

MEMORIAS
DE LA
REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
DE
M A D R I D

SERIE DE CIENCIAS FISICAS Y QUIMICAS
TOMO XIII

MEMORIAS
DE LA
REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

DE
M A D R I D

SERIE DE CIENCIAS FISICAS Y QUIMICAS

TOMO XIII

**TEORIA DE GRUPOS PARA MOLECULAS
NO-RIGIDAS. EL GRUPO LOCAL. APLICACIONES**

POR

Yves G. Smeyers

Memoria premiada en el Concurso de 1987



M A D R I D
DOMICILIO DE LA ACADEMIA
VALVERDE, 22 - TELEFONO 521 25 29

1 9 8 9

ES PROPIEDAD DE LA REAL ACADEMIA DE CIENCIAS
EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES DE MADRID

I. S. B. N.: 84 - 87125 - 03 - 4

Depósito Legal: M. 9-778 - 1989

REALIGRAF, S. A. - Burgos, 12, Tel. 442 99 84 - 28039 Madrid

RESUMEN

Se presenta la Teoría de Grupos para Moléculas No-rígidas dentro de los formalismos de Longuet-Higgins y Altmann. Se comparan ambas teorías subrayando sus equivalencias y diferencias. Se introduce de manera gradual y sencilla el aparato matemático necesario para el estudio de sistemas con uno, dos y tres grados de libertad interna dentro del formalismo de Altmann. Se propone el concepto de grupos locales para un tratamiento aproximado.

Finalmente se pasa revista a las principales aplicaciones de la Teoría de Grupos para Moléculas No-rígidas. Estas están encaminadas tanto para simplificar la resolución, como para clasificar e interpretar las soluciones de determinados problemas matemáticos, como la determinación de superficie potencial, la resolución de las ecuaciones del movimiento nuclear, el estudio de la dinámica interna molecular, el cálculo teórico de espectros de rotación interna y la predicción de la estructura torsional de espectros electrónicos.

I. INTRODUCCION

Una molécula puede considerarse como un conjunto de núcleos atómicos (rodeados por una nube electrónica) con una configuración particularmente estable, de mínima energía, en el espacio de las configuraciones nucleares. Cuando la molécula posee varios núcleos idénticos (si bien discernibles), ésta puede presentar, además de la configuración enantiomorfa, otras configuraciones isoenergéticas, o casi isoenergéticas de mínima energía. Estos mínimos corresponden a diferentes formas isómeras de la molécula, isómeros de posición, tautómeros, isómeros rotacionales, etc...

Ahora, si dichos mínimos están separados entre si por barreras energéticas relativamente bajas, se establecerán movimientos de interconversión que transformarán una configuración en otra, es decir, una forma isómera en otra. Estos movimientos pueden ser rotaciones internas, pseudorotaciones, inversiones, etc... y en general movimientos periódicos de gran amplitud.

Se define una molécula no-rígida como una molécula que posee varias formas isómeras en equilibrio termodinámico, es decir, que presentan tales movimientos intramoleculares.

Hace ya tiempo que Hougen [1-2] demostró que los niveles de rotación-vibración de una molécula rígida podían clasificarse de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo de simetría puntual de dicha molécula. Longuet-Higgins, sin embargo, puso de manifiesto que dicha teoría no bastaba para clasificar los niveles de una molécula no-rígida. Para poder estudiar estos sistemas deformables, propuso el uso de unos grupos más generales, formados por las permutaciones y permutaciones-inversiones de todos los núcleos idénticos [3], que llamó grupos de Simetría Molecular.

En un esfuerzo para sintetizar los dos puntos de vista, Altmann propuso una teoría, en la cual este grupo más general podía expresarse como un producto semi-directo del grupo de simetría puntual de la molécula, por el grupo de las operaciones isodinámicas, que son precisamente las operaciones que corresponden a los movimientos intramoleculares [4-5].

Está habitualmente admitido en la literatura científica que el grupo de Simetría Molecular de Longuet-Higgins y el Supergrupo de Schrödinger de Altmann son isomorfos, es decir, que las dos teorías son equivalentes [6]. Veremos, sin embargo, que existen ciertas diferencias.

En este trabajo, se pasa brevemente revista a ambas teorías, haciendo hincapié en sus diferencias y aparentes contradicciones. Asimismo, se presta una atención especial al fenómeno de la rotación interna, dentro del formalismo de Altmann, en sistemas moleculares deformables con uno y dos rotores. Se introduce gradualmente el aparato matemático necesario para el estudio de dichos sistemas, con ejemplos sencillos.

Se introduce el concepto de Hamiltoniano "local" y grupos "locales", para el tratamiento aproximado de la rotación interna, dentro del formalismo de Altmann, subrayando la inadecuabilidad de la Teoría de Longuet-Higgins para este tipo de tratamiento.

Finalmente se consideran las aplicaciones de la teoría de grupos para moléculas no-rígidas para simplificar el cálculo de las funciones potenciales, la resolución de las ecuaciones de Schrödinger de sistemas no-rígidos, el estudio de la dinámica interna molecular, la determinación del espectro infrarrojo lejano de rotación interna, así como la estructura torsional del espectro electrónico.

II. FUNDAMENTOS

Antes de abordar el estudio de la Teoría de Grupos para Moléculas no-rígidas conviene recordar que dicha teoría está definida dentro del marco de la aproximación de Born-Oppenheimer en la cual se consideran separadamente los movimientos electrónicos y nucleares. Asimismo, en dicha teoría se miran los núcleos idénticos como entidades discernibles y etiquetables, si bien esta discernibilidad desaparece normalmente a la hora de interpretar resultados macroscópicos.

La teoría de Grupos para Moléculas No-rígidas contempla los movimientos intramoleculares que transforman una forma "isomera" de una molécula en otra, isoenergética. Se pueden asociar a estos movimientos, unas operaciones matemáticas, o operadores, M_i , y la energía correspondiente vendrá dada por la solución de un cierto operador hamiltoniano H .

Consideremos por un instante el conjunto de las operaciones M_i . Vemos que dicho conjunto contiene la identidad, E , que es mantener la configuración como estaba. Por otra parte, si contiene la operación M_i que transforma una configuración nuclear en otra, existe forzosamente su inversa M_i^{-1} que es volver a la configuración inicial, dado que consideramos sistemas en equilibrio termodinámico.

Se demuestra entonces fácilmente que el conjunto de los operadores M_i , que dejan el operador hamiltoniano H invariante, forma "grupo" [7]. En efecto, si $[H, M_i] = 0$ y $[H, M_j] = 0$, su producto $M_i M_j$ también conmutará:

$$\begin{aligned} [H, M_i M_j] &= (H M_i M_j - M_i M_j H) = \\ &= (H M_i M_j - M_i H M_j) = [H, M_i] M_j = 0 \end{aligned} \quad (1)$$

con lo cual queda demostrado que el producto es igualmente una operación del conjunto.

Asimismo, se demuestra que si M_i conmuta con H , su inversa M_i^{-1} conmuta también con H y pertenece a M .

$$\begin{aligned} 0 &= [E, H] = [M_i M_i^{-1}, H] = (M_i M_i^{-1} H - H M_i M_i^{-1}) = \\ &= M_i (M_i^{-1} H - H M_i^{-1}) = M_i [M_i^{-1}, H] \end{aligned} \quad (2)$$

Se puede concluir, por tanto, que el conjunto de las operaciones M_i forman grupo, a condición que las operaciones sean asociativas. El orden, del grupo dependerá evidentemente de la definición, más o menos completa, del operador hamiltoniano considerado para un sistema dado.

Será a la luz de esta definición de grupos que analizaremos, a continuación, las teorías de Longuet-Higgins y Altmann. Cabe señalar, sin embargo, que existen otras teorías como la de los grupos isométricos de Günthard [8].

1. La Teoría de Longuet-Higgins

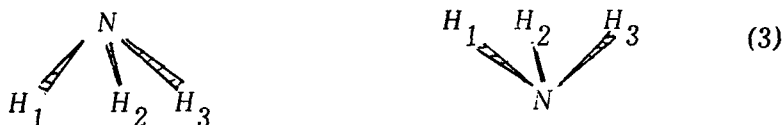
Longuet-Higgins observa que si se considera una molécula, como un conjunto de núcleos y electrones su operador hamiltoniano tiene que ser invariante (en ausencia de toda perturbación exterior) con respecto a las operaciones siguientes [3]:

- a) Cualquier permutación de las posiciones y espines dentro de cualquier conjunto de partículas idénticas;
- b) Cualquier rotación de las posiciones y espines del conjunto de todas las partículas alrededor de su centro de masa;
- c) Cualquier translación del mismo conjunto;
- d) La inversión de todos los momentos angulares y de espines;
- e) La inversión simultánea de las posiciones de todas las partículas con respecto al centro de masa.

El grupo completo del operador hamiltoniano es pues un producto directo de varios grupos. Pero para estudiar la mayoría de las moléculas no-rígidas, no hace falta tener en cuenta todos los elementos del grupo completo. En efecto, algunas permutaciones tienen lugar en un lapso de tiempo demasiado corto (electrones), o demasiado largo (algunos núcleos), a escala humana como para ser observadas. Por ello, Longuet-Higgins considera un operador hamiltoniano nuclear, restringido a los movimientos "factibles", es decir, aquellos que pueden realizarse sin tener que vencer una barrera energética demasiado elevada.

Sea P una permutación de las posiciones y espines de núcleos idénticos, o un producto de tales permutaciones, E la operación identidad, E^* la inversión de las posiciones de todas las partículas con respecto al centro de masa, y $P^* = PE^* = E^*P$. El grupo de "Simetría Molecular" es entonces el conjunto de todas las permutaciones "factibles", P , incluyendo E , y el conjunto de todas las permutaciones-inversiones "factibles", P^* , no incluyendo necesariamente, E^* .

Como ejemplo de operaciones "factibles", tenemos la inversión del amoníaco



fenómeno que se observa experimentalmente.

Como ejemplo de operaciones irrealizables, damos la inversión del fluoruro de metilo.



fenómeno que no se observa experimentalmente. En efecto, si la inver-

sión de CH_3 parece análoga a la del NH_3 , existe un átomo de fluor que tiene que encontrar su camino hasta la posición invertida, lo que supone una barrera de energía mucho más alta.

Como ejemplo, para ilustrar la Teoría de Grupos de "simetría molecular", consideremos la molécula de difluor-metil de boro, que posee un radical metilo que puede girar casi libremente alrededor del enlace C-B. Veremos que se puede clasificar los niveles torsionales de esta molécula, según las representaciones irreducibles del grupo de simetría puntual C_{6v} , aunque dicha molécula no tiene ninguna simetría, en el sentido tradicional, cuando se encuentra en una configuración arbitraria. En la figura 1, se dan las doce posibles configuraciones isoenergéticas que se pueden obtener por permutación y permutación-inversión de los átomos de hidrógeno y de fluor.

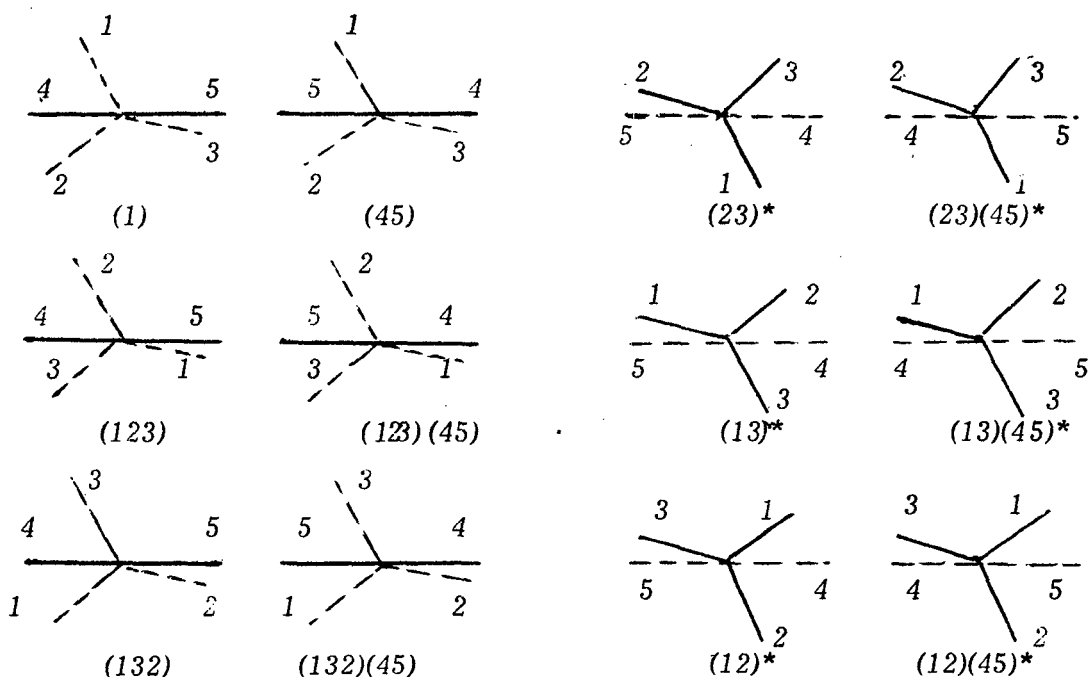


Figura 1. Grupo de "Simetría Molecular" para la molécula de CH_3BF_2 , en proyección estereográfica. $\text{H} = 1, 2, 3$ y $\text{F} = 4, 5$.

En esta figura, las partículas idénticas, los protones y los núcleos de fluor, están etiquetados de 1 a 3, y de 4 a 5 respectivamente, en el sentido contrario al de las agujas de reloj. Las seis permutaciones factibles, E, (123), (132), (45), (123)(45) y (132)(45) son de hecho rotaciones internas del radical $-\text{CH}_3$, con respecto al plano BF_2 , de 0° , $2\pi/3$, $4\pi/3$, π , $\pi/3$, y $5\pi/3$, respectivamente. Las seis permutaciones inversiones (12)*, (13)*, (23)*, (12)(45)*, (13)(45)* y (23)(45)*, que transportan los átomos de fluor al segundo plano de la figura, son equivalentes a una rotación del grupo metilo a una posición simétrica con respecto al plano BF_2 , seguidas de las rotaciones consideradas anteriormente. La existencia de estas operaciones está ligada a la existencia de un plano de simetría en ambas partes de la molécula [9].

Estas doce operaciones forman grupo, llamado G_{12} , y se deduce facilmente su tabla de multiplicación así como su tabla de caracteres, que damos en la Tabla I. Se comprueba entonces que el grupo de las operaciones de Simetría Molecular del $\text{CH}_3\text{-BF}_2$ es isomorfo con el grupo de simetría puntual C_{6v}

$$G_{12} \sim C_{6v} \quad (4)$$

	(1)	(123) (132)	(23)* (13)* (12)*	(45)	(123)(45) (132)(45)	(23)(45)* (13)(45)* (12)(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 I.- Tabla de caracteres para el grupo G_{12} de "Simetría Molecular" de Longuet-Higgins correspondiente a la molécula de $\text{CH}_3\text{-BF}_2$.

2. La Teoría de Altmann

Al lado de la Teoría de Longuet-Higgins, Altmann ha propuesto una teoría equivalente, que es más comprensible desde el punto de vista químico-físico. Esta teoría se fundamenta sobre la existencia de un grupo general, llamado Supergrupo de Schrödinger, equivalente al Grupo de "Simetría Molecular" de Longuet-Higgins.

Este grupo general, podría factorizarse en un producto semi-directo de dos subgrupos [4]:

$$S = I \wedge G \quad (5)$$

Siendo I el grupo de las operaciones isodinámicas y G el grupo de Schrödinger.

El grupo de Schrödinger se identifica con el grupo de Simetría puntual de la molécula considerada en una configuración fija.

El grupo de las operaciones isodinámicas, o grupo de Altmann, está formado por todas las operaciones que transforman esta configuración en otra, isoenergética y con las mismas propiedades de simetría. Son habitualmente las rotaciones internas, inversiones, etc... que transforman la molécula en ella misma, sin cambio de energía.

Es importante señalar aquí que las operaciones isodinámicas no son operaciones de simetría, sino que describen auténticos movimientos materiales. Las operaciones de simetría son meros cambios de etiquetas, mientras que las operaciones isodinámicas describen movimientos de átomos que arrastran con ellos estas etiquetas.

Como ejemplo de aplicación de la teoría de Altmann, consideremos de nuevo la molécula de difluor-metil de boro de la figura 1, donde las permutaciones pueden contemplarse como unas rotaciones de orden 3 del radical metilo con respecto al plano BF_2 alrededor del enlace C-B, y de una rotación del radical $-BF_2$ de orden 2 con respecto a este mismo plano. Asimismo las permutaciones-inversiones pueden mirarse como una rotación de θ a $-\theta$ con respecto al plano BF_2 , seguida de las anteriores rotaciones. Esta operación viene definida por el operador

$$\hat{U} f(\theta) = f(-\theta) \quad (6)$$

llamado conmutador (switch). La existencia de esta operación viene condicionada por la existencia de un plano de simetría en el rotor y la estructura fija [9].

Los subgrupos de rotaciones pueden escribirse como

$$C_3^I = [\hat{E} + \hat{C}_3 + \hat{C}_3^2] \quad y \quad (7)$$

$$C_2^I = [\hat{E} + \hat{C}_2] \quad (8)$$

El subgrupo del conmutador se escribe como

$$U^I = [\hat{E} + \hat{U}] \quad (9)$$

El grupo isodinámico I toma la forma de unos productos semidirectos de estos subgrupos:

$$I = [C_3^I \times C_2^I] \wedge U^I \quad (10)$$

donde Λ significa producto semi-directo, escribiendo a la izquierda del signo Λ el subgrupo invariante tal que $G_i^{-1} I_r G_i = I_s$

Dado que la molécula de $\text{CH}_3\text{-BF}_2$, en una configuración arbitraria no tiene ninguna simetría, su grupo de Schrödinger, G , es la identidad. Su supergrupo de Schrödinger se escribe entonces como:

$$S = I \Lambda E = [\mathcal{E}_3^I \times \mathcal{E}_2^I] \Lambda U^I \sim C_{6v} \quad (11)$$

A la vista de la figura 1, se deduce fácilmente las equivalencias entre las operaciones isodinámicas y las operaciones del grupo de las Simetrías Moleculares para el $\text{CH}_3\text{-BF}_2$, que pueden verse en la Tabla 1.

Tabla 1. Equivalencias entre las operaciones isodinámicas y las operaciones del grupo de las Simetrías Moleculares en el caso de la molécula de $\text{CH}_3\text{-BF}_2$

(1)	$= \hat{E}$	(45)	$= \hat{\mathcal{E}}_2$	
(123)	$= \hat{\mathcal{E}}_3$	(45)(132)	$= \hat{\mathcal{E}}_6$	
(132)	$= \hat{\mathcal{E}}_3^2$	(45)(123)	$= \hat{\mathcal{E}}_6^5$	
(23)*	$= \hat{U}_3$	(45)(23)*	$= \hat{U}_3 \hat{\mathcal{E}}_2$	(12)
(12)*	$= \hat{U}_3 \hat{\mathcal{E}}_3$	(45)(13)*	$= \hat{U}_3 \hat{\mathcal{E}}_6$	
(13)*	$= \hat{U}_3 \hat{\mathcal{E}}_3^2$	(45)(12)*	$= \hat{U}_3 \hat{\mathcal{E}}_6^2$	

Verifica por tanto que ambos grupos son idénticos.

3. Comparación entre los Grupos de Longuet-Higgins y de Altmann

A la vista del ejemplo anterior, podría pensarse que el grupo de las operaciones isodinámicas de una molécula deformada coincide siempre con el grupo de "Simetría Molecular" de Longuet-Higgins. Es generalmente así, pero no siempre. Para verificarlo consideremos una molécula de etano en una configuración arbitraria, vista en proyección estereográfica y a lo largo de su eje C-C.

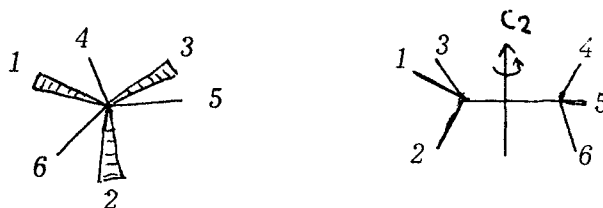


Figura 3. La molécula de etano.

Considerando la proyección estereográfica, se comprueba que esta molécula conserva siempre un eje de orden 3. Asimismo, considerando la molécula de etano torsionada, perpendicularmente al eje C-C, se puede ver que conserva 3 ejes de orden 2.

Su grupo de Schrödinger es por tanto:

$$D_3 = [\hat{E} + 2 \hat{C}_3 + 3 \hat{C}_2] = [C_3^G \times C_2^G] \quad (13)$$

Por otra parte, el etano presenta el fenómeno de la rotación interna **relativa** de un grupo metil con respecto al otro. Su grupo de las operaciones isodinámicas contendrá el subgrupo C_3^I . Además dado que existe un plano de simetría, en la conformación más simétrica C_{3h} , este contendrá también el subgrupo del conmutador U^I como en el caso de la molécula de CH_3-BF_2 .

Resulta que el grupo de Altmann del etano tiene la forma:

$$I = [\mathfrak{C}_3^I \wedge U^I] \sim C_{3v} \quad (14)$$

que es un grupo de dimension 6 isomorfo al grupo puntual C_{3v} .

El Supergrupo de Schrödinger tiene entonces la forma

$$S_e = (\mathfrak{C}_3^I \wedge U^I) \wedge D_3 = G_{36} \quad (15)$$

que es un grupo de dimensión 36.

El grupo de "Simetría Molecular" estará formado por todas las permutaciones y permutaciones inversiones factibles de núcleos idénticos. Para poder deducirle con más facilidad vamos a recurrir al Supergrupo de Schrödinger, teniendo en cuenta que las operaciones isodinámicas y de simetría pueden describirse respectivamente por las permutaciones y permutaciones-inversiones siguientes [6]:

$$\begin{array}{ll} (1) & = \hat{E} \\ (123) & = \hat{\mathfrak{C}}_3 \\ (132) & = \hat{\mathfrak{C}}_3^2 \\ (23)^* & = \hat{U} \\ (13)^* & = \hat{U} \mathfrak{C}_3 \\ (12)^* & = \hat{U} \mathfrak{C}_3^2 \end{array} \quad \begin{array}{ll} (1) & = \hat{E} \\ (123)(456) & = \hat{C}_3 \\ (132)(465) & = \hat{C}_3^2 \\ (14)(25)(36) & = \hat{C}_2 \\ (15)(26)(34) & = \hat{C}_2 \hat{C}_3 \\ (16)(24)(35) & = \hat{C}_2 \hat{C}_3^2 \end{array} \quad (16)$$

El resto del grupo de "Simetría Molecular" se obtiene por multiplicación semidirecta de ambos subgrupos, obteniendo un grupo de dimension 36, G_{36} . Se comprueba que cuando el grupo G de la molécula en una configuración arbitraria (covering group) es diferente de E , $I \neq G_{36}$ sino $S = G_{36}$.

Es interesante recalcar que, dentro del formalismo de

Longuet-Higgins no se puede distinguir, operación isodinámica y operación de simetría.

Conviene añadir aquí que si considerasemos estructuras simétricas (no arbitrarias), observaríamos que, dentro del formalismo de Altmann, algunas operaciones isodinámicas se convertirían en plano de reflexión, tendríamos pues otras operaciones, pero con la misma estructura de grupo. En cambio, dentro del formalismo de Longuet-Higgins tendríamos siempre las mismas operaciones.

Se puede señalar aquí que no se ha podido siempre factorizar el Supergrupo de Schrödinger, correspondiente a una estructura simétrica, en los dos subgrupos: de las operaciones isodinámicas y de las operaciones de simetría, como lo pretende Altmann:

$$S = I \wedge G \quad (5)$$

Este caso patológico ha sido señalado por Brocas [10] en la molécula de PF_5 con estructura bipiramidal de base triangular.

El Supergrupo de Schrödinger es, en principio, siempre equivalente al grupo de "Simetría Molecular". Conviene recalcar aquí, sin embargo, que cuando se utilizan operadores hamiltonianos locales, la Teoría de Longuet-Higgins ya no es aplicable, dado que las operaciones-inversiones abarcan el espacio físico entero. En cambio, la Teoría de Altmann permite la definición de conmutadores locales.

III. GRUPOS NO RIGIDOS PARA MOLECULAS CON UNO, DOS Y TRES GRADOS DE LIBERTAD INTERNA. LA FUNCION POTENCIAL

Hasta ahora hemos considerado moléculas con un solo grado de libertad interna, las moléculas de $\text{CH}_3\text{-BF}_2$ y de $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, y hemos deducido su grupo de Simetría Molecular, y/o su Supergrupo de Schrödinger y grupo de operaciones isodinámicas. A continuación, vamos a pasar revista a grupos de complicación creciente, de moléculas con uno, dos y tres grados de libertad interna, introduciendo de forma gradual el aparato matemático necesario para el uso y aplicación de tales grupos a problemas de interés físico-químico.

1. Fenol

La molécula de fenol presenta un solo rotor, su grupo hidroxilo que puede girar alrededor del eje de simetría C_2 del radical fenil

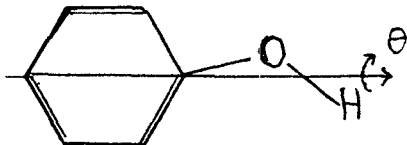


Figura 4. La molécula de fenol.

El operador hamiltoniano correspondiente a este sistema molecular se escribe como:

$$H = \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} B(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} + V(\theta) \right] \quad (17)$$

donde $B(\theta)$ es la llamada "constante" de rotación interna, que depende muy parcialmente del ángulo de rotación interna y $V(\theta)$ el potencial en el que se mueve el rotor.

Siguiendo los ejemplos de las moléculas de CH_3BF_2 y $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, (10) y (15), se encuentra facilmente que el supergrupo de Schrödinger de la molécula de fenol tiene la forma:

$$S_f = I \wedge G = (C_2^I \wedge U^I) \wedge E \sim C_{2v} \quad (18)$$

que es un grupo de dimensión 4, isomorfo con el grupo puntual C_{2v} .

La Tabla de caracteres de este grupo es:

	E	C_2	U	C_2U
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

A partir de esta tabla se deducen fácilmente las funciones propias de simetría, en la base de las soluciones del rotor libre (funciones trigonométricas), que diagonalizan la matriz hamiltoniana, correspondiente a la ecuación (18).

Estas son:

$$\begin{aligned} \chi_{A_1} &= \cos 2K \theta & \chi_{B_1} &= \cos (2K+1)\theta \\ \chi_{A_2} &= \sin 2K \theta & \chi_{B_2} &= \sin (2K+1)\theta \end{aligned} \quad (19)$$

En particular, la función potencial de (18), totalmente simétrica, tendrá la forma:

$$V(\theta) = \sum_k A_K^C \cos 2K \theta \quad (20)$$

Como ejemplo de aplicaciones de las funciones propias de simetría (19), citaremos la determinación teórica del espectro de rotación interna, en el infrarojo lejano, de la molécula de fenol [11-12] y

de para-fluor-fenol [13].

2. Benzaldehido

Consideremos ahora una molécula que además de tener un rotor de orden 2 (el radical fenilo), presenta una vibración de aleteo (wagging) de uno de sus átomos (el átomo de hidrógeno en α) fuera del plano de la molécula.

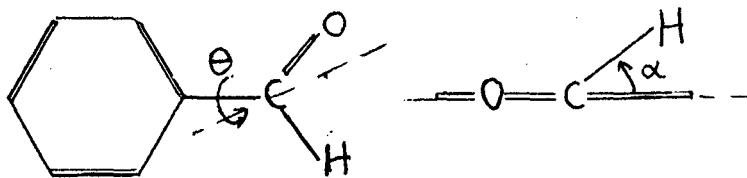


Figura 5. La molécula de Benzaldehido en proyección normal y esterográfica.

Este último movimiento puede describirse por una torsión de un ángulo α alrededor de un eje perpendicular al enlace C-H, siendo θ el ángulo de rotación del resto fenilo.

El operador hamiltoniano correspondiente a este sistema molecular tiene la forma general:

$$H = \left\{ \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} B_1 \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\partial}{\partial \theta} B_{12} \frac{\partial}{\partial \alpha} - \frac{\partial}{\partial \alpha} B_{21} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\partial}{\partial \alpha} B_2 \frac{\partial}{\partial \alpha} \right] + V(\theta, \alpha) \right\} \quad (21)$$

donde B_1 , B_{12} , B_{21} y B_2 son las llamadas "constantes" de rotación que depende muy parcialmente de los ángulos α y θ , y $V(\theta, \alpha)$ la función potencial.

Siguiendo el ejemplo del fenol, se deduce facilmente el supergrupo de Schrödinger de esta molécula:

$$S_r = I \wedge G = (\mathcal{C}_2^I \wedge V^J) \wedge E \sim C_{2v} \quad (22)$$

que es otro grupo, distinto de (18), isomorfo con el grupo puntual C_{2v} . En este nuevo grupo aparece el subgrupo del doble conmutador, V :

$$V^I = [\hat{E} + \hat{V}] \quad (23)$$

definida por la operación de la doble conmutación simultánea de ambas variables torsionales:

$$\hat{V} f(\theta, \alpha) = f(-\theta, -\alpha) \quad (24)$$

La existencia de esta operación viene condicionada (como la del conmutador) por la existencia de planos de simetría en cada una de las partes movibles de la molécula [14].

Cabe subrayar que si el grupo (22) es distinto del (18), ambos conjuntos tienen la misma estructura de grupo.

La Tabla de caracteres de este último grupo es:

	E	C_2	V	C_2^V
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

A partir de esta tabla se deducen facilmente las funciones propias de simetría, sobre la base de las soluciones del doble rotor libre (productos de funciones trigonométricas) que diagonalizan en cajas la matriz hamiltoniana, correspondiente al operador (21)

Estos tienen la forma:

$$\chi_{A_1} \begin{cases} = \cos 2K\theta \cos L\alpha \\ = \sin 2K\theta \sin L\alpha \end{cases} \quad \chi_{A_2} \begin{cases} = \cos 2K\theta \sin L\alpha \\ = \sin 2K\theta \cos L\alpha \end{cases}$$

$$\chi_{B_1} \begin{cases} = \cos(2K+1) \theta \cos L \alpha \\ = \sin(2K+1) \theta \sin L \alpha \end{cases} \quad \chi_{B_2} \begin{cases} = \cos(2K+1) \theta \sin L \alpha \\ = \sin(2K+1) \theta \cos L \alpha \end{cases} \quad (25)$$

Se comprueba que existen dos posibles productos que pertenecen a la misma representación irreducible.

En particular, la función potencial de (21), totalmente simétrica, tendrá la forma:

$$V(\theta, \alpha) = \sum_K \sum_L [A_{KL}^{CC} \cos 2K \theta \cos L \alpha + A_{KL}^{SS} \sin 2K \theta \cos L \alpha] \quad (26)$$

3. Pirocatequina

Consideremos a continuación una molécula que presenta dos rotores de orden uno equivalentes por superposición, con un plano de simetría, cuyos movimientos se pueden describir por dos coordenadas rotacionales θ_1 y θ_2 , y una estructura fija de simetría C_{2v} . Esta molécula sería, por ejemplo, la pirocatequina:

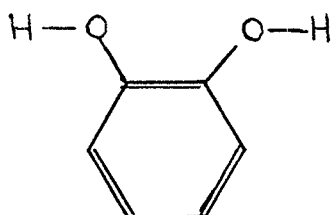


Figura 6. La molécula de Pirocatequina

El operador hamiltoniano correspondiente a este sistema molecular tiene una forma análoga a la anterior (21), pero algo más sencillo debido a la equivalencia entre los rotores

$$H = \left\{ \left[-\frac{\partial}{\partial \theta_1} B_1 \frac{\partial}{\partial \theta_1} - \frac{\partial}{\partial \theta_1} B_{12} \frac{\partial}{\partial \theta_2} - \frac{\partial}{\partial \theta_2} B_{21} \frac{\partial}{\partial \theta_1} - \frac{\partial}{\partial \theta_2} B_2 \frac{\partial}{\partial \theta_2} \right] + V(\theta_1, \theta_2) \right\} \quad (27)$$

donde ahora $B_1 = B_2$ y $B_{12} = B_{21}$.

Teniendo en cuenta la propiedad de equivalencia por superposición entre los rotores, se verifica que H es invariante con respecto al intercambio de los ángulos de rotación, es decir:

$$[H, \hat{W}] = 0$$

$$\text{siendo } \hat{W} f(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_2, \theta_1) \quad (28)$$

Siguiendo los ejemplos anteriores, se deduce fácilmente el supergrupo de Schrödinger de esta molécula:

$$S_R = I \wedge G = [W^I \wedge V^I] \wedge E \sim C_{2v} \quad (29)$$

donde W^I es el subgrupo de intercambio de ángulos:

$$W^I = [\hat{E} + \hat{W}] \quad (30)$$

y V^I es el subgrupo del doble conmutador definido en (24).

La existencia de la operación \hat{W} se debe a la equivalencia de los rotores, por superposición, mientras que la existencia de la operación \hat{V} está ligada a la presencia de planos de simetría en los rotores y la estructura fija [14].

Se verifica que el Supergrupo de Schrödinger de la molécula de pirocatequina es un grupo de dimensión 4, isomorfo con el grupo puntual C_{2v} , con la misma estructura de grupos que el fenol y el benzaldehído.

Su Tabla de caracteres es:

	E	W	V	WV
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

A partir de esta tabla se pueden deducir las funciones propias de simetría, en la base de las soluciones del doble rotor libre, que diagonalizan en cajas la matriz hamiltoniano correspondiente al operador (27).

$$\chi_{A_1} \begin{cases} = \cos K \theta_1 \cos L \theta_2 + \cos L \theta_1 \cos K \theta_2 \\ = \sin K \theta_1 \sin L \theta_2 + \sin L \theta_1 \sin K \theta_2 \end{cases} \quad (31)$$

Para $K \geq L$

$$\chi_{A_2} = \cos K \theta_1 \sin L \theta_2 + \sin L \theta_1 \cos K \theta_2 \quad \text{Para todo } K \text{ y } L$$

$$\chi_{B_1} = \cos K \theta_1 \sin L \theta_2 - \sin L \theta_1 \cos K \theta_2 \quad \text{Para todo } K \text{ y } L$$

$$\chi_{B_2} \begin{cases} = \cos K \theta_1 \cos L \theta_2 - \cos L \theta_1 \cos K \theta_2 \\ = \sin K \theta_1 \sin L \theta_2 - \sin L \theta_1 \sin K \theta_2 \end{cases} \quad \text{Para } K > L$$

Se verifica que la equivalencia entre los rotores induce a una forma binómica, simétrica o antisimétrica con respecto al intercambio, mientras que los planos de simetría inducen funciones simétricas o antisimétricas con respecto a la conmutación.

En particular, la función potencial del hamiltoniano (27), totalmente simétrica tendrá la forma general:

$$V(\theta_1, \theta_2) = \sum_{K \geq L} \sum A_{KL}^{CC} [(\cos K \theta_1 \cos L \theta_2 + \cos L \theta_1 \cos K \theta_2 + \\ + A_{KL}^{SS} (\sin K \theta_1 \sin L \theta_2 + \sin L \theta_1 \sin K \theta_2)] \quad (32)$$

4. Pirocatequina con movimiento de aleteo

Consideremos de nuevo a la molécula de pirocatequina, pero en una configuración no-plana, es decir, con los dos átomos de hidrógeno del extremo opuesto de la molécula, vibrando sincrónicamente por encima y debajo del plano del anillo, en un movimiento de aleteo:

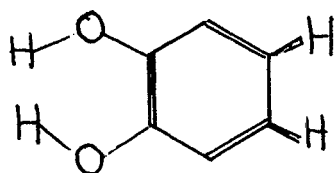


Figura 7. Pirocatequina no plana.

El operador hamiltoniano correspondiente a estos movimientos nucleares (torsiones + aleteo) sería función de tres variables, los ángulos de torsión de los radicales hidróxilos θ_1 y θ_2 , y el ángulo de aleteo α . Dada la existencia del aleteo, se puede ver que los dos rotores dejan de ser equivalentes por superposición, (rotación), si bien siguen siendo equivalentes por reflexión. De hecho, existen cuatro configuraciones isoenergéticas, que ilustramos en la figura adjunta.

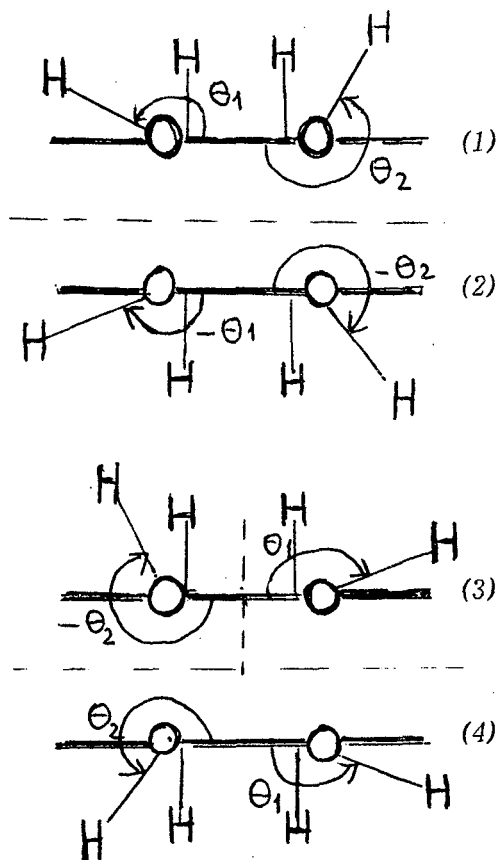


Figura 8. Las 4 configuraciones isoenergéticas de la Pirocatequina no-plana.

Para ello, miremos a la molécula de pirocatequina en proyección estereográfica con sus dos rotores girados de forma arbitraria de unos ángulos θ_1 y θ_2 , y con los dos átomos de hidrógenos terminales desviados del plano del anillo de un ángulo α (Configuración 1).

Se verifica fácilmente que la configuración enantiomorfa (2) obtenida por reflexión en el plano de la molécula es isoenergética a la (1). El operador correspondiente a esta operación es el triple conmutador

$$VU f(\theta_1, \theta_2, \alpha) = f(-\theta_1, -\theta_2, -\alpha) \quad (33)$$

Asimismo, se verifica que la configuración obtenida por reflexión en plano, perpendicular al plano de la molécula (3) es isoenergética con la primera, dada la equivalencia de los rotores por reflexión. El operador correspondiente a este movimiento es el doble conmutador intercambio:

$$\hat{W}\hat{V} f(\theta_1, \theta_2, \alpha) = f(-\theta_2, -\theta_1, \alpha) \quad (34)$$

Finalmente, se puede ver que la configuración (4) es isoenergética a las anteriores por intercambio de ángulos de rotación y reflexión de los átomos de hidrógeno terminales. El operador correspondiente a este último movimiento es el conmutador-intercambio.

$$\hat{W}\hat{U} f(\theta_1, \theta_2, \alpha) = f(\theta_2, \theta_1, -\alpha) \quad (35)$$

El supergrupo de Schrödinger de esta molécula se escribe, por tanto

$$S_p = I \wedge G = [(WV)^I \times (VU)^I] \wedge E \sim C_{2v} \quad (36)$$

que es, otra vez, un grupo de orden 4, isomorfo con el grupo puntual C_{2v} .

Su tabla de caracteres es:

	E	WV	VU	WU
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

A partir de esta tabla se deduce fácilmente las funciones propias de simetría, en la base del triple rotor.

Estas son:

$$\chi_{A_1} = \begin{cases} (\cos K \theta_1 \cos L \theta_2 + \cos L \theta_1 \cos K \theta_2 \cos M \alpha \\ (\sin K \theta_1 \sin L \theta_2 + \sin L \theta_1 \sin K \theta_2 \cos M \alpha \\ (\cos K \theta_1 \sin L \theta_2 - \sin L \theta_1 \cos K \theta_2) \sin M \alpha \end{cases} \quad (37)$$

que son invariantes con respecto a las operaciones del grupo: \hat{E} , $\hat{W}\hat{V}$, $\hat{V}\hat{U}$ y $\hat{W}\hat{U}$.

$$\chi_{A_2} = \begin{cases} (\cos K\theta_1 \cos L\theta_2 + \cos L\theta_1 \cos K\theta_2) \sin M\alpha \\ (\sin K\theta_1 \sin L\theta_2 + \sin L\theta_1 \sin K\theta_2) \sin M\alpha \\ (\cos K\theta_1 \sin L\theta_2 - \sin L\theta_1 \cos K\theta_2) \cos M\alpha \end{cases}$$

que son contravariantes con respecto a las operaciones $\hat{V}\hat{U}$ y $\hat{W}\hat{U}$

$$\chi_{B_1} = \begin{cases} (\cos K\theta_1 \cos L\theta_2 - \cos L\theta_1 \cos K\theta_2) \cos M\alpha \\ (\sin K\theta_1 \sin L\theta_2 - \sin L\theta_1 \sin K\theta_2) \cos M\alpha \\ (\cos K\theta_1 \sin L\theta_2 + \sin L\theta_1 \cos K\theta_2) \sin M\alpha \end{cases} \quad (37)$$

que son contravariantes con respecto a las operaciones $\hat{W}\hat{V}$ y $\hat{W}\hat{U}$

$$\chi_{B_2} = \begin{cases} (\cos K\theta_1 \cos L\theta_2 - \cos L\theta_1 \cos K\theta_2) \sin M\alpha \\ (\sin K\theta_1 \sin L\theta_2 - \sin L\theta_1 \sin K\theta_2) \sin M\alpha \\ (\cos K\theta_1 \sin L\theta_2 + \sin L\theta_1 \cos K\theta_2) \cos M\alpha \end{cases}$$

que son contravariantes con respecto a las operaciones $\hat{W}\hat{V}$ y $\hat{W}\hat{U}$

La función potencial de la pirocatequina deformada será una combinación lineal de todas las funciones completamente simétricas

(38)

$$\begin{aligned} V(\theta_1, \theta_2, \alpha) = & \sum_{K \geq L, M} \sum \sum [A_{KLM}^{CCC} (\cos K\theta_1 \cos L\theta_2 + \cos L\theta_1 \cos K\theta_2) \cos M\alpha + \\ & + A_{KLM}^{SSC} (\sin K\theta_1 \sin L\theta_2 + \sin L\theta_1 \sin K\theta_2) \cos M\alpha] + \\ & + \sum_{K, L, M} \sum \sum [A_{KLM}^{CSS} (\cos K\theta_1 \sin L\theta_2 - \sin L\theta_1 \cos K\theta_2) \sin M\alpha] \end{aligned}$$

Esta función potencial, un poco complicada, describe el potencial en el cual se mueven los núcleos. Se puede ver, en particular, que cuando $\alpha = 0$, ésta se reduce a la expresión (32) para la misma molécula plana.

IV. GRUPOS NO RIGIDOS PARA MOLECULAS CON ROTORES DE ORDEN TRES

En el apartado anterior hemos considerado sistemas no-rígidos de complicaciones crecientes, lo que nos ha permitido introducir las operaciones isodinámicas más esenciales. Los grupos que permitían clasificar sus niveles energéticos, sin embargo, eran todos isomorfos con el grupo puntual C_{2v} . A continuación, vamos a considerar moléculas con rotores de orden tres. Este simple cambio, va a complicar los grupos de una forma casi inesperada.

1. Acetona plana

Hemos deducido ya los grupos isodinámicos de las moléculas de CH_3-BF_2 y CH_3-CH_3 , (11) y (14) respectivamente, que poseían un rotor de orden tres con un solo grado de libertad interna. Veamos a continuación el caso de la molécula de acetona (o de ortoxileno), que posee una estructura fija de simetría C_{2v} , como la pirocatequina, y dos rotores de orden tres con plano de simetría. Su operador hamiltoniano es idéntico al de la pirocatequina, si se exceptúa la función potencial que debe de reflejar la periodicidad tres de los rotores.

A partir del Supergrupo de Schrödinger para la pirocatequina (29), se deduce fácilmente el supergrupo de la acetona, teniendo en cuenta la periodicidad de los rotores

$$S_a = I \wedge G = [\mathcal{C}_3^I \times \mathcal{C}_{3'}^I] \wedge [W^I \times V^I] \wedge E = G_{36} \quad (39)$$

donde \mathcal{C}_3^I es el subgrupo de la rotación de orden tres para uno de los radicales metilos:

$$\mathcal{C}_3^I = [\hat{E} + \hat{\mathcal{C}}_3 + \hat{\mathcal{C}}_3^2] \quad (40)$$

$\mathcal{C}_{3'}^I$, el subgrupo de la rotación para el otro radical metilo, y $[W^I \wedge V^I]$ el subgrupo correspondiente a la estructura de simetría C_{2v} (con rotos con plano de simetría).

El grupo de la acetona (39) es un grupo de orden 36, que no tiene su parangón en la teoría de los grupos puntuales. Tiene la misma dimensión que el supergrupo de Schrödinger del etano, e incluso la misma estructura de grupo [6]. De hecho, los grupos de "Simetría Molecular" de Longuet-Higgins del etano y de la acetona son formalmente idénticos, si bien unas mismas permutaciones no tienen el mismo significado físico en ambos grupos. La teoría de Altmann, en cambio, subraya estas diferencias. Los grupos isodinámicos de ambas moléculas no son los mismos.

A partir de la Tabla de multiplicación, se puede escribir la tabla de caracteres correspondiente al grupo G_{36} de la acetona. Esta aparece en la literatura científica [6] y [15,16]. En la tabla II, damos dicha tabla. Esta presenta 9 representaciones irreducibles, 4 no degeneradas, 4 doblemente degeneradas, y una cuádruplemente degenerada. No se observan en la teoría de grupos puntuales tradicionales ni grupos tan grandes, ni representaciones irreducibles cuádruplemente degeneradas.

Se reconoce entre las 4 representaciones no degeneradas, exceptuando la periodicidad, las 4 representaciones de la pirocatequina, como corresponde a una estructura C_{2v} . Las demás representaciones degeneradas se deben, en otros factores, a la periodicidad de orden

tres de ambos rotores.

La deducción de las funciones propias de simetría que diagonalizan en cajas la matriz hamiltoniana, correspondiente a la doble rotación en la acetona es algo más complicada. Está descrita en [16-17]. No se hace directamente, como en los casos anteriores, sino recurriendo al operador de proyección:

$$P_j = \frac{l_j}{N} \sum_R \chi_j(R) \hat{R} \quad (41)$$

donde N es el orden del grupo, l_j la dimensión de la representación irreducible j sobre la cual proyecta el operador, χ_j el carácter correspondiente a dicha representación para la operación \hat{R} , siendo \hat{R} su operador. Se subraya que hay que sumar sobre todas las operaciones del grupo.

Aplicando este proyector (41) sobre cada uno de los términos de una función de interacción de configuraciones rotacionales, construida sobre la base del doble rotor libre, se obtienen las funciones propias de simetría. Estas están dadas en [16]. Reproducir las aquí resultaría muy laborioso. Damos, sin embargo, la forma de la función potencial, construida con los vectores totalmente simétricos, A_1 . Esta tiene la forma [16,18]:

(42)

$$V(\theta_1, \theta_2) = \sum_{K \geq L} \sum [A_{KL}^{CC} (\cos 3K\theta_1 \cos 3L\theta_2 + \cos 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2) + A_{KL}^{SS} (\sin 3K\theta_1 \sin 3L\theta_2 + \sin 3L\theta_1 \sin 3K\theta_2)]$$

como podía esperarse esta función tiene exactamente la misma forma que la de la pirocatequina (38) exceptuando la periodicidad 3.

Tabla II. Tabla de caracteres de la acetona plana con interacción entre los rotores.

	E	$2C_3, 2C'_3$	$2C_3 C'_3$	$2C_3 C_3^2$	$\begin{matrix} W \\ 2WC_3 C_3^2 \end{matrix}$	$6WC_3 C'_3$	$\begin{matrix} WV \\ 2WVC_3 C'_3 \end{matrix}$	$6WVC_3 C'_3$	$\begin{matrix} V \\ 8VC_3 C'_3 \end{matrix}$
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
G	4	1	-2	-2	0	0	0	0	0

2. Acetona Piramidal

Finalmente consideremos de nuevo la molécula de acetona, pero en una configuración piramidal, con el átomo de oxígeno del grupo carbonilo fuera del plano C-C-C. La acetona tendría esta configuración nuclear en el estado triplete. Además, en este estado mostraría el fenómeno de la inversión, con un aleteo del átomo de oxígeno por encima y debajo del plano C-C-C.

El operador hamiltoniano correspondiente a la acetona piramidal, sería una función de tres variables, los ángulos de torsión θ_1 y θ_2 , y el ángulo de aleteo, como en el caso de la pirocatequina no-plana. Este operador sería invariante a las operaciones del triple conmutador, $\hat{V}\hat{U}$, el doble conmutador intercambio, $\hat{W}\hat{V}$, el conmutador intercambio $\hat{W}\hat{U}$, definidos en (33), (34) y (35).

Además sería invariante con respecto a las rotaciones de orden 3 de ambos rotores independientemente. Resulta que el Supergrupo de Schrödinger de la acetona no plana se escribiría como

$$S_a = I \wedge G = (\mathcal{C}_3^I \times \mathcal{C}_3^I) \wedge [(W V)^I \times (V U)^I] \wedge E = G_{36} \quad (43)$$

que es otro grupo de orden 36, con la misma estructura de grupo que el de la acetona plana.

Cabe indicar en el subgrupo

$$[(W V)^I \times (V U)^I] = [\hat{E} + \hat{W} \hat{V} + \hat{W} \hat{U} + \hat{V} \hat{U}] \quad (44)$$

$\hat{W} \hat{U}$ y $\hat{V} \hat{U}$ tienen exactamente las mismas propiedades conmutativas, con respecto a los demás elementos del grupo, que \hat{W} y \hat{V} ya que \hat{U} conmuta con todos los elementos. \hat{U} sólo actúa sobre α .

Por tanto, el grupo de la acetona piramidal posee la misma tabla de caracteres que el grupo de la acetona plana, como ocurría cuando se generalizaba el caso del fenol al benzaldehído, si bien aparecen algunas operaciones nuevas.

Aplicando el proyector (41), a unos triples productos de funciones trigonométricas, se pueden determinar las funciones propias de simetría del grupo no-rígido de la acetona piramidal. Se encuentra, en particular, las funciones más simétricas que pueden servir de base para construir la función potencial del operador hamiltoniano.

$$\begin{aligned}
 V(\theta_1, \theta_2) = & \quad (45) \\
 = & \sum_{K \geq L} \sum_M [A_{KLM}^{CCC} \cos 3K\theta_1 \cos 3L\theta_2 + \cos 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2] \cos M\alpha + \\
 & \sum_{K \geq L} \sum_M [A_{KLM}^{SSC} \sin 3K\theta_1 \sin 3L\theta_2 + \sin 3L\theta_1 \sin 3K\theta_2] \cos M\alpha + \\
 & \sum_{K, L} \sum_M [A_{KLM}^{CSS} \cos 3K\theta_1 \sin 3L\theta_2 - \sin 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2] \sin M\alpha
 \end{aligned}$$

La función potencial de la acetona plana no es sino un caso particular de esta expresión general cuando $\alpha = 0$. Asimismo, cuando $\alpha = Ct$, se vuelve a encontrar la función potencial de la dimetilamina rígida (sin posibilidad de inversión) dada en [18-19].

V. GRUPOS NO-RIGIDOS "LOCALES". EL HAMILTONIANO LOCAL

Hasta ahora hemos considerado operadores hamiltonianos parciales pero rigurosos, es decir, que tenían en cuenta todas las interacciones intramoleculares por pequeñas que fueran. A continuación vamos a despreciar algunas de estas interacciones, y vamos a manejar operadores hamiltonianos aproximados o "locales". Vamos a ver que con estos operadores aproximados deduciremos nuevos grupos mayores que permitirán, por tanto, introducir más simplificaciones en los cálculos. Llamaremos estos nuevos grupos "grupos locales".

1. Benzaldehido

Como ejemplo más sencillo de grupo local, consideremos el del benzaldehido, en el cual suponemos la total independencia de los movimientos de torsión y aleteo. En otras palabras suponemos que no existe una correlación entre los dos modos vibracionales.

El operador hamiltoniano correspondiente a este nuevo sistema tiene la forma simplificada:

$$H = \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} B_1 \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\partial}{\partial \alpha} B_2 \frac{\partial}{\partial \alpha} \right] + V(\theta, \alpha) \quad (46)$$

donde $V(\theta, \alpha)$ tiene también una forma más sencilla, que veremos más tarde.

Ahora, como los movimientos son independientes, se definen dos conmutadores \hat{U}_1 y \hat{U}_2 independientes. El subgrupo de la conmutación tiene la forma particular:

$$\mathbf{V}^I = [\hat{E} + \hat{U}_1 + \hat{U}_2 + \hat{U}_1 \hat{U}_2] \quad (47)$$

$$\text{con } \hat{V} = \hat{U}_1 \hat{U}_2.$$

El Supergrupo de Schrödinger de la molécula de Benzaldehido "sin interacción" toma entonces la forma siguiente:

$$S_B = I \wedge G = (\mathfrak{S}_2^I \wedge \mathbf{V}^I) \wedge E \sim C_{2v} \times C_2 \quad (48)$$

que es un grupo de dimensión 8, isomorfo con el grupo puntual $C_{2v} \times C_2$.

La Tabla de caracteres de este último grupo se obtiene por simple multiplicación de la tabla de caracteres del grupo C_{2v} por la del grupo C_2 , dado que S_B es un grupo Abelian.

A partir de esta tabla de caracteres se deducen fácilmente las funciones propias de simetría en la base del doble rotor libre. Concretamente se obtienen muy fácilmente a partir de las funciones propias de simetría del benzaldehído con interacción, encontrando:

$$\begin{array}{ll}
 \chi_{A_1} = \cos 2K\theta \cos L\alpha & \chi_{B_1} = \cos (2K+1)\theta \cos L\alpha \\
 \chi_{A'_1} = \sin 2K\theta \sin L\alpha & \chi_{B'_1} = \sin (2K+1)\theta \sin L\alpha \\
 \chi_{A_2} = \cos 2K\theta \sin L\alpha & \chi_{B_2} = \cos (2K+1)\theta \sin L\alpha \\
 \chi_{A'_2} = \sin 2K\theta \cos L\alpha & \chi_{B'_2} = \sin (2K+1)\theta \cos L\alpha
 \end{array} \quad (49)$$

Se verifica que las funciones propias de simetría del benzaldehído sin correlación son exactamente las mismas que las (30), pero con propiedades grupales diferentes. La función potencial tendrá la forma simplificada:

$$V(\theta, \alpha) = \sum_{K,L} \sum [A_{KL}^{CC} \cos 2K\theta \cos L\alpha] \quad (50)$$

Comparándola con la anterior (31) vemos que ésta no contiene productos de senos. Este hecho corrobora la afirmación de que las funciones senos describen esencialmente, en la función potencial, los efectos de engranaje entre los rotores, ya que dependen individualmente del sentido de la rotación [16-20]

2. Pirocatequina sin efecto de engranaje entre los rotores

Se puede imaginar también en el caso de la pirocatequina un hamiltoniano local. Se trata evidentemente de un modelo matemático, dado que las interacciones entre dos grupos hidroxilos tienen que ser forzosamente fuertes debido a la formación de un puente de hidrógeno intramolecular.

El operador hamiltoniano local sería:

$$H = \left[-\frac{\partial}{\partial \theta_1} B_1 \frac{\partial}{\partial \theta_1} - \frac{\partial}{\partial \theta_2} B_2 \frac{\partial}{\partial \theta_2} \right] + V(\theta_1, \theta_2) \quad (51)$$

Siguiendo el ejemplo del benzaldehído, escribiremos el supergrupo de Schrödinger como:

$$S_{p'} = I \wedge G = [W^I \wedge V^I] \wedge E \sim C_{4v} \quad (52)$$

que es un grupo de dimensión 8 isomorfo con el grupo puntual C_{4v} . V^I viene dado por (47) y W^I por (30). Ambos subgrupos no conmutan; ya que:

$$\hat{W} \hat{U}_1 = \hat{U}_2 \hat{W} \quad (53)$$

Se verifica fácilmente que \hat{U}_1 y \hat{U}_2 forman una clase; \hat{W} y $\hat{W}\hat{V}$, otra; y $\hat{W}\hat{U}_1$ y $\hat{W}\hat{U}_2$ otra. Finalmente \hat{V} , que conmuta con todas las operaciones del grupo, forma por si sola una clase. Resulta la tabla de caracteres:

	E	V	2U	W,WV	2WU
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	1	-1
B_1	1	1	1	-1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-2	0	0	0

A partir de esta tabla de caracteres y las funciones propias de simetría de la pirocatequina con interacciones, se sacan fácilmente las funciones propias de simetría de la misma molécula sin correlación. Se encuentra:

$$\begin{aligned}
 X_{A_1} &= \cos K\theta_1 \cos L\theta_2 + \cos L\theta_1 \cos K\theta_2 \\
 X_{A_2} &= \sin K\theta_1 \sin L\theta_2 + \sin L\theta_1 \cos K\theta_2 \\
 X_{B_1} &= \cos K\theta_1 \cos L\theta_2 - \cos L\theta_1 \cos K\theta_2 \\
 X_{B_2} &= \sin K\theta_1 \sin L\theta_2 - \sin L\theta_1 \sin K\theta_2 \\
 X_E &\begin{cases} = \cos K\theta_1 \sin L\theta_2 + \sin L\theta_2 \cos K\theta_2 \\ = \cos K\theta_1 \sin L\theta_2 - \sin L\theta_1 \cos K\theta_2 \end{cases}
 \end{aligned} \tag{54}$$

que son las mismas funciones propias que las (31) pero con otras propiedades grupales diferentes.

La función potencial de (52) tiene ahora la forma simplificada:

$$V(\theta_1, \theta_2) = \sum_{K \geq L} \sum [\cos K\theta_1 \cos L\theta_2 + \cos L\theta_1 \cos K\theta_2] \tag{55}$$

sin contribuciones de las funciones senos.

3. Acetona sin efecto de engranaje entre los rotores

El operador hamiltoniano local de la acetona, sin efectos de engranaje entre los rotores es muy parecido al de la pirocatequina (51), si se exceptúa la periodicidad de orden 3 de los rotores su supergrupo de Schrödinger se deduce fácilmente:

$$S_{a'} = I \Lambda G = [C_3^I \times C_3^I] \Lambda [W^I \Lambda V^I] \Lambda E = G_{72} \tag{56}$$

que es un grupo de orden 72. Su tabla de caracteres se deduce a partir de la acetona [21]. La damos en la Tabla III.

Tabla III. Tabla de caracteres de la acetona plana sin interacción entre los rotores.

G_{72}	E	$4C_3$	$4C_3 C'_3$	$6C_2$	$12C_3 C'_3$	$9C_2$	$6C_4$	$12C_4 C'_3$	$18C_2$
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	2	2	2	0	0	-2	0	0	0
G_1	4	1	-2	0	0	0	2	-1	0
G_2	4	1	-2	0	0	0	-2	1	0
G_3	4	-2	1	2	-1	0	0	0	0
G_4	4	-2	1	-2	-1	0	0	0	0

En esta tabla, se puede ver que existen 4 representaciones irreducibles no degeneradas, una doblemente degenerada y 4 cuádruplemente degeneradas. La deducción de las funciones propias de simetría es un poco laboriosa. A continuación damos únicamente la forma de la función potencial, completamente simétrica:

$$V(\theta_1, \theta_2) = \sum_{K \geq L} (\cos 3K\theta_1 \cos 3L\theta_2 + \cos 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2) \quad (57)$$

Una vez más encontramos una función potencial que no contiene funciones senos que dependen del sentido de las rotaciones.

4. Acetona piramidal sin efecto de engranaje entre los rotores

Finalmente consideremos de nuevo la molécula de acetona en su configuración piramidal. Si despreciamos los efectos de engranaje entre las partes móviles, tendremos un subgrupo de la conmutación triple:

$$V^I = \prod_{i=1}^3 [\hat{E} + \hat{V}_i] \quad (58)$$

de dimensión 8, con lo que el Supergrupo de Schrödinger adquiere la dimensión 144.

$$S_{a''} = [\mathcal{C}_3^I \times \mathcal{C}_{3'}^I] \wedge [W^I \wedge V^I] \sim G_{144} \quad (59)$$

La generalización de los resultados anteriores permiten poner para el potencial, la forma completamente simétrica, invariante con respecto a la simple conmutación:

(60)

$$V(\theta_1, \theta_2, \alpha) = \sum_{K > L, M} \sum_{K, L, M} [A_{KLM}^{CCC} (\cos 3K\theta_1 \cos 3L\theta_2 + \cos 3L\theta_1 \cos 3K\theta_2) \times \cos M\alpha]$$

Se verifica una vez más que la función potencial de un sistema, sin correlación entre los diferentes modos de vibración, no presenta funciones senos, que son las que dependen individualmente del sentido de la rotación.

VI. APLICACIONES

A continuación vamos a pasar rápidamente revista a las múltiples aplicaciones de la Teoría de Grupos para Moléculas No-rígidas. Estas no son solamente aplicaciones encaminadas a simplificar el cálculo, sino también aplicaciones que permiten clasificar fenómenos, es decir, interpretar y entenderlos mejor. La comparación entre grupos "exactos" y "locales" proporciona un claro ejemplo de la información que puede ofrecer la Teoría de Grupos para Moléculas No-rígidas: una interpretación de dos tipos de términos de la función potencial.

1. Determinación de Funciones de Energía Potencial. La Expansión Mínima

Para poder resolver la ecuación de Schrödinger de un sistema no-rígido hace falta conocer su función potencial. Esta puede desarrollarse en serie de Fourier multidimensional [9] . La Teoría de Grupos para moléculas no-rígidas permite simplificar estos desarrollos, proporcionando formas analíticas abiertas [14,17,18,19,20] . Habitualmente, estos desarrollos convergen bien de forma que sólo hace falta retener unos pocos términos.

En este trabajo, hemos deducido las formas analíticas de las funciones potenciales del fenol (20), del benzaldehído (26), de la pirocatequina (32), de la acetona (42), de la acetona piramidal con movimiento de inversión (45), y de algunas de estas moléculas dentro de la aproximación del operador hamiltoniano local (50), (55), (57) y (60).

Recientemente, se ha propuesto el uso de una "expansión mínima" para la determinación aproximada de funciones potenciales para moléculas con dos rotores [20] . Esta expansión retendría, entre

otras cosas, todos los términos necesarios para describir las propiedades de "simetría" de la función potencial. Puede generalizarse a cualquier sistema de uno o más grado de libertad.

En dicha expansión mínima se observa:

1) que los términos en senos describen el efecto de engranaje entre los rotores; 2) que, con las formas analíticas propuestas (32) o (12), los términos en senos se anulan en los límites donde $K\theta = 0$ y $K\theta = \pm 180$, en cambio son máximas para $K\theta = \pm 90$. En consecuencia, para describir el efecto de engranaje, hay que retener al menos una función seno, por otra parte para poder describir correctamente el potencial con funciones cosenos en el dominio de las variables donde el efecto de engranaje se manifiesta, $K\theta = \pm 90$, hay que retener, en la expansión en coseno, un armónico superior.

Resulta que en el caso de la pirocatequina la expansión mínima tendrá la forma:

$$V(\theta_1, \theta_2) = \sum_{K \geq L=0}^2 \sum_{L=0}^2 A_{KL}^{CC} (\cos K\theta_1 \cos L\theta_2 + \cos L\theta_1 \cos K\theta_2) + A_{11}^{SS} \sin \theta_1 \sin \theta_2 \quad (61)$$

Esta expansión consta de sólo 7 términos, lo que significa que habrá que determinar solamente la energía total (electrónica + repulsión nuclear) de 7 configuraciones, convenientemente elegidas. Por otra parte retiene todas las propiedades de simetría del sistema no rígido considerado.

Se demuestra de la misma forma, que en el caso de la pirocatequina en una configuración no plana o la acetona en una configuración piramidal, la expansión mínima constaría de sólo 10 términos. En la referencia [20], se consideran todos los casos de especie de sistemas de dos rotores.

Estos dos ejemplos dan una clara ilustración de cómo la teoría de grupos para moléculas no-rígidas puede emplearse con ventaja para interpretar y simplificar el cálculo de la función de energía potencial, sin merma importante de su calidad. Si la expansión no converge lo suficientemente bien se puede retener unos armónicos superiores.

2. Resolución de la Ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear

Para resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente a los movimientos de interconversión de una molécula no rígida, es conveniente desarrollar las soluciones en la base del simple, doble, triple, etc... rotor libre, es decir, sobre la base de unos productos de funciones trigonométricas. Se determinan entonces los coeficientes de expansión variacionalmente diagonalizando una matriz hamiltoniana construida con las interacciones entre las diferentes configuraciones rotacionales.

Para tener alguna fiabilidad en los resultados hace falta normalmente considerar grandes expansiones. Estas aumentan con la potencia del número de grados de libertad, de forma que el cálculo resulta a veces imposible a pesar de la disponibilidad de grandes ordenadores.

Ahora bien, si se desarrollan las soluciones sobre la base de las funciones propias de simetría, la matriz hamiltoniana se factoriza, como se sabe, en cajas. La diagonalización de cada una de estas cajas resulta entonces un problema mucho más abordable desde el punto de vista numérico.

En este trabajo, damos las funciones propias de simetrías para las moléculas de fenol (19), de benzaldehído (25), de pirocatequina

(31), de pirocatequina con movimiento de aleteo (37) y de algunas de estas moléculas dentro de la aproximación del operador hamiltoniano local (49) y (54). Asimismo, se dan estas funciones propias de simetría, en el caso de la acetona, en [16], y para todos los casos de especie de moléculas con dos rotores en [17].

Para ilustrar la potencia del procedimiento, consideremos el caso de la molécula de acetona resuelto en [16]. Como puede verse en la Tabla II, el grupo G_{36} contiene 9 representaciones irreducibles, 4 no degeneradas, 4 doblemente degeneradas y una cuádruplemente degenerada. Si desarrollásemos las soluciones en una base de productos de funciones trigonométricas (16 cosenos + 15 senos), es decir, de $31 \times 31 = 961$ funciones de base, tendríamos que diagonalizar una matriz de orden 961, lo que resulta imposible sobre los ordenadores habituales. Utilizando, en cambio, como base el conjunto de las funciones propias de simetría de la acetona, se verifica que la matriz de orden 961 se factoriza en 16 cajas: cuatro de dimensión 36, 30, 30 y 25 respectivamente, correspondientes a las representaciones irreducibles A_n , ocho de dimensión 55, 45, 55 y 45 respectivamente, correspondientes a las representaciones E_n , y cuatro de dimensión 110 correspondientes a la representación G . Estas cajas ya son diagonalizables sin demasiada dificultad en los ordenadores normalmente asequibles. Se ilustra esta factorización en cajas en la figura 9.

Conviene añadir aquí, que el uso de los grupos "locales", más simétricos que los grupos exactos, permiten aún una mayor simplificación. Por ejemplo, en el caso anterior de la acetona, la matriz hamiltoniana se factoriza en 20 cajas, la mayor de las cuales tiene dimensión 60.

Finalmente la degeneración de las representaciones puede también aprovecharse, para no repetir las diagonalizaciones de cajas que proporcionarían unos resultados numéricos idénticos.

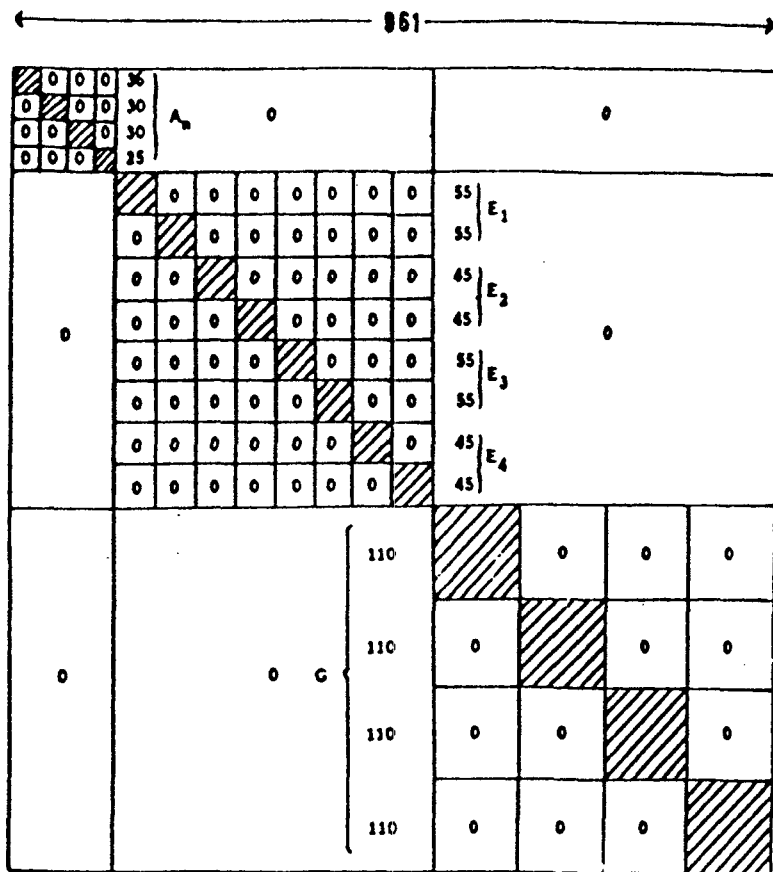


Fig. 9 - Factorización en cajas de la matriz Hamiltoniana de la acetona.

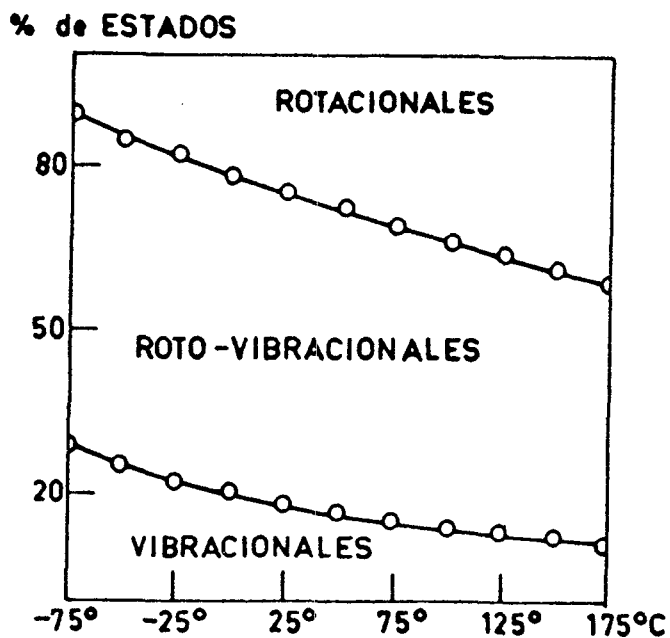


Fig. 10 - Porcentajes de estados vibracionales, roto-vibracionales y de rotación interna pura en función de la temperatura en la molécula de acetona.

3. Estudio de la Dinámica Interna Molecular. Distribución de Probabilidades Conformationales

La resolución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear nos proporciona niveles "roto-vibracionales", que se sitúan más o menos dentro de la hipersuperficie de energía potencial. Esta superficie presenta habitualmente, pozos de potencial, valles y picos, que permiten definir unos puntos críticos como para poder clasificar los estados "roto-vibracionales". Si el estado está situado por encima de los máximos no habrá relaciones entre las fases de los diferentes rotores, y la rotación podrá considerarse como libre. Si el estado está situado, en cambio, entre los máximos y los puntos de silla más altos, algunos caminos estarán prohibidos sobre la hipersuperficie de energía potencial. Resulta que alguna "correlación" aparecerá entre las coordenadas de los rotores. A medida que los estados rotacionales se sitúan más profundamente dentro de los valles de potencial, más caminos estarán prohibidos y mayor será la correlación entre las coordenadas de los rotores. Finalmente, cuando los estados rotacionales están situados por debajo del punto de silla más bajo, es decir, dentro de los pozos de potencial, la rotación ya no será posible y el conjunto de coordenadas define una estructura geométrica, si bien existirán siempre movimientos de vibraciones alrededor de las posiciones de equilibrio.

En la referencia [16] se clasifican los estados vibracionales, rotovibracionales y de rotación pura correspondientes a la doble rotación interna en la acetona. Ponderando dichos estados con una distribución de Boltzmann, se encuentra que, a 25°C, 20% de las moléculas de acetona están en unos estados vibracionales, 65% en unos estados roto-vibracionales, en los cuales los rotores giran de forma acoplada, y 25% en unos estados de rotación pura.

Se ilustra esta clasificación en estudios vibracionales, rotovibracionales y de rotación pura en la figura 10.

Se encuentra pues que la molécula de acetona es un sistema relativamente deformable, con una estructura poco definida. Este resultado sugiere la determinación de un mapa de densidades de probabilidad conformational.

Se suele asociar erróneamente el concepto de mapa conformational al mapa de energía potencial, dado que este mapa proporciona una imagen cualitativa bastante fiel del mapa de densidades de probabilidad de encontrar una molécula en una conformación dada. Para la determinación de propiedades químico-físicas, en cambio, que dependen de la conformación, hace falta recurrir a métodos estadísticos que consideran de forma explícita la temperatura.

Para este fin, el arsenal del químico teórico dispone esencialmente de dos procedimientos: i) la aproximación semi-clásica e ii) la aproximación cuántica [22].

La aproximación semi-clásica consiste en asociar un "estado" a cada punto del mapa de energía potencial considerado, y en ponderarlo con una distribución de Boltzmann. La densidad de probabilidad toma entonces la forma sencilla:

$$P(\theta_1, \theta_2, \dots) = \frac{\exp [-V(\theta_1, \theta_2, \dots)/RT]}{\sum_{k,l} \exp [-V(\theta_k, \theta_l, \dots)/RT]} \quad (62)$$

La aproximación cuántica, en cambio, considera la suma de los cuadrados de las funciones rotacionales, soluciones de la ecuación de Schrödinger, ponderadas por una distribución de Boltzmann:

$$P(\theta_1, \theta_2, \dots) = \frac{\sum_i \left[\sum_j C_{ij} f_j(\theta_1, \theta_2, \dots) \right]^2 \exp(E_i/RT)}{\sum_k \sum_l \sum_i \left[\sum_j C_{ij} f_j(\theta_k, \theta_l) \right]^2 \exp(E_i/RT)} \quad (63)$$

donde $\sum_{ij} C_{ij} f_j(\theta_1, \theta_2, \dots)$ son las soluciones rotacionales desarrolladas en el conjunto de las funciones de base $f_j(\theta_1, \theta_2, \dots)$.

El cálculo de la aproximación semi-clásica es evidentemente mucho más sencillo que el de la aproximación cuántica. La primera no depende del momento reducido de los rotores, mientras que la segunda sí depende, a través del operador hamiltoniano que contempla la energía cinética.

En la aproximación clásica, la teoría de grupos para moléculas no rígidas permite la selección de las conformaciones isoenergéticas, y evitar así cálculos repetitivos, que proporcionaría un mismo valor numérico.

En la aproximación cuántica, la teoría de grupos para moléculas no-rígidas permite un tratamiento por especie de simetría, desarrollando las soluciones rotacionales en la base de las funciones propias de simetría. Este tratamiento acortaría notablemente los sumatorios en i y j de (63).

En [23] se puede encontrar un ejemplo de la aplicación sistemática de la teoría de grupos para moléculas no-rígidas a la determinación de la distribución de densidades de probabilidad conformacional, de la acetona normal y deuterada, a varias temperaturas, llevado a cabo con la aproximación cuántica. La principal conclusión de dicho trabajo, que no habría podido llevarse a cabo sin la teoría de grupos, es que la deuteración no influye sensiblemente en la conformación [22,23]. En las figuras 11 y 12, se dan los mapas de distribuciones de densidades de probabilidad conformacional, por $(30^\circ)^2$, para la doble rotación interna en la acetona y acetona deuterada, respectivamente, calculados a -75° .

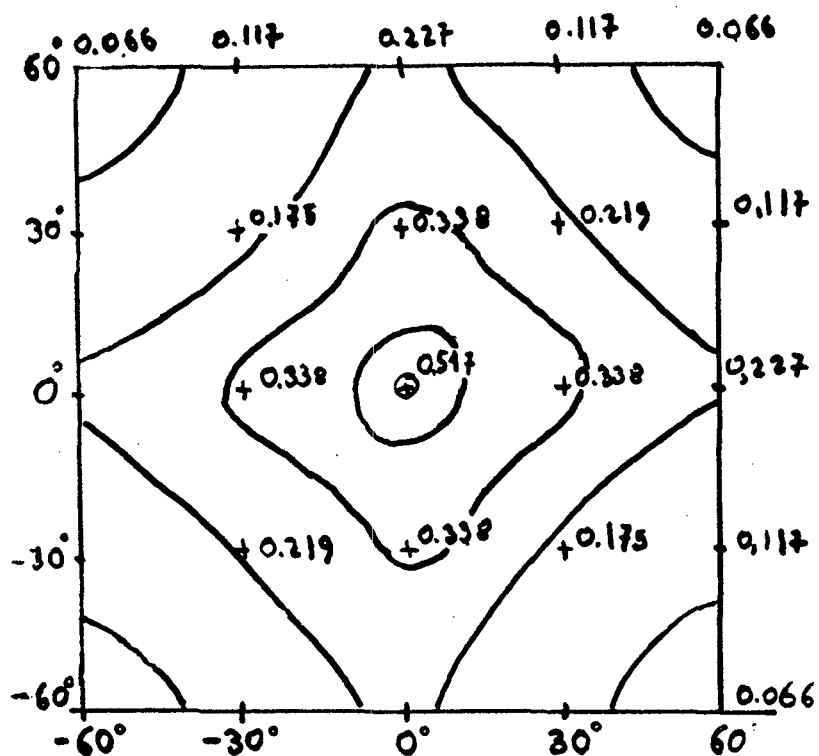


Fig. 11. Mapa de densidades de probabilidad conformacional, por $(30^\circ)^2$, para la doble rotación interna en la acetona, obtenido a -75°C .

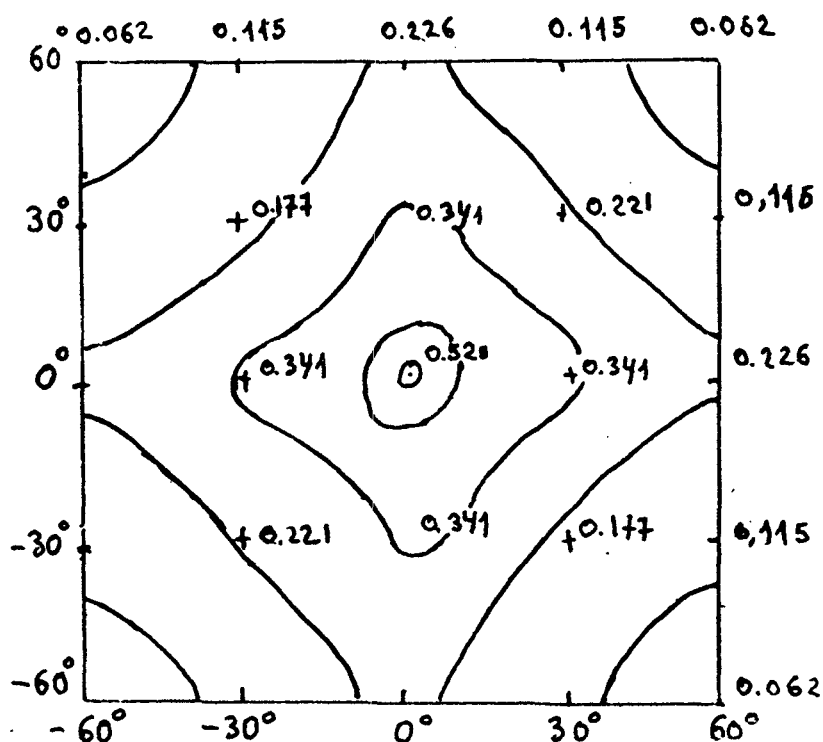


Fig. 12. Mapa de densidades de probabilidad conformacional, por $(30^\circ)^2$, para la doble rotación interna en la acetona deuterada, obtenido a -75°C .

4. Determinación Teórica del Espectro de Rotación Interna. Reglas de Selección

La resolución de la ecuación de Schrödinger para los movimientos nucleares nos proporciona los niveles energéticos. La Teoría de Grupos permite clasificar las soluciones por especies de simetría. Las intensidades de las transiciones entre los distintos niveles rotacionales vendrán dadas, en primera aproximación, por el cuadrado de la variación del dipolo eléctrico con la transición.

$$I \sim \langle \psi_i | \mu(\theta_1, \theta_2) | \psi_f \rangle^2 \quad (64)$$

donde ψ_i y ψ_f son las funciones rotacionales de los estados inicial y final.

Ahora bien para que este producto escalar no se anule, hace falta, como se sabe, que el producto directo de las representaciones irreducibles a las cuales pertenecen ψ_i y ψ_f contenga al menos una de las representaciones irreducibles a las cuales pertenecen las distintas componentes del vector variación de momento dipolar eléctrico. Desarrollando dicho vector en la base de las funciones propias de simetría se puede, pues, establecer unas Reglas de Selección que nos predecirán si la transición está o no permitida.

Cuando el movimiento es sencillo, como en la molécula de fenol, la deducción de estas reglas de selección es inmediata [11,12]. No es así, cuando la molécula posee un grupo de operaciones isodinámicas algo complicado. Tal es el caso de la acetona. A partir de la tabla de caracteres dada en Tabla II, se puede deducir las representaciones a las cuales pertenecen las componentes del momento

dipolar de la acetona. Estas son la A_1 , A_3 y A_4 . Operando se pueden establecer entonces las reglas de selección para las distintas especies de simetría de los estados inicial y final. Estas se dan en Tabla IV.

Tabla IV. Reglas de Selección para la Acetona

$\mu_z(A_1)$	$\mu_y(A_4)$	$\mu_x(A_3)$
$A_1 \leftrightarrow A_1$	$A_2 \leftrightarrow A_3$	$A_1 \leftrightarrow A_3$
$A_2 \leftrightarrow A_2$	$A_1 \leftrightarrow A_4$	$A_2 \leftrightarrow A_4$
$A_3 \leftrightarrow A_3$		
$A_4 \leftrightarrow A_4$		
$E_1 \leftrightarrow E_1$	$E_3 \leftrightarrow E_4$	$E_1 \leftrightarrow E_1$
$E_2 \leftrightarrow E_2$		$E_1 \leftrightarrow E_2$
$E_3 \leftrightarrow E_3$		$E_2 \leftrightarrow E_2$
$E_4 \leftrightarrow E_4$		$E_3 \leftrightarrow E_4$
$G \leftrightarrow G$	$G \leftrightarrow G$	$G \leftrightarrow G$

En dicha tabla, se puede apreciar que muchas transiciones están en principio permitidas. Conviene subrayar, sin embargo, que la variación del momento dipolar con la rotación, a lo largo del eje de las z (eje C_2 de la molécula), es despreciable. Asimismo, la variación del momento dipolar a lo largo del eje de la x (perpendicular al plano C-C-C) es muy pequeño. Sólo es apreciable la variación, en el plano de la molécula, a lo largo del eje de las y . En estas condiciones, sólo se observarán las transiciones de la segunda columna de la tabla IV.

El espectro de infrarrojo lejano de la acetona, en gas, es conocido con relativamente poca resolución. Se aprecia un pico

a 109 cm^{-1} [24] . Utilizando una función potencial CNDO/2 para resolver la ecuación de Schrödinger para el doble rotor impedido, encontramos para la transición más baja, $A_1 \rightarrow A_4$ (que tiene lugar en el plano CCC), un valor de 115 cm^{-1} , en relativo buen acuerdo con el valor experimental [16].

5. Determinación de Estructuras torsionales en Espectros Electrónicos

La resolución de la ecuación de Schrödinger correspondiente al movimiento nuclear nos da los niveles rotacionales correspondientes a un estado electrónico, normalmente el fundamental. Ahora bien, podemos considerar estados excitados. Para ello, basta determinar su función potencial. Como se sabe, el cuadrado de los recubrimientos entre las funciones rotacionales de diferentes estados electrónicos nos proporciona los llamados factores de "Franck-Condon" que son una medida de la intensidad de las transiciones entre niveles rotacionales de los distintos estados.

La determinación de factores de Franck-Condon tiene especial interés cuando los dos estados electrónicos involucrados en la transición tienen diferentes conformaciones. Se espera entonces, en efecto, unas bandas torsionales muy anchas. Es especialmente el caso de las transiciones electrónicas en la capa de valencia, $n \rightarrow \pi^*$, que conllevan además de un cambio de conjugación, un cambio de conformación. Este fenómeno ha sido estudiado en los espectros de fluorescencia del acetaldehído y de la acetona, y de fosforescencia de la tioacroleína [25-27].

En la actualidad estamos determinando teóricamente la estructura torsional de los espectros de fosforescencia del tioacetaldehído y de la tioacetona. Los espectros de ambas moléculas son conocidos [28-29]. El tioacetaldehído presenta una conformación preferida plana "trans" en el estado fundamental, mientras que, en el estado triplete, presenta una conformación preferida no plana "cis". La tioace-

tona presenta una conformación preferida plana, doblemente "estrellada", en el estado fundamental, mientras que, en el estado triplete, esta molécula presenta una conformación preferida piramidal, menos simétrica, "eclipsada-estrellada" [30] .

Aunque puede parecer difícil, se pueden clasificar los niveles rotacionales de ambos estados, fundamental y excitado, dentro de un mismo conjunto de representaciones irreducibles pertenecientes a un mismo grupo. Así, por ejemplo, los niveles rotacionales de ambos estados, en el tioacetaldehído, pueden clasificarse según las representaciones de un grupo, análogo al grupo del benzaldehído (25), pero de periodicidad tres, isomorfo con el grupo puntual C_{3v} . De la misma forma, los niveles rotacionales de ambos estados, en la tioacetona, pueden clasificarse según la representación del grupo de la acetona piramidal (43) que se da por vez primera en este trabajo. Es evidente que el empleo de funciones propias de simetría va a simplificar notablemente el cálculo de los factores de Franck-Condon, ya que las soluciones pertenecientes a diferentes especies de simetría son ortogonales.

VII. CONCLUSIONES

En el presente trabajo hemos querido dar una panorámica general sobre la Teoría de Grupos para Moléculas No-rígidas. En particular hemos revisado las Teorías de Longuet-Higgins y Altmann, comparándolas. Asimismo hemos desarrollado, de una forma gradual y sencilla, el aparato matemático empleado dentro del formalismo de Altmann. Finalmente, hemos propuesto el concepto de "grupos locales", que no pueden contemplarse dentro del formalismo de Longuet-Higgins.

A lo largo de este trabajo damos, como ejemplos, las funciones potenciales y las funciones propias de simetría de una serie de moléculas con uno, dos y tres grados de libertad interna, tanto dentro del formalismo del hamiltoniano exacto como del local. La generalización de estas ideas puede encontrarse en la literatura científica (Smeyers y col. [16-17]).

Finalmente pasamos revista a las principales aplicaciones de la Teoría de Grupos para Moléculas No-rígidas. Estas aplicaciones están encaminadas tanto para simplificar la resolución como para clasificar e interpretar las soluciones de determinados problemas matemáticos. Así se considera la determinación de la función potencial, proponiendo la llamada "expansión mínima". Se contempla la resolución de la ecuación de Schrödinger correspondiente al movimiento nuclear, proponiendo el uso de las funciones propias de simetría. Se estudia la dinámica interna molecular de sistemas no-rígidos, en el caso de la acetona, y se esboza el cálculo de mapas de densidades de probabilidad conformacional utilizando las funciones propias de simetría. A continuación, se deducen, como ejemplo, las reglas de selección para las transiciones rotacionales de la acetona en el infrarrojo. Finalmente, se contempla la determinación de estructuras torsionales de los espectros de fosforescencia clasificando los niveles de ambos estados, fundamental y excitado, dentro de un mismo grupo.

BIBLIOGRAFIA

1. J.T. Hougen: *J. Chem. Phys.*, **37**, 1433 (1962).
2. J.T. Hougen: *J. Chem. Phys.*, **39**, 358 (1963).
3. H.C. Longuet-Higgins: *Mol. Phys.*, **6**, 445 (1963).
4. S.L. Altmann: *Proc. Roy. Soc.*, **A298**, 184 (1967).
5. S.L. Altmann en "*Induced Representation in Crystals and Molecules*" (Academic, New York, 1977).
6. Y.G. Smeyers: *Fol. Chim. Theor. Lat.*, **6**, 139 (1978).
7. P.H.E. Meijer y E. Bauer, "*Group Theory*", North Holland, Amsterdam, 1962, pp. 110-126.
8. A. Bauder, R. Meyer y Hs. Günthard: *Mol. Phys.*, **28**, 1305 (1974); H. Frei, A. Bauder y Hs. Günthard, "*Large Amplitude Motion in Molecules*", *Topics in Current Chemistry*, Vol. 81, Springer, 1979.
9. J. Maruani, A. Hernández-Laguna e Y.G. Smeyers, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4515 (1975).
10. J. Brocas, comunicación privada.
11. Y.G. Smeyers, A. Hernández-Laguna y P. Calera-Gomez, *An. Quím.*, **76**, 67 (1980).
12. Y.G. Smeyers y A. Hernández-Laguna, *Int. J. Quantum Chem.*, **22**, 681 (1982).
13. Y.G. Smeyers y A. Hernández Laguna, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **149**, 127 (1987).
14. J. Maruani, Y.G. Smeyers y A. Hernández-Laguna, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3123 (1982).
15. P.R. Bunker en "*Vibrational Spectra and Structure*", J.R. Durig, Ed., Dekker, New York, 1975.
16. Y.G. Smeyers y M.N. Bellido, *Int. J. Quantum Chem.*, **19**, 553 (1981).
17. Y.G. Smeyers y A. Niño, *J. Comp. Chem.*, **8**, (1987).

18. Y.G. Smeyers y M.N. Bellido :*Int.J.Quantum Chem.*, **23**,507 (1983).
19. Y.G. Smeyers, A. Huertas-Cabrera y S. Suhai, *Theoret. Chim. Acta.*, **64**, 97 (1983).
20. Y.G. Smeyers, *J. Mol. Struct., (Theochem)*, **107**, 3 (1984).
21. Y.G. Smeyers y A. Niño, resultados sin publicar.
22. Y.G. Smeyers y A. Hernández-Laguna, *Int.J.Quantum Chem.*, **29**, 553 (1986).
23. Y.G. Smeyers y A. Hernández-Laguna, en "*Structure and Dynamics of Molecular System*", R. Daudel y col. Eds. Reidel, Dordrecht, 1985, p.23-40.
24. W.G. Fateley y F.A. Miller, *Spectrochim Acta*, **18**, 997 (1962).
25. M. Noble y E.K.C. Lee, *J. Chem. Phys.*, **81**, 1632 (1984).
26. M. Baba, I. Hanazaki y V. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3938 (1985).
27. D.C. Moule, R.H. Judge, H.L. Gordon y J.D. Goddard, *Chem. Phys.*, **105**, 97 (1986).
28. R.H. Judge, D.C. Moule, A.E. Bruno y R.P. Steer, sometido para su publicación.
29. D.C. Moule, comunicación privada.
30. Y.G. Smeyers, A. Niño y M.N. Bellido, *Theor. Chim. Acta*, sometido para su publicación.

INDICE

Resumen	2
I. Introducción	3
II. Fundamentos	5
1. La Teoría de Longuet-Higgins	6
2. La Teoría de Altmann	10
3. Comparación entre los grupos de Longuet-Higgins y de Altmann	13
II. Grupos no-rígidos para moléculas con uno, dos y tres grados de libertad interna. La función potencial	16
1. Fenol	16
2. Benzaldehído	18
3. Pirocatequina	20
4. Pirocatequina con movimiento de aleteo	22
IV. Grupos no-rígidos para moléculas con rotores de orden tres...	26
1. Acetona plana	26
2. Acetona piramidal	30
V. Grupos no-rígidos locales. El hamiltoniano local	31
1. Benzaldehído	32
2. Pirocatequina sin efecto de engranaje	33
3. Acetona sin efecto de engranaje	35
4. Acetona piramidal sin efecto de engranaje	37
VI. Aplicaciones	
1. Determinación de funciones de energía potencial.	
La expansión mínima	38
2. Resolución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear	40
3. Estudio de la dinámica interna molecular. Distribución de probabilidades conformacionales	43
4. Determinación teórica del espectro de rotación interna. Reglas de Selección	47
5. Determinación de estructuras torsionales en espectros electrónicos	49
VII. Conclusiones	51
Bibliografía	52

Agradecimiento

Quiero expresar mi sincero agradecimiento al prof. A. Tiemblo Ramos del Instituto de Estructura de la Materia, Madrid, por sus interesantes discusiones;

al prof. J. Brocas de la Universidad libre de Bruselas (Bélgica) por sus observaciones sobre los grupos de Longuet-Higgins y Altmann; al prof. A. Laforgue de la Universidad de Reims (Francia), por sus comentarios sobre dinámica interna molecular;

al prof. D. Moule de la Universidad de Brock (Canada), por haberme sugerido nuevas aplicaciones de la Teoría de Grupos para Moléculas No-rígidas.

Finalmente quiero expresar mi gratitud a la Dra.M.N. Bellido, de este Departamento, por haber leído el manuscrito.