6.})$$

La *rotación impropia* además cambia el signo de la componente z

$$C_{(n)} : \begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ -z_2 \end{bmatrix} \quad (\text{III.7.})$$

IV. MOMENTO DIPOLAR

La expresión clásica del momento dipolar de una distribución de carga es:

$$\mathbf{p} = \sum_i Q_i \mathbf{r}_i \quad (\text{IV.1.})$$

Para calcular el momento dipolar de una *molécula* a partir de la función de onda electrónica ψ a la geometría de equilibrio, se usa la relación:

$$\mathbf{p}' = \int \psi^* \sum_i Q_i \mathbf{r}_i \psi d\tau \quad (\text{IV.2.})$$

donde la suma se extiende a todos los electrones y núcleos, la integral es sobre las coordenadas electrónicas y Q_i es la carga de la partícula i . Una vez que se conoce ψ la evaluación de la integral. Lo que continua es conseguir una aproximación razonablemente segura de ψ . Se encuentra que las funciones de onda OM de Hartree-Fock dan generalmente valores precisos de los momentos dipolares moleculares⁸.

V. REGLAS DE SELECCION

De acuerdo con la ecuación:

$$\left| \langle m | \hat{\mu} | n \rangle \right|^2 = \left| \langle m | \hat{\mu}_x | n \rangle \right|^2 + \left| \langle m | \hat{\mu}_y | n \rangle \right|^2 + \left| \langle m | \hat{\mu}_z | n \rangle \right|^2 \quad (\text{V.1.})$$

donde μ corresponde la momento dipolar total, si todas las integrales se anulan, la probabilidad de que se produzca una transición entre los estados m y n es cero. En realidad la ecuación es el resultado de varias aproximaciones, e incluso si se anulan los elementos matriz del momento dipolar eléctrico (μ), seguirá quedando cierta probabilidad de que se produzca una transición³.

Cuando la integral μ_{mn} se anula se dice que la transición entre los estados n y m está prohibida. Las condiciones para las que $\mu_{mn} \neq 0$ dan origen a las reglas de selección, que especifican las transiciones permitidas. Considerando como ejemplo las reglas de selección del momento dipolar eléctrico para una partícula de carga q en una caja unidimensional se tiene:

$$\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{\mathbf{d}}_x | \Psi_n^{(0)} \rangle = q \int_0^1 \left(\frac{2}{1} \right) x \text{sen} \left(\frac{m\pi x}{1} \right) \text{sen} \left(\frac{n\pi x}{1} \right) dx \quad (\text{V.3.})$$

La evaluación de esta integral prueba que se anula cuando $m - n$ es par, y distinta de cero cuando $m - n$ es impar. La **regla de selección** para la partícula en un caja es la siguiente: las transiciones de dipolo eléctrico están permitidas si y solo si el cambio en número cuántico es impar ⁷.

VI. ROTOR RIGIDO DE DOS PARTICULAS

Cuando hablamos de **rotor rígido** de dos partículas, significa un sistema de dos partículas separadas a una distancia fija por una varilla rígida sin masa (figura 15) de una longitud d . La cual es una cantidad vectorial \mathbf{r} , la magnitud de $|\mathbf{r}| = d$. La energía del rotor es totalmente cinética rotacional y se tiene el caso particular de que el término de la energía potencial es igual a $V = 0$. Lo que indica que se pueden separar dichos movimientos. El hamiltoniano para la rotación esta dado por la ecuación:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_m^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (\text{VI.1.})$$

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{VI.2.})$$

donde m_1 y m_2 son las masas de las dos partículas. Las coordenadas de la partícula ficticia son las coordenadas relativas de m_1 y m_2 . Para resolver la ecuación (VI.1.) en lugar de utilizar coordenadas cartesianas y manejar tres variable, se hace el cambio a coordenadas esféricas y como r permanece constante durante el movimiento, entonces solamente se describe el movimiento en función de las variables θ y ϕ . Con esta propiedad se tiene que las funciones propias toman la forma de:

$$\Psi = Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{VI.3.})$$

de tal forma que la expresión del hamiltoniano es .

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{d^2 \sin \theta} \frac{\delta}{\delta \theta} \left(\sin \theta \frac{\delta}{\delta \theta} \right) + \frac{1}{d^2 \sin^2 \theta} \frac{\delta^2}{\delta \varphi^2} \right] \quad (\text{VI.4.})$$

$$\hat{\mathbf{H}} = \frac{1}{2md^2} \hat{\mathbf{L}}^2 \quad (\text{VI.5.})$$

Haciendo uso de la expresión

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \Psi = l(l+1)\hbar^2 \Psi \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{VI.6.})$$

tenemos

$$\hat{\mathbf{H}} \Psi = E \Psi \quad (\text{VI.7.})$$

$$\frac{1}{2md^2} \hat{\mathbf{L}}^2 \mathbf{Y}_J^m(\theta, \varphi) = E \mathbf{Y}_J^m(\theta, \varphi) \quad (\text{VI.8.})$$

$$\frac{1}{2md^2} \mathbf{J}(\mathbf{J}+1)\hbar^2 \mathbf{Y}_J^m(\theta, \varphi) = E \mathbf{Y}_J^m(\theta, \varphi) \quad (\text{VI.9.})$$

$$E = \frac{\mathbf{J}(\mathbf{J}+1)\hbar^2}{2md^2} \quad \mathbf{J} = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{VI.10.})$$

El momento de inercia \mathbf{I} de un sistema de n partículas con respecto a algún eje particular en el espacio esta definido por:

$$\mathbf{I} \equiv \sum_{i=1}^n m_i d_i^2 \quad (\text{VI.11.})$$

donde m_i es la masa de la partícula i , d_i es la distancia de esta partícula al eje. El valor de \mathbf{I} depende de la elección del eje. Para el rotor rígido de dos partículas se elige el eje que pasa por el centro de masas y

perpendicular a la línea que une a las partículas m_1 con m_2 . Si situamos el rotor de manera que el centro de masas de las partículas coincida con el eje x para que sus coordenadas sean para $m_1 (-d_1, 0, 0)$ y para $m_2 (d_2, 0, 0)$ se encuentra que los momentos de inercia I son $m_1 d_1 = m_2 d_2$.

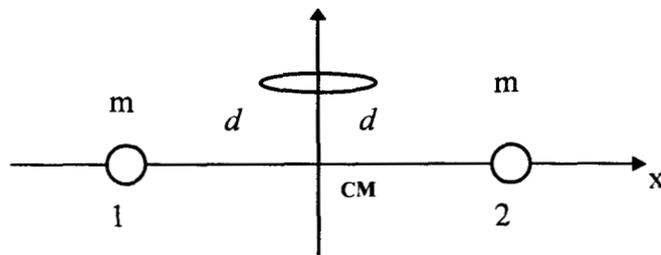


Figura 15 Modelo de un Rotor Rígido

El momento de inercia del rotor con respecto al eje elegido es:

$$I = m_1 d_1^2 + m_2 d_2^2 \quad (\text{VI.12.})$$

Utilizando la igualdad $m_1 d_1 = m_2 d_2$, la ecuación del momento de inercia resulta expresada de la manera siguiente:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (d_1 + d_2)^2 = m d^2 \quad (\text{VI.13.})$$

donde m es la masa reducida del sistema d es la distancia entre m_1 y m_2 . Los niveles de energía permitidos para el rotor son :

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{VI.14.})$$

El nivel más bajo es $E = 0$, de forma que no tenemos energías rotacional en el punto cero. El espectro rotacional ⁷ se presenta en la región de las microondas (infrarrojo lejano).

VII DEGENERACION

Considerando n funciones de onda independientes $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_n$. Sea W la energía del nivel degenerado:

$$\hat{H}\varphi_1 = W\varphi_1, \hat{H}\varphi_2 = W\varphi_2, \dots, \hat{H}\varphi_n = W\varphi_n \quad (\text{VII.1.})$$

se quiere demostrar que para cualquier combinación lineal

$$\Psi \equiv c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n \quad (\text{VII.2.})$$

de las n funciones de onda del nivel degenerado ésta función propia del hamiltoniano con valor propio de W , es decir, se debe demostrar que $\hat{H}\Psi = W\Psi$, o sea

$$\hat{H}[c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n] = W[c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + \dots + c_n\varphi_n] \quad (\text{VII.3.})$$

como el hamiltoniano cumple con las condiciones de un operador lineal ⁷.

VIII. PRINCIPIO VARIACIONAL.

El problema ahora es como resolver el conjunto de coeficientes de expansión de orbitales moleculares $c_{\mu i}$. El principio variacional estipula que para cualquier función denotada como Ξ antisimétrica normalizada y de coordenadas electrónicas, el valor esperado para la energía correspondiente a Ξ será siempre mayor que la energía para la función de onda exacta.

$$E(\Xi) > E(\Psi) \quad \Xi \neq \Psi \quad (\text{VIII.1.})$$

En otras palabras la energía exacta de la función de onda sirve como un límite mínimo a la energía calculada por cualquier otra función normalizada antisimétrica, por lo que el problema es ahora encontrar el conjunto de coeficientes que minimicen la energía de la función de onda resultante ³.

VIII.1. ECUACION DE HARTREE-FOCK

El principio variacional nos conduce a las siguientes ecuaciones, que describen los coeficientes del desarrollo de orbitales moleculares, derivados por Roothaan y Hall

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (\text{VIII.1.1.})$$

La ecuación anterior puede ser escrita de forma matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon \quad (\text{VIII.1.2.})$$

donde cada elemento es una matriz, ε es una matriz diagonal de energías orbitales, cada uno de los elementos de ε_i es la energía orbital del orbital molecular χ_i . \mathbf{F} es la llamada matriz de Fock y representa los efectos promedios del campo de todos los electrones sobre cada orbital. Sus elementos se definen como:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\sigma=1}^N P_{\lambda\sigma} \left[\left(\frac{\mu\nu}{\lambda\sigma} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{\mu\lambda}{\nu\sigma} \right) \right] \quad (\text{VIII.1.3.})$$

donde $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ es otra representación matricial de la energía de un electrón simple en el campo de un núcleo desprotegido, \mathbf{P} es la matriz de densidad, definida:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{\text{ocupados}} C_{\lambda i} C_{\sigma i}^* \quad (\text{VIII.1.4.})$$

Los coeficientes son sumados sobre los orbitales ocupados, el factor 2 proviene de que cada orbital aloja dos electrones. Finalmente la matriz \mathbf{S} es la matriz de traslape de los orbitales. Tanto la matriz de Fock, a través de la matriz de densidad, y los orbitales moleculares. La ecuación $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$ no es lineal y por lo tanto se debe ser resuelta iterativamente. El procedimiento que lo hace se le llama método de campo autoconsistente (SCF). Cuando converge, la energía es un mínimo, y los orbitales generan un campo que produce a los mismos orbitales. La solución produce un conjunto completo de orbitales, ocupados $\phi_{i,j}$ y virtuales $\phi_{a,b}$ (no ocupados).

El término $(\mu\nu | \lambda\sigma)$ representa la integral de repulsión de dos electrones. Bajo el tratamiento Hartree-Fock cada electrón ve todos los demás como una distribución promedio ⁶⁷, y no hay una inclusión de un

interacción instantánea electrón-electrón. Los métodos de mayor nivel intentan solucionar este problema de correlación electrónica en diversas formas.

El procedimiento general utilizado por el método de SCF, es el siguiente:

- Se evalúan las integrales y se almacena para su uso posterior en el proceso de iteración.
- Se forma la matriz de Fock. Se resuelve la matriz de densidad.
- Se prueban los coeficientes para la convergencia. Si falla la prueba se hace la siguiente iteración, si converge, se calcula otras propiedades.

Este método de Hartree-Fock se le conoce como *restringido* porque solo se consideran capas cerradas u orbitales completos, para considerar casos en los cuales se tienen presentes electrones no apareados, para ello se suponen dos electrones α , β que están en diferentes orbitales. Resultando el siguiente conjunto de orbitales moleculares.

$$\phi_i^\alpha = \sum_{\mu} C_{\mu i}^\alpha \chi_{\mu} \quad (\text{VIII.1.5.})$$

$$\phi_i^\beta = \sum_{\mu} C_{\mu i}^\beta \chi_{\mu} \quad (\text{VIII.1.6.})$$

Estos orbitales separados producen una disociación propia para separar átomos, orbitales correctamente deslocalizados o para sistemas resonantes, y otros atributos característicos de sistemas de capa abierta, sin embargo, las funciones propias no son estados puros de espín, ya que contienen ciertas contaminaciones de espín de los estados más altos ⁸.

VIII.2. CONJUNTO DE BASES

La siguiente aproximación, para la solución a la ecuación de Schrödinger, involucra la expresión de los orbitales como una combinación lineal de un conjunto predefinido de funciones monoeléctricas conocidas como conjunto de bases. Están usualmente centradas sobre un núcleo atómico y se considera alguna porción de orbitales atómicos. Un orbital molecular individual se define como:

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (\text{VIII.2.1.})$$

Donde los coeficientes C_i son conocidos como los coeficientes de desarrollo de los orbitales moleculares. Las funciones base χ_1, χ_N son elegidas para ser normalizarlas. Continuando con la convención de notación de usar subíndices romanos para los orbitales moleculares y los griegos para las funciones base.

Son comúnmente utilizadas las funciones atómicas del tipo gaussianas, como funciones base y éstas tienen la siguiente forma:

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (\text{VIII.2.2})$$

En esta ecuación α es una constante que determina el tamaño (extensión radial) de la función. Una función gaussiana $e^{-\alpha r^2}$ es multiplicada por potencias de x, y, z , además de una constante de normalización. A continuación se muestran tres funciones gaussianas representativas:

$$g_s(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha r^2} \quad (\text{VIII.2.3.})$$

$$g_y(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} y e^{-\alpha r^2} \quad (\text{VIII.2.4.})$$

$$g_{xy}(\alpha, \vec{r}) = \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{\frac{1}{4}} xy e^{-\alpha r^2} \quad (\text{VIII.2.5.})$$

Las combinaciones lineales de funciones gaussianas primitivas como éstas, son usadas para formar las *funciones de base*, conocidas como *funciones gaussianas contraídas* y tienen la forma:

$$\chi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (\text{VIII.2.6.})$$

Donde las $d_{\mu p}$ son constantes fijas dentro del conjunto de bases, por lo tanto, desarrollando la ecuación de Φ_i se tiene:

$$\Phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (\text{VIII.2.7.})$$

REFERENCIAS

- 1 D. A. Skoog, D. M. West, *Análisis Instrumental*, segunda edición ,Mc Graw Hill , México, (1989).
- 2 Y. G. Smeyers , *Adv. Quantum Chem.*, **24**, 1 - 77, (1992).
- 3 Ira N. Levine , *Espectroscopía Molecular*, J. Wiley & Sons , Inc. Nueva York , 1980.
- 4 K. L Saenger , J. D. Barnwell and D. R. Herschbach , *J. Phys. Chem.* , **86**, 216-220, (1982).
- 5 J. R Durig , S.E. Hannum and S. C. Brown , *J, Phys. Chem.* , **75** , 1946-1956, (1971).
- 6 Y. G. Smeyers , "Teoría de Grupos para Moléculas No-Rígidas. I. El Grupo Molecular No Rígido, (NGR).El Grupo Local. In *Memorias* , Vol. 13 , Real Academia de Ciencias , Madrid , 1989.
- 7 Ira N. Levine , *Quantum Chemistry*, Allyn and Bacon , Inc. USA (1974) .
- 8 J. B. Foresman and A. Frisch , *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods* , second edition , Gaussian , Inc. , Pittsburgh, PA. , (1996) .
- 9 M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457(1927). [Citada por Y. G. Smeyers , ref 2]
- 10 H. C. Longuet-Higgins , *Mol. Phys.*, **6** , 445, (1963).
- 11 J. Maruani, A. H. Laguna and Y. G. Smeyers, *J. Chem. Phys* , **63**, 4515, (1975).
- 12 Y. G. Smeyers and M. N. Bellido , *Int. J. Quantum Chem.*, **19** , 553-564, (1981).
- 13 K. S. Pitzer and W. D. Gwinn , *J. Chem. Phy.* , **10** 428 , (1942).
[Citada por Y. G. Smeyers , ref 14]
- 14 Y. G. Smeyers , M. L. Senent , F.Y. Javier Peñalver , David C. Moule ,
J. Mol. Struc. Theochem., **278** , 117-125, (1993).
- 15 E. B. Wilson , Jr. J. C. Decius and P.C. Cross , *Molecular Vibrations* ,
Dover Publications , Inc. New York. 1980.
- 16 F. Albert Cotton , *La teoría de grupos aplicada a la Química* , Segunda edición,
Edt. Limusa, México 1983

- 17 Y. G. Smeyers , M. L. Senent , V. Botella and D. C. Moule ,
J. Chem. Phys. , **98**, 2754-2767,(1993).
- 18 F. J. Melendez Bustamente , Y. G. Smeyers , Fol. Chim. Theoret. Lat XXII , 149-160,(1994).
- 19 P. W. Atkins , Physical Chemistry, Oxford University Press , Walton Street ,
Oxford ; Inglaterra ,1978.
- 20 J. Mauriani , Y. G. Smeyers and A. Hernández Laguna ,
J. Chem. Phys. , **76** , 3123- 3130, (1982).
- 21 M. L. Senent , D. C. Moule , Y. G. Smeyers , A. Toro-Labbé and F. J. Peñalver,
J. Mol. Spec., **164**, 66-78, (1994),.
- 22 Y. G. Smeyers , A. Niño and D. C. Moule, J. Chem. Phys., **93** , 5786 - 5795, (1990).
- 23 Y. G. Smeyers , A. Hernández Laguna, M. N. Bellido , A. Niño ,
Fol. Chim. Theoret. Lat., **16** , 185-196 , (1988).
- 24 Y. G. Smeyers , A. Hernández Laguna, In Structure and Dynamics of Molecular Systems,
Duadel et al. Eds., Reidel , Dordrecht, 1985 , pp. 23-40.
- 25 Y. G. Smeyers , A. Hernández Laguna , Int. J. Quantum Chem., **29** , 553 , (1986).
- 26 Y. G. Smeyers , María Villa , Chemical Physics Letters, **235**, 587-590, (1995).
- 27 Y. G. Smeyers , A. Hernández Laguna and P. Galera Gómez , An. Quim. , **76** , 67 (1980).
- 28 Y. Ellinger and J. Serre , Int. J. Quantum Chem. , **S7** , 217 (1973).
- 29 H. W. Kroto , Molecular Rotation Spectra , J. Wiley & Sons , Inc. Nueva York .
- 30 R. S. Dalton, Mol. Phys. , **11**, 265, (1966). [Citada por Y. G. Smeyers , ref 2]
- 31 Y. G. Smeyers , A. Hernández Laguna , P. Galera-Gómez ,
Fol. Chim. Theoret. Lat., **76** , 67-72 , (1988).

REFERENCIAS

- 1 D. A. Skoog, D. M. West, Análisis Instrumental, segunda edición ,Mc Graw Hill , México, (1989).
- 2 Y. G. Smeyers , Adv. Quantum Chem., **24**, 1 - 77, (1992).
- 3 Ira N. Levine , Espectroscopía Molecular, J. Wiley & Sons , Inc. Nueva York , 1980.
- 4 K. L Saenger , J. D. Barnwell and D. R. Herschbach , J. Phys. Chem. , **86**, 216-220, (1982).
- 5 J. R Durig , S.E. Hannum and S. C. Brown , J, Phys. Chem. , **75** , 1946-1956, (1971).
- 6 Y. G. Smeyers , "Teoría de Grupos para Moléculas No-Rígidas. I. El Grupo Molecular No Rígido, (NGR).El Grupo Local. In Memorias , Vol. 13 , Real Academia de Ciencias , Madrid , 1989.
- 7 Ira N. Levine , Quantum Chemistry, Allyn and Bacon , Inc. USA (1974) .
- 8 J. B. Foresman and A. Frisch , Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods , second edition , Gaussian , Inc. , Pittsburgh, PA. , (1996) .
- 9 M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, **84**, 457(1927). [Citada por Y. G. Smeyers , ref 2]
- 10 H. C. Longuet-Higgins , Mol. Phys., **6** , 445, (1963).
- 11 J. Maruani, A. H. Laguna and Y. G. Smeyers, J. Chem. Phys , **63**, 4515, (1975).
- 12 Y. G. Smeyers and M. N. Bellido , Int. J. Quantum Chem., **19** , 553-564, (1981).
- 13 K. S. Pitzer and W. D. Gwinn , J. Chem. Phy. , **10** 428 , (1942).
[Citada por Y. G. Smeyers , ref 14]
- 14 Y. G. Smeyers , M. L. Senent , F.Y. Javier Peñalver , David C. Moule , J. Mol. Struc. Theochem., **278** , 117-125, (1993).
- 15 E. B. Wilson , Jr. J. C. Decius and P.C. Cross , Molecular Vibrations , Dover Publications , Inc. New York. 1980.
- 16 F. Albert Cotton , La teoría de grupos aplicada a la Química , Segunda edición, Edt. Limusa, México 1983

- 17 Y. G. Smeyers , M. L. Senent , V. Botella and D. C. Moule ,
J. Chem. Phys. , **98**, 2754-2767,(1993).
- 18 F. J. Melendez Bustamente , Y. G. Smeyers , Fol. Chim. Theoret. Lat XXII , 149-160,(1994).
- 19 P. W. Atkins , Physical Chemistry, Oxford University Press , Walton Street ,
Oxford ; Inglaterra ,1978.
- 20 J. Mauriani , Y. G. Smeyers and A. Hernández Laguna ,
J. Chem. Phys. , **76** , 3123- 3130, (1982).
- 21 M. L. Senent , D. C. Moule , Y. G. Smeyers , A. Toro-Labbé and F. J. Peñalver,
J. Mol. Spec., **164**, 66-78, (1994),.
- 22 Y. G. Smeyers , A. Niño and D. C. Moule, J. Chem. Phys., **93** , 5786 - 5795, (1990).
- 23 Y. G. Smeyers , A. Hernández Laguna, M. N. Bellido , A. Niño ,
Fol. Chim. Theoret. Lat., **16** , 185-196 , (1988).
- 24 Y. G. Smeyers , A. Hernández Laguna, In Structure and Dynamics of Molecular Systems,
Duadel et al. Eds., Reidel , Dordrecht, 1985 , pp. 23-40.
- 25 Y. G. Smeyers , A. Hernández Laguna , Int. J. Quantum Chem., **29** , 553 , (1986).
- 26 Y. G. Smeyers , María Villa , Chemical Physics Letters, **235**, 587-590, (1995).
- 27 Y. G. Smeyers , A. Hernández Laguna and P. Galera Gómez , An. Quim. , **76** , 67 (1980).
- 28 Y. Ellinger and J. Serre , Int. J. Quantum Chem. , **S7** , 217 (1973).
- 29 H. W. Kroto , Molecular Rotation Spectra , J. Wiley & Sons , Inc. Nueva York .
- 30 R. S. Dalton, Mol. Phys. , **11**, 265, (1966). [Citada por Y. G. Smeyers , ref 2]
- 31 Y. G. Smeyers , A. Hernández Laguna , P. Galera-Gómez ,
Fol. Chim. Theoret. Lat., **76** , 67-72 , (1988).