

00571  
Zej.  
1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
Facultad de Química  
División de Estudios de Posgrado.

"Aplicación de los Métodos de la Teoría de Grupos en  
Espectroscopía Molecular"

TESIS

que para obtener el grado de...  
Maestro en Ciencias Químicas (Fisicoquímica)  
presenta

Jesús Gerardo Soto Campos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1988



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Contenido.

### I) Métodos tradicionales.

- I.1) Vibraciones pequeñas y rotaciones; tratamiento clásico.
- I.2) Planteamiento del estudio clásico de las vibraciones de la molécula A-B-A no lineal.
- I.3) Aplicación de la teoría de grupos al estudio clásico de las vibraciones de moléculas ABA y AB<sub>2</sub> no lineales.
- I.4) Espectros vibracionales y rotacionales.

### II) Esquema del grupo completo de permutaciones e inversiones.

- II.1) El grupo completo de permutaciones e inversiones.
- II.2) Simetrías verdaderas del Hamiltoniano molecular.
- II.3) Clasificación de las funciones de onda moleculares mediante el grupo completo de permutaciones e inversiones.
- II.4) Ejemplo de aplicación al problema rotación - vibración - inversión en la molécula de amoníaco.

### III) Planteamiento del problema general de no rigidez en moléculas con múltiples grados de libertad internos. Aplicación al etileno.

### IV) Conclusiones.

### V) Apéndice.

### VI) Bibliografía.

## RESUMEN

EN ESTE TRABAJO SE CONSIDERA UN TRATAMIENTO PARA LA DESCRIPCION DE LOS ESPECTROS DE MOLECULAS NO-RIGIDAS. ESTE CONSISTE EN PROPONER UN HAMILTONIANO NO-RIGIDO, COMO FUNCION DE PARAMETROS INVARIANTES Y OPERADORES DE PENETRACION, LOS CUALES SE DEFINEN COMO AQUELLAS OPERACIONES QUE CONECTAN MINIMOS ESTRUCTURALES EN EL ESPACIO DE ESTADOS DE LA MOLECULA. LOS ESPECTROS RESULTANTES SE ETIQUETAN CON LAS REPRESENTACIONES IRREDUCIBLES DEL GRUPO DE PERMUTACIONES E INVERSIONES DE LA MOLECULA.

## ABSTRACT.

IN THIS THESIS IS INTRODUCED A METHOD FOR DESCRIBING THE SPECTRA OF NON-RIGID MOLECULES. THIS METHOD CONSISTS IN PROPOSING AN ADEQUATE HAMILTONIAN, WHICH IS A FUNCTION OF INVARIANT PARAMETERS AND PENETRATION OPERATORS. THESE OPERATORS ARE DEFINED AS THOSE OPERATIONS WHICH CONNECT STRUCTURAL MINIMA IN THE MOLECULAR SPACE OF STATES. THE SPECTRA ARE LABELED WITH THE PERMUTATION-INVERSION GROUP.

## Introducción

Los trabajos de Bertholett [1] y Kekulé [2], precursores de los conceptos modernos de estructura molecular, permitieron considerar a las moléculas como arreglos geométricos rígidos. Una consecuencia importante de esta aproximación es la Teoría Estructural en Química.

El hecho de considerar a las moléculas como cuerpos rígidos, hizo suponer la existencia de configuraciones de equilibrio. Esto permite estudiar las vibraciones moleculares a través de análisis de pequeñas oscilaciones y las rotaciones mediante una aproximación de cuerpo rígido. Sin embargo, estos estudios originan problemas algebraicos concernientes a la diagonalización de determinantes seculares de alto orden. Muchos investigadores aprovecharon las propiedades de simetría puntual de las moléculas con el objeto de diagonalizar por bloques los determinantes seculares que aparecen en estos estudios tradicionales, y en consecuencia reducir la complejidad algebraica de sus cálculos.

En 1947, Kilpatrick y otros [3], al medir las propiedades termodinámicas del ciclopentano encontraron serias discrepancias entre sus mediciones y los cálculos teóricos. La anomalía se resolvió proponiendo un grado de libertad interno denominado pseudorotación, el cual se define como una permutación de partículas idénticas seguida de una rotación finita. Estas evidencias experimentales dieron origen a los conceptos de semirrigidez en moléculas. Existen otros grados de libertad internos conocidos como inversión [4] y rotaciones internas [5].

La existencia de moléculas con estructuras semirígidas hizo necesaria una revisión de los conceptos tradicionales de Simetría Molecular. En un avance de gran importancia conceptual, Houtgou y Longuet-Higgins [6,7] introdujeron la idea del grupo de permutaciones e inversiones de los núcleos para estudiar el fenómeno vibración-rotación en moléculas. Este resultó ser un

subgrupo del grupo completo de simetrías verdaderas del Hamiltoniano Molecular, como se explicará más adelante en esta tesis. El grupo completo de permutaciones e inversiones de los núcleos describe la simetría molecular en términos de permutaciones entre partículas idénticas y de la inversión de éstas a través del centro de masas de la molécula. Esto permite hacer un análisis de grupos de moléculas semirígidas (o no-rígidas) con uno o más grados de libertad internos.

La presencia de grados de libertad internos en moléculas semirígidas origina múltiples configuraciones rígidas de equilibrio, lo cual produce una degeneración denominada degeneración estructural entre esas configuraciones, las cuales están separadas por barreras de potencial en el espacio de estados.

Para el tratamiento de estas moléculas,unker [10] ha propuesto la existencia de números cuánticos de penetración de barrera, los cuales, sin embargo, presentan dos serios inconvenientes:

a) Es necesario proponer un potencial que describa la penetración de barrera. Esto es difícil y generalmente conduce a trabajo algebraico y computacional muy elaborado, lo cual no da lugar a una reducción importante de tiempo respecto a cálculos a primeros principios.

b) El tratamiento sistemático de moléculas no-rígidas, con más de un grado de libertad interno, puede llegar a ser demasiado complicado.

Para remediar esta situación Altmann, y otros [9,10], han propuesto un tratamiento alternativo el cual utiliza el tratamiento de inducción de representaciones para encontrar un grupo isodinámico como parte del grupo de simetría de las moléculas no-rígidas. No obstante este enfoque es muy abstracto y resulta difícil relacionarlo con conceptos físicos elementales [10].

En el presente trabajo consideramos un tratamiento alternativo

al de Dunker para la descripción de los espectros de moléculas no-rígidas. Este consiste en proponer un Hamiltoniano no rígido, como función de parámetros invariantes y operadores de penetración, los cuales se definen como aquellas operaciones que conectan mínimos estructurales [B,38] en el espacio de estados de la molécula.

Existe una correspondencia bien definida entre los grados de libertad internos de las moléculas que se estudian en este trabajo, y los operadores de penetración que utilizamos para escribir nuestros Hamiltonianos no-rígidos.

El contenido de esta tesis es el siguiente:

En el capítulo I se hace una descripción global de las técnicas tradicionales de etiquetado de espectros rovibracionales, utilizando para ello el grupo de simetría puntual de la configuración de equilibrio de las moléculas. Se enfatiza el hecho de que la simetría puntual es válida únicamente para el caso en que las moléculas son rígidas. La metodología del etiquetado se ejemplifica con la molécula de NH<sub>3</sub>.

El Capítulo II, es el capítulo principal de este trabajo. Se introduce el grupo de simetría auténtica del Hamiltoniano, el cual posee un significado físico preciso, y se etiquetan los espectros rígido y no-rígido de la molécula de amoníaco, considerando como grado de libertad interno a la inversión de configuración de los núcleos. Para analizar el caso no-rígido se propone un Hamiltoniano que contiene operadores de penetración, los que conectan mínimos estructurales en el espacio de estados y producen un desdoblamiento de los niveles rígidos. El desdoblamiento se parametriza a través de un procedimiento semiclásico de penetración de barreras y queda expresado en función de los números cuánticos de la base rígida; los niveles no rígidos se etiquetan con el grupo de permutaciones e inversiones de los núcleos.

En el capítulo III se hace la extensión del método al caso de múltiples grados de libertad internos y se ejemplifica mediante

un estudio del espectro no rígido de la molécula de etileno.

Finalmente, en el capítulo IV se presentan las conclusiones y perspectivas de este trabajo.



## M E T O D O S T R A D I C I O N A L E S .

A) Vibraciones Pequeñas y Rotaciones (tratamiento clásico).

Desde el punto de vista de la mecánica clásica, la descripción de un problema de pequeñas oscilaciones alrededor de una configuración de equilibrio [15,16] se caracteriza por el hecho de que el potencial puede ser desarrollado en serie de Taylor alrededor de ésta:

$$2V = 2V_0 + \sum_{k=1}^N \left[ \frac{\partial V}{\partial q_k} \right]_0 \eta_k + \sum_{k,l=1}^N \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial q_k \partial q_l} \right]_0 \eta_k \eta_l + \dots \quad \dots (I.1.1)$$

El lado derecho de la ecuación (I.1.1) se puede restringir hasta los términos cuadráticos, si consideramos despreciables los términos sucesivos, en cuyo caso (I.1.1) se denomina la aproximación armónica. La expresión de la energía cinética en coordenadas generalizadas, está a su vez dada por:

$$2T = \sum_{k,l=1}^N T_{kl} \dot{\eta}_k \dot{\eta}_l \quad \dots (I.1.2)$$

Las ecuaciones (I.1.1) y (I.1.2) permiten escribir explícitamente el Lagrangeano del sistema  $L = T - V$ . Si se utilizan las ecuaciones de Euler-Lagrange y se sustituye la aproximación armónica para los  $\eta_k$ , obtendremos la igualdad matricial

$$\begin{pmatrix} V_{11} - \omega^2 T_{11} & V_{12} - \omega^2 T_{12} & \dots & V_{1N} - \omega^2 T_{1N} \\ V_{21} - \omega^2 T_{21} & V_{22} - \omega^2 T_{22} & \dots & V_{2N} - \omega^2 T_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{N1} - \omega^2 T_{N1} & V_{N2} - \omega^2 T_{N2} & \dots & V_{NN} - \omega^2 T_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_N \end{pmatrix} = 0. \quad \dots (1.1.3)$$

La única solución no trivial a la ecuación anterior proviene de igualar a cero el determinante de la matriz y evaluar entonces los valores propios y vectores propios. Estos últimos corresponden a las frecuencias fundamentales y amplitudes propias de vibración, respectivamente.

En ocasiones ocurre que el número de raíces a la ecuación (1.1.3) es menor a N, el orden del determinante. En estos casos algunas componentes de las amplitudes  $A_j$  se eligen arbitrariamente (pero de modo que se mantenga una base ortonormal), lo que corresponde al problema de eigenvalores degenerados. Si existe simetría puntual en el sistema analizado, puede ser utilizada la teoría de grupos puntuales para diagonalizar por bloques la ecuación (1.1.3). Este procedimiento será discutido en la sección (1.3).

Faiz poder interpretar los resultados experimentales de curvas de absorción contra número de onda (en el infrarrojo), será necesario considerar la aproximación de modos normales<sup>1</sup>. Estos son movimientos colectivos de las partículas del sistema estudiado.

En la base de modos normales tanto la energía cinética como la potencial adquieren forma diagonal, i.e.,

$$V = [1/2] \sum_k \omega_k^2 \zeta_k^2, \quad \dots (1.1.4)$$

$$T = [1/2] \sum_k \dot{\zeta}_k^2,$$

y procediendo tal como en la derivación de la ecuación (1.1.3), se encuentra una relación totalmente equivalente a ésta. Para el caso de un sistema de N partículas será necesario resolver una ecuación de orden N-ésimo.

Existen moléculas simples para las cuales el análisis de pequeñas oscilaciones permite una factorización directa de la ecuación secular, como en el caso del CO<sub>2</sub>, cuya ecuación secular factorizada resulta ser

$$\omega(k - \omega_n) [k(M + 2m) - \omega M m] = 0.$$

Esta igualdad permite encontrar todas las frecuencias en función de constantes de resiliencia y masas.

Por otro lado, aunque la base de modos normales diagonaliza simultáneamente a T y V, en general subsiste el problema de encontrar las raíces de una ecuación algebraica de orden alto. Como se ha dicho anteriormente, el uso de la teoría de grupos permite reducir la dificultad de este problema para moléculas que presentan simetría.

### 3) Rotor Rígido.

Los análisis tradicionales de la energía rotacional de moléculas hacen uso de la aproximación de rotor rígido, la cual no es válida en forma estricta, pero que puede corregirse posteriormente y representa un mecanismo para generar una base completa.

En esta aproximación se requiere la introducción de dos sistemas de coordenadas como se muestra en la figura (1.1).

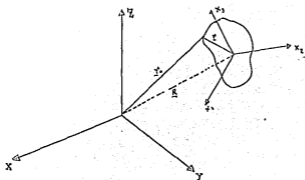


FIGURA 1.1 El punto P tiene vector de posición  $r_0$  en el sistema de laboratorio y  $r$  en el sistema fijo en el cuerpo.

Del análisis clásico de rotaciones, sabemos que sobre el desplazamiento infinitesimal la mecánica cuántica adquiere la forma

$$T = \frac{1}{2} M \dot{Y}^2 + \frac{1}{2} I \Omega^2$$

donde  $\Omega$  es la velocidad angular de rotación,  $Y$  la velocidad del centro de masas y  $\dot{Y}$  y  $\Omega$  se definen en la figura. Dado que la molécula es condensa rígida,  $\dot{Y}$  y  $\Omega$  tienen el mismo valor para todos los átomos. Desarrollando la ecuación de la energía cinética se llega a la expresión:

$$T = \frac{1}{2} M \dot{Y}^2 + \frac{1}{2} I \Omega_k \left\{ \sum_i a_i \left[ \sum_{jk} \delta_{jk}^{(i)} \dot{r}_{jk}^2 \right] \right\} \Omega_j$$

donde  $i$  hace en el segundo término del lado derecho el índice de átomo  $i_{jk}$ , de modo que podemos escribir la relación anterior como

$$T = \frac{1}{2} M \dot{Y}^2 + \frac{1}{2} I \Omega_k \left( \dot{r}_{jk} \right)$$

El término de energía  $\dot{r}_{jk}^2$  es cuadrático, de modo que puede ser desarrollado en potencias de los desplazamientos  $r_{1j}$ ,  $r_{2j}$

$x_3$ . En el sistema de coordenadas fijo en el cuerpo  $I_{jk}$  es diagonal, de donde  $T$  adquiere la forma.

$$T = [1/2]V \left[ \sum_i \dot{x}_i^2 \right] + [1/2] \left\{ I_{xx} \dot{\Omega}_x^2 + I_{yy} \dot{\Omega}_y^2 + I_{zz} \dot{\Omega}_z^2 \right\} \quad (I.1.5)$$

El primer término del lado derecho es la energía translacional del centro de masas de los núcleos, que puede ser ignorada. El segundo término nos permite describir a primera aproximación la energía molecular rotacional y puede escribirse alternativamente en función de los momentos angulares, de donde resulta el Hamiltoniano rotacional

$$\hat{H} = [1/2] \left\{ \frac{L_x^2}{I_{xx}} + \frac{L_y^2}{I_{yy}} + \frac{L_z^2}{I_{zz}} \right\} \quad \dots (I.1.6)$$

La ecuación (I.1.6) da lugar a tres posibles casos, dependiendo de los valores relativos de los momentos de inercia alrededor de los ejes principales:

- a) Rotor Esférico: Los tres momentos de inercia coinciden.
- b) Rotor Simétrico: En este caso dos de los momentos de inercia son iguales y el tercero desigual,

$$I_0 = I_{xx} = I_{yy} \neq I_{zz}.$$

El rotor simétrico se denomina prolato si  $I_{zz} < I_0$  y oblató en el caso contrario.

- c) Rotor Asimétrico: El Hamiltoniano de este rotor corresponde a que los momentos de inercia sean diferentes entre sí, que es el caso más general en la aproximación de rotor rígido.

1.2) Planteamiento del estudio vibracional clásico en moléculas ABA plegadas.

Consideraremos en esta sección el análisis vibracional en el caso de moléculas ABA, sin hacer uso de las propiedades de

simetría que posee ésta. Como se desprende de la notación, éstas son moléculas triatómicas con dos átomos iguales. De nuevo introducimos un sistema fijo en el cuerpo que a su vez está referido al sistema (X,Y,Z) del laboratorio, como se ilustra en la figura (I.2). Además impondremos la condición de que el sistema molecular se encuentre en un estado rotacional fijo.

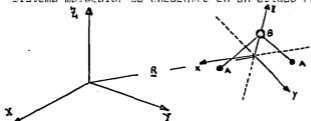


FIGURA (I.2) Sistema molecular vibrante referido a los sistemas coordenados fijo en el cuerpo y de laboratorio. Se impone la condición adicional de que el estado rotacional permanece fijo.

La expresión de la energía cinética se divide en contribuciones vibracionales y traslacionales; estas últimas generan estados espúrcos [18] que no se tomarán en cuenta en el presente trabajo. Sin embargo, es bien sabido que el ensanchamiento experimental de las bandas del espectro se debe a la translación de la molécula respecto al generador de ondas electromagnéticas, el cual se encuentra fijo en el laboratorio. Esto se conoce como efecto Doppler [4]. Es importante agregar que para minimizar la interacción entre translaciones y vibraciones en el esquema teórico, se debe seleccionar el origen del sistema intrínseco en el centro de masas de los núcleos. Por otra parte deberán cumplirse las condiciones de Eckart [19, 20], que pueden escribirse como:

$$\sum_{\alpha} a_{\alpha} \mathbf{a}_{\alpha} + \gamma_{\alpha} = 0$$

con  $v_a$  y  $a_a$  las velocidades y aceleraciones de las partículas respectivamente. Estas condiciones no son exactamente equivalentes a la condición de nulo momento angular, pero para fines prácticos pueden considerarse iguales.

La figura (1.3) muestra una molécula ABA localizada en el sistema intrínseco. El valor de los parámetros  $r_0$  y  $\varphi$  se toma generalmente de los resultados experimentales, aunque Pople [20] ha calculado recientemente algunos de estos parámetros utilizando el método CNDO.

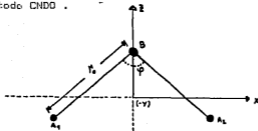


Figura 1.3 Molécula ABA situada en un sistema derecho  $(x,y,z)$  fijo en la molécula.

Las posiciones de equilibrio, que se denotarán como  $a_{i0}$ , se encuentran a partir de la geometría de la figura 1.4, tomando la forma:

$$\begin{aligned} a_{A_1 0} &= \left[ r_0 \sin(\varphi/2), 0, -\frac{m_0 r_0 \cos(\varphi/2)}{m} \right], \\ a_{A_2 0} &= \left[ -r_0 \sin(\varphi/2), 0, -\frac{m_0 r_0 \cos(\varphi/2)}{m} \right], \\ a_{B 0} &= \left[ 0, 0, \frac{2m_0 r_0 \cos(\varphi/2)}{m} \right] \dots (1.2.2) \end{aligned}$$

Si cada átomo de la molécula se desplaza ligeramente de su posición de equilibrio, es factible un análisis de pequeñas oscilaciones, donde el Lagrangeano del sistema estará dado por:

$$\mathcal{L} = (1/2) \left\{ T_{ij} \dot{\eta}_i \dot{\eta}_j - V_{ij} \eta_i \eta_j \right\} \quad \dots (1.2.2)$$

A partir de (1.2.2) se puede resolver el problema encontrando las ecuaciones de movimiento. Como se mencionó anteriormente, este procedimiento presenta el inconveniente de requerir la evaluación de ecuaciones de alto orden. Por ello, algunos autores como, Ter Haar [21], sugieren cambios de coordenadas que diagonalizan la ecuación secular. Es posible mostrar sin embargo, que las nuevas coordenadas se transforman apropiadamente ante las operaciones del grupo puntual molecular, por lo que en realidad este procedimiento es equivalente al de utilizar explícitamente la Teoría de Grupos, lo que se ilustra en la siguiente sección.

### 1.3 Aplicación de la teoría de grupos al estudio vibracional clásico de moléculas simétricas $ABA$ y $AB_3$ no lineales.

La aplicación de los métodos de Teoría de Grupos a sistemas vibrantes es un problema clásico que ha sido discutido por muchos autores [5,25,26,36]. En el apéndice (A.I) de este trabajo presentamos un resumen breve de las técnicas de esta Teoría e ilustramos aquí algunas ideas mediante el caso de moléculas triatómicas.

El caso general de la molécula  $ABC$  asimétrica (Figura 1.4) requiere de seis parámetros para la especificación de su estado de equilibrio.  $(r_i, \alpha_i ; i = 1,2,3)$ .



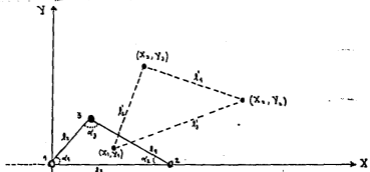


Figura 1.4 Molécula ABC asimétrica mostrando las posiciones de equilibrio así como una configuración desplazada

Para separar las vibraciones de las traslaciones, podríamos introducir dos sistemas de coordenadas<sup>1</sup> e imponer sobre la molécula las condiciones de Eckart. Alternativamente, es posible calcular en este caso, los desplazamientos como función de las coordenadas de laboratorio, obteniéndose los mismos resultados.

Los desplazamientos se encuentran mediante el uso de algunas propiedades trigonométricas elementales, llegándose a la expresión

$$\begin{aligned} \eta_1 &= (Y_3 - Y_2) \cos \alpha_1 + (X_2 - X_3) \cos \alpha_2, \\ \eta_2 &= (X_3 - X_1) \cos \alpha_1 + (Y_3 - Y_1) \cos \alpha_2, \\ \eta_3 &= X_2 - X_1. \end{aligned} \quad \dots (I.3.1)$$

donde las cantidades se definen en la figura (I.4).

A partir del conjunto de ecuaciones (I.3.1), es posible construir el Lagrangeano del sistema y resolver el problema clásico. Este sistema no puede simplificarse más, debido a que la molécula ABC es asimétrica y la ecuación secular correspondiente no podrá ser factorizada mediante argumentos de simetría.

A continuación se analiza el problema vibracional de la molécula ABA simétrica. Del análisis en el apéndice (A.1), el grupo de simetría puntual de esta molécula es  $C_{2v}$ , lo cual permite reducir el orden del determinante secular mediante el siguiente procedimiento:

Se eligen las coordenadas internas y con éstas se construyen las combinaciones lineales de buena simetría mediante el operador de proyección  $P^{\Gamma_i}$  (véase el apéndice A.1). Puesto que las coordenadas internas son coordenadas y ángulos entre átomos y enlaces de la molécula, respectivamente, es posible conocer de manera explícita las ecuaciones de transformación entre éstas y

1.- Este procedimiento es muy general. Eisenberg (22) y Aoki (23) lo utilizan en la descripción del modelo colectivo del núcleo y del efecto Hall cuántico, respectivamente.

las coordenadas cartesianas referidas al sistema fijo en la molécula.

Eligiendo las coordenadas internas de la Figura 1.5 como una base para la representación del grupo  $C_{2v}$ , se encuentra una representación reducible, cuya reducción es

$$\Gamma_{\text{red}} = 2 A_1 \oplus B_1 \quad \dots(1.3.2)$$

Proyectando sobre las representaciones de  $\Gamma_{\text{red}}$  se encuentran las siguientes coordenadas de simetría

$$S_1^A = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 + r_2) ,$$

$$S_2^A = r_{12} ,$$

$$S_3^B = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2) \quad \dots(1.3.3)$$

Si se escribe el Lagrangeano en función de las coordenadas de simetría, encontraremos productos entre coordenadas etiquetadas con diferente representación irreducible (RI) del grupo  $C_{2v}$ . Puesto que la energía es un invariante frente a operaciones de simetría puntual, estos productos deberán ser cero, ya que  $S^{\Gamma_1} S^{\Gamma_2}$  no es invariante ante  $C_{2v}$ . El Lagrangiano para el caso de la molécula ABA es

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \left\{ \left[ d_{11} \dot{S}_1^2 + 2 d_{12} \dot{S}_1 \dot{S}_2 + d_{22} \dot{S}_2^2 + d_{33} \dot{S}_3^2 \right] - \left[ c_{11} S_1^2 + 2 c_{12} S_1 S_2 + c_{22} S_2^2 + c_{33} S_3^2 \right] \right\} \quad \dots(1.3.4)$$

La ecuación secular generada por este Lagrangeano y diagonalizada por simetría, toma la forma

$$\begin{vmatrix} c_{11} - \lambda d_{11} & -c_{12} + \lambda d_{12} & 0 \\ c_{12} - \lambda d_{12} & c_{22} - \lambda d_{22} & 0 \\ 0 & 0 & c_{33} - \lambda d_{33} \end{vmatrix} = 0,$$

y sus eigenvalores pueden expresarse en función de los coeficientes  $c_{ij}$  y  $d_{ij}$ . Para  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  resultará más conveniente escribir su suma y su producto:

$$\lambda_3 = \frac{c_{33}}{d_{33}},$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \frac{c_{22}d_{11} + c_{11}d_{22} - 2c_{12}d_{22}}{d_{11}d_{22} - d_{12}^2},$$

$$\lambda_1\lambda_2 = \frac{c_{11}c_{22} - c_{12}^2}{d_{11}d_{22} - d_{12}^2} \quad \dots(1.3.5)$$

Para resolver el problema de pequeñas oscilaciones es necesario conocer los valores de  $c_{ij}$  y  $d_{ij}$ ; sin embargo, para ello se requiere conocer los eigenvalores  $\lambda_i$ , lo que genera un círculo vicioso. Es posible evaluar los coeficientes recurriendo a la información experimental de los modos fundamentales de absorción en el infrarrojo para la molécula analizada, hacer una primera estimación de éstos, y mediante un método iterativo (como el método de las matrices F y G de Wilson [24,25]) evaluar las constantes de fuerza.

Por otro lado el conocer los miembros izquierdos de las ecuaciones (1.3.5) no resuelve el problema, ya que estas dan origen a un sistema de tres ecuaciones con ocho incógnitas, por lo cual es necesario reducir el número de coeficientes por evaluar. Para ello, se escribe a la energía cinética en coordenadas cartesianas y se iguala con su expresión en coordenadas de simetría; las  $d_{ij}$  pueden ser encontradas por comparación directa.

En el caso de los coeficientes  $c_{ij}$  es necesario utilizar una aproximación de fuerzas centrales para el potencial [11,26]; es decir

$$E V = \sum_{i,j} a_{ij} r_i r_j \quad \dots (1.3.6)$$

Si las  $r_i$  se escriben en función de las coordenadas de simetría y se igualan con la expresión del potencial en coordenadas de simetría, se encuentran los  $c_{ij}$  en función de parámetros experimentales y las  $a_{ij}$ . Sin embargo, el número de coeficientes independientes se reduce por la simetría de la molécula. En el caso de la molécula ABA, se tiene

$$a_{11} = a_{22}$$

$$a_{ij} = 0, \quad \text{si } i \neq j.$$

Esto permite escribir las ecuaciones (1.3.5) de la siguiente forma:

$$\lambda_3 = \frac{2(\sin \alpha \cos \alpha + \cos^2 \alpha)}{(m_1 + m_2)} a_{11}$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \left[ \frac{1}{(m_1 + m_2)(1 - \cos^2 \alpha)} \right] \left[ \left\{ 2 \cos^2 \alpha + \left[ (\sin \alpha + \cos \alpha) + (\cos^2 \alpha + \sin \alpha \cos \alpha)^2 - 4 \cos^2 \alpha (\sin \alpha \cos \alpha + \cos^2 \alpha) \right] \right\} a_{11} + \left[ 1 + 2 \cos^2 \alpha \right] a_{33} \right],$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = \left[ \frac{1}{(m_1 + m_2)^2 (1 - \cos^2 \alpha)} \right] \left\{ 2(\cos^2 \alpha + \sin \alpha \cos \alpha) \left[ 1 + (\cos^2 \alpha + \sin \alpha \cos \alpha)(1 - 4 \cos^2 \alpha) \right] a_{11}^2 + \left[ 3 \cos^4 \alpha + (\cos \alpha \sin \alpha + \cos^2 \alpha) \left[ 1 + (\cos \alpha \sin \alpha + \cos^2 \alpha)(1 - 4 \cos^2 \alpha) \right] \right] a_{11} a_{33} + 3 \cos^2 \alpha a_{33}^2 \right\} \dots (1.3.7)$$

Al sustituir los valores experimentales de  $\lambda_i$  en el lado izquierdo de las ecuaciones (1.3.7), podrán evaluarse las  $a_{ij}$ .

Se concluirá esta sección estudiando el problema vibracional de la molécula  $AB_3$ . Para ello se eligió el caso particular del amoniaco ya que éste presenta propiedades de no-rigidez que nos permitirán establecer comparaciones con el análisis de Dunker [8]. La figura 1.5 muestra la molécula de amoniaco ubicada en

un sistema de coordenadas fijo en el cuerpo.

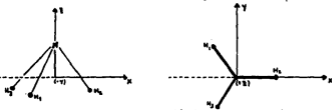


Figura (1.2) Molécula de amoníaco ubicada en un sistema derecho fijo en el cuerpo; (-y) implica que el eje y es entrante, (+z) indica que el eje z es saliente.

Si consideramos al amoníaco como una molécula rígida, tendría asociado el grupo puntual  $C_{3v}$ . La representación reducible que genera el conjunto de coordenadas internas se reduce de la siguiente forma

$$\Gamma_{red} = 2A_1 \oplus 2E$$

Si se procede de manera similar que en el estudio vibracional de la molécula ABA, se obtiene una ecuación secular del tipo:

$$\begin{vmatrix}
 S_1^A & S_1^A & S_2^E & S_3^E & S_5^E & S_6^E \\
 c_{11} - \lambda d_{11}; c_{14} - \lambda d_{14} & & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 c_{14} - \lambda d_{14}; c_{44} - \lambda d_{44} & & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & c_{22} - \lambda d_{22}; c_{23} - \lambda d_{23} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & c_{23} - \lambda d_{23}; c_{33} - \lambda d_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} - \lambda d_{55}; c_{56} - \lambda d_{56} & \\
 0 & 0 & 0 & 0 & c_{56} - \lambda d_{56}; c_{66} - \lambda d_{66} & 
 \end{vmatrix} = 0.$$

...(1.3.B)

Por otro lado, los valores de  $c_{ij}$  pueden encontrarse por comparación directa, igualando la energía potencial en aproximación de fuerzas centrales con su correspondiente expresión en coordenadas de simetría. Esto da lugar a las relaciones

$$\begin{aligned}
 c_{11} &= 1.12 a_{11} & , \\
 c_{44} &= 1.12 a_{12} & , \\
 c_{14} &= 0 & , \\
 c_{22} &= 0.60 a_{11} & , \\
 c_{33} &= 0.50 a_{11} & , \\
 c_{23} &= -0.22 a_{11} & , \\
 c_{55} &= 0.60 a_{12} & , \\
 c_{66} &= 0.50 a_{12} & , \\
 c_{56} &= -0.22 a_{12} & .
 \end{aligned}$$

Para hallar los coeficientes  $d_{ij}$  en función de parámetros conocidos, se calculan los desplazamientos  $\rho_{ij}$  [  $i = N, 1, 2, 3$ ;  $j =$



$x, y, z$ ] como función de las coordenadas de simetría  $S^{\Gamma}$  [27]. Una vez calculados estos desplazamientos se introducen a la expresión de la energía cinética

$$2T = \sum m_i \left[ \dot{\rho}_{ix}^2 + \dot{\rho}_{iy}^2 + \dot{\rho}_{iz}^2 \right],$$

y se comparan con la expresión de ésta en coordenadas de simetría. Los coeficientes calculados resultan entonces

$$d_{11} = 3 m_H + 9 \left[ m_H / m_N \right] \cos \phi,$$

$$d_{44} = m_H,$$

$$d_{14} = 0,$$

$$d_{22} = m_H^2 / m_N \left[ 3 \sin^2 \phi + 1 \right] + m_H \left[ \sin^2 \phi / 4 + 3 \right]$$

$$d_{33} = (7/4) \left[ m_H^2 / m_N \right] \sin^2 \phi + m_H \left[ \sin^2 \phi / 4 + [5/4] \sin \phi + \cos^2 \phi \right],$$

$$d_{23} = \left[ m_H^2 / m_N \right] \sin^2 \phi + m_H \left[ - [3/4] \sin^2 \phi + \cos^2 \phi + [3/2] \sin \phi - 3/4 \right]$$

$$d_{55} = m_N + m_H \left[ [3/4] \sin^2 \phi + \cos^2 \phi + 5 \right]$$

$$d_{66} = 3m_H$$

$$d_{56} = 2\sqrt{3} m_H \sin \phi$$

Con los conjuntos de coeficientes  $c_{ij}$  y  $d_{ij}$ , los cuales han sido expresados en función de parámetros medibles experimentalmente, es posible resolver el problema vibracional del amoniaco. Para plantear la solución, escribimos los eigenvalores de la ecuación (1.3.8) en función de los coeficientes, tomando en cuenta, a partir de la reducción 2A<sub>1</sub> 2E, que existirán dos modos doblemente degenerados y dos no-degenerados. Los detalles pueden consultarse en el apéndice A.1.

a) Modos No-degenerados.

$$\lambda_1 + \lambda_2 = \frac{c_{11}d_{44} + c_{44}d_{11} - 2c_{14}d_{14}}{[d_{11}d_{44} - d_{14}^2]}$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = \frac{1}{4(d_{11}d_{44} - d_{14}^2)^2} \left\{ (c_{11}d_{44} + c_{44}d_{11} - 2c_{14}d_{14})^2 [(2c_{14}d_{14} - c_{11}d_{44} - c_{44}d_{11}) - 4(d_{11}d_{44} - d_{14}^2)(c_{11}c_{44} - c_{14}^2)] \right\}$$

b) Modo degenerado 3.

$$\lambda_3 = \frac{1}{2(d_{22}d_{33} - d_{23}^2)} \left\{ [c_{22}d_{33} + c_{33}d_{22} - 2c_{23}d_{23}] \pm \left\{ [2c_{23}d_{23} - \right.$$

$$c_{22}d_{33} - c_{33}d_{22})^2 - 4 \left( d_{22}d_{33} - d_{23}^2 \right) \left( c_{22}c_{33} - c_{23}^2 \right) \Bigg\}^{1/2}.$$

c) Modo degenerado 4

$$\lambda_4 = \frac{1}{2 \left( d_{55}d_{66} - d_{56}^2 \right)} \left\{ \left( c_{55}d_{66} + d_{55}c_{66} - 2c_{56}d_{56} \right) \pm \left[ \left( 2c_{56}d_{56} - c_{55}d_{66} - c_{66}d_{55} \right)^2 - 4 \left( d_{55}d_{66} - d_{56}^2 \right) \left( c_{55}c_{66} - c_{56}^2 \right) \right]^{1/2} \right\}$$

Sustituyendo en las ecuaciones anteriores los valores de  $c_{ij}$  y  $d_{ij}$  calculados líneas arriba, así como los valores experimentales de los modos fundamentales de absorción en infrarrojo del amoníaco, se puede encontrar las constantes de fuerza  $a_{ij}$ , en la aproximación de fuerzas centrales. Este procedimiento será mostrado explícitamente en la siguiente sección para la molécula de  $H_2O$ .

#### (I.4) Espectros vibracionales y rotacionales.

En la presente sección se estudiará la manera en la cual se asigna la simetría (puntual) a los picos fundamentales de absorción. Posteriormente, calcularemos las constantes de fuerza de la molécula del agua.

Finalizaremos el capítulo examinando el etiquetado, mediante el grupo puntual, de los espectros rotacionales y vibracionales.

##### (I.4.1) Asignación de simetría puntual.

Ejemplificaremos esta sección con el análisis de la molécula de agua y daremos los resultados para la de  $\text{NH}_3$ .

Para la molécula de agua, la cual es del tipo ABA plegada, se reportan tres frecuencias correspondientes a fundamentales de vibración [11]..

$$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \begin{cases} 1595 \\ 3052 \\ 3756 \end{cases} \quad \dots \text{(I.4.1)}$$

y de la aproximación armónica se tiene que  $\lambda = [2\pi\nu]^2$ . Las constantes de fuerza se pueden determinar si se conoce a que frecuencia corresponde cada valor propio. No existe una forma única de llevar a cabo el análisis, pero un método simple es el de utilizar el potencial de Hooke para parametrizar las interacciones (véase la figura I.6 ). En este caso los potenciales son

$$V_{\text{tens. sim.}} = k \left\{ a + \left[ \cos(\varphi/2) \right] b \right\}^2,$$

$$V_{\text{tens. asim.}} = k \left\{ a + \left[ \cos(\alpha) \right] b \right\}^2.$$

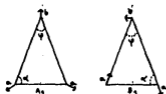


Figura I. 6. Tensiones simétrica y antisimétrica de la molécula de agua. Los desplazamientos de los átomos de hidrógeno se denotan por  $\underline{a}$  y los de oxígeno por  $\underline{b}$ .

Sustituyendo los valores experimentales de los ángulos es posible obtener la secuencia en orden decreciente de energía para las tensiones. Si realizamos este mismo análisis para las flexiones, encontramos

$E(\text{Tensión asimétrica}) > E(\text{Tensión simétrica}) > E(\text{Flexión simétrica})$ , con lo que podemos identificar unívocamente los picos de absorción.

Para el caso del amoníaco [11], las frecuencias experimentales, en  $\text{cm}^{-1}$  son:

$$\nu_1 = 3337 \quad , \quad \text{tensión no degenerada } (A_1),$$

$$\nu_2 = 950 \quad , \quad \text{flexión no degenerada } (A_1),$$

$$\nu_3 = 3414 \quad , \quad \text{tensión degenerada } (E),$$

$$\nu_4 = 1628 \quad , \quad \text{flexión degenerada } (E).$$

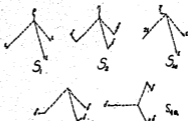


Figura I. 7. Modos vibración en  $\text{NH}_3$ .

Con esta asignación, es posible realizar cálculos de constantes de fuerza.

#### (1.4.2) Cálculo de las constantes de fuerza.

Sustituyendo los resultados (1.4.1) en las ecuaciones (1.3.7) se obtiene

$$a_{11} = 6.76 \times 10^5 \text{ dinas cm}^{-1},$$

y

$$a_{33} = 0.95 \times 10^5 \text{ dinas cm}^{-1}.$$

#### (1.4.3) Espectros rotacionales de moléculas.

La ecuación (1.1.6) corresponde al Hamiltoniano del rotor rígido. En el caso del rotor esférico y de los rotors prolato y oblatos, los eigenvalores se encuentran mediante métodos algebraicos [28,29,30], llegándose a las expresiones siguientes:

Tipo de rotor	Energía
Trompo esférico	$E = \frac{J(J+1)}{2J}$
Trompo simétrico oblatos	$(E/h) = BJ(J+1) + (C-B)K^2$
Trompo simétrico prolato	$(E/h) = BJ(J+1) + (A-B)K^2,$

donde A, B y C son constantes rotacionales de la forma

$$A = [h/8\pi^2 I_a], \quad B = [h/8\pi^2 I_b], \quad \text{y} \quad C = [h/8\pi^2 I_c].$$

Las energías del Hamiltoniano del rotor asimétrico se encuentran diagonalizando éste en la base de las funciones  $D_{K M}^J(\theta \phi \chi)$  de Wigner, que son las eigenfunciones asociadas a trompos simétricos. Los elementos de matriz encontrados con este procedimiento son de la forma [5].

$$\begin{aligned}
 H_{K',K''} &= \delta_{K',K''} (h/2) \left[ (2-A-B)(K')^2 + (A+B)J(J+1) \right] \\
 &+ \delta_{K',K'+2} (h/4)(B-A) \left[ J(J+1) - K'(K'+1) \right]^{1/2} \left[ J(J+1) - (K'+1)(K'+2) \right]^{1/2} \\
 &+ \delta_{K',K'-2} (h/4)(B-A) \left[ J(J+1) - K'(K'-1) \right]^{1/2} \left[ J(J+1) - (K'-1)(K'-2) \right]^{1/2} .
 \end{aligned}$$

A partir de estas consideraciones, es posible analizar el espectro rotacional de la molécula de amoniaco. Considerando que ésta se comporta como un rotor prolato cuyas constantes rotacionales [31] son  $A = 9.941 \text{ cm}^{-1}$  y  $B = 6.30 \text{ cm}^{-1}$ , el espectro se presenta en la figura 1.8:

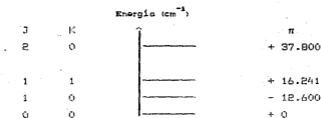


Figura 1.8 Diagrama esquemático (no a escala) del espectro rotacional puro de amoniaco para las constantes dadas en [32]. Las paridades han sido asignadas de acuerdo con las propiedades de transformación de las matrices  $D_{km}^J(\alpha/\beta\gamma)$  de Wigner [54].

El uso de la teoría de grupos puntuales en el estudio de los espectros vibracionales es más complejo, y será ejemplificado mediante el análisis de la molécula de amoniaco.

La simetría de los niveles vibracionales se determina a través del siguiente procedimiento:

- a) Se etiquetan las funciones de onda rotacionales de acuerdo a sus propiedades de transformación frente al subgrupo rotacional del grupo puntual de la molécula.
- b) Las funciones de onda vibracionales (en aproximación armónica) son etiquetadas con el mismo subgrupo.
- c) La simetría de los niveles rovibracionales (estados rotacionales montados en un nivel vibracional fijo) estará dada por el producto directo entre los resultados de a) y b).

A continuación discutimos estos pasos, los detalles matemáticos son discutidos en el apéndice (A.1)

(a) Como se mencionó en conexión con la figura (I.10), la función de onda rotacional de la molécula de amoniaco está dada por productos de la forma [5,11]

$$\psi_{rot}(\theta, \phi, \chi) = \Theta(\theta) e^{im\phi} e^{ik\chi}, \quad \dots(I.4.3.1)$$

y ya que  $C_{3v}$ , el grupo puntual del amoniaco, tiene como subgrupo rotacional a  $C_3$ , cuyos elementos actúan únicamente sobre la función  $e^{ik\chi}$ , la acción de  $C_3$  sobre estas funciones genera representaciones que dependen exclusivamente del valor de  $k$ . Si  $k=3n$  ( $n$  entero)  $\psi_{rot}$  produce la representación simétrica; si  $k=3n \pm 1$ , se obtiene la representación doblemente degenerada, mientras que para el valor  $k=0$  se obtiene de nuevo la totalmente simétrica. Estos resultados se listan a continuación.

K	$\Gamma_{rot}$	Propiedades de transformación de las funciones rotacionales del $NH_3$ .
0	A	
$\begin{cases} J \text{ par} \\ J \text{ impar} \end{cases}$	A	
$3n$	A	
$3n \pm 1$	E	

(b) La simetría de los estados vibracionales [5,24] está dada en general por:



$$\Gamma(v_1, \dots, v_n) = [\Gamma^{(1)}]^{v_1} \otimes [\Gamma^{(2)}]^{v_2} \otimes \dots \otimes [\Gamma^{(n)}]^{v_n} \dots (1.4.3.2)$$

donde  $v_j$  es el número cuántico vibracional asociado a la simetría  $\Gamma^j$ . Como se indicó anteriormente, la molécula de amoníaco presenta cuatro números cuánticos vibrationales y el conjunto de coordenadas internas elegido para su estudio genera una representación reducible, con la reducción  $2A_1 \oplus 2E$ , que se comporta como  $2A \oplus 2E$  en el subgrupo rotacional.

Eligiendo el estado vibracional (1000) y utilizando la ecuación (1.4.3.2), se obtiene la simetría de dicho estado:

$$\Gamma(1000) = [A]^{1} \otimes [A]^{0} \otimes [E]^{0} \otimes [E]^{0} = A.$$

(c) Con los resultados de (a) y (b) es posible etiquetar el espectro rovibracional del  $NH_3$  para un estado vibracional fijo, tomando el producto directo  $\Gamma^{rot} \otimes \Gamma^{vib}$ . Puesto que  $\Gamma^{vib}$  es totalmente simétrico, se tiene que

$$\Gamma^{vibrot} = \Gamma^{rot} \otimes \Gamma^{vib} = \Gamma^{rot},$$

y el etiquetado resultante es

J	K	$\Gamma_{rot}$	$\Gamma_{vib}$	$\Gamma_{vibrot} = \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{vib}$
par impar	0	A	A	A
		A	A	A
	3n	A	A	A
	3n ± 1	E	E	E

Etiquetado (en C<sub>3v</sub>) de las funciones vibrationales de un rotor rígido-oscilador armónico.

Para otros casos, tales como el estado vibracional (0010), se procede análogamente. Podemos entonces representar el espectro del amoniaco en aproximación de rotor-vibrador [24], etiquetado con el subgrupo  $C_3$ , como se observa en la figura (I.9)

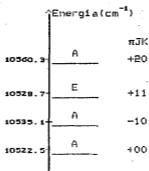
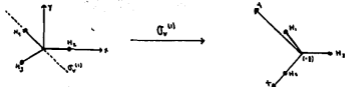


Figura I.9. Etiquetado de los estados rovibracionales de la molécula de amoniaco. La gráfica no se presenta a escala.

La metodología que hemos descrito líneas arriba constituye, la manera tradicional de etiquetar los espectros.

Para etiquetar con el grupo puntual completo debemos escribir cada

de este como una rotación. Es posible hacer esto si la elección de los ejes principales (del sistema intrínseco) se mantiene invariante frente a las operaciones de simetría puntual. Para ejemplificar esto, veamos acción de la reflexión  $\sigma_v^{(1)}$  sobre la molécula de amoniaco, en el sistema intrínseco de la figura (I.5)



Los ejes en el lado derecho se han fijado después de realizar la

operación de simetría  $\sigma_v^{(1)}$ . Se puede notar que el resultado de dicha operación es equivalente a una rotación en un eje contenido en el plano  $x-y$  y que, en este caso, coincide con la proyección del enlace  $NH_3$  sobre dicho plano.

Utilizando el método de rotaciones equivalentes ( Apéndice A.2), se encuentran las rotaciones equivalentes asociadas a las clases del grupo  $C_{3v}$ . La acción de éstas sobre las funciones de onda del rotor simétrico genera representaciones irreducibles del grupo, lo cual permite etiquetar el espectro con el grupo puntual. El espectro resultante coincide con el de la figura (II.7).

Habiendo ilustrado en este capítulo los métodos tradicionales de análisis basados en el grupo puntual, analizamos en el siguiente las ideas Høugen, Longuet-Higgins y Bunker.

## Capítulo II.

### Esquema del grupo completo de permutaciones e inversiones

El análisis de simetría que se discutió en el capítulo anterior representa una forma simple de etiquetar espectros moleculares. Sin embargo, éste análisis presupone la existencia de configuraciones de equilibrio (estructuras moleculares rígidas). En este capítulo consideraremos un tratamiento más adecuado, el cual involucra elementos de simetría intrínsecamente diferentes a los operadores del grupo puntual. Estas técnicas son además adecuadas para examinar el problema de rigidez y no-rigidez en moléculas. A pesar de que la simetría puntual no es una simetría real del sistema molecular, como explicaremos más adelante, seguiremos haciendo uso de los grupos puntuales para la determinación de las propiedades de los grupos de permutaciones e inversiones.

#### II.1) El grupo completo de permutaciones e inversiones.

La simetría ante permutaciones e inversiones en física molecular fue introducida por Hougén [6] y ampliada por Longuet-Higgins [7] y Bunker [8].

Para introducir el concepto del grupo de permutaciones e inversiones, procederemos de la siguiente manera. Denotemos por  $[X_i, Y_j, \dots, Z_k]$  la fórmula empírica de una molécula cualquiera, donde la notación implica que se tienen  $i$  átomos  $X$ ,  $j$  átomos  $Y$ , etc. La molécula posee entonces simetría ante la permutación de dichas partículas. Por otro lado, el conjunto de permutaciones entre  $n$  partículas idénticas forman el grupo simétrico<sup>1</sup>  $S_n$  [9]. Puesto que las permutaciones entre átomos del tipo  $X$  son independientes de aquellas entre partículas  $Y$  etc., el grupo completo de permutaciones de la molécula es

$$G_{op} = S_i \otimes S_j \otimes \dots \otimes S_k \quad \dots (II.1.1)$$

El Hamiltoniano del sistema molecular es claramente invariante  
1.- En el tratamiento que aquí se hace, utilizamos la notación en ciclos. Véase la referencia [94].

ante las operaciones de  $G_{op}$ , así como ante la inversión de las coordenadas de núcleos y electrones, lo que equivale a la conservación de la paridad [5,8]. El grupo de inversión está dado por

$$I = \{ E, E^* \}, \dots \text{(II.1.2)}$$

$E^*$  es la operación de inversión. El grupo completo de permutaciones e inversiones de los núcleos se define como el producto directo entre los grupos de las ecuaciones (II.1.1) y II.1.2),

$$G_{opIn} = S_1 \otimes S_2 \otimes \dots \otimes S_k \otimes \{ E, E^* \} . \quad \dots \text{(II.1.3)}$$

Esta ecuación proporciona un grupo de simetría auténtica del Hamiltoniano Molecular, a diferencia del caso puntual que proviene de conceptos geométricos.

Para la construcción de  $G_{opIn}$  no es necesario suponer la existencia de una configuración geométrica de equilibrio, basta conocer la fórmula empírica de la molécula analizada. A continuación se consideran los casos de agua y amoníaco:

a) La fórmula empírica de la molécula de agua es  $H_2O$ , por lo cual su  $G_{opIn}$  será

$$G_{opIn} = S_2 \otimes S_1 \otimes \{ E, E^* \} .$$

Utilizando la notación en ciclos para el grupo simétrico [34], es factible escribir explícitamente los elementos del grupo  $G_{opIn}$ :

$$G_{opIn} = \{ E, (12), E^*, (12)^* \} ,$$

donde se ha definido la operación  $( )^* = ( ) \otimes E^*$ ,

denominada permutación inversión.

b) En el caso de la molécula de amoníaco se tiene los elementos:

$$G_{opIn} = \{ E, (12)(3), (13)(2), (1)(23), (123), (132), E^*, (12)^*(3), (2)(13)^*, (1)(23)^*, (123)^*, (132)^* \} .$$

El orden del grupo de permutaciones e inversiones (II.1.3), es:

$$Or(G_{opIn}) = 2 [ (i!) (j!) \dots (k!) ] ,$$

lo que proporciona una nomenclatura para los grupos de permutaciones e inversiones, ya que serán denotados por  $S$  y un subíndice correspondiente al orden del  $G_{opIn}$ . En los casos de

agua y amoníaco, los grupos de permutaciones e inversión son  $G_4$  y  $G_{12}$ , respectivamente.

Al estudiar los  $G_{\text{cpin}}$  surge un inconveniente de tipo algebraico; puesto que si el número de átomos idénticos es alto, el orden del grupo será muy grande. Por ejemplo en la molécula de etileno  $[C_2H_4]$  el orden de  $G_{\text{cpin}}$  es noventa y seis<sup>2</sup>. Sin embargo veremos que en general es innecesario considerar estos grupos de orden elevado y será suficiente el análisis de un subgrupo, consistente en las operaciones rígidas, mas otras que corresponden a grados de libertad internos que pueden detectarse experimentalmente. Se denomina a este subgrupo el grupo de la molécula y para su definición es necesario llevar a cabo una discusión amplia sobre estructuras rígidas y no-rígidas. Esto se ejemplificará con la molécula de amoníaco.

Analizando el fenómeno de vibración-rotación en  $NH_3$  se encuentran espectros como el de la figura (I.11). No obstante, puede ocurrir que el átomo de nitrógeno se invierta respecto al plano de los átomos de hidrógeno de tal forma que se obtengan las dos configuraciones de la figura (II.1). Es decir, un sistema derecho y otro izquierdo, lo que puede visualizarse como un fenómeno de penetración de barrera. Estas configuraciones dan origen a lo que Watson [33] ha denominado dominios vibracionales localizados en el espacio fase, o mínimos estructurales. Si la barrera de potencial que separa ambos mínimos estructurales es infinita, existen dos isómeros estructurales rígidos con niveles

---

2. - No obstante, construir las representaciones explícitas del grupo  $G_{\text{cpin}}$  es factible, utilizando el método de Elliott [30] para las matrices de representación y posteriormente llevando a cabo el producto directo  $(G_4, G_3, G_3)$  con las matrices de representación de  $I$  (el cual es isomórfico a  $S_2$ ). La construcción de representaciones explícitas en Química Teórica es muy importante (véase por ejemplo, R. Lemus [37]).

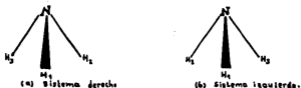


Figura II.1. Se muestran los dos isómeros estructurales de la molécula de amoníaco. Derecho se entiende en este trabajo como el sistema que obedece la regla de la mano derecha.

rovibratoriales degenerados tal como se muestra en la figura II.2. Esto se denomina degeneración estructural.

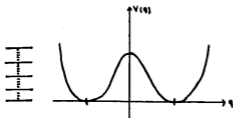


Figura II.2. Esquemización de los dominios rovibratoriales de  $\text{NH}_3$  con un potencial de doble oscilador. Sobre cada nivel vibracional se dibujan los rotacionales.

Si la altura de barrera es finita, puede ocurrir que la degeneración estructural se rompa y los niveles degenerados se desdoblén; este fenómeno de penetración de barrera es conocido en mecánica cuántica [39] como efecto túnel. El amoníaco [40] presenta la inversión como un grado de libertad interno, lo cual se manifiesta experimentalmente por el desdoblamiento de niveles en las bandas de infrarrojo (véase figura II.3).

Con la introducción de los conceptos de mínimo estructural y barreras de potencial, es posible dar definiciones precisas de las moléculas rígidas y semirígidas (no-rígidas).

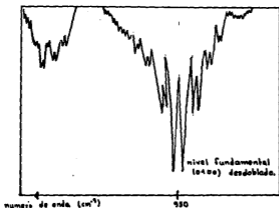


Figura II.3. Espectro de alta resolución de la molécula de amoniaco (30). Nótese el desdoblamiento debido a la inversión en el fundamental de vibración (10100). Nótese también las bandas rotacionales montadas sobre cada banda vibracional.

Moléculas rígidas: Todas las moléculas que durante el intervalo de medición de su espectro infrarrojo no presentan un desdoblamiento, como el de la figura II.3, serán denominadas rígidas. La ausencia de desdoblamiento implica que las barreras de potencial que separan los mínimos estructurales son para fines prácticos infinitas. Estas moléculas son las que pueden ser analizadas desde el punto de vista de la Teoría de Grupos Puntuales.

Moléculas semi-rígidas: Las moléculas semi-rígidas son aquellas que presentan multipletes en los picos fundamentales de vibración y las bandas rotacionales de dicho fundamental, lo que se interpreta, como explicamos arriba, en términos de la existencia de dos o más mínimos estructurales y la subsecuente penetración de barreras entre ellos.

Se ha introducido con anterioridad el concepto de mínimo estructural que permite definir el grupo de simetría de la



molécula. Esta definición es ejemplificada de nuevo mediante la molécula de amoníaco. Si del conjunto de permutaciones-inversiones que constituyen el grupo  $G_{\text{cpin}}$  del amoníaco se escogen aquellos elementos que no invierten la configuración (véase la figura II.1) de cualquiera de los isómeros, puede verificarse que dicho conjunto es un grupo ( que denotamos como  $G(R)$ ), que es común a los dos isómeros. Específicamente tenemos que el conjunto

$$G(R) = \{E, (12)^*, (13)^*, (23)^*, (123), (132)\},$$

deja invariantes los isómeros estructurales del amoníaco.<sup>3</sup>

Por otra parte, se puede mostrar que  $G(R)$  y el grupo puntual  $C_{3v}$  son isomórficos. En general, para moléculas rígidas, el grupo  $G(R)$  es isomórfico al grupo puntual, aunque, como se mencionó anteriormente, las operaciones de  $G(R)$  tienen un carácter más fundamental, ya que constituyen un subgrupo del grupo de simetrías del Hamiltoniano y pueden generalizarse a moléculas no-rígidas, como se verá más adelante. Una ventaja adicional del isomorfismo anterior es la de evitarnos la tarea de construir los caracteres y representaciones irreducibles para los grupos de simetría de la molécula, puesto que la construcción explícita de éstas puede ser complicada. No obstante, enfatizamos que es posible construir los caracteres del  $G_{\text{cpin}}$  utilizando el método de Coleman [34] para el grupo simétrico, y tomando productos directos adecuadamente. Si a partir de las representaciones irreducibles del  $G_{\text{cpin}}$  se toman los elementos del subgrupo rígido y se construye la representación correspondiente, se encuentra una representación que es generalmente reducible y que se conoce como representación subducida [36]. Para estos procedimientos los 3. - debe tenerse en cuenta que el grado de libertad de inversión en amoníaco da origen exclusivamente a dos isómeros; sin embargo, pueden existir casos en los cuales el número de mínimos estructurales sea mayor que dos, y que existan diferentes realizaciones para  $G(R)$ . Como se verá en el próximo capítulo.

grupos puntuales son pues una herramienta indispensable, a pesar de que estrictamente no tienen relación con el grupo de simetría del Hamiltoniano molecular.

En el caso de amoníaco (considerado como rígido) el grupo puntual es  $C_{3v}$  y el grupo rígido de la molécula es  $G(M)$ . Denotemos el isomorfismo entre ambos como

$$G(R) \approx C_{3v}(R).$$

Puesto que la notación para grupos puntuales está bien establecida, en adelante los grupos (o subgrupos) de permutaciones e inversiones se denotarán con el grupo puntual al cual son isomórficos. Análogamente, denotaremos las representaciones irreducibles (R.I.) del grupo de simetría de la molécula como las R.I. del grupo puntual. En el caso de la molécula de agua, la cual es rígida [42], se tiene

$$G(R) = C_{2v}(R).$$

Puede ocurrir que el grupo de simetría coincida con el  $G_{\text{cpin}}$  tanto para moléculas rígidas como no rígidas, aunque en general el orden del grupo rígido de la molécula es menor. El grupo de simetría de la molécula, que denotaremos por  $G(M)$ , estará constituido por los elementos del grupo rígido y las operaciones de penetración de barrera "factibles" en el intervalo de observación. En el caso del amoníaco  $G(M) = G_{\text{cpin}}$ , ya que la inversión agota los mínimos estructurales. En general, sin embargo  $G(M) \neq G_{\text{cpin}}$  (ver siguiente capítulo). El hecho de permutar núcleos y electrones tiene influencia sobre la estadística<sup>4</sup>, dependiendo de la naturaleza bosónica o fermiónica de los mismos. Por otro lado, los elementos del grupo de permutaciones e inversiones pueden ser representados como

4.- Consulte el Apéndice II.

rotaciones equivalentes<sup>5</sup>, lo que permite clasificar las funciones de onda con el grupo de simetría rígida (en el caso rígido) o con el G(M) (para moléculas semi-rígidas). Esto marca una diferencia respecto al etiquetado de espectros con el grupo puntual, ya que éste último se clasifica utilizando el subgrupo rotacional (véase la sección I.4).

## II.2. Simetrías verdaderas del Hamiltoniano molecular.

El Hamiltoniano molecular contiene términos tales como la energía cinética y el potencial Coulombiano entre las distintas partículas, i.e.,

- a) núcleo-electrón,
- b) núcleo-núcleo,
- y c) electrón-electrón.

Por otro lado, existen dos términos adicionales en el Hamiltoniano molecular:  $\hat{H}_{ee}$ , que consiste en los términos de acoplamiento espín-órbita y espín-espín y  $\hat{H}_{nfe}$  que corresponde a la interacción nuclear-electrónica que da lugar a la estructura hiperfina. El Hamiltoniano molecular puede entonces escribirse como

$$\hat{H} = T + V + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{nfe} \quad \dots (II.2.1)$$

Utilizando las coordenadas del sistema intrínseco y del centro de masa,  $\hat{T}$  se transforma a la expresión:

$$\hat{T} = \hat{T}_{cm} + \hat{T}^0 + \hat{T}' \quad \dots (II.2.2)$$

5. - Ver el apéndice III.

donde

$$T_{cm} = - [\hbar^2/2M] \nabla_{cm}^2 ,$$

$$\hat{T}^0 = - [\hbar^2/2] \sum_{r=1}^l \left[ \nabla_r^2/m \right] ,$$

$$T^r = [\hbar^2/2M] \sum_{r, s=1}^l \nabla_r \cdot \nabla_s ,$$

y la suma corre sobre todas las partículas. Explícitamente, los operadores de energía cinética tienen la forma:

$$\nabla_{cm}^2 = \left\{ \partial^2/\partial X_0^2 + \partial^2/\partial Y_0^2 + \partial^2/\partial Z_0^2 \right\} ,$$

$$\nabla_r^2 = \left\{ \partial^2/\partial X_r^2 + \partial^2/\partial Y_r^2 + \partial^2/\partial Z_r^2 \right\} ,$$

$$\nabla_r \cdot \nabla_s = \left[ \partial^2/\partial X_r \partial X_s \right] + \left[ \partial^2/\partial Y_r \partial Y_s \right] + \left[ \partial^2/\partial Z_r \partial Z_s \right] .$$

Sustituyendo en la ecuación (II.2.2), el Hamiltoniano toma la forma

$$\hat{H} = \hat{T}_{cm} + \hat{T}^0 + \hat{T}^r + V + \hat{H}_{es} + \hat{H}_{hfo} . \quad \dots (II.2.3)$$

En ocasiones, dependiendo de la situación física, alguno o más términos pueden omitirse, como suele ocurrir con las contribuciones  $\hat{H}_{es}$  o  $\hat{H}_{hfo}$ , las cuales pueden tratarse como perturbaciones al Hamiltoniano rovibracional. En la tabla (II.1)

se da una lista de los términos que aparecen en el Hamiltoniano Molecular.

### Energía Cinética

$$\hat{T} \begin{cases} \hat{T}_m & \text{-Energía Cinética del Centro de Masas.} \\ \hat{T} & \text{- Energía Cinética Intramolecular.} \\ \hat{T}' & \text{- Términos Cruzados de la Energía Cinética Intramolecular.} \end{cases}$$

$\langle V$  - Energía Potencial Electroestática.

Energía de interacción de los momentos magnéticos de espín electrónico.

$$H_{es} \begin{cases} H_{so} & \text{- Interacción espín-órbita.} \\ H_{en} & \text{- Interacción espín electrónico-movimiento nuclear.} \\ H_{ee} & \text{- Interacción espín electrónico-espín electrónico.} \end{cases}$$

### Hamiltoniano de estructura hiperfina

$\hat{H}_{ns}$  Energía de interacción de los momentos magnéticos de espín nuclear.

$\hat{H}_{nso}$  - Interacción de espín nuclear-órbita electrónica.

$\hat{H}_{nen}$  - Interacción espín nuclear- movimiento nuclear.

$\hat{H}_{nns}$  - Interacción espín nuclear-espín nuclear.

$\hat{H}_{nse}$  - Interacción espín nuclear-espín electrónico.

$\hat{H}_{quad}$  - Energía de interacción proveniente del momento cuadrupolar de los núcleos.

TABLA (II.1) Términos contenidos en el Hamiltoniano Molecular.

El conjunto de operaciones de simetría que dejan invariante

la expresión (II.2.3), constituyen el grupo de simetría auténtica del Hamiltoniano Molecular (H.M.). Ese conjunto de operaciones de simetría, en ausencia de campos externos está constituido por:

- A) Translaciones de la Molécula,
- B) Rotaciones alrededor de cualquier eje principal,
- C) Permutaciones de las coordenadas espaciales y coordenadas de espín de los electrones,
- D) Permutaciones de coordenadas espaciales y de espín de los núcleos,
- E) Inversión de coordenadas a través del centro de masas.
- F) Inversión del tiempo.

Debe notarse que el H.M. no es invariante frente a las operaciones de simetría puntual. Estas operaciones puntuales son isometrías [43] y por tanto están definidas a partir del concepto de puntos de equilibrio molecular y no a partir de las simetrías del Hamiltoniano.

Podemos construir ahora el grupo de simetría del H.M. tomando productos directos entre los diferentes subgrupos de simetría listados líneas arriba (la simetría ante inversión del tiempo no será considerada en este trabajo). Esto da lugar al grupo

$$G_{\text{completo}} = G_T \otimes O(3)^+ \otimes S_n^{(\sigma^*)} \otimes G_{\text{cpn}} \otimes (E, E^*), \quad \dots (II.2.4)$$

donde  $G_T$  es el grupo de traslaciones,  $O(3)^+$  es el grupo de rotaciones,  $S_n^{(\sigma^*)}$  el grupo de permutación de electrones,  $G_{\text{cpn}}$  el grupo de permutación de núcleos idénticos, y  $(E, E^*)$  el grupo de inversión. Los grupos simétricos  $S_n^{(\sigma^*)}$  y  $G_{\text{cpn}}$  provienen de la simetría de permutación entre partículas idénticas.

Si se encuentran las funciones propias del Hamiltoniano Molecular, éstas podrán ser etiquetadas con las representaciones irreducibles del grupo  $G_{\text{completo}}$ . Puesto que nos interesa analizar el problema de vibración-rotación en moléculas no-rígidas, será innecesario considerar los estados traslacionales y la correspondiente clasificación con  $G_T$ , con lo cual eliminamos los estados espúreos [18] y consideramos exclusivamente el Hamiltoniano interno

$$H_{\text{int}} = \hat{H}_{\text{int}}^0 + H', \quad \dots (II.2.5)$$

donde

$$H_{\text{int}}^0 = \hat{H}_{\text{rot}} + \hat{H}_{\text{vib}} + \hat{H}_{\text{elec}} + \hat{H}_{\text{es}} + \hat{H}_{\text{nsb}}, \quad \dots (II.2.6.a)$$

y

$$H' = \hat{H}_{\text{ns}} - \frac{1}{\epsilon} \sum_{a,b} Q_{ab}^{(1)} V_{ab}^{(2)}. \quad \dots (II.2.6.b)$$

El procedimiento usual es entonces encontrar las funciones propias de (II.2.6.a)  $\phi_{\text{int}}^0$ , y posteriormente utilizar estas bases para la solución del problema completo (II.2.5), ya sea mediante su diagonalización o, en el caso en que  $H'$  sea pequeño mediante la teoría de perturbaciones.

Las consideraciones sobre pesos estadísticos y restricciones

sobre multiplicidad de espín nuclear y electrónico se discuten en el apéndice II. En la siguiente sección consideramos el análisis de simetría de los sistemas moleculares basado en el grupo completo de permutaciones e inversión.

II.3) Clasificación de las funciones de onda moleculares mediante el  $G_{632}$ .

Un estudio detallado del comportamiento de las funciones de onda del H.M. frente a las operaciones del grupo de simetría, resultaría muy extenso. En esta sección se procederá exclusivamente al análisis de las funciones rovibracionales en la aproximación de oscilador armónico-rotor simétrico, lo que será suficiente para ilustrar el método de clasificación de las funciones propias. Presentaremos posteriormente la aplicación de estas técnicas a las moléculas de  $NH_3$  y  $C_2H_4$ .

Aunque estrictamente debería utilizarse el grupo  $G_{632}$  completo en la clasificación de espectros moleculares, para el análisis de espectros de vibración-rotación bastará etiquetar, los niveles con el  $G_{632}$  en una configuración electrónica fija [44], ya que las frecuencias en el infrarrojo, típicas de las excitaciones de rotación-vibración, afectan en forma despreciable las configuraciones electrónicas [42,45,46] de las moléculas.

Las funciones de onda del rotor simétrico, en términos de operadores de ascenso y descenso, adquieren la forma [8]

$$|J, \pm |k|, \pm |m| \rangle = N_{km}^J [J_m^\mp]^{|k|} [J_m^\pm]^{|m|} |J, 0, 0 \rangle, \quad \dots (II.3.1)$$

donde

$$N_{km}^J = \left\{ \frac{[J - |m|]! [J - |k|]!}{[(J + |k|)!(J + |m|)]} \right\}^{1/2}$$



$$-(|k| + |m|)$$

$$\hat{J}_m^\mp = \hat{J}_x \mp i \hat{J}_y$$

$$\hat{J}_m^\pm = \hat{J}_z \pm i \hat{J}_\eta$$

$$|J, 0, 0\rangle = \left\{ \frac{[(2J+1)/(8\pi^2)]^{1/2}}{2^J J!} \right\} \frac{d^J}{(d \cos\theta)^J}$$

$$(\cos^2 \theta - 1)^J$$

$J$  es el momento angular orbital,  $k$  y  $m$  las proyecciones de éste sobre los ejes  $z$  (fijo en la molécula) y  $\zeta$  en el sistema paralelo al de laboratorio y origen en el centro de masas [24].

Para cuantificar el efecto de los elementos del grupo  $G_{epin}$  sobre las funciones rotacionales (II.3.1), es necesario escribir cada elemento del  $G_{epin}$  como una rotación equivalente (ver apéndice III). Se encuentra que existen únicamente dos tipos de rotaciones equivalentes,  $R_z^\beta$  y  $R_\alpha^\pi$ . La primera implica una rotación de  $\beta$  radianes (en el sentido opuesto a las manecillas del reloj) alrededor del eje zeta fijo en la molécula;  $R_\alpha^\pi$  es equivalente a una rotación de  $\pi$  radianes a través de un eje paralelo al plano  $xy$ , el cual forma un ángulo  $\alpha$  con el eje  $x$ . Se analizará el efecto de las rotaciones equivalentes sobre (II.3.1) haciendo uso de la tabla (II.2), donde se resumen las propiedades de transformación de los ángulos de Euler y las componentes del momento angular. La demostración de esas propiedades de transformación puede

	$R_{\alpha}^{\pi}$	$R_z^{\beta}$
$\theta$	$\pi - \theta$	$\theta$
$\phi$	$\phi + \pi$	$\phi$
$\chi$	$2\pi - 2\alpha - \chi$	$\chi + \beta$
$\hat{J}_x$	$\hat{J}_x \cos 2\alpha + \hat{J}_y \sin 2\alpha$	$\hat{J}_x \cos \beta + \hat{J}_y \sin \beta$
$\hat{J}_y$	$\hat{J}_x \sin \beta - \hat{J}_y \cos 2\alpha$	$-\hat{J}_x \sin \beta + \hat{J}_y \cos \beta$
$\hat{J}_z$	$-\hat{J}_z$	$\hat{J}_z$

Tabla II.2. Efecto de las rotaciones equivalentes sobre los ángulos de Euler y componentes del momento angular.

deducirse geoméricamente a partir del sistema intrínseco y la definición de los ángulos de Euler [24].

Con la ayuda de la Tabla II.2, se encuentran las transformaciones de los operadores de ascenso y descenso ante rotaciones equivalentes:

$$R_{\alpha}^{\pi} \hat{J}_m^{\pm} = e^{\pm 2i\alpha} \hat{J}_m^{\pm} R_{\alpha}^{\pi},$$

$$R_z^{\beta} \hat{J}_m^{\pm} = e^{\pm i\beta} \hat{J}_m^{\pm} R_z^{\beta},$$

$$R_{\alpha}^{\pi} \hat{J}_s^{\pm} = \hat{J}_s^{\pm} R_{\alpha}^{\pi},$$

$$R_z^{\beta} \hat{J}_s^{\pm} = \hat{J}_s^{\pm} R_z^{\beta}. \quad \dots(\text{II.3.2.})$$

El conjunto de ecuaciones (II.3.2) y la Tabla (II.2) permiten encontrar ahora el efecto de las rotaciones equivalentes sobre las funciones de onda rotacionales (II.3.1). Aplicando  $R_{\alpha}^{\pi}$  y  $R_z^{\beta}$  a esas funciones, se encuentra que

$$R_z^\beta | J, k, m \rangle = e^{ik\beta} | J, k, m \rangle, \quad \dots(\text{II.3.3.})$$

$$R_\alpha^\pi | J, k, m \rangle = (-)^J e^{-2ik\alpha} | J, -k, m \rangle. \quad \dots(\text{II.3.4.})$$

Las relaciones (II.3.3) y (II.3.4) serán básicas en el desarrollo de este trabajo.

Al igual que con las funciones rotacionales, se puede encontrar el efecto de las operaciones del Gspin sobre las funciones vibracionales de manera directa. Se omitirán aquí los detalles, que pueden ser consultados en la Bibliografía [5,8]. La simetría de la función de onda vibracional, en el caso general de una molécula con coordenadas normales de especies  $\Gamma^{(1)}$ ,  $\Gamma^{(2)}$ , ...,  $\Gamma^{(f)}$  y en un estado vibracional con números cuánticos  $v_1, v_2, v_3, \dots, v_f$ , está dada por

$$\Gamma(v_1, v_2, v_3, \dots, v_f) = [\Gamma^{(1)}]^{v_1} \otimes [\Gamma^{(2)}]^{v_2} \otimes \dots \otimes [\Gamma^{(f)}]^{v_f}. \quad \dots(\text{II.3.5.})$$

Conociendo las propiedades de transformación de los estados rotacionales, ecuaciones (II.3.3) y (II.3.4), es posible encontrar una representación reducible de Gspin y encontrar posteriormente su reducción mediante técnicas convencionales, como las mencionadas en el capítulo 1, a sumas directas de representaciones irreducibles. Así mismo en el caso vibracional es necesario encontrar la representación reducible del Gspin generada por las coordenadas internas de la molécula particular, reducirla y evaluar su especie de simetría a través de la ecuación (II.3.5).

Finalmente, la simetría total del estado rovibracional está dada por el producto directo entre las especies de simetría rotacional y vibracional. En la siguiente sección ilustramos esto

procedimiento con el tratamiento de simetría del espectro del amoniaco.

#### II.4) Ejemplo de aplicación al problema de rotación- vibración- inversión en amoniaco.

La molécula de amoniaco representa un ejemplo simple para la ilustración de las técnicas de etiquetado con el grupo  $G(M) = G_{cpin}$  [8].

En 1932, Dennison y Uhlenbeck [48] encontraron que la molécula de amoniaco presenta evidencias de no rigidez, desde el punto de vista estructural. Algunos investigadores [27,44,49,50,51] estudiaron el problema desde el punto de vista teórico y experimental, modelando la forma del potencial de penetración o midiendo las frecuencias de inversión.

En general, el tratamiento teórico de moléculas no-rígidas con un grado de libertad interno, que es parametrizado, consiste en utilizar una aproximación adiabática [21], en la que se supone implícitamente la existencia de configuraciones de equilibrio para cada valor del parámetro.

En el caso del amoniaco, el parámetro interno es el ángulo formado entre cualquier enlace N-H y el eje z del sistema fijo en la molécula (véase la figura I.7). Estos cálculos semi-clásicos resultan ser complicados y habitualmente hacen uso de la aproximación de orden cero [27], la cual congela las vibraciones y estudia el problema rotación-inversión haciendo un análisis tipo rotor rígido para cada valor del parámetro interno. Debe notarse la gran similitud entre este procedimiento y el de Born-Oppenheimer [52].

Las técnicas recientes de espectroscopia Laser [53] han permitido trabajar experimentalmente con multiexcitaciones. Esto abre la posibilidad de estudiar la excitación simultánea de varios grados de libertad internos. Harter y Patterson [14], utilizando el método de correlación [34], han analizado el fenómeno de desdoblamiento en multipletes de los niveles

rotacionales de  $SF_6$ , para estados de alto momento angular. Estos autores utilizan un método de parametrización de los desdoblamientos, lo que les permite etiquetar los niveles y cuantificar su separación utilizando la simetría puntual. Basados en estos estudios, planteamos en esta sección un método para el análisis vibración-rotación-inversión de la molécula  $NH_3$ . Para ello proponemos un Hamiltoniano no rígido, invariante ante el grupo  $S_3 \otimes (E, E^*)$ , cuyos elementos de matriz son evaluados en la base de rotor rígido - oscilador armónico.

El desdoblamiento de niveles queda expresado en este formalismo como función de un parámetro que depende de los números cuánticos de la base rígida.

Finalmente, los niveles vibración - rotación - inversión se etiquetan con las R.I. del grupo  $G_{12}$ , que es el grupo  $G(M) = G_{\text{cpin}}$  correspondiente a la molécula de amoníaco.

Los momentos de inercia de la molécula de amoníaco calculados en el sistema fijo en la molécula, satisfacen la relación  $I_{yy} = I_{xx} > I_{zz}$ , lo que justifica que la molécula de amoníaco sea considerada en la aproximación de rotor rígido como un trompo simétrico, cuyas soluciones explícitas son las  $D_{km}^J(\theta, \phi, \chi)$  de Wigner [55].

El  $G_{\text{cpin}}$  del amoníaco es

$$G_{\text{cpin}} \equiv G_{12} = S_3 \otimes S_1 \otimes I = S_3 \otimes I,$$

con los elementos

$$G_{12} = \left\{ E; (123), (132); (12), (13), (23); E^*; (123)^*, (132)^*; (12)^*, (13)^*, (23)^* \right\}.$$

Debe recordarse que el conjunto de elementos que no conectan distintos mínimos estructurales constituyen el grupo rígido  $\sigma$ . - A esto se le denomina una convención tipo  $1^F$ . Véanse los capítulos 7 y 8 de la referencia [8].

de la molécula. En la sección II.3, se mostró que el amoniaco tiene como grupo rígido al conjunto de elementos

$$C_{3v}(R) = (E, (12)^*, (13)^*, (23)^*, (123), (132)) .$$

Dado que  $C_{3v}(R)$  y el grupo puntual  $C_{3v}$  son isomórficos, las representaciones irreducibles del grupo de la molécula serán clasificadas como las del grupo puntual.

Por otra parte, el grupo puntual isomórfico a  $G_{12}$  es  $D_{3h}$ . En la Tabla II.3 aparecen los caracteres de los grupos rígido y no rígido que utilizaremos para etiquetar los espectros correspondientes.

$C_{3v}(R)$				$G_{12} = S_3 \otimes I$						
clase	E	(...)	(...) <sup>h</sup>	clase	$\epsilon$	$\epsilon^{(-)}$	$\epsilon^{(-)h}$	$\epsilon^*$	$\epsilon^{(-)*}$	(...)
Rel. Equiv	$R^*$	$R_{\sigma}^{(2)}$	$R_{\sigma}^{(2)h}$	Rel. Eq.	$R^*$	$R_{\sigma}^{(2)}$	$R_{\sigma}^{(2)h}$	$R_{\sigma}^*$	$R_{\sigma}^{(2)*}$	$R_{\sigma}^{(2)h*}$
$A_1$	1	1	1	$A_1^{(1)}$	1	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	$A_2^{(1)}$	1	1	-1	1	1	-1
$E$	1	-1	0	$E^{(1)}$	2	-1	0	2	-1	0
				$A_1^{(2)}$	1	1	-1	-1	-1	1
				$A_2^{(2)}$	1	1	1	-1	-1	-1
				$E^{(2)}$	2	-1	0	-2	1	0

Tabla II.3. Tablas de caracteres de los grupos rígido y no rígido para el análisis vibración-rotación-inversión del amoniaco.

Se analizarán ahora por separado los comportamientos rotacional y vibracional. El etiquetado rovibracional se

7.- Este resultado se puede justificar ya que tanto  $S_3$  y  $C_{3v}$  como  $(\epsilon, \sigma_h)$  y  $(E, E^*)$  son isomórficos. Entonces  $D_{3h} = C_{3v} \otimes (\epsilon, \sigma_h)$  y  $D_{12} = S_3 \otimes (E, E^*)$  deberán ser isomórficos.

encontrará posteriormente tomando el producto directo  $\Gamma_{\text{vib}} \otimes \Gamma_{\text{rot}}$ . Aplicando las rotaciones equivalentes de  $C_{3v}(R)$  a las ecuaciones (II.3.3) y (II.3.4) se encuentra

$$\begin{aligned}
 R^0 |J, 0, 0\rangle &= (1) |J, 0, 0\rangle, \\
 R_z^{(2\pi/3)} |J, 0, 0\rangle &= (1) |J, 0, 0\rangle, \\
 R_{(\pi/2)}^\pi |J, 0, 0\rangle &= (-)^J |J, 0, 0\rangle \\
 &= \begin{cases} |J, 0, 0\rangle & J = \text{par} \\ (-) |J, 0, 0\rangle & J = \text{impar} \end{cases},
 \end{aligned}$$

por lo que si  $J$  es par (impar) se genera la representación  $A_1 (A_2)$  del grupo rígido.

En el caso general, la representación de  $C_{3v}(M)$  generada por la base  $|J, k, m\rangle, |J, -k, m\rangle$  es

$$\left[ 2, 2 \cos \frac{2k\pi}{3}, 0 \right],$$

y cuando  $k$  toma los valores  $(3n \pm 1)$  y  $(3n \pm 2)$  esta representación se reduce respectivamente a las R.I.  $E$  y  $A_1 \oplus A_2$  de  $C_{3v}(R)$ . El etiquetado de las funciones rotacionales aparece resumido en la Tabla II.4.

$k$ :	$\Gamma_{\text{rot}}$
$J$ par	$A_1$
$J$ impar	$A_2$
$3n \pm 1$	$E$
$3n \pm 2$	$A_1 \oplus A_2$

Tabla II.4. Etiquetado de las funciones rotacionales con el grupo  $C_{3v}(M)$ . Nótese que éste es independiente del valor de  $m$ .

## Vibraciones

Antes de realizar el análisis de simetría de las funciones vibracionales, es conveniente notar que las representaciones doble y triplemente degeneradas de los grupos discretos se transforman respectivamente como [24,33]

$$\chi^{(E)^n} [R] = \frac{1}{2} \left\{ \chi^{(E)} [R] \chi^{(E)(n-1)} [R] + \chi^{(E)} [R^n] \right\} \quad \dots (11.4.1.)$$

$$\chi^{(F)^n} [R] = \frac{1}{3} \left\{ 2\chi^{(F)} [R] \chi^{(F)(n-1)} [R] + \frac{1}{2} \left[ \chi^{(F)} [R^2] - \left( \chi^{(F)} [R] \right)^2 \right] \chi^{(F)(n-2)} [R] + \chi^{(F)} [R^n] \right\} \quad \dots (11.4.2.)$$

en donde  $\chi^{(E)}$  y  $\chi^{(F)}$  son los caracteres de las representaciones irreducibles doble y triplemente degeneradas respectivamente; R y  $R^2$  (los elementos del grupo) se encuentran de la tabla de multiplicación del grupo. Estas ecuaciones se utilizan para etiquetar estados vibracionales degenerados.

En aproximación de fuerzas centrales para el potencial [11], es conveniente escoger el siguiente conjunto de coordenadas internas:  $\{r_1, r_2, r_3, r_{12}, r_{13}, r_{23}\}$ ;  $r_i \equiv r_{NH}$  y  $r_{ij} \equiv r_{H_iH_j}$  (véase figura 11.4).

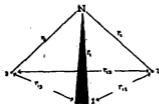


Figura 11.4. Coordenadas internas de la molécula de amoníaco.



En la tabla (II.5) se dan las propiedades de transformación de las coordenadas internas respecto a los elementos del grupo  $C_{3v}(R)$ .

	E	(123)	(12)*
$\Gamma_1$	$\Gamma_1$	$\Gamma_3$	$\Gamma_2$
$\Gamma_2$	$\Gamma_2$	$\Gamma_1$	$\Gamma_1$
$\Gamma_3$	$\Gamma_3$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$
$\Gamma_{12}$	$\Gamma_{12}$	$\Gamma_{13}$	$\Gamma_{12}$
$\Gamma_{13}$	$\Gamma_{13}$	$\Gamma_{23}$	$\Gamma_{23}$
$\Gamma_{23}$	$\Gamma_{23}$	$\Gamma_{12}$	$\Gamma_{13}$

Tabla (II.5) Transformación de las coordenadas internas ante  $C_{3v}(R)$ ; E es la operación identidad y deja invariantes las coordenadas internas; (123) y (12)\* actúan directamente sobre éstas. Debe considerarse que la inversión no afecta las coordenadas internas.

La operación de inversión no influye sobre las coordenadas internas, puesto que éstas están definidas como distancias entre átomos de la molécula.

De la tabla (II.5) resulta directo ver que las coordenadas internas generan la representación  $\chi_E = 6$ ,  $\chi_{(123)} = 0$  y  $\chi_{(12)} = 2$ . Esto lo denotaremos como  $(6, 0, 2)$ , dicha representación se reduce a

$$\Gamma_{vib} = 2A_1 \oplus 2E_2,$$

como se muestra en el apéndice I.

Lo anterior implica que las coordenadas normales (Apéndice I) se transforman como

$$\Gamma^{(1)} = A_1; \Gamma^{(2)} = A_2; \Gamma^{(3)} = E; \Gamma^{(4)} = E.$$

Dado que no existe redundancia [24] en la elección de coordenadas internas, se necesitarán cuatro números cuánticos para describir

las vibraciones en la molécula de amoníaco. Eso se denotará como  $(v_1, v_2, v_3, v_4)$ .

Para la clasificación de los estados vibracionales será suficiente el análisis de los modos fundamentales y del estado base (o punto cero), i.e.,

$$(v_1, v_2, v_3, v_4) = \begin{cases} a) (0,0,0,0) , \\ b) (1,0,0,0) , \\ c) (0,1,0,0) , \\ d) (0,0,1,0) , \\ e) (0,0,0,1) . \end{cases}$$

Utilizando la ecuación (II.3.5) y las  $\Gamma^{(i)}$  de la reducción de  $(6,0,2)$ , se encuentra en forma unívoca el etiquetado de los estados vibracionales. Por ejemplo, para el estado  $(0,0,1,0)$  se obtiene (ver Apéndice I)

$$\begin{aligned} \Gamma(\phi_{v_1} = 0) &= A_1 , \\ \Gamma(\phi_{v_2} = 0) &= A_1 , \\ \Gamma(\phi_{v_3} = 1) &= E , \\ \Gamma(\phi_{v_4} = 0) &= A_1 . \end{aligned}$$

La simetría del estado vibracional es, de acuerdo a (II.3.5)

$$A_1 \otimes A_1 \otimes E \otimes A_1 = E$$

En la tabla (II.6) se resumen los resultados del cálculo de simetrías vibracionales.

No. vibracional	vibraciones				$\Gamma(v_1)$	$\Gamma(v_2)$	$\Gamma(v_3)$	$\Gamma(v_4)$	simetría
	$v_1$	$v_2$	$v_3$	$v_4$					
a)	0	0	0	0	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$
b)	1	0	0	0	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$
c)	0	1	0	0	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$
d)	0	0	1	0	$A_1$	$A_1$	$E$	$A_1$	$E$
e)	0	0	0	1	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$E$	$E$

Tabla (II.6) Etiquetado de los estados vibracionales de la molécula  $NH_3$ .

A partir de la clasificación de los estados rotacionales y vibracionales puros, se puede proceder a la clasificación de los estados rovibracionales en forma inmediata.

Más adelante parametrizaremos el desdoblamiento de los

niveles rovibracionales en función de los números cuánticos de la base rígida. Para ello se requiere utilizar la información experimental a través de un cálculo de penetración de barrera [12], lo cual implica fijar el estado vibracional. Elegimos primero el estado (0 1 0 0) que es totalmente simétrico y que se manifiesta experimentalmente a una energía de  $950 \text{ cm}^{-1}$  (véase figura (II.3)). A continuación etiquetamos  $\Gamma_{\text{rot-vib}}$  en una configuración electrónica totalmente simétrica [10], y en el estado vibracional (0 1 0 0). La figura II.7 da el correspondiente espectro. Nótese la diferencia entre ésta y la figura (I.11), etiquetada con el subgrupo puntual  $C_3$ .

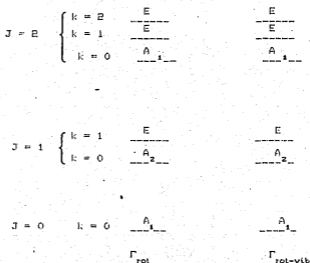


Figura (II.7) Espectro rovibracional de  $\text{NH}_3$  para configuraciones electrónica y vibracional totalmente simétricas.

## Inversión

En el lenguaje de Watson [38], los dos mínimos estructurales de la molécula de amoniaco están separados por un barrera de potencial finita. En virtud de esto, la molécula oscila entre ambas configuraciones rígidas, lo cual produce un desdoblamiento de los niveles rovibracionales. Desde el punto de vista cuántico, la función de onda total es a todo tiempo distinta de cero en ambos mínimos estructurales. Para describir este sistema, proponemos el Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \rho \hat{E}^* \quad \dots (II.4.3)$$

donde  $\hat{H}_0 = \frac{1}{2}(p^2 + x^2)$ , con el superíndice etiquetando el mínimo estructural,  $E^*$  (la operación de inversión en  $G_{12}$ ) puede interpretarse como el operador de penetración de barrera y el parámetro  $\rho$  es una función invariante de los números cuánticos de la base rígida.

Las soluciones del Hamiltoniano  $H_0$  son productos de polinomios de Hermite por las  $\mathcal{D}_{km}(\theta, \phi, \chi)$  de Wigner, y constituyen lo que se denomina la base rígida. Estas soluciones corresponden al caso de barrera infinita ( $\rho = 0$ ). Los elementos de matriz del Hamiltoniano (II.4.3) se pueden encontrar en la base rígida compuesta por los estados

$$|J, k, m, v\rangle_1 \quad \text{y} \quad |J, k, m, v\rangle_2, \quad \text{donde}$$

$J, k, m$  y  $v$  son números cuánticos rotacionales y vibracionales respectivamente [3],  $\Gamma$  denota la R.I. en el grupo rígido de la molécula y los subíndices indican el isómero estructural.

Utilizando las ecuaciones (II.4.3) y propiedades de los conmutadores [39,40], se puede mostrar que

$$[G_{12}, \hat{H}] = 0,$$

por lo que el grupo de simetría del Hamiltoniano propuesto es el grupo completo de permutaciones e inversiones de los núcleos

Comenzamos analizando el desdoblamiento de los niveles rígidos no degenerados (véase figura II.7) de simetrías  $A_1$  y  $A_2$ .

Caso  $A_1$ .

Los elementos de matriz del Hamiltoniano (II.4.3) en la base generan la matriz

$$\begin{pmatrix} E_0 & \rho \\ \rho & E_0 \end{pmatrix} \quad , \quad \dots \text{(II.4.4)}$$

cuyos eigenvalores son  $\lambda_1 = E_0 + \rho$  y  $\lambda_2 = E_0 - \rho$ . Los eigenvectores, en la base rígida, asociados a  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son  $(1 \ 1)$  y  $(1 \ -1)$  respectivamente; esto muestra que los niveles se desdoblaron en dobletes.

Por otra parte, nuestro propósito es etiquetar a los niveles desdoblados con las R.I. del grupo de simetría del Hamiltoniano no-rígido  $G_{12} \approx D_{2h}$ , para lo cual se requiere analizar el comportamiento de los eigenvectores ante las operaciones de  $G_{12}$ . A partir de la acción de los operadores de  $G_{12}$ , es fácil verificar que el vector propio  $(1 \ 1)$  es la base de la

representación  $A_1^{(+)}$  de  $G_{12}$ , mientras que  $(1 \ -1)$  genera  $A_2^{(-)}$ . Estos resultados permiten etiquetar los niveles del espectro no-rígido, provenientes del nivel rígido  $A_1$ ; la figura (II.8) muestra estos resultados.

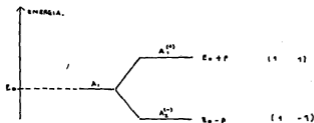


figura (II. 8)

Caso  $A_2$ .

Realizando un procedimiento enteramente análogo al anterior, pero utilizando la base

se encuentra una matriz cuyos eigenvalores, eigenvectores y simetría, en  $G_{12}$ , se resumen en la figura (II.9)

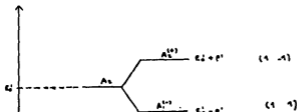


figura (II.9)

### Caso E.

Evaluamos ahora los elementos de matriz del Hamiltoniano no rígido en la base donde la notación es tal que dentro del ket denotamos la simetría E del grupo rígido y el número de componente de los estados doblemente degenerados, mientras que el número fuera de cada ket denota el mínimo estructural. La matriz resultante es de la forma

$$\begin{pmatrix} \epsilon_0 & p & 0 & 0 \\ p & \epsilon_0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_0 & p \\ 0 & 0 & p & \epsilon_0 \end{pmatrix}$$

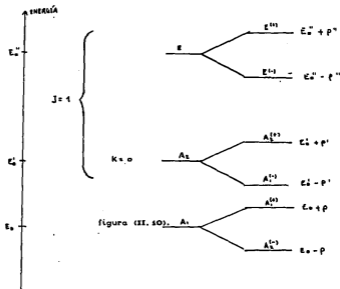
y los eigenvectores y eigenvalores que se encuentran al diagonalizarla son, respectivamente,

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \epsilon_0 + p & \Sigma_1 &= \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \\ \lambda_2 &= \epsilon_0 - p & \Sigma_2 &= \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad \dots \text{(II.4.5)}$$

Para encontrar la simetría de los eigenvalores degenerados en

$G_{12} \approx D_{3h}$ , es necesario recordar que los elementos de  $G_{cpin}$  están formados por permutaciones e inversiones. Identificaremos entonces a las operaciones del grupo rígido,  $C_{3v}(R)$ , como rotaciones equivalentes. Esto permite expresar a los elementos del grupo como el producto de una rotación equivalente<sup>8</sup> por un operador de penetración. Puesto que conocemos la acción de las rotaciones equivalentes (ecuaciones (II.3.3) y (II.3.4)) y de los operadores de penetración sobre las funciones del rotor simétrico, es posible encontrar la representación de  $G_{12}$  que generan los eigenvectores degenerados.

De este modo encontramos que la representa generada por los vectores  $r_1$  y  $r_2$  de la ecuación (II.4.9) es  $E^{(-)}$ , mientras que  $r_3$  y  $r_4$  generan  $E^{(+)}$ . Presentamos el resumen de los resultados obtenidos, en la figura (II.10).



8. - En la tabla (II.3) se dan las rotaciones equivalentes del  $G_{cpin}$  de la molécula  $AB_3$ .

El método que hemos utilizado reproduce un importante teorema de la teoría de representaciones inducidas, conocido como Teorema de Frobenius [10,48,54,56]. Para enunciar este teorema (que no demostramos), es necesario introducir algunos conceptos de la teoría de grupos finitos acerca de la subducción e inducción de representaciones.

Sea  $\Gamma$  una R.I. de un grupo  $G$ ,  $(\Gamma(g))$ , con  $g \in G$ . Si  $H$  es un subgrupo de  $G$ , los elementos  $\Gamma(h)$ , donde  $h \in H$ , constituyen una representación, en general reducible, de  $H$  que se conoce como la representación subducida por  $\Gamma$ , que denotaremos por  $\chi$  (en  $G$   $H$ ).

Por otra parte, si  $\phi_j$  es una R.I. del subgrupo  $H$  realizada sobre un espacio  $R_0$ , es posible generar una representación  $\Psi$  de  $G$ , realizada sobre el espacio  $R = R_0 + g_1 R_0 + g_2 R_0 + \dots + g_m R_0$ , donde  $g_i \in G$ , es un generador de la  $i$ -ésima clase lateral de  $G$ . La representación  $\Psi$  es en general reducible y se conoce como la representación inducida por  $\phi_j$  (en  $H$   $G$ ).

Podemos ahora enunciar el famoso teorema de reciprocidad de Frobenius<sup>p</sup>: La representación  $\Psi$  del grupo  $G$ , inducida por las R.I.  $\phi_i$  del subgrupo  $H$ , contiene cada R.I.  $\Gamma$  de  $G$  tantas veces como  $\phi_i$  es contenida en la representación  $\chi$  subducida por  $\Gamma$ .

A partir de nuestro método de análisis para el amoniaco, podemos verificar que en  $C_{2v}$   $D_{2h}$  se satisface este teorema.

Es posible mostrar de nuestro análisis, que el grupo completa de permutaciones e inversiones  $G_{12}$ , puede ser escrito como un producto semidirecto [10] de la forma

$$G_{12} \cong D_{2h} = I \otimes C_{1v},$$

que podemos escribir como

$$G_{12} = G_p \otimes G_R$$

donde  $G_p$  es el grupo de penetraciones y  $G_R$  es el grupo rígido. Este es un resultado importante puesto que, de las propiedades

p. - Véase demostración en la Referencia [10].



del producto semidirecto,  $G_p$  es un subgrupo invariante. Si en el caso general de moléculas no rígidas, el subgrupo invariante coincidiera con el grupo de penetraciones, se generaría una forma sistemática de construir grupos de simetría de moléculas no rígidas. Por otra parte, si todo grupo de simetría (no rígida) puede ser escrito como un producto semidirecto del tipo anterior,  $G_M$  es un grupo factor. Esperamos que estos resultados justifiquen matemáticamente el hecho de que los niveles no rígidos preserven información de los niveles rígidos, lo cual se manifiesta a través de la elección de fases. Por otro lado, este resultado parece indicar una posible conexión entre el esquema físico de simetrías verdaderas de Bunker, y el método de la Teoría de Representaciones Inducidas de Altmann. En el siguiente capítulo analizamos un caso más general, donde veremos que se verifica la forma (II.4.7.) para el grupo no rígido de la molécula.

Para finalizar este capítulo, encontraremos la dependencia funcional del parámetro con los números cuánticos de la base rígida. Describiremos de manera breve el procedimiento propuesto por Fermi [12] y evaluaremos la magnitud del desdoblamiento para el estado vibracional  $(0\ 1\ 0\ 0)$  fijo.

El procedimiento aproxima a la molécula de amoníaco como una molécula diatómica (véase la figura II.11)

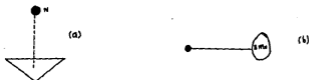
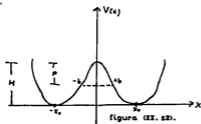


figura II. 11

Las dos configuraciones que resultan de invertir las partículas de la figura (II.11.b) dan origen a un potencial de doble oscilador como el que aparece en la figura (II.12):



Si se modela la altura de barrera como una parábola de altura  $p$ , es posible escribir la ecuación matemática de ésta como

$$g(x) = p - \left(\frac{p}{x_0}\right) x^2$$

Elegimos ahora el estado vibracional puro  $(0 \ 1 \ 0 \ 0)$  cuya cabeza de banda se encuentra alrededor de los  $950 \text{ cm}^{-1}$  y presenta un desdoblamiento en dobletes de  $33 \text{ cm}^{-1}$ . Llamaremos a este desdoblamiento  $\rho$ .

Con la forma de la barrera dada por  $g(x)$  es posible hacer un cálculo de penetración de barrera [39], el cual produce el resultado

$$P = \nu \rho \int_{-x_0}^{x_0} \sqrt{\frac{8\pi^2 m}{h^2}} \sqrt{g(x)} dx$$

donde  $\nu$  es el valor de la frecuencia de cabeza de banda vibracional y  $\rho$  la magnitud de la separación entre los niveles del doblete de dicha cabeza de banda. De la ecuación (II.4.11) es posible calcular las alturas de barrera evaluando la integral y sustituyendo valores experimentales para  $\rho$  y  $\nu$ .

Para evaluar los desdoblamientos rotacionales, alrededor del estado vibracional  $(0 \ 1 \ 0 \ 0)$  fijo, calculamos los momentos de inercia como funciones de la distancia  $x$  entre el átomo de nitrógeno y el plano de los hidrógenos. Introduciéndolos a la fórmula explícita de la energía rotacional del rotor simétrico [5]

$$W_R = \frac{h^2}{8\pi^2} \left\{ \frac{J(J+1)}{A(x)} + \left( \frac{1}{B(x)} - \frac{1}{A(x)} \right) K^2 \right\}$$

y desarrollando en serie el lado derecho en función de  $x$ , es

posible, cortando la serie en los términos cuadráticos, encontrar una corrección a la energía vibracional. Si se toma en cuenta esta corrección para realizar el cálculo de penetración de

barreras se tiene

$$\delta\nu_k = \nu e^{-\sqrt{\frac{8\pi^2 m}{I^2}}} \int_{-L}^L \sqrt{g(x) + \frac{h^2 m [J(J+1) - k^2] (x_0^2 - x^2)}{8\pi^2 A_0^2}} dx$$

donde  $\delta\nu_k$  es el desdoblamiento en las bandas rotacionales;  $\nu$  corresponde a la banda vibracional elegida, y el segundo sumando dentro del radical corresponde a la corrección de la energía producida por la deformación de la pirámide como función de  $x$ . Resolviendo la integral y sustituyendo  $\nu$  de la ecuación (II.4.11), se encuentra

$$\delta\nu_k = 33 - 0.083 [J(J+1) - k^2] \dots (II.4.11)$$

Esta fórmula cuyas unidades son  $\text{cm}^{-1}$ , permite evaluar los desdoblamientos de niveles rotacionales en el fundamental (0 1 0) para todo valor de  $J$  y  $k$ . Nótese que el lado derecho de (II.4.12) es función de números cuánticos de la base rígida.

Utilizando (II.4.12), se pueden evaluar los desdoblamientos del espectro que aparece en la figura (II.10); los resultados que presentamos en la figura (II.12) coinciden a buena aproximación con el cálculo más detallado de Bunker [57].

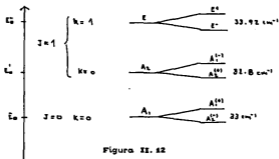


Figura II. 12

Para parametrizar  $\rho$  en general, es necesario extender estos cálculos para encontrar su dependencia de los números cuánticos vibracionales de la base rígida, lo que no haremos aquí.

En el siguiente capítulo consideramos el caso general de múltiples grados de libertad internos e ilustramos el formalismo

mediante la molécula de etileno.

### Capítulo III.

Planteamiento del problema general de no rigidez en moléculas con múltiples grados de libertad internos. Aplicación a etileno.

El tratamiento presentado en el capítulo anterior para el estudio de la molécula de amoniaco, ejemplifica la manera en la cual pueden ser estudiados los fenómenos de no rigidez en moléculas con un grado de libertad interno. Por otra parte, la Teoría de Grupos permite clasificar los niveles de espectros no rígidos. Berry [35] ha propuesto una forma sistemática para construir los grupos de simetría de las moléculas no rígidas con un grado de libertad interno, que consiste en tomar los operadores de penetración  $G'$  y generar con sus potencias un grupo abeliano de orden dos, que denominaremos grupo de penetraciones  $G_p$ .

El grupo de simetría de la molécula no rígida estará constituido por  $G(R)$  (el grupo rígido) y por las clases laterales de éste con los elementos de  $G_p$ . Para este caso  $G_0$  siempre es un subgrupo invariante [33]. Veremos a través del problema del etileno, que en el caso general de que la molécula posea más de un grado de libertad interno,  $G(R)$  puede no ser un subgrupo invariante. La construcción del grupo de simetría del Hamiltoniano en este caso se discute a continuación.

Estudiaremos el problema con varios grados de libertad a través de un ejemplo, que denominaremos la doble transposición intramolecular de los enlaces carbono-hidrógeno, en la molécula de etileno. La razón de esta denominación proviene de la similitud con las transposiciones de iones carbonilo en Química Orgánica [58,59]. Este ejemplo es de interés académico, ya que las barreras de potencial involucradas hacen inobservables experimentalmente a los desdoblamientos.

Las transposiciones que nos interesan pueden ser descritas

cuánticamente en términos de permutaciones de átomos de hidrógeno. En la figura (III.1) se han etiquetado los átomos de hidrógeno y carbono con la finalidad de diferenciar entre sí las estructuras (I), (II), (III), (IV); cada una de ellas puede ser obtenida de las otras aplicando permutaciones adecuadamente.

Desde el punto de vista físico esas permutaciones representan transposiciones intramoleculares de hidrógenos.



Figura (III.1) Molécula en la cual se han etiquetado los átomos.

Las transposiciones estudiadas son las (II), (III) y (IV) a las que se llega mediante las permutaciones (13), (24) y (13)(24).

En el análisis que realizaremos del etileno, los grados de libertad internos serán precisamente estas trasposiciones de los átomos de hidrógeno. En analogía al caso del amoniaco, podemos representar este problema como uno de cuatro mínimos estructurales (véase la figura (III.2)) en el espacio fase [59] de vibración rotación.

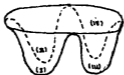


Figura (III.2) Representación pictórica de los cuatro mínimos estructurales (I), (II), (III) y (IV) de la molécula de etileno.

Para el caso de barreras infinitas existe degeneración estructural de orden cuatro.

El Hamiltoniano rígido se expresa en este caso como

$$\hat{H}_0 = \frac{1}{4} \left\{ H_0^{(0)} + H_0^{(20)} + H_0^{(110)} + H_0^{(210)} \right\} \quad \dots(III.1)$$

y el grupo de simetría de éste está constituido por las rotaciones rígidas de la molécula de etileno, es decir,

$$G(R) = \{ E, (12)(24), (13)(24)(36), (14)(13)(36) \}$$

Por otro lado, el Hamiltoniano general no rígido, es de la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \rho \{ (13) + (24) \} + \rho^2 \{ (13)(24) \}, \quad \dots(III.2)$$

donde  $\rho$  y  $\rho^2$  son parámetros (que dependen de los números cuánticos de la base rígida) mientras que (13), (24) y (13)(24) son operadores de penetración que conectan mínimos estructurales y que forman entre sí un grupo abeliano

$$G_p = \{ E, (13), (24), (13)(24) \}$$

El parámetro asociado al operador (13)(24) en (III.2) es  $\rho^2$ , debido a que corresponde a la doble penetración de barrera entre mínimos estructurales no vecinos.

El grupo de simetría del Hamiltoniano (III.2) se encuentra tomando las clases laterales de  $G(R)$  con los elementos de  $G_p$ . Esto genera el siguiente grupo de orden dieciséis

$$G(M) = G_{16} = G_0 + (13) G_0 + (24) G_0 + (13)(24) G_0 \quad \dots(III.3)$$

Nótese la diferencia entre la construcción de este grupo respecto al método de Berry [25] que se discutió anteriormente.

La separación en clases de (III.3) resulta ser

$$\begin{array}{ll} \zeta_1 = E & , \quad \zeta_4 = \{ (13), (14) \} & , \\ \zeta_2 = \{ (1432), (1234) \} & , \quad \zeta_5 = \{ (14)(23), (12)(34) \} & , \\ \zeta_3 = \{ (13)(24) \} & , \quad \zeta_6 = \{ (36) \} & , \end{array}$$

$$\mathcal{C}_7 = \{(1432)(16), (1234)(16)\} \quad , \quad \mathcal{C}_9 = \{(12)(16), (124)(16)\} \quad ,$$

$$\mathcal{C}_8 = \{(13)(14)(16)\} \quad , \quad \mathcal{C}_{10} = \{(12)(14)(16)\} \quad .$$

de donde es claro que  $\{(13)(24)\} = \mathcal{C}_3$  y  $\{(13), (24)\} = \mathcal{C}_6$  constituyen clases completas de  $G_{10}$ , de donde

$$[\hat{H}, G_{10}] = 0 \quad , \quad \dots \text{(III.4)}$$

lo que confirma que  $G_{10}$  es el grupo de simetría del Hamiltoniano no rígido.

Se puede mostrar que  $G(R)$  y  $G_{10}$  son isomórficos a los grupos puntuales  $C_{2v}$  y  $D_{2h}$  respectivamente, por lo que hacemos la identificación:

$$G(R) = C_{2v}(M) \quad \text{y} \quad G(M) = G_{10} = D_{2h}(M) \quad .$$

Este problema, con cuatro mínimos estructurales presenta el caso de diferentes realizaciones del grupo rígido para diferentes isómeros estructurales. Específicamente, los mínimos (I) y (IV) tienen como grupo de simetría rígida al conjunto

$$G_R^{(a)} = \{E, (12)(14), (14)(12)(16), (13)(14)(16)\}$$

mientras que para los mínimos (II) y (III) el conjunto

$$G_R^{(b)} = \{E, (14)(12), (12)(14)(16), (12)(14)(16)\} \quad ,$$

es el grupo de simetría rígida. Puesto que los grupos  $G_R^{(a)}$  y  $G_R^{(b)}$  son isomórficos entre sí e isomórficos al grupo puntual  $C_{2v}$ , su tabla de caracteres es la siguiente

$G_R^{(a)}$ ; $G_R^{(b)}$	Rel. Equivalente	$R_0$	$R_1^2$	$R_{012}^2$	$R_0^2$
$A_1$		1	1	1	1
$A_2$		1	1	-1	-1
$B_1$		1	-1	1	-1
$B_2$		1	-1	-1	1

Para el etiquetado del espectro rovibracional rígido de etileno, se hace una aproximación tipo rotor rígido-oscilador armónico. En analogía con el tratamiento del capítulo II, para el amoníaco, etiquetamos los niveles rotacionales y vibracionales



por separado. El producto directo entre éstos da la simetría del espectro rovibracional, rígido.

### Vibraciones

Consideramos exclusivamente las tensiones de los enlaces C-H en la molécula ( $C_2H_4$ ). Esto se ilustra en la figura III.3, donde aparecen las coordenadas internas  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  y  $r_4$ , las cuales generan la representación reducible  $(4, 0, 0, 0)$  del grupo  $C_{2v}(M)$ . Ello se deriva de las propiedades de transformación de las coordenadas internas ante las operaciones de  $C_{2v}(M)$ , tabla III.1.



Figura III.3 Coordenadas internas en etileno.

	$E$ ; (14)(32) ; (13)(24)(36) ; (12)(34)(64)			
	$E$ ; (12)(34) ; (13)(24)(56) ; (14)(23)(66)			
$r_1$	$r_1$	$r_3, r_2$	$r_2, r_3$	$r_3, r_4$
$r_2$	$r_2$	$r_4, r_1$	$r_4, r_1$	$r_1, r_2$
$r_3$	$r_3$	$r_1, r_4$	$r_1, r_2$	$r_4, r_1$
$r_4$	$r_4$	$r_2, r_3$	$r_3, r_2$	$r_2, r_3$

Tabla III.1 Transformación de las coordenadas internas de tensión ante las operaciones rígidas de los grupos  $O_h^{(a)}$  y  $O_h^{(b)}$ . La representación reducible que generan es  $(4, 0, 0, 0)$ .

Haciendo uso de las fórmulas de reducción de representaciones, apéndice A.1, se encuentra que la representación  $(4,0,0,0)$  se reduce a

$$(4, 0, 0, 0) = A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$$

por lo que las coordenadas normales de tensión se transforman

como  $T^{(1)} = A_1$  ,  $T^{(2)} = A_2$  ,  $T^{(3)} = B_1$  ,  $T^{(4)} = B_2$  ,

que dan lugar a los cuatro números cuánticos de tensión ( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ ) que etiquetan las vibraciones C-H. Los modos fundamentales de vibración son entonces

$$(\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4) = \begin{cases} (1 & 0 & 0 & 0) \\ (0 & 1 & 0 & 0) \\ (0 & 0 & 1 & 0) \\ (0 & 0 & 0 & 1) \end{cases} , \quad \begin{cases} T(1\ 0\ 0\ 0) = A_1 \\ T(0\ 1\ 0\ 0) = A_2 \\ T(0\ 0\ 1\ 0) = B_1 \\ T(0\ 0\ 0\ 1) = B_2 \end{cases} ,$$

cuya energía en aproximación de oscilador armónico [24] es:

$$W_{vib} = h \left[ \nu_1 (\nu_1 + 1/2) + \nu_2 (\nu_2 + 1/2) + \nu_3 (\nu_3 + 1/2) + \nu_4 (\nu_4 + 1/2) \right]$$

Consideraremos ahora la banda rotacional asociada al estado vibracional correspondiente al modo fundamental (1 0 0 0), que es totalmente simétrico.

### Rotaciones

Los momentos de inercia del etileno, en el sistema derecho de la figura (III.5), son

$$I_{xx} = (1/m_1^2) [32 m_C m_H^2 r_{CH}^2 \cos^2 \rho + 16 m_H m_C^2 r_{CH}^2 \cos^2 \rho]$$

$$I_{yy} = 32 m_H^2 r_{CH}^2 \cos^2 \rho$$

$$I_{zz} = 16 \{ m_H m_C^2 r_{CH}^2 \cos^2 \rho / m_1^2 \}$$

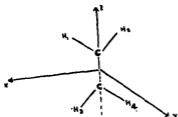


Figura (III. 5) Molécula de etileno fija en un sistema derecho.

Puesto que la masa de  $m_H$  es pequeña comparada con el valor de  $I_{yy}$ , podemos considerar la aproximación  $I_{xx} = I_{yy}$ , en la que el etileno se comporta como un trompo simétrico oblató. El etiquetado de los niveles rotacionales es pues análogo al del amoníaco. Aplicando rotaciones equivalentes a las funciones encontramos, a partir de la tabla de caracteres de  $C_{2v}(M)$ , la simetría que se indica en la tabla (III.2)

$k$	$J$	$T_{rot.}$
0	{ par { impar	$A_1$ $A_2$
$2n$		$A_1 \oplus A_2$
$2n+1$		$B_1 \oplus B_2$

Tabla (III.2) Etiquetado de las funciones de onda rotacionales ante el grupo rígido  $C_{2v}(M)$ .

Puesto que se ha escogido el estado vibracional (1 0 0 0), cuya simetría rígida es  $A_1$ , el espectro rovibracional puede encontrarse de manera directa tomando el producto directo  $\Gamma_{rot} \otimes A_1$ , lo que se ilustra en la figura (III.6)

$$\begin{array}{l}
 J=2 \quad \left\{ \begin{array}{l} k=2 \\ k=1 \\ k=0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \underline{A_1 \otimes A_1} \\ \underline{B_1 \otimes B_1} \\ \underline{A_1} \end{array} \\
 \\
 J=1 \quad \left\{ \begin{array}{l} k=1 \\ k=0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \underline{B_1 \otimes B_1} \\ \underline{A_1} \end{array} \\
 \\
 J=0 \quad k=0 \quad \underline{A_1}
 \end{array}$$

Figura (III.6) Etiquetado, con el grupo rígido, de los niveles rovibracionales de etileno. Para el fundamental vibracional (1 0 0 0) totalmente simétrico.

Para el tratamiento del etileno como molécula no-rígida, capaz de tener penetración de barrera entre sus 4 mínimos estructurales, tomamos entonces la base

$$\begin{array}{l}
 |J \ k \ m \ 0\rangle_1 \\
 |J' \ k' \ m' \ 0\rangle_2 \\
 |J'' \ k'' \ m'' \ 0\rangle_3 \\
 |J''' \ k''' \ m''' \ 0\rangle_4, \quad \dots \text{(III.5)}
 \end{array}$$

para diagonalizar el Hamiltoniano (III.2). Dado que en el caso rígido (i.e. barreras infinitas) cada uno de los vectores de estado de la ecuación (III.5) se encuentran en espacios separados, exigimos que estos sean mutuamente ortogonales. Es decir

$$\langle J' k' m' \nu' | J k m \nu \rangle = \delta_{J'J} \delta_{k'k} \delta_{m'm} \delta_{\nu'\nu}$$

A continuación estudiaremos el fenómeno del desdoblamiento de los niveles rígidos del etileno, cuando ocurren las transposiciones intramoleculares de átomos de hidrógeno. Analizamos exclusivamente los niveles con  $J = 0$  y  $J = 1$  de la tabla (III.6). Para simplificar la discusión, escogimos un estado vibracional totalmente simétrico, ya que como es sabido

$$\Gamma \otimes A_1 = \Gamma,$$

para cualquier simetría  $\Gamma$ . Las otras simetrías vibracionales pueden analizarse en forma análoga.

La acción de los operadores de penetración sobre los vectores de la base rígida es en general:

$$(13) |J k m \nu \rangle = |J k m \nu \rangle_2,$$

$$(24) |J k m \nu \rangle = |J k m \nu \rangle_3,$$

$$(13)(24) |J k m \nu \rangle = |J k m \nu \rangle_4, \quad \dots \text{(III.6)}$$

de donde podemos construir la matriz del Hamiltoniano en la base (III.5), para cada una de las simetrías del grupo rígido.

Encontramos entonces la matriz

$$\begin{pmatrix} E_0 & P & P & P^2 \\ P & E_0 & P^2 & P \\ P & P^2 & E_0 & P \\ P^2 & P & P & E_0 \end{pmatrix}$$

cuyos eigenvalores y eigenvectores son respectivamente:

$$\begin{aligned} E_0 + 2P - P^2 & \quad (1 \ 1 \ 1 \ 1) & \quad ? & \quad E_0 + 2P - P^2 & \quad (1 \ -1 \ -1 \ -1) \\ E_0 - P^2 & \quad (0 \ -1 \ 1 \ 0) \text{ y } (1 \ 0 \ 0 \ -1) & \quad , & \quad E_0 - P^2 & \quad (0 \ -1 \ 1 \ 0) \text{ y } (1 \ 0 \ 0 \ 1) \\ E_0 - 2P - P^2 & \quad (1 \ -1 \ -1 \ 1) & \quad ? & \quad E_0 - 2P - P^2 & \quad (1 \ 1 \ 1 \ -1) \end{aligned}$$

Para etiquetar los niveles desdoblados del espectro no rígido, correspondientes a los eigenvalores de las matrices, se analiza el comportamiento de los eigenvectores respectivos frente a las operaciones del grupo no rígido en la forma como se explicó en el capítulo anterior. La representación irreducible que genera da la simetría de dichos estados.

Los resultado se resumen en la figura (III.7). Nótese que la inclusión del término  $\rho^2$  [(13)(24)] no produce efecto alguno en cuanto a la simetría resultante en  $D_{4h}$ . Ya que los valores de  $\rho$  serán en general muy pequeños, este término podría despreciarse, lo que implica físicamente que la conexión entre mínimos estructurales por doble penetración de barrera se considera nulo.

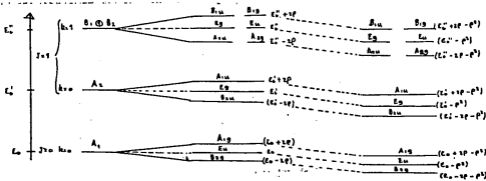


Figura III.7 Diagrama de niveles de energía de la molécula de etileno. En la columna de la izquierda aparecen los números cuánticos rotacionales (el estado vibracional es totalmente simétrico) y los niveles rígidos etiquetados con  $C_{2v}$  (M). Las columnas de la derecha representan el caso no rígido para los Hamiltoniano  $H = H_0 + \rho \langle (13) + (24) \rangle + \rho^2 \langle (13)(24) \rangle$  y  $H = H_0 + \rho \langle (13) + (24) \rangle$ . Los niveles no rígidos están etiquetados con  $D_{4h}$ .

Analizando la correlación entre los grupos puntuales  $D_{4h}$  y  $C_{2v}$

podemos ver de la figura (III.7) que nuestro método reproduce de nuevo el Teorema de Frobenius.

#### IV) CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se ha llevado a cabo una revisión de los métodos tradicionales de clasificación y análisis de espectros moleculares utilizando las técnicas de Teoría de Grupos, tanto desde el punto de vista de los grupos puntuales como de las simetrías del Hamiltoniano Molecular (Gopin). También se propone aquí una metodología para el estudio de espectros de moléculas no-rígidas, basada en las teorías de Longuet-Higgins, Bunker y otros, que tiene la ventaja de representar un análisis de naturaleza cuántica, a diferencia de los métodos semiclassicalizados utilizados tradicionalmente. En este formalismo se parametriza la amplitud de penetración de barreras entre los mínimos estructurales a través de operadores invariantes ante las operaciones del grupo de simetría completo de la molécula, obteniéndose de esta manera los desdoblamientos de los eigenestados del sistema rígido en función de dichos operadores. Este procedimiento permite a su vez generar los eigenestados de la simetría completa en la base rígida, verificándose explícitamente el "Teorema de Correlación" de representaciones, basado en el Teorema de Frobenius para representaciones inducidas.

A pesar de que en principio se ha logrado analizar en forma completa el espectro de rotación-vibración en  $\text{NH}_3$  y  $\text{C}_2\text{H}_4$ , es importante señalar que dos aspectos de este método requieren un examen más profundo.

Estos son:

a) La descripción general de los parámetros de penetración de barrera, en términos de los números cuánticos de la base rígida utilizada en la diagonalización del Hamiltoniano no-rígido. Una perspectiva viable para el tratamiento de este problema consiste en la descripción de los momentos de inercia moleculares como función de los grados de libertad internos, en forma similar que en los trabajos de Hersbach y Laurie [61], y la realización de cálculos de penetración de barrera tipo Fermi [12].

b) La relación que existe entre este tratamiento y la Teoría de Representaciones Inducidas [10]. El trabajo de Altmann [10] sobre



productos semidirectos en la descripción de moléculas no-rígidas" representa un posible camino en esta dirección.

Las perspectivas futuras de este trabajo pueden ser amplias, puesto que los fenómenos estudiados por la espectroscopía Laser [62] parecen presentar una estrecha relación con los fenómenos de no-rigidez en moléculas. En general, es importante investigar la relación que existe entre la inducción de grupos discretos con los fenómenos observados en la excitación Laser, mediante el análisis de problemas específicos que incluyan el estudio de los pesos estadísticos de espines nucleares y electrónicos [63].

## V. Apéndices .

### Apéndice I

En este apéndice daremos ampliaremos algunos de los conceptos introducidos en el texto, haciendo una revisión breve de la Teoría de Grupos finitos. Las demostraciones son omitidas y pueden ser consultadas en la literatura [ 1 ].

La definición matemática de grupo está dada en forma abstracta . Decimos que cualquier estructura algebraica (en la cual está definida un operación) que satisface las propiedades:

- a) Existencia de idéntico,
- b) Existencia de inverso,
- c) Ley de cerradura,
- d) Ley Asociativa,

forma un grupo.

Se conoce como el orden del grupo, al número total de elementos de éste.

La conexión que existe entre la Teoría de Grupos abstracta y los problemas de la Fisicoquímica y Química, surge del hecho que las operaciones de simetría puntual, que consideran a las moléculas como cuerpos geométricos rígidos, forman entre si un grupo ante el producto de operaciones de simetría puntual. Por otro lado, las permutaciones, ante el producto de permutaciones, forman un grupo conocido como el grupo simétrico [33]. Es fácil notar que la identidad y la inversión forman entre si un grupo.

Si los elementos del grupo conmutan entre si, ante la ley de composición definida en este, el grupo se denomina Abeliano.

En general podemos decir que dos grupos  $G$  y  $G'$  son isomórficos. Si cada uno de sus elementos pueden ser puestos en correspondencia uno a uno y dicha correspondencia se preserva bajo la ley de composición. Denotaremos el isomorfismo entre ambos grupos como

Definimos a un subgrupo  $H$  de  $G$ , como el conjunto de elementos del grupo  $G$  que satisfacen las propiedades de grupos definidas anteriormente.

A partir de la definición de subgrupo se pueden introducir dos importantes Teoremas, éstos son:

- a) Teorema de Cayley: Todo grupo  $G$  de orden  $n$  es isomórfico a us

subgrupo del grupo simétrico  $S_n$ .

b) Teorema de Lagrange: " El orden de un subgrupo (de algún grupo finito) es un divisor del orden del grupo".

Una consecuencia inmediata del Teorema de Lagrange es que el grupo  $G$  puede reconstruirse, a partir del subgrupo  $H$ , tomando productos de la forma

$$G = H + a_1 H + \dots + a_r H, \quad \dots \quad (1)$$

donde  $a_1, \dots, a_r$  son elementos de  $G$  pero no pertenecen al subgrupo. A los productos de la ecuación (1) se los conoce como clases laterales izquierdas, mientras que a los productos del tipo  $H a_j$  se los denomina clases laterales derechas.

Elementos conjugados y clases.

Si  $a, b, c$  son elementos de un grupo y ocurre que  $aba^{-1}$  se dice entonces que  $b$  y  $c$  son elementos conjugados. Por otra parte, el conjunto de elementos conjugados en un grupo se conocen como una clase del grupo.

Subgrupos Invariantes:

Sea  $a$  elementos de  $G$  y  $G/H$   
si el subgrupo  $H$  satisface que

$$a H a^{-1} = H$$

entonces  $H$  es un subgrupo invariante de  $G$ , es decir sus clases laterales izquierdas y derechas son idénticas o bien  $H$  contiene clases completas del grupo.

Producto Directo. Un grupo  $G$  es un producto directo de sus subgrupos  $H_1, H_2, \dots, H_n$  si:

- Los elementos de los diferentes subgrupos conmutan.
- Todo elemento de  $G$  es expresable en una y solo una forma como

$$g = h_1 h_2 \dots h_n$$

donde

$$h_1 \in H_1, \quad h_2 \in H_2, \quad \dots, \quad h_n \in H_n$$

Productos Semidirectos: Si  $G_p$  y  $G_s$  son subgrupos del grupo  $G$  y además  $G_p$  es un subgrupo invariante de  $G$ , entonces el producto

$$G_p \otimes G_s$$

se denomina semidirecto. Es importante recordar que el orden se preserva, es decir el producto no es conmutativo. Un ejemplo de esto es

como la identidad e inversión conmutan con cualquier operador, puede ser considerado un producto semidirecto.

### Representaciones.

Supongamos que el operador  $H(x)$  es el Hamiltoniano de un sistema físico, y sus eigenfunciones  $\psi(x)$  satisfacen

$$H(\psi) = E\psi$$

Supongamos además que  $H(x)$  es un invariante bajo un grupo de operaciones físicas (ver Notas de Teoría de Grupos de Elpidio Chacón, Instituto de Física)

$(R)$ , por lo tanto  $P_R H = H P_R$

luego

$$H(P_R \psi) = E(P_R \psi)$$

Supongamos que el eigenvalor  $E$  de la ecuación anterior es degenerado y tiene una multiplicidad finita igual a  $l$ . Sean las  $l$  eigenfunciones de  $H$  linealmente independientes asociadas al eigenvalor  $E$ . La ecuación anterior nos dice que es también eigenfunción de  $H$  asociada al eigenvalor  $E$ , por lo tanto debe ser una combinación lineal de  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l$

$$P_R \psi_i(x) = \sum_j D_{ij}(R) \psi_j(x)$$

Una relación análoga se puede escribir para cada valor de entonces los coeficientes numéricos  $D_{ij}(R)$  pueden visualizarse como las componentes de una matriz  $D(R)$  de dimensión  $l \times l$ .

El conjunto de matrices  $D(R)$  de dimensión  $l \times l$ , definidas por la ecuación anterior inmediata se llama una representación del grupo  $(R)$ .  $l$  es la dimensión de la representación y se dice que las  $l$  eigenfunciones  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_l$  independientes asociadas al eigenvalor degenerado  $E$ , constituyen una base para la representación del grupo de simetría del Hamiltoniano.

La traza de la representación se conoce como el caracter de la representación. Los caracteres de diferentes clases de un grupo, satisfacen ciertas relaciones de ortogonalidad conocidas en Química como Teorema de Gran Ortogonalidad. Daremos un resultado

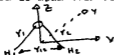
muy importante de este Teorema y es la fórmula de reducción de grupos dada por

$$m_{\Gamma} = \frac{1}{g} \sum_{\rho} (g_{\rho} \chi^{\Gamma}(\rho) \chi(\rho))$$

donde  $m$  es un entero que da el número de veces que un representación irreducible está contenida en otra reducible,  $g$  es el orden del grupo grande. La suma va sobre clases del grupo y  $\chi(\rho)$  son caracteres de representaciones que pueden ser reducibles o irreducibles.

Una representación es irreducible cuando las matrices asociadas a sus clases no pueden ser escritas como sumas directas.

Para ejemplificar la reducción resolvemos un problema de interés en esta tesis, esta es la reducción de la representación reducible generada por la base de las coordenadas internas de la molécula de agua (ver figura)



La representación generada es (3,1,1,3) y la tabla de caracteres del grupo puntual de  $H_2O$  ( $C_{2v}$ ) es

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_y$	$\sigma_x$
$A_1$	1	1	1	1
$B_1$	1	-1	-1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_2$	1	-1	1	-1

$$m_{A_1} = \frac{1}{4} \{ (1)(1)(3) + (1)(1)(1) + (1)(3)(1) + (1)(1)(1) \} = 2$$

$$m_{B_1} = \frac{1}{4} \{ (1)(1)(3) + (1)(-1)(1) + (1)(-1)(1) + (1)(1)(3) \} = 1$$

$$m_{A_2} = m_{B_2} = 0$$

entonces la representación (3,1,1,3) es reducible y su reducción es  $2A_1 \oplus B_1$ .

#### Vibraciones Moleculares.

Hemos visto en el texto que la aproximación de pequeñas oscilaciones hace una descripción de la dinámica en función de coordenadas de simetría o de coordenadas internas, ambas aproximaciones pueden ponerse en correspondencia directa con el potencial cuadrático  $V = \left( \frac{1}{2} \sum_{ij} v_{ij} q_i q_j \right)$  ya que son relacionadas por transformaciones lineales.

Si se encuentran los eigenvectores de la matriz secular, encontrada en el análisis de pequeñas oscilaciones, y se analizan sus propiedades de transformación frente a las operaciones del grupo puntual, se encontrará que estas portan las etiquetas de las representaciones irreducibles del grupo, dadas por la reducción de la representación reducible de las coordenadas internas

Apendice II

A) Funciones de espín electrónico

Para funciones de muchos electrones, una base apropiada de funciones de espín electrónico consistiría en todos los productos de funciones  $\alpha$  y  $\beta$  para los electrones individuales, éstas funciones son de la forma

$$\alpha = |1/2, 1/2\rangle \quad ; \quad \beta = |1/2, -1/2\rangle \quad \dots \quad (\text{A. II.1})$$

Para moléculas con cuatro electrones tendremos

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = |1/2, 1/2\rangle \quad \text{y} \quad \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = |1/2, -1/2\rangle.$$

Estas funciones dan origen a los siguientes dieciseis productos

$$\begin{aligned} & \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \\ & \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \beta_4; \alpha_1 \alpha_2 \beta_3 \alpha_4; \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4; \beta_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \\ & \alpha_1 \alpha_2 \beta_3 \beta_4; \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \beta_4; \beta_1 \alpha_2 \alpha_3 \beta_4; \alpha_1 \beta_2 \beta_3 \alpha_4; \beta_1 \alpha_2 \beta_3 \alpha_4; \beta_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4 \\ & \beta_1 \beta_2 \beta_3 \alpha_4; \beta_1 \beta_2 \alpha_3 \beta_4; \beta_1 \alpha_2 \beta_3 \beta_4; \alpha_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4 \\ & \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4 \end{aligned} \quad \dots \quad (\text{A. II.2})$$

En general, si  $n$  es el número de electrones que tiene la molécula. Se tendrán  $2^n$  productos de funciones. Tomamos éstos como base para encontrar las funciones propias de  $\hat{H}_{ee}$ . Sabemos que los elementos de  $S_n^n$  conmutan con dicho Hamiltoniano, por lo tanto las representaciones irreducibles de  $S_n^{(\sigma)}$  nos servirán para etiquetar los  $2^n$  productos de funciones que aparecen en la ecuación (A. II.2).

Por otro lado, la acción de los elementos de  $S_n^{(\sigma)}$  sobre las  $2^n$  funciones base generará una representación reducible del grupo simétrico  $S_n^{(\sigma)}$ , la cual puede reducirse con los métodos generales de reducción de representaciones (20). Posteriormente se utilizan proyectores adecuados para encontrar combinaciones lineales de funciones base que porten la simetría de las representaciones irreducibles de  $S_n^{(\sigma)}$ . Un procedimiento totalmente análogo podrá hacerse con las funciones de espín nuclear y los productos de éstas.

Veremos como se comportan las funciones de la ecuación (A. II.2) ante las operaciones del grupo  $S_4$ . Es fácil ver que tanto  $\alpha\alpha\alpha\alpha$  como  $\beta\beta\beta\beta$  generarán la representación  $\Gamma_1$  frente a las operaciones del grupo puesto que



$$E \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 = \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4$$

$$(12) \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 = \alpha_2 \alpha_1 \alpha_3 \alpha_4 \quad \dots \text{etc.}$$

La tabla (A.II.1) muestra los caracteres de las representaciones irreducibles del grupo  $S_4^{(4)}$ .

$S_4^{(4)}$	$(1)(1)(1)(1)$	$(2)(2)$	$(3)(1)$	$(4)$	$(2)(1)(1)(1)$
$T_1$	1	1	1	1	1
$T_2$	1	-1	1	-1	1
$T_3$	1	0	-1	0	2
$T_4$	3	1	0	-1	-1
$T_5$	3	-1	0	1	-1

Tabla (A.II.1) Caracteres del grupo  $S_4$ .

Para generar la representación reducible de  $S_4$  con la base (A.I.2) deberíamos usar las dieciseis funciones de dicha base, sin embargo reduciremos ese problema, generando una representación del grupo con cada renglón de la ecuación (A.II.2). La representación general es igual a la suma directa de cada una de éstas.

Ejemplificaremos el procedimiento con las cuatro funciones del segundo renglón de (A.II.2), y posteriormente daremos el resultado general. Las propiedades de transformación de las funciones

$\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \beta_4$ ,  $\alpha_1 \alpha_2 \beta_3 \alpha_4$ ,  $\alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \alpha_4$ ,  $\beta_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4$ , aparecen resumidas en la tabla (A.I.2).

$(1)(1)(1)(1)$	$(2)(2)$	$(3)(1)$	$(4)$	$(2)(1)(1)(1)$
$\alpha \alpha \alpha \beta$	$\alpha \alpha \alpha \beta$	$\alpha \alpha \alpha \beta$	$\beta \alpha \alpha \alpha$	$\alpha \alpha \beta \alpha$
$\alpha \alpha \beta \alpha$	$\alpha \alpha \beta \alpha$	$\beta \alpha \alpha \alpha$	$\alpha \alpha \alpha \beta$	$\alpha \alpha \alpha \beta$
$\alpha \beta \alpha \alpha$	$\beta \alpha \alpha \alpha$	$\alpha \alpha \beta \alpha$	$\alpha \alpha \beta \alpha$	$\beta \alpha \alpha \alpha$
$\beta \alpha \alpha \alpha$	$\alpha \beta \alpha \alpha$	$\alpha \beta \alpha \alpha$	$\alpha \beta \alpha \alpha$	$\alpha \beta \alpha \alpha$
$\chi(R) = 4$	2	1	0	0

Tabla (A.I.2). Propiedades de transformación y caracteres de la "base" dado por el segundo renglón de la ecuación (A.II.2).

La representación generada por las funciones base anteriores se reduce a lo siguiente

$$\Gamma^{\text{Red}} = \Gamma_1 \oplus \Gamma_4, \quad \dots \text{(A.II.3)}$$

ésta representación coincidirá con aquella proveniente de intercambiar  $\alpha$  por  $\beta$  en la tabla (A.II.2). Por otro lado la reducción de la representación generada por el conjunto de funciones  $\alpha\alpha\beta\beta$ ,  $\alpha\beta\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha\alpha\beta$ ,  $\alpha\beta\alpha\beta$ ,  $\beta\alpha\beta\alpha$ ,  $\beta\beta\alpha\alpha$  tiene la forma

$$\Gamma^{\text{Red}} = \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3 \dots \quad \dots \text{(A.II.4)}$$

La tabla (A.II.3) contiene todos los resultados de nuestro procedimiento

base	simetría
$\alpha \alpha \alpha \alpha$	$\Gamma_1$
$\beta \beta \beta \beta$	$\Gamma_1$
$\alpha\alpha\alpha\beta$ , $\alpha\alpha\beta\alpha$ , $\alpha\beta\alpha\alpha$ , $\beta\alpha\alpha\alpha$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2$
$\beta\beta\beta\alpha$ , $\beta\beta\alpha\beta$ , $\beta\alpha\beta\beta$ , $\alpha\beta\beta\beta$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2$
$\alpha\alpha\beta\beta$ , $\alpha\beta\alpha\beta$ , $\alpha\beta\beta\alpha$ , $\beta\alpha\beta\alpha$ , $\beta\alpha\alpha\beta$	$\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_3$

Tabla (A.II.3)

Entonces la base de los dieciséis productos de funciones dados en (A.II.1) generarán la siguiente representación reducida

$$\Gamma^{(16)} = 5 \Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus 3 \Gamma_3 \dots \quad \dots \text{(A.II.5)}$$

y hemos clasificado las funciones de espín electrónico con el grupo de permutaciones electrónicas.

Puesto que estamos trabajando con funciones de espín electrónico que son independientes de las coordenadas nucleares y, por otro lado, sabemos que  $|S, m_s\rangle$  son invariantes ante  $E^+$ . Entonces  $\alpha$  y  $\beta$  se clasificarán totalmente simétrica de  $G_{\text{spin}}$  y  $E^+$  respectivamente.

B) Funciones de espín nuclear.

Las funciones que tendremos ahora serán de la forma  $|I_\alpha, m_\alpha\rangle$ , donde  $I_\alpha$  es el número cuántico de espín nuclear y  $m_\alpha = -I_\alpha, -I_\alpha+1, \dots, I_\alpha$ .

Las funciones de espín nuclear, generarán la representación  $D^{\alpha}$  del grupo K (espacial). Para el caso de una molécula con fórmula mínima



dado que  $m_{I_{\alpha}} = -I_{\alpha}, \dots, I_{\alpha}$ ; para un núcleo con espín  $I_A$ , tendremos  $(2I_A + 1)$  posibles funciones. Luego si la molécula tiene a núcleos A, se tendrían  $(2I_A + 1)^a$  productos de funciones de espín nuclear posibles. Para el caso general dado en la ecuación (A.II.4), tendremos que el número total de productos de funciones es

$$(2I_A + 1)^a (2I_B + 1)^b (2I_C + 1)^c \dots \text{etcétera} \quad \dots \text{(A.II.7)}$$

puesto que el valor de  $m_{I_{\alpha}}$  depende de cuanto sea el valor de  $I_{\alpha}$  entonces cada una de las funciones se puede ver como

$$|m_{A_1}(A_1) m_{A_2}(A_2) m_{A_3}(A_3) \dots m_{A_a}(A_a) m_{B_1}(B_1) \dots \rangle \quad \dots \text{(A.II.8)}$$

donde el efecto de una permutación sobre alguna de las funciones (A.II.8) será claro. Por ejemplo

$$(1234) |m_{A_1} m_{A_2} m_{A_3} m_{A_4} \dots \rangle = |m_{A_2} m_{A_3} m_{A_4} m_{A_1} \dots \rangle;$$

es importante hacer notar que las permutaciones que actúan sobre una determinada función de espín nuclear del tipo (A.II.8), mantendrá constante el número de  $m_A, m_B$ , etcétera; esto coincide con el caso

anterior de las funciones de espín electrónico, donde los números A y B siempre se mantenían independientemente de la permutación que se haya hecho.

Deseamos ahora encontrar la representación reducible generada con la base (A.II.8); para ello procederemos como en el punto A. Analizaremos dos casos que son de interés para nosotros, ya que a lo largo de este trabajo hemos hecho incapié en estas dos moléculas. Estas son el agua y el amoníaco:  $H_2O^{16}, {}^{14}NH_3$ .

En el caso del agua, tenemos un átomo de oxígeno y dos átomos de hidrógeno. El grupo completo de permutaciones nucleares es trivial:

tendremos

$$G^{\text{CPN}} = S_1 \otimes S_2 = S_2.$$

Analizaremos entonces el comportamiento de las funciones de espín nuclear frente a las operaciones del  $G^{\text{CPN}}$ ; encontraremos la representación reducible generada por esta base y posteriormente, mediante el uso del proyector; encontraremos las combinaciones lineales de funciones base que se transforman como representaciones irreducibles del grupo de simetría, en este caso,  $S_2$ .

Para el par de protones tendremos que cada uno tiene funciones de espín del tipo  $I_1^{(1)}$ ,  $I_1^{(2)}$ ; esto es  $|1/2, 1/2\rangle$ ,  $|1/2, -1/2\rangle$ . Los productos posibles entre estas funciones serán

$$\begin{aligned} & I_1^{(1)} I_2^{(1)} \\ & I_1^{(1)} I_2^{(2)} \\ & I_1^{(2)} I_2^{(1)} \\ & I_1^{(2)} I_2^{(2)} ; \end{aligned}$$

esta base se transforma tal como los resultados de la tabla (A-14)

R	E	(12)
$I_1^{(1)} I_2^{(1)}$	$I_1^{(1)} I_2^{(1)}$	$I_1^{(1)} I_2^{(2)}$
$I_1^{(1)} I_2^{(2)}$	$I_1^{(2)} I_2^{(1)}$	$I_2^{(2)} I_2^{(1)}$
$I_1^{(2)} I_2^{(1)}$	$I_1^{(1)} I_2^{(2)}$	$I_1^{(1)} I_2^{(2)}$
$I_1^{(2)} I_2^{(2)}$	$I_1^{(2)} I_2^{(2)}$	$I_1^{(2)} I_2^{(2)}$
$\chi(R)$	4	4

Tabla (A-14)

Por otra parte, el grupo completo de permutaciones nucleares resultó ser  $S_2$ . Entonces haremos la reducción de la representación  $\Gamma^{\text{red}} = (4, 2)$

generada por la acción de  $S_2$  sobre la base de funciones de espín nuclear  $I_1^{(1)} I_2^{(2)}$ , mediante técnicas totalmente similares a las del apartado anterior de este apéndice. Utilizando la tabla de caracteres del grupo  $S_2$  y las fórmulas de reducción para grupos se obtiene que

$$\Gamma^{red} = 3 \square \oplus \square \quad \dots (A.11.9)$$

Deseamos ahora construir combinaciones lineales de acuerdo a la simetría; es decir, combinaciones simétricas y antisimétricas<sup>1</sup>. Para ello utilizamos el ~~el~~ proyector y se obtiene

$$\phi_1^{\square} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ I_1^{(1)} I_2^{(2)} + I_2^{(1)} I_1^{(2)} \right] \quad \dots (A.11.10)$$

$$\phi_2^{\square} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ I_1^{(1)} I_2^{(2)} - I_2^{(1)} I_1^{(2)} \right] \quad \dots (A.11.10b)$$

Las funciones  $I_1^{(1)} I_2^{(1)}$  e  $I_1^{(2)} I_2^{(2)}$  obviamente generan la representación totalmente simétrica de  $S_2$ . Sería trivial utilizar con ellos el proyector; reescribimos nuestros resultados en la Tabla (A.11.5). Nótese que la columna del lado derecho en esta tabla coincide con la reducción (A.11.9), lo cual hace consistentes nuestros resultados.

Producto de funciones	Simetría
$I_1^{(1)} I_2^{(1)}$	$\square$
$I_1^{(2)} I_2^{(2)}$	$\square$
$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ I_1^{(1)} I_2^{(2)} + I_2^{(1)} I_1^{(2)} \right]$	$\square$
$\frac{1}{\sqrt{2}} \left[ I_1^{(1)} I_2^{(2)} - I_2^{(1)} I_1^{(2)} \right]$	$\square$

Tabla (A.11.5)

1. Puesto que en éste caso no tenemos representaciones mezcladas.

Procediendo de forma equivalente se pueden encontrar para el amoníaco los resultados que aparecen en la Tabla (A.II.4) →

Producto de funciones

Simetría

$$I_1^{(4)} I_2^{(4)} I_3^{(4)}$$

$\Gamma_4$

$$[(I_1^{(4)} I_2^{(4)} I_3^{(4)} + I_1^{(4)} I_2^{(2)} I_3^{(4)} + I_1^{(2)} I_2^{(4)} I_3^{(4)}) / \sqrt{3}]$$

$\Gamma_4$

$$[(I_1^{(2)} I_2^{(2)} I_3^{(4)} + I_1^{(2)} I_2^{(4)} I_3^{(2)} + I_1^{(4)} I_2^{(2)} I_3^{(2)}) / \sqrt{3}]$$

$\Gamma_4$

$$I_1^{(2)} I_2^{(2)} I_3^{(2)}$$

$\Gamma_4$

$$[(2I_1^{(4)} I_2^{(2)} I_3^{(2)} - I_1^{(4)} I_2^{(2)} I_3^{(4)} - I_1^{(2)} I_2^{(4)} I_3^{(4)}) / \sqrt{6}]$$

$$[(I_1^{(4)} I_2^{(2)} I_3^{(4)} - I_1^{(2)} I_2^{(4)} I_3^{(4)}) / \sqrt{2}]$$

$\Gamma_3$

$$[(2 I_1^{(2)} I_2^{(2)} I_3^{(4)} + I_1^{(2)} I_2^{(4)} I_3^{(2)} + I_1^{(4)} I_2^{(2)} I_3^{(2)}) / \sqrt{6}]$$

$\Gamma_3$

$$[(I_1^{(2)} I_2^{(4)} I_3^{(2)} - I_1^{(4)} I_2^{(2)} I_3^{(2)}) / \sqrt{2}]$$

Tabla (A.II.4)

### Apéndice III. Rotaciones equivalentes.

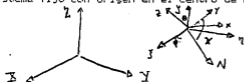
Es de importancia fundamental el concepto de rotaciones equivalentes para llevar a cabo la clasificación de las funciones de onda rotacionales. Una rotación equivalente está definida como la rotación producida por la acción de un elemento del grupo CPIN sobre los ángulos de Euler.

Existen métodos para determinar las rotaciones equivalentes, a saber:

- (I) Método geométrico.
- (II) Método algebraico.

#### (I) Método geométrico.

El método I requiere de un gran cuidado al trazar el esquema cuando se realiza la elección del sistema de ejes fijos en la molécula, y un sistema fijo con origen en el centro de masas.



Para el uso del método I es necesario que para algún elemento de cada clase del grupo CPIN se analice la acción sobre los ángulos de Euler de dicho elemento y así encontrar la rotación equivalente<sup>4</sup>. Nosotros no utilizamos este método.

#### (II) Método algebraico (II).

Aunque en apariencia este procedimiento parece más laborioso es más seguro que el método I, pues no pueden ocurrir confusiones de tipo geométrico. Sin embargo, para introducir este procedimiento, es necesario hablar de la transformación del sistema paralelo al sistema de laboratorio ( $\xi, \eta, \zeta$ ) hacia el sistema de ejes fijos en la molécula.

<sup>4</sup> Recordar que los ángulos de Euler están definidos respecto a un sistema de coordenadas ortogonales fijo y paralelo al sistema de laboratorio.

Dado que  $(x, y, z)$  no es más que una rotación del sistema original  $(\xi, \eta, \zeta)$ , se tiene que una transformación ortogonal nos llevará del uno al otro, es decir:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = S(\theta \phi \chi) \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{pmatrix}$$

donde  $S(\theta \phi \chi)$  es una matriz de  $3 \times 3$  que nos lleva del sistema fijo al sistema fijo en la molécula.

La forma explícita de  $S(\theta \phi \chi)$  aparece en el apéndice I (Tabla I) del libro de Wilson (8), y es

$$S(\theta \phi \chi) =$$

$$\begin{pmatrix} \cos\theta \cos\phi \cos\chi - \sin\phi \sin\chi & \cos\theta \sin\phi \cos\chi + \cos\phi \sin\chi & -\sin\theta \cos\chi \\ -\cos\theta \cos\phi \sin\chi - \sin\phi \cos\chi & -\cos\theta \sin\phi \sin\chi + \cos\phi \cos\chi & \sin\theta \sin\chi \\ \sin\theta \cos\phi & \sin\theta \sin\phi & \cos\theta \end{pmatrix}$$

como  $S(\theta \phi \chi)$  es una matriz de rotaciones, es una matriz ortogonal y su inversa es  $S^T$  (es decir la matriz  $S$  transpuesta). Esta nos permite pasar de un sistema de coordenadas  $(x, y, z)$  al otro sistema  $(\xi, \eta, \zeta)$ .

Si analizamos el  $i$ -ésimo átomo de una molécula y lo referimos a cualquiera de los sistemas  $(\xi, \eta, \zeta)$  ó  $(x, y, z)$  se cumple:

$$\begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\phi \cos\chi - \sin\phi \sin\chi & \cos\theta \sin\phi \cos\chi + \cos\phi \sin\chi & -\sin\theta \cos\chi \\ -\cos\theta \cos\phi \sin\chi - \sin\phi \cos\chi & -\cos\theta \sin\phi \sin\chi + \cos\phi \cos\chi & \sin\theta \sin\chi \\ \sin\theta \cos\phi & \sin\theta \sin\phi & \cos\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_i \\ \eta_i \\ \zeta_i \end{pmatrix}$$

que en notación compacta es

$$\begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = S^{-1}(\theta \phi \chi) \begin{pmatrix} \xi_i \\ \eta_i \\ \zeta_i \end{pmatrix}$$



Podemos además hacer la siguiente asignación

$$S^{-1}(\theta \neq X) = \begin{pmatrix} \lambda_{xY} & \lambda_{yY} & \lambda_{zY} \\ \lambda_{x\eta} & \lambda_{y\eta} & \lambda_{z\eta} \\ \lambda_{x\zeta} & \lambda_{y\zeta} & \lambda_{z\zeta} \end{pmatrix}$$

En forma explícita, tenemos que

$$J_i = \lambda_{xY} X_i + \lambda_{yY} Y_i + \lambda_{zY} Z_i$$

$$\eta_i = \lambda_{x\eta} X_i + \lambda_{y\eta} Y_i + \lambda_{z\eta} Z_i$$

$$\zeta_i = \lambda_{x\zeta} X_i + \lambda_{y\zeta} Y_i + \lambda_{z\zeta} Z_i$$

El efecto de algún elemento de cada una de las clases del grupo CPIM puede verificarse utilizando la ecuación anterior; por ejemplo, si tomamos  $E^n$  como elemento del grupo CPIM, se tiene que

$$E^n(J_i, \eta_i, \zeta_i) = (J_i^n, \eta_i^n, \zeta_i^n)$$

es decir

$$J_i^n = \lambda'_{xY} X_i + \lambda'_{yY} Y_i + \lambda'_{zY} Z_i$$

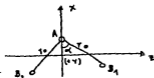
$$\eta_i^n = \lambda'_{x\eta} X_i + \lambda'_{y\eta} Y_i + \lambda'_{z\eta} Z_i$$

$$\zeta_i^n = \lambda'_{x\zeta} X_i + \lambda'_{y\zeta} Y_i + \lambda'_{z\zeta} Z_i$$

$\lambda_{\alpha\beta}$  es justamente el efecto de las operaciones del grupo de simetría de la molécula sobre los ángulos de Euler y es exactamente lo que produce las rotaciones equivalentes.

Resolveremos ahora un ejemplo para ilustrar nuestro método; por comodidad analizaremos el caso de la molécula  $AB_2$  flexionada.

En el sistema de ejes fijos de la molécula



(ty) implica que la elección que hemos tomado es la correspondiente a

un sistema derecho del sistema fijo en la molécula; tomamos la distancia A-B como  $r_0$ .

Las componentes  $y$  y  $z$  de los átomos de la molécula son

$$B_1 \begin{cases} a_{1z} = -r_0 \sin \alpha \\ a_{1y} = 0 \end{cases} ; B_2 \begin{cases} a_{2z} = r_0 \sin \alpha \\ a_{2y} = 0 \end{cases} ; A \begin{cases} a_{3z} = 0 \\ a_{3y} = 0 \end{cases}$$

Para encontrar las componentes en  $x$ , recurrimos al hecho de que el origen es justamente el centro de masas; entonces se cumple

$$\frac{\sum_i m_i X_i}{\sum_i m_i} = 0$$

donde además por construcción de la figura, podemos ver que

$$a_{3x} - a_{1x} = r_0 \cos \alpha$$

Como  $\sum_i m_i X_i = 0$ , tenemos

$$m_H a_{1x} + m_H a_{2x} + m_J a_{3x} = 0$$

Se tiene que  $m_{H_1} = m_{H_2}$

$$a_{1x} = a_{2x}$$

y sustituyendo  $a_{3x} = r_0 \cos \alpha + a_{1x}$  se obtiene

$$a_{1x} = -\frac{m_J}{m} r_0 \cos \alpha$$

donde

$$m \equiv 2m_H + m_J$$

Sustituyendo ahora  $a_{2x} = a_{1x} - r_0 \cos \alpha$  en la misma condición de

$\sum_i m_i X_i = 0$ , encontramos

$$a_{3x} = \frac{2m_H}{m} r_0 \cos \alpha$$

Ya hemos encontrado las coordenadas de nuestra molécula  $AB_2$  en el sistema de ejes fijos, esto es:

$$B_1 \begin{cases} a_{1y} = -\frac{m_J}{m} r_0 \cos \alpha \\ a_{1y} = 0 \\ a_{1z} = -r_0 \sin \alpha \end{cases} ; B_2 \begin{cases} a_{2x} = -\frac{m_J}{m} r_0 \cos \alpha \\ a_{2y} = 0 \\ a_{2z} = r_0 \sin \alpha \end{cases}$$

y finalmente

$$A \begin{cases} a_{2x} = \frac{2mn}{m} r_0 \cos \alpha \\ a_{2y} = 0 \\ a_{2z} = 0 \end{cases}$$

Analizamos ahora las propiedades de transformación de los ángulos de Euler ante la permutación (12)

$$(12) (J, I_A, \eta_A, \gamma_A) = (I'_1, I'_A, \eta'_A, \gamma'_A) = (I_2, I_A, \eta_A, \gamma_A)$$

Entonces

$$I'_1 = I_2 ; \quad I'_A = I_A ; \quad \eta'_A = \eta_A ; \quad \gamma'_A = \gamma_A$$

De la primera de las ecuaciones anteriores, se obtiene

$$x_1 + \lambda'_{1y} y_1 + \lambda'_{1z} z_1 = \lambda_{xy} x_2 + \lambda_{yz} y_2 + \lambda_{zx} z_2$$

Pero es claro que

$$x_1 = a_{1x} ; \quad y_1 = a_{1y} ; \quad z_1 = -r_0 \operatorname{sen} \alpha ; \quad x_2 = a_{2x} ; \quad y_2 = a_{2y} ; \quad z_2 = -r_0 \operatorname{sen} \alpha$$

lo cual, al sustituir en  $I'_1 = I_2$  nos da

$$\lambda_{xy} = \lambda_{xy} ; \quad -\lambda_{yz} = \lambda_{zx}$$

Es decir

$$\cos \theta \operatorname{cosec} \phi \operatorname{cosec} \chi - \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \chi = \cos \theta \operatorname{cosec} \phi \operatorname{cosec} \chi - \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \chi$$

$$-\operatorname{sen} \theta \operatorname{cosec} \phi = \operatorname{sen} \theta \operatorname{cosec} \phi$$

Por otro lado, utilizando las igualdades  $I'_A = I_A ; \eta'_A = \eta_A$  y

$\gamma'_A = \gamma_A$  en las coordenadas calculadas anteriormente

$$x_A = a_{2x} = \frac{2m_A}{m} r_0 \cos \alpha ; \quad y_A = a_{2y} = 0$$

$$z_A = a_{2z} = 0$$

obtenemos

$$\lambda'_{xy} = \lambda_{xy} ; \quad \lambda'_{xz} = \lambda_{xz} ; \quad \lambda'_{yz} = \lambda_{yz}$$

Esto es

$$\cos \theta' \cos \phi' \cos X' - \operatorname{sen} \theta' \operatorname{sen} X' = \cos \theta \cos \phi \cos X - \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} X$$

$$\cos \theta' \operatorname{sen} \phi' \cos X' + \cos \phi' \operatorname{sen} X' = \cos \theta \operatorname{sen} \phi \cos X + \cos \phi \operatorname{sen} X$$

$$- \operatorname{sen} \theta' \cos X' = - \operatorname{sen} \theta \cos X$$

En principio, con esta información se puede calcular la rotación equivalente; sin embargo, haremos algo más aún: veremos la acción de la permutación (12) sobre la coordenada  $y_1$ .

$$(12) Y_1 = Y'_1 = Y_2$$

es decir

$$\operatorname{sen} \theta' \cos X' X_1 + \operatorname{sen} \theta' \operatorname{sen} X' Y_1 + \cos \theta' Z_1 = - \operatorname{sen} \theta \cos X X_2 + \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} X Y_2 + \cos \theta Z_2$$

Nuevamente, de las coordenadas calculadas anteriormente, tenemos que

$$X_1 = X_2 = a_{1x} = a_{2x} \quad ; \quad Y_1 = Y_2 = a_{1y} = a_{2y} = 0$$

y finalmente

$$Z_1 = - Z_2 = - Y_0 \operatorname{sen} \alpha$$

Esto nos dice que

$$\operatorname{sen} \theta' \cos X' = - \operatorname{sen} \theta \cos X$$

y

$$\cos \theta' = - \cos \theta$$

Podríamos tener dos posibilidades para  $\theta$ :

$$\theta' = \begin{cases} \pi - \theta \\ \pi + \theta \end{cases} \quad (\text{caso prohibido puesto que } 0 \leq \theta \leq \pi)$$

Tomando la primera, que nos dice que

$$\operatorname{sen} \theta' = \operatorname{sen} (\pi - \theta) = \operatorname{sen} \theta$$

entonces

$$\cos X' = \cos X$$

Existen también dos posibilidades para  $\chi'$ , que son

$$\chi' = \begin{cases} \chi \\ 2\pi - \chi \end{cases}$$

Por otro lado, de la condición  $-\sin \theta' \cos \phi' = \sin \theta \cos \phi$

dado que elegimos

$$\theta' = \pi - \theta$$

$$\cos \phi' = -\cos \phi$$

y se tienen que satisfacer las ecuaciones

$$\cos \theta' \cos \phi' \cos \chi' - \sin \theta' \sin \chi' = \cos \theta \cos \phi \cos \chi - \sin \theta \sin \chi$$

y

$$\cos \theta' \sin \phi' \cos \chi' + \cos \phi' \sin \chi' = \cos \theta \sin \phi \cos \chi + \cos \phi \sin \chi$$

Sustituyendo

$$\cos \phi' = -\cos \phi \quad \vee \quad \cos \theta' = -\cos \theta$$

encontramos las siguientes igualdades

$$\cos \chi' = \cos \chi ; \sin \phi' \sin \chi' = \sin \phi \sin \chi$$

$$-\sin \phi' \cos \chi' = \sin \phi \cos \chi ; -\sin \chi' = \sin \chi$$

Es decir,

$$-\sin \phi' = \sin \phi ; \cos \phi' = -\cos \phi$$

$$-\sin \chi' = \sin \chi ; \cos \chi' = \cos \chi$$

Las únicas posibilidades permitidas aquí son

$$\phi' = \pi + \phi \quad \vee \quad \chi' = 2\pi - \chi$$

y entonces, el cambio en los ángulos de Euler, es

$$\chi' = 2\pi - \chi$$

$$\phi' = \pi + \phi$$

$$\theta' = \pi - \theta$$

para la permutación (12).

Finalmente, para ser consistentes con la notación de Bunker (30), debemos calcular los momentos de inercia utilizando las coordenadas mencionadas y recordando que

$$I_{xy} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) \quad ; \quad I_{yy} = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) \quad ; \quad I_{zz} = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2)$$

Por tanto, tenemos que

$$I_{xz} = 2m_B r_0^2 \left[ \sin^2 \alpha + \frac{m_A}{m_B} \cos^2 \alpha \right]$$

$$I_{yy} = 2m_B r_0^2 \left[ \frac{m_A}{m_B} (m_A + m_B) \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha \right]$$

$$I_{zz} = \left( 2m_A m_B / m \right) r_0^2 \cos^2 \alpha$$

Dado que hemos analizado la molécula  $AB_2$  en general, tomaremos como ejemplo el agua, para la que

$$m_B = m_H = 1 \text{ u.m.a.}$$

$$\alpha = 52.5^\circ$$

$$m_A = m_O = 16 \text{ u.m.a.}$$

$$\cos^2 \alpha = 0.37 \quad \text{y} \quad \sin^2 \alpha = 0.63$$

Entonces, podemos realizar el cálculo numérico, y notar que

$$I_{yy} = 0.94 (2r_0^2) \quad ; \quad I_{xz} = (0.927) (2r_0^2) \quad ; \quad I_{zz} = 0.329 (2r_0^2)$$

de donde

$$I_{yy} > I_{xz} > I_{zz}$$

Aquí debemos notar dos aspectos: la molécula es un trompo asimétrico, puesto que todos sus momentos de inercia son distintos. Por otro lado, dado que existe la convención de que los ejes principales de inercia a, b, c cumplan que

$$I_{aa} \leq I_{bb} \leq I_{cc}$$

podemos fácilmente notar que

$$z = a$$

$$x = b$$

$$y = c$$

A esta elección de ejes, se le llama  $I^r$  (r=right), ya que el sistema

de ejes fijos en la molécula es derecho. Por otra parte, cuando  $z = a, b$  o  $c$  la elección se llama I, II ó III.

Finalmente, comparando la tabla 7.1 de Bunker (30) que dados los cambios en los ángulos de Euler encontrados anteriormente, podemos → identificar la permutación (12) con la rotación  $R_z^\pi$ , la cual también puede denominarse  $R_x^\pi$ , ya que las rotaciones se realizan alrededor del eje  $x$ .

Si comparamos nuestros resultados con la tabla A.4. del Apéndice A de Bunker (30), podemos ver que la permutación (12) tiene como rotación equivalente  $R_y^\pi$ . Esto coincide con nuestro resultado  $R_x^\pi$  puesto que hemos mostrado que en el sistema  $I'$ ,  $x=b$ .

Procediendo de esta manera se pueden encontrar todas las rotaciones equivalentes que aparecen en las tablas de caracteres de los grupos de la molécula.

IV) BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Knight D.M. "Classical Scientific Papers (Chemistry)"  
Mills and Bou Limited London (1968)
- 2.- Lowdin P.O. Molecules in Physics, Chemistry and  
Biology, Vol. II (1988).
- 3.- Kilpatrick J.E. et al, J. Am. Chem. Soc. 69,2483 (1947).
- 4.- Kroto H.W. "Molecular Rotation Spectra"  
John Wiley and Sons (1975).
- 5.- Levine I.N. "Molecular Spectroscopy"  
John Wiley and Sons (1975).
- 6.- Hougen J.T. J. Chem. Phys.,37 [7], 1433-41 (1962).
- 7.- Longuet-Higgins C. J.Chem.Phys.,6 445-63 (1963).
- 8.- Bunker P.H. "Molecular Symmetry and Spectroscopy"  
A.P. (1979).
- 9.- Ezra G.S. "Lecture Notes in Chemistry 28, Symmetry  
Properties of Molecules" Springer Verlag (1982)  
Natanson G.A. Advances in Chemical Physics  
vol. 58 (1958) Ed. I. Prigogino.
- 10.- Altman S.L. "Induced Representations in Crystals and  
Molecules" A.P. (1977).
- 11.- Herzberg G. "Molecular Spectra and Molecular Structure  
(infrared and Raman of Polyatomic Molecules)  
Van Nostran Reinhold Company (1945)
- 12.- Fermi E. Nuovo Cimento 2 277-83 (1932).
- 13.- Feynman R.P. et al "The Feynman Lectures on Physics"  
vol. III Addison Wesley (1962).
- 14.- Harter W.G. y Patterson C.W., J.Chem.Phys. 66 [11],4872-85  
(1975).  
Harter W.G. y Patterson C.W., Phys. Rev. Lett. 30 [5] (1977)
- 15.- Goldstein H. "Classical Mechanics"  
Addison Wesley (1959).
- 16.- Landau L.D. "Mechanics" 3<sup>th</sup> Edition. Pergamon Press (1976)



- 17.- Kellman M.E. J.Phys.Chem. 87 2161-67 (1983).
- 18.- Amar F. et al J.Chem.Phys., 70 1973-85 (1979).
- 19.- Eckart C. Phys. Rev. 47 552-58 (1935).
- 20.- Pople J.A., Sandtry D.P. y Segal G.A.  
     J.Chem.Phys. 43 [10] S129-S135 (1965).  
 Pople J.A. y Segal G.A.  
     J.Chem.Phys. 43 [10] S136-S151 (1965).  
     J.Chem.Phys. 44 [9] 3289-96 (1966).
- 21.- Ter Haar D. "Elements of Hamiltonian Mechanics"  
     North-Holland Publishing Company (1961).
- 22.- Eisenberg J.M. y Greiner W. "Nuclear Models"  
     vol. I North-Holland (1970).
- 23.- Aoki H. Rep. Prog. Phys. 50 655-730 (1987).
- 24.- Wilson E.B., Decius J.C. y Cross P.C.  
     "Molecular Vibrations" Dover (1955).
- 25.- Cotton A. "La Teoría de Grupos Aplicada a la Química"  
     Bishop D. M. "Group Theory and Chemistry"  
     Clarendon Press, OXFORD (1973).
- 26.- Ziomk J.S. "Introductory Group Theory"  
     Plenum Press (1975).
- 27.- Papoušek D., Stone J.M.R. y Spirko V.  
     J. Molec. Spect. 48 17-37 (1973).
- 28.- Shaffer W.H. J.Molec. Spect. 1 69-80 (1957).
- 29.- Burkhard D.G. J. Molec. Spec. 2 197-202 (1953)
- 30.- Infield L. y Hull T.E. Rev. Mod. Phys. 23 [1], 21-68(1951).
- 31.- Pauling L. Y Wilson E.B. Jr. "Introduction to Quantum Mechanics"  
     Mc. Graw Hill (1935) sección 40.
- 32.- Sheng H.F., Barker E.F. y Dennison D.M.  
     Phys. Rev. 60, 786 (1941).
- 33.- Hamermesh M. "Group Theory"  
     Addison Wesley (1962).
- 34.- Coleman A.J. Quantum Chemistry 4, 83-108 (1968).
- 35.- Berry R.S. A General Phenomenology for small clusters, However Floppy. Quantum Dynamics of Molecules, R.G. Woolley

Editor, (Prenum, New York, 1980).

- 36.- Elliott J.P. y Dawberg P.G. "Symmetry in Physics" (2 volumenes)  
Oxford University Press.
- 37.- Lemus R. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM (1984).
- 38.- Watson J.K.G. Can. J. Phys. 43, 1966 (1965).
- 39.- Merzbacher E. "Quantum Mechanics"  
2<sup>th</sup> edition (Wiley).
- 40.- Landau L.D. y Lifshitz E.M. "Quantum Mechanics (non relativistic  
theory) 3<sup>th</sup> edition, Pergamon-Press.
- 41.- Sadtler Tablas de Espectros en Infrarrojo 1<sup>a</sup> Edición (1959).
- 42.- Plyler E.K. y Sleator W.W. Phys. Rev. 37 1493-507 (1931).
- 43.- The Open University "Topología" (1971).
- 45.- Randall H.M. Phys. H.M. Phys. Rev. 52, August; 160-74 (1937).
- 44.- Helminger P., De Lucia F.C. y Gordy W., J. Mol. Spect. 39  
94-97, (1971).
- 47.- Dennison D.M. y Ehlenbeck G.M., Phys. Rev. 41, 313 (1932).
- 48.- Swalen J.D. e Ibers J.A., J.Chem. Phys., 36 [7], 1914-18(1962).
- 49.-Benedict W.A. y Plyler E.K., Can. Jour. of Phys. 35, 1235-41  
(1957).
- 50.- Garing J.S. et al. J.Molec. Spect. 3, 496-527 (1959).
- 51.- Born M. y Huang K. "Dynamical Theory of Crystal Lattices"  
Oxford University Press, Oxford (1955).
- 52.- Lemus R. Tesis Doctoral, Instituto de Ciencias Nucleares  
(1988).
- 53.- Fately W.G. "The Correlation Method" (Wiley Interscience,  
New York, 1972).
- 54.- Rose M.E., "Elementary Theory of Angular Momentum"  
John Wiley and Sons (1957).
- 55.- Petrashen M.J. y Trifonov E.D., Applications of Group  
Theory in Quantum Mechanics. (M.I.T. Press,  
Cambridge MA, 1969).
- 56.- Bunker P.R., in "Vibrational Spectra and Structure"  
edited by J.R. Durig (Marcel Dekker, New York,

1976).

- 57.- Morrison y Boyd "Organic Chemistry"  
3<sup>th</sup> edition.
- 58.- Sykes P. "Mecanismos de Reacción en Química Orgánica"  
Manuales m.r. (1971), Capítulo V.
- 59.- Arnold V.I. "Ordinary Differential Equations"  
M.I.T. Press (1973).
- 60.- Hersbach D.R. y Laurie V.W.  
J. Chem.Phys. 37 [8], 1668-86 (1962).  
J. Chem.Phys. 37 [8], 1687-93 (1962).
- 61.- Atkins P., "Physical Chemistry"  
1<sup>st</sup> edition, 1970, Capítulo 18.
- 62.- Wilson E.B. Jr. , J.Chem.Phys.3, 276-85 (1935).  
Dalton B.J. Molecular Physics 11 N<sup>o</sup> 3, 265-85 (1966).
- 63.- White R.M. y Geballe T.M. "Solid State Physics, Long Range  
Order in Solids", (1979).
- 64.- Margenau H y Murphy G.M. "The Mathematics of Physics and  
Chemistry", Van Nostrand, New York  
(1949).