

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

INTERACCIÓN ROTACIÓN-VIBRACIÓN
EN MOLECULAS ANILLADAS

JORGE LORENZO POLISA

1980



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

CALLE 47 Esq. 115
1900 - LA PLATA (R. A.)

- MEMORANDO -

Para información de:
Señor
Prof.Dr. MARCO A.POGGIO.

Producido por:
DECANO.

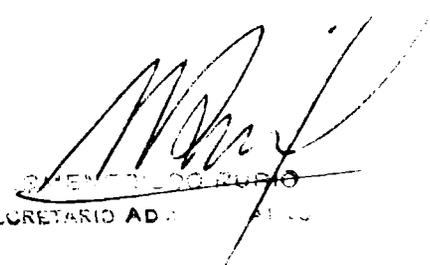
La Plata, 28 de agosto de 1980.

=====

OBJETO: (Exp.n° 700-14890/80)

COMUNICAR al señor Profesor -a sus efectos- que por Resolución del señor Decano del día de la fecha, ha sido designado miembro de una Comisión Especial; solicitando se sirva considerar e informar: el trabajo de Tesis, presentado por el Lic. JORGE LORENZO POUSA.

Además, integran esta Comisión Especial Oscar Sorarrain, Marco A.Poggio, Alberto Capparelli, Carlos Suarez y Luis Mario Boggia


SECRETARIO ADJUNTO

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

INTERACCIÓN ROTACIÓN - VIBRACIÓN

EN MOLÉCULAS ANILLADAS

JORGE LORENZO POUSA

- 1980 -

A MI MADRE

RECONOCIMIENTOS

Antes de iniciar la exposición de esta tesis, quiero dejar expresa constancia de mi agradecimiento a todas aquellas personas que me asistieron durante su elaboración.

En primer término al Dr. Oscar M. Sorraín, quien tomó a su cargo la imprescindible dirección del trabajo. Al Dr. Luis M. Boggia, con quien aparte de considerar aspectos teóricos esenciales, comencé el aprendizaje de los métodos computacionales necesarios. El propio Dr. Boggia me facilitó un programa preparado por él durante su permanencia en el "Laboratorio di Spettroscopia Molecolare, CNR, Bologna, Italia". Luego de algunas modificaciones, ese programa fue ampliamente utilizado aquí.

Al mismo tiempo, deseo puntualizar la valiosa colaboración prestada por los doctores Julio Marañón y Alberto Capparelli con respecto a los métodos de Hilderbrandt y CNDO/2, oportunamente citados en el texto.

Por último, vaya también mi agradecimiento al Centro Superior de Procesamiento de la Información (CESPI) de la Universidad Nacional de La Plata por el uso de sus computadoras IBM 1620 y 360/50, sin las cuales hubiera sido imposible llevar a buen término este trabajo.

I N D I C E

INTRODUCCION I

CAPITULO I

Pág.

Consideraciones teóricas preliminares:

a) Vibraciones	1
b) Rotaciones	7
c) Interacción Rotación- Vibración	18
d) Potenciales de Simple y Doble Mínimo	24

CAPITULO II

El problema de los osciladores perturbados por barreras gaussianas	27
---	----

CAPITULO III

Análisis del proceso de Ring- Puckering	34
--	----

CAPITULO IV

Tres casos particulares:

a) 3- Metilenoxietano	43
b) Sulfuro de Trimetileno	57
c) Seleniuro de Trimetileno	67

BIBLIOGRAFIA

Trabajos	76
Textos	78

APENDICE I	79
------------------	----

APENDICE II	86
-------------------	----

I N T R O D U C C I O N

Tal como opinan James S. Gibson y David O. Harris, los estudios realizados en los campos de microondas e infrarrojo han provisto una gran cantidad de información acerca de la dinámica y las funciones de energía potencial, pertenecientes a pequeñas moléculas anilladas de cuatro átomos, y en relación a ciertas vibraciones de baja frecuencia que dichas moléculas suelen presentar y que son responsables del curvamiento de sus estructuras anulares.

La intención que motiva estas investigaciones es entender y caracterizar, de un modo cuantitativo, las fuerzas que entran en juego en ese fenómeno conocido bajo el nombre de "ring puckering". Como es lógico, la naturaleza de la vibración depende de la función potencial que gobierna el modo; y esta, a su vez, es consecuencia de las magnitudes relativas de dos fuerzas opuestas de gran intensidad que compiten entre sí.

Una de ellas, la tensión propia del anillo, tiende a mantener plana la estructura de la molécula. Esto resulta comprensible con sólo detenerse a examinar el hecho de que una eventual curvatura de ese mismo anillo disminuiría aún más el grandor de los ángulos internos, de por sí altamente tensionados, provocando un incremento de la energía potencial. La fuerza restante, abiertamente opuesta a la anterior, viene dada por una barrera a la rotación interna que procede de la presencia de grupos metílicos adyacentes. Estos últimos traducen su acción a través de fuerzas torsionales que, actuando alrededor de los enlaces interatómicos, procuran hacer que el anillo adopte una configuración curva.

La imagen final de la molécula no es otra cosa que el reflejo de un delicado balance que se establece entre ambos tipos de fuerzas. Resulta claro que si las contribuciones a la torsión predominan, la función potencial tendrá un doble mínimo. Obviamente, esto implica la existencia de una barrera a la configuración plana. Se advierte de inmediato que una barrera elevada da como resultado una estructura de equilibrio del anillo molecular que no será plana, en tanto que una barrera muy baja es concomitante con una disposición de equilibrio del anillo esencialmente plana.

Surge, pues, la pregunta: ¿ cómo intentar una aproximación al conocimiento, en forma y magnitud, de esta barrera para un caso específico ?

Es posible hallar una respuesta a este interrogante, analizando las variaciones de las llamadas constantes rotacionales en función del número cuántico vibracional, con la ayuda de las separaciones relativas de energía asociadas a los estados vibracionales. La interacción rotación-vibración otorga el marco de referencia adecuado para comprender cabalmente esta problemática.

Pero ya es tiempo de esbozar un plan general de trabajo, al cual le iremos efectuando oportunamente agregados complementarios, que haga factible realizar un estudio de los fenómenos de "ring puckering" ya citados, así como de sus consecuencias inmediatas, en una serie de moléculas anilladas de características similares.

Debemos ante todo puntualizar que la variación de las constantes rotacionales (A, B y C) brinda un elemento de juicio primordial para poder extraer conclusiones acerca de aquellos modos de vibración que presenta la molécula, a causa de los cuales se curva su estructura. Por tal motivo cuentan, no sólo los valores experimentales de A, B y C, sino también los obtenidos a través de un proceso de cálculo. Para lograr esto último, desde un enfoque puramente geométrico, es necesario suponer un modelo específico del comportamiento vibratorio de la molécula. La aceptación o el rechazo posterior de ese modelo dependerá, como es natural, de los resultados que se presenten al comparar las variaciones de A, B y C predichas por él, con las correspondientes a los datos experimentales.

También es posible, y así lo haremos en su momento, abordar la cuestión desde un punto de vista distinto, que consiste en trabajar en base a un hamiltoniano de oscilador armónico perturbado, en grado variable, por una barrera gaussiana. Aún cuando en este caso no se establece ninguna hipótesis "a priori" relativa al modelo vibratorio, puede determinarse la función potencial por medio de un ajuste de mínimos cuadrados entre ciertos desarrollos en serie de Taylor de A, B y C y sus respectivos valores empíricos.

A los efectos de arrojar alguna luz sobre el problema de la interacción rotación-vibración, será conveniente plantear y resolver un modelo mecánico sencillo que permita comprender la estrecha relación existente entre las respectivas variaciones del

número cuántico vibracional y de las constantes A, B y C.

Tal cual ha sido apuntado, se extraen de esto valiosas conclusiones que se hallan referidas tanto a los modos específicos como a la forma de la función potencial. A guisa de anticipo podemos consignar que si esta última corresponde a un oscilador armónico puro (o casi puro) las constantes rotacionales presentarán una variación lineal; de lo contrario dicha variación será en zig-zag. Claro está que en el primer caso la molécula tendrá una estructura anular de equilibrio esencialmente plana; y en el segundo caso, una no plana.

Finalmente, utilizaremos métodos relacionados con la teoría de orbitales moleculares, como por ejemplo el CNDO/2, para establecer resultados ulteriores que nos posibiliten una visión aún más clara del objetivo propuesto.

C A P I T U L O I

A fin de poder comprender e interpretar con justeza los resultados obtenidos en esta tesis, y con la idea adicional de que ella sea lo más autocontenida posible, es útil hacer una exposición de aquellos tópicos más importantes, relacionados con el problema de las vibraciones y rotaciones moleculares.

a) VIBRACIONES

Es un hecho perfectamente conocido que la ecuación de Schrödinger en una dimensión, y para un potencial oscilador armónico, asume la forma:

$$(1) \quad \mathcal{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

con \mathcal{H} , operador hamiltoniano = $\frac{1}{2} \left(\frac{p_{op}^2}{m} + m\omega^2 x^2 \right)$

dónde:

$$p_{op} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

m = masa de la partícula.

$\omega = 2\pi\nu_0$ = frecuencia angular fundamental.

E = energía del sistema.

Resulta conveniente definir las constantes:

$$(2) \quad \alpha = \frac{m\omega}{\hbar} \quad ; \quad \epsilon = \frac{2E}{\hbar\omega} \quad ;$$

y los operadores adimensionales:

$$(3) \quad \xi = \sqrt{\alpha} x \quad ; \quad \rho = \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega m}} p_{op} = \frac{1}{i} \frac{d}{d\xi}$$

Utilizando estos operadores definimos asimismo el hamiltoniano adimensional:

$$(4) \quad \bar{\mathcal{H}} = \frac{\mathcal{H}}{\hbar\omega} = \frac{1}{2} \left(-\frac{d^2}{d\xi^2} + \xi^2 \right) = \frac{1}{2} (\rho^2 + \xi^2)$$

que satisface la ecuación de autovalores:

$$(5) \quad \bar{\mathcal{H}} \Psi(\xi) = \frac{1}{2} \epsilon \Psi(\xi)$$

A causa de la forma que tiene ϵ , es evidente que \mathcal{H} y $\bar{\mathcal{H}}$ poseen las mismas autofunciones. La ecuación de onda puede, ahora, escribirse así:

$$(6) \quad \frac{d^2 \Psi(\xi)}{d\xi^2} + (\epsilon - \xi^2) \Psi(\xi) = 0$$

La ventaja de expresar esta ecuación de una forma adimensional, radica en el hecho de que conduce a soluciones (o a ecuaciones adicionales) independientes de las magnitudes de cualquiera de las constantes que aparecen en un dado sistema específico.

Para no desviarnos del cauce de las ideas fundamentales, trasladamos el formalismo matemático de la resolución de (6) al apéndice I, y resumimos las conclusiones básicas de la teoría del oscilador armónico como sigue:

- 1) Puesto que $\bar{\mathcal{H}}$ es un operador hermítico, sus autofunciones -que son soluciones de (6)- forman un conjunto completo:

$$\{ \Psi_v(\xi) \}$$

La expresión general de $\Psi_v(\xi)$ es:

$$(7) \quad \Psi_v(\xi) = N_v H_v(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

dónde v = número cuántico vibracional, define el autoestado correspondiente.

$$N_v = \text{constante de normalización} = \left[\frac{1}{2^v v!} \pi^{-1/2} \right]^{1/2}$$

$H_v(\xi)$ = polinomio de Hermite de orden v .

En términos de la variable x , (7) pasaría a ser:

$$(8) \quad \Psi_v(x) = N'_v H_v(x) e^{-\frac{1}{2} \alpha x^2}$$

$$\text{con } N'_v = \left[\frac{1}{2^v v!} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \right]^{1/2}$$

Naturalmente, $\{ \Psi_v(x) \}$ configura un conjunto completo de autofunciones, ya que \mathcal{H} es también hermítico.

- 2) Cada estado cuántico posee una energía cuyo valor viene dado por:

$$(9) \quad \epsilon_v = 2v + 1$$

pero, como $\epsilon_v = 2 E_v / h \nu$; entonces:

$$(10) \quad E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

Vemos así que la energía de un oscilador armónico está cuantificada en unidades de $h \nu_0 / 2$. La mínima energía que un oscilador puede tener es $E_0 = h \nu_0 / 2$ (energía del punto cero). Más aún, los niveles sucesivos se hallan equiespaciados. En efecto:

$$E_{v+1} = h \nu_0 \left[(v+1) + \frac{1}{2} \right]$$

$$E_v = h \nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right),$$

luego, $\forall v$: $E_{v+1} - E_v = h \nu_0$

- 3) Una importantísima propiedad de las autofunciones $\Psi_v(\xi)$, que surge como consecuencia de la hermiticidad de \bar{H} , es que resultan ortogonales por ocurrir que:

$$(11) \quad \int_{-\infty}^{\infty} H_v(\xi) H_w(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = 0 \quad \text{si } v \neq w$$

Por lo tanto, y retornando a la variable x , es inmediato que:

$$(12) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_v(x) \Psi_p(x) dx = \delta_{vp}$$

dónde $\delta_{vp} = \text{delta de Kronecker} = \begin{cases} 1 & \text{si } v = p \\ 0 & \text{si } v \neq p \end{cases}$

- 4) Recordemos que se dice que un conjunto $\{\phi_n(x)\}$ de funciones es completo, si cualquier función arbitraria $f(x)$ que satisfaga las mismas condiciones restrictivas que $\{\phi_n(x)\}$ puede ser desarrollada como:

$$(13) \quad f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \phi_n(x)$$

donde los $\{c_n\}$ son coeficientes constantes (reales o complejos). Multiplicando ambos miembros de (13) a izquierda por $\phi_m^*(x)$ e integrando sobre todo el espacio de configuración, obtenemos - en la notación de Dirac -:

$$(14) \quad \langle \phi_m(x) | f(x) \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \langle \phi_m(x) | \phi_n(x) \rangle$$

Si las $\{\phi_n(x)\}$ son ortonormales, entonces:

$$(15) \quad \langle \phi_m(x) | \phi_n(x) \rangle = \delta_{nm}, \text{ y la ecuación (14)}$$

queda:

$$(16) \quad c_m = \langle \phi_m(x) | f(x) \rangle$$

c_m es lo que se denomina: coeficiente de Fourier. Las funciones $\{\phi_n(x)\}$, que forman un espacio completo, constituyen, pues, una base o sistema de coordenadas para la representación de funciones en ese espacio. Decimos también que las funciones $\{\phi_n(x)\}$ desarrollan el espacio.

NOTA:

La definición de completitud dada por la ecuación (13), es en realidad muy restringida para propósitos prácticos, ya que requiere que $f(x)$ sea igual a su desarrollo para todos los valores de x . Resulta que podemos formular un requisito de completitud modificado, aún en el caso en que falle la igualdad estricta de (14), escribiendo:

$$(17) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \int \left| f(x) - \sum_{j=1}^n c_j \phi_j(x) \right|^2 dx = 0$$

Si se satisface (17), se dice que $f(x)$ está "aproximada en media" por la serie (13), y la completitud se interpreta como completitud media con respecto a una tal aproximación.

Ahora bien: como las autofunciones del oscilador armónico forman un conjunto completo, según fue mencionado, todas las consideraciones recién efectuadas tienen perfecta validez para ellas.

- 5) Por existir estrecha relación con el punto 4), y teniendo en cuenta el uso que de esto haremos "a posteriori", conviene recordar aquí que los operadores diferenciales de la mecánica cuántica pueden ser representados por matrices; y que las propiedades algebraicas de tales operadores se reflejan en sus representaciones matriciales. Consideremos, por ejemplo, un cierto operador hermítico \mathcal{A} que tenga un conjunto discreto de autofunciones (generalmente un número infinito) dado por:

$$(18) \quad \begin{aligned} \mathcal{A} \phi_1 &= \lambda_1 \phi_1 \\ \mathcal{A} \phi_2 &= \lambda_2 \phi_2 \\ &\dots\dots\dots \\ \mathcal{A} \phi_i &= \lambda_i \phi_i \\ &\dots\dots\dots \end{aligned}$$

Sean ahora \mathcal{F} y \mathcal{G} , dos operadores hermíticos cualesquiera definidos en el mismo dominio que \mathcal{A} . Definimos las integrales:

$$(19) \quad F_{ij} = \langle \phi_i | \mathcal{F} | \phi_j \rangle \quad ; \quad G_{ij} = \langle \phi_i | \mathcal{G} | \phi_j \rangle$$

como los elementos de matriz de los operadores \mathcal{F} y \mathcal{G} , respectivamente, en la base $\{\phi_i\}$. \mathcal{F} y \mathcal{G} tienen, pues, la siguiente representación matricial:

$$(20) \quad F = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & \dots \\ F_{21} & F_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad G = \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots \\ G_{21} & G_{22} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

En la práctica se acostumbra a utilizar conjuntos-base truncados, de forma tal que las matrices (20) resultan finitas. Es muy sencillo verificar la validez de las siguientes demostraciones:

$$(F + G)_{ij} = \langle \phi_i | \mathcal{F} + \mathcal{G} | \phi_j \rangle = \langle \phi_i | \mathcal{F} | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \mathcal{G} | \phi_j \rangle = F_{ij} + G_{ij}$$

$$(FG)_{ij} = \langle \phi_i | \mathcal{F} \mathcal{G} | \phi_j \rangle = \langle \phi_i | \mathcal{F} | \mathcal{G} \phi_j \rangle$$

Vemos que $\mathcal{G} \phi_j$ es justamente una función (vector) en el espacio desarrollado por la base $\{\phi_j\}$, y que por lo tanto puede ser expresado así:

$$\mathcal{G} \phi_j = \sum_k \phi_k c_{kj}$$

donde los c_{kj} son, en general, coeficientes complejos. Si la base es ortonormal, entonces c_{kj} es un coeficiente de Fourier, tal como fue definido en su oportunidad, y lo escribimos:

$$c_{kj} = \langle \phi_k | \mathcal{G} \phi_j \rangle = \langle \phi_k | \mathcal{G} | \phi_j \rangle = G_{kj}$$

Por lo tanto:

$$(FG)_{ij} = \langle \phi_i | \mathcal{F} | \sum_k \phi_k G_{kj} \rangle = \sum_k \langle \phi_i | \mathcal{F} | \phi_k \rangle G_{kj} = \sum_k F_{ik} G_{kj}$$

Por último, es evidente que:

$$(k F)_{ij} = k F_{ij} \quad ; \quad k = \text{constante}$$

Además, si dos operadores conmutan, sus representaciones matriciales también lo hacen. Con claridad vemos que es totalmente lícito, a modo de ejemplo concreto, identificar al operador \mathcal{A} con el hamiltoniano del oscilador armónico, y a $\{\phi_i\}$ con su propio conjunto de autofunciones. Los operadores \mathcal{F} y \mathcal{G} pueden ser cualesquiera. Justamente, una de las tareas realizadas, que expondremos más adelante, requirió el cálculo de los elementos de matriz del operador:

$$\exp(-\beta \xi^2)$$

en la base del oscilador armónico.

- 6) Finalmente, no está demás presentar un gráfico de los primeros autovalores y autofunciones del operador $\bar{\mathcal{H}}$: (Fig. 1)

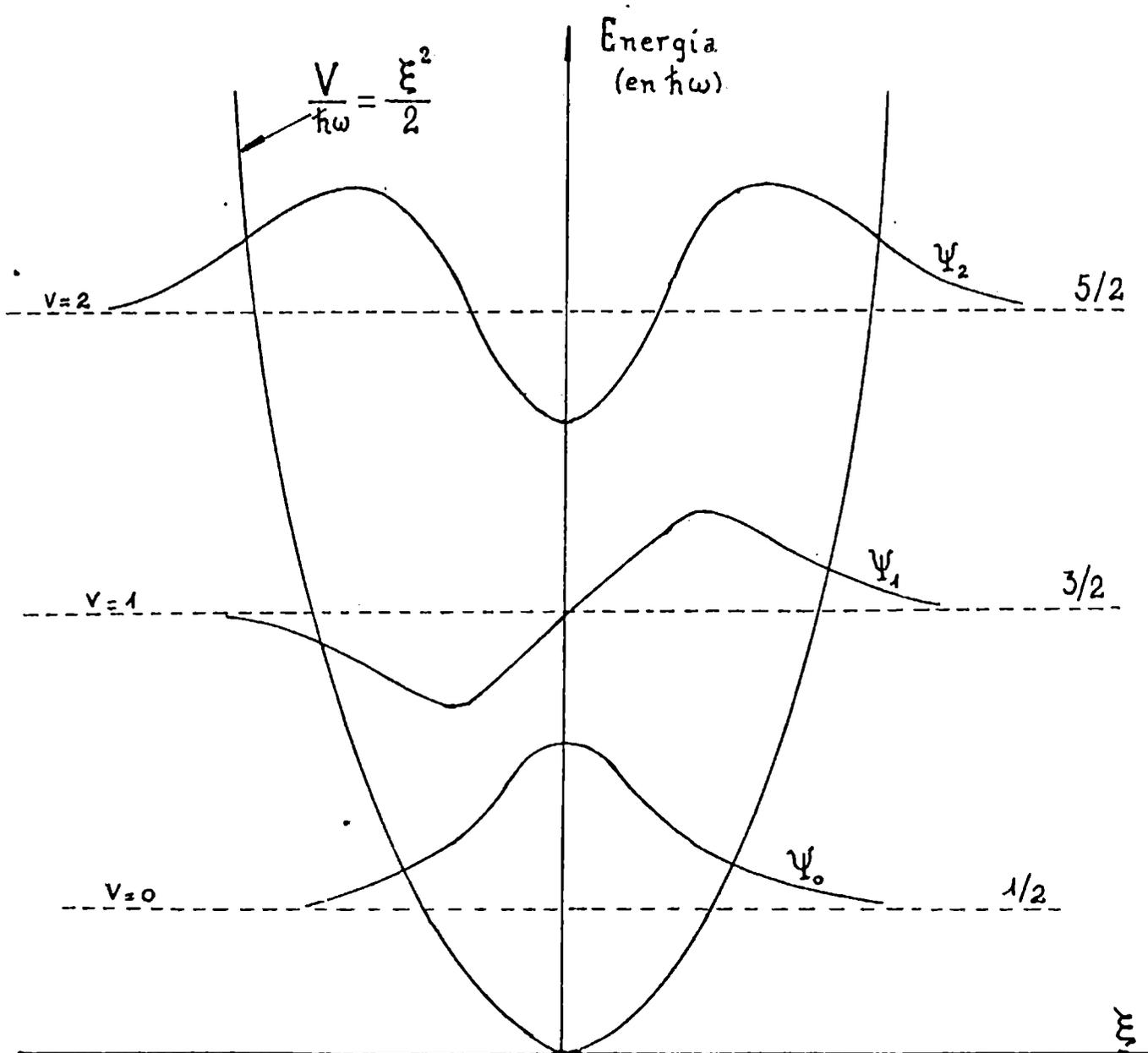


Fig. 1

Todo lo expuesto hasta aquí es inmediatamente aplicable al caso que nos ocupa: el de las vibraciones responsables del curvamiento del anillo molecular.

b) ROTACIONES

El hamiltoniano completo para una molécula es demasiado complejo para utilizarlo en su forma exacta. Sin embargo, estamos ya habituados a considerar que las moléculas poseen niveles de energía de rotación, de vibración y electrónicos. BORN y OPPENHEIMER han demostrado que los términos que es necesario despreciar para la separación del movimiento en estos tres tipos, son muy pequeños.

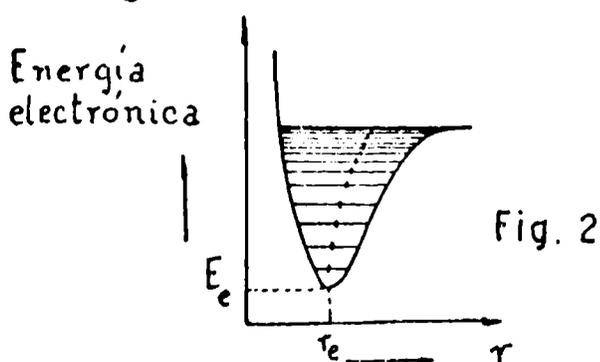
Esta separación implica que la función de onda molecular total puede escribirse en la forma:

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_e \Psi_v \Psi_r$$

y que Ψ_e , Ψ_v , Ψ_r , son funciones de coordenadas independientes.

Ψ_e puede considerarse como la función propia de un hamiltoniano puramente electrónico en el que los núcleos están fijos. La energía electrónica variará con la disposición internuclear y, para cada estado electrónico diferente, la distinta disposición de los núcleos que da un valor mínimo (E_e) para la energía electrónica se conoce con el nombre de "configuración de equilibrio". En la vibración, esta energía electrónica actúa como una energía potencial V para la variación de las distancias internucleares, dándonos niveles de vibración (que ya nos resultan familiares) con una energía E_v respecto de E_e (es decir, de $V=0$).

Ahora bien; en cada nivel de vibración, de cada estado electrónico, la molécula - así lo podemos considerar - está girando con un momento de inercia que corresponde a una estructura geométrica media. Valga el siguiente esquema como ejemplo de lo que hemos dicho, para el caso muy particular de una molécula diatómica. (Fig. 2)



Nota: El trazo hacia la mitad de cada nivel señala el desplazamiento de la distancia internuclear media.

El modelo usado para interpretar los fenómenos atinentes a las rotaciones, presupone que las moléculas son cuerpos rígidos y que la energía molecular total es, entonces:

$$E_{\text{total}} = E_e + E_v + E_r$$

Para comprender la descripción mecánico-cuántica de la rotación de las moléculas, puede resultar conveniente considerar primero - y en términos clásicos - la rotación de una molécula diatómica rígida en un cierto plano.

Puesto que el movimiento de rotación ha de ser independiente de cualquier movimiento de traslación, es necesario que el eje de rotación pase a través del centro de masa, C, según aparece en la figura: (Fig. 3)

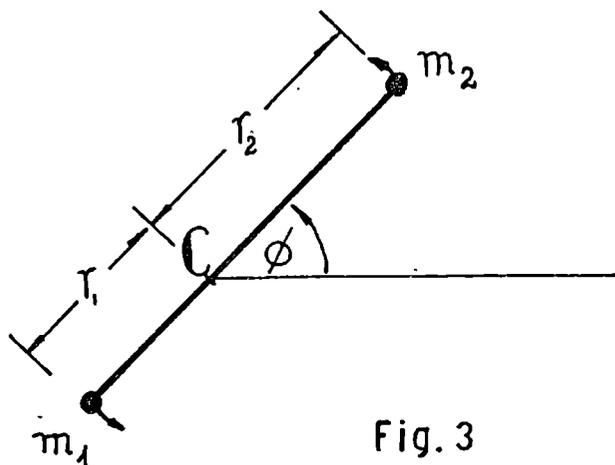


Fig. 3

Por consiguiente:

$$(21) \quad m_1 r_1 = m_2 r_2$$

$$(22) \quad \therefore \quad r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \quad ; \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

siendo r la longitud del enlace.

La energía cinética clásica será:

$$(23) \quad T = \frac{1}{2} m_1 (r_1 \dot{\phi})^2 + \frac{1}{2} m_2 (r_2 \dot{\phi})^2$$

la que, teniendo en cuenta (22), se transforma en:

$$(24) \quad T = \frac{1}{2} (m_1 m_2 / m_1 + m_2) r^2 \dot{\phi}^2 = \frac{1}{2} I \dot{\phi}^2$$

$(m_1 m_2 / m_1 + m_2) = \mu$, se conoce con el nombre de "masa reducida para la rotación", e $I = \mu r^2$ es el momento de inercia de la molécula respecto del eje de rotación. El momento angular correspondiente es:

$$(25) \quad L_\phi = m_1 r_1^2 \dot{\phi} + m_2 r_2^2 \dot{\phi} = I \dot{\phi}$$

Si no hay una energía potencial que impida la libre rotación, la energía cinética será igual a la energía total; de modo que introduciendo (25) en (24), tendremos que:

$$(26) \quad E_r = L_\phi^2 / 2 I$$

Tal como sabemos, el momento angular L es conjugado de ϕ , ya que $L_\phi = \partial T / \partial \dot{\phi}$, y el hamiltoniano mecánico cuántico resulta ser:

$$(27) \quad \mathcal{H}_r = - \frac{\hbar^2}{2 I} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Fácilmente se demuestra que la solución de la respectiva ecuación de autovalores $\mathcal{H}_r \Psi_r = E_r \Psi_r$, viene dada por:

$$(28) \quad E_r = \frac{\hbar^2}{2 I} m^2 ; \quad \Psi_r = e^{\pm i m \phi}$$

con $m = 0, 1, 2, \dots$

La condición de que "m" sea un número entero proviene de las restricciones impuestas a Ψ_r . Como ϕ puede variar entre 0 y 2π , y Ψ_r ha de ser uniforme:

$$\Psi_r(\phi) = \Psi_r(\phi + 2n\pi), \quad n \text{ entero}$$

de lo cual se deduce la cuantificación de la energía (28).

Al aplicarle a Ψ el operador L_ϕ , obtenemos:

$$(29) \quad L_\phi \Psi_r = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \phi} e^{\pm i m \phi} \\ = \pm m \hbar \Psi_r$$

Vemos, pues, que los autovalores del hamiltoniano rotacional se pueden obtener a partir de la expresión clásica de la energía, teniendo en cuenta la condición cuántica: $L_\phi \equiv \pm m \hbar$.

En este modelo hemos restringido el movimiento a un plano, mientras que las moléculas de un gas son libres de girar en 3 dimensiones. Si deseamos extender el método anterior, necesitaremos descomponer el momento angular en sus componentes según tres direcciones. En la mecánica cuántica es posible hallar autofunciones comunes al cuadrado del momento angular total y a cualquiera de sus componentes, pero no para las tres componentes simultáneamente:

$$(30) \quad J^2 \equiv j(j+1) \hbar \quad j=0, 1, 2, \dots$$

$$J_z \equiv k \hbar \quad -j \leq k \leq j$$

Hemos realizado un simple cambio de notación (J en lugar de L), para adaptarnos a la literatura corriente.

En resumen: sólo podremos determinar los niveles de energía cuantificando el momento angular para moléculas en las que la energía de rotación clásica es expresable en términos de J^2 y de una de las componentes de J .

Nuestro objetivo, ya lo hemos dicho, consiste en determinar la existencia o no de posibles barreras a la configuración anular plana, valiéndonos para ello de una poderosa herramienta, como es la variación de las constantes rotacionales en función del número cuántico vibracional. Nos interesa, pues, ver con claridad de que manera surgen esas constantes. Por eso, el panorama que a continuación presentaremos sobre tan complejo tema como el de las rotaciones moleculares en tres dimensiones, será realmente escueto y apuntará exclusivamente al objetivo mencionado "ut supra".

Rotación en tres dimensiones. Simetría molecular. Consecuencias.

Es bien sabido que el momento de inercia de un cuerpo tridimensional respecto de un eje que pase a través del centro de masa, varía con la orientación de ese eje dentro del cuerpo. La mecánica clásica muestra que hay tres ejes principales de inercia que forman entre sí ángulos rectos y con respecto a los cuales el tensor de inercia será diagonal. Esto significa, lisa y llanamente, que para esos ejes la velocidad angular y el momento angular son paralelos.

Uno de esos ejes es el de máximo momento de inercia, y otro el de mínimo.

De una manera enteramente convencional, en el caso de las moléculas, suelen denominarse "a", "b" y "c"; con $I_a \leq I_b \leq I_c$. La energía cinética se puede expresar en términos de las componentes del momento angular total resuelto a lo largo de estos ejes, y en el caso de la rotación libre, es igual a la energía total:

$$(31) \quad E_r = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c}$$

Muchas moléculas, especialmente las pequeñas, poseen algunos elementos de simetría que constituyen una ayuda valiosa para determinar la orientación de los ejes principales dentro de la molécula, y para saber si algunos de los momentos principales de inercia son idénticos.

Hagamos, pues, una pequeña digresión a fin de considerar brevemente el problema de la simetría.

Una molécula, en su configuración de equilibrio, puede poseer uno o más elementos de simetría, definidos a través de las correspondientes operaciones de simetría que llevan a la molécula a una nueva configuración, indistinguible de la original. Veamos la tabla siguiente:

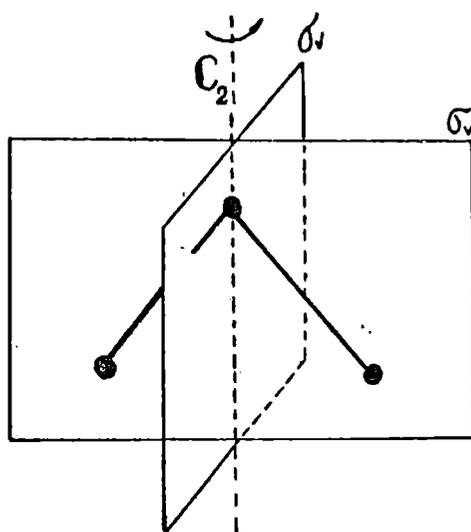
<u>Elemento de simetría</u>	<u>Símbolo</u>	<u>Operación</u>
Eje p - nario	C_p	Rotación en $2\pi/p$ alrededor del eje.
Plano	σ	Reflexión en el plano.
Centro	i	Inversión (x,y,z) (-x,-y,-z)
Eje p - nario de rotación reflexión	S_p	Rotación en $2\pi/p$ alrededor del eje, seguida de reflexión en un plano perpendicular al eje.

Además, es útil distinguir entre un plano horizontal de simetría σ_h , que es perpendicular al eje de mayor simetría (mayor p); y planos verticales σ_v , que contienen a dicho eje. Una molécula puede tener varios elementos de simetría; cada combinación diferente de ellos forma un grupo puntual. Esos grupos puntuales se designan mediante una conjunción de símbolos relativos a los elementos de simetría presentes. Una excepción es D_{ph} , que se usa para el grupo puntual que tiene un eje C_p , p ejes binarios perpendiculares a C_p , un plano σ_h y p planos σ_v . En la discusión de las moléculas simétricas es conveniente llamar "z" al eje de mayor simetría.

Ejemplos: (Figs. 4, 5 y 6)

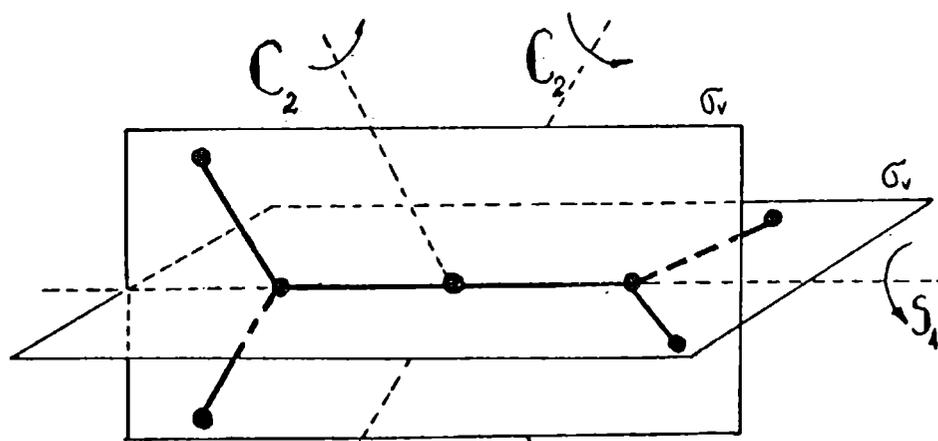
agua: H_2O

Fig. 4



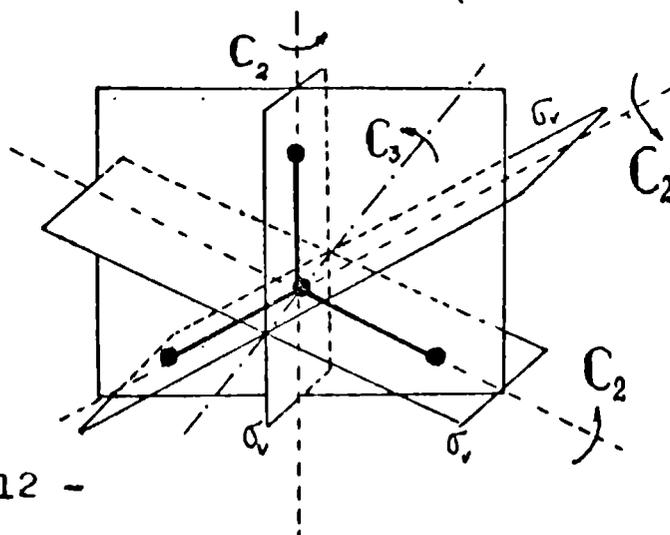
aleno: $CH_2 = C = CH_2$

Fig. 5



BF_3

Fig. 6



Hay, además, símbolos especiales para grupos de elevada simetría como el tetraédrico.

Regresemos ahora a nuestra exposición original de la que nos hemos apartado un tanto. Es conveniente dividir a las moléculas en cuatro clases, con distinto número de momentos principales de inercia idénticos.

1) Moléculas lineales: dentro de esta categoría se hallan, como un caso particular, las moléculas diatómicas, que nos han servido para exponer las ideas básicas. En sus configuraciones de equilibrio las moléculas lineales tienen:

$$I_a = 0 \quad ; \quad I_b = I_c$$

Por lo tanto, habida cuenta de (31) y de las igualdades:

$$J^2 = J_a^2 + J_b^2 + J_c^2 = j(j+1)h^2 \quad ; \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

$$J_a = 0$$

resulta:

$$(32) \quad E_r = \frac{J_b^2 + J_c^2}{2I_b} = \frac{J^2 - J_a^2}{2I_b} = \\ = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b} j(j+1)$$

Tras un breve manejo algebraico en (32), obtenemos:

$$(33) \quad E_r = \left(\frac{h}{8\pi^2 I_b} \right) h j(j+1) \quad \text{ergios}$$

Se nos presentan dos opciones para acomodarnos a lo que es costumbre en el campo de la espectroscopía de microondas; la primera consiste en escribir:

$$(34) \quad \frac{E_r}{h} = \left(\frac{h}{8\pi^2 I_b} \right) j(j+1) \quad \text{l/seg.}$$

y definir:

$$(35) \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad \text{l/seg.}$$

con lo cual:

$$(36) \quad E_r = B j(j + 1) \quad \text{l/seg.}$$

La segunda, introduce la velocidad de la luz:

$$(37) \quad \frac{E_r}{hc} = \left(\frac{h}{8\pi^2 c I_b} \right) j(j + 1) \quad \text{l/cm}$$

de donde:

$$(38) \quad E_r = B j(j + 1) \quad \text{l/cm}$$

pero definiendo a B como sigue:

$$(39) \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} \quad \text{l/cm}$$

A la constante "B", en cualquiera de sus dos acepciones, se la denomina: constante rotacional respecto del eje "b".

Las medidas hechas en el infrarrojo lejano se suelen expresar en cm^{-1} , y las hechas en microondas en seg.^{-1} . Nosotros utilizaremos ambas unidades haciendo, en cada caso, las aclaraciones pertinentes, ya que es costumbre expresar -por ejemplo- las constantes rotacionales en seg.^{-1} , y la altura de las barreras en cm^{-1} .

- 2) Moléculas trompo - esféricas: el momento de inercia de una molécula trompo-esférica es independiente de la orientación del eje de rotación; por lo tanto:

$$(40) \quad I_a = I_b = I_o$$

Todas las moléculas que tengan por lo menos dos ejes de simetría ternarios (o de mayor simetría) satisfacen necesariamente esta igualdad, por ejemplo: CH_4 , SF_6 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$.

Con la condición (40), E_r puede escribirse así:

$$(41) \quad E_r = \frac{J_a^2 + J_b^2 + J_c^2}{2I_b} = \frac{J^2}{2I_b} = \frac{\hbar^2}{2I_b} j(j+1) \text{ ergios}$$

Luego:

$$(42) \quad E_r = B j(j+1) \text{ seg.}^{-1}$$

$$\text{si } B = h / 8 \pi^2 I_b \text{ seg.}^{-1}$$

o:

$$(43) \quad E_r = B j(j+1) \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{si } B = h / 8 \pi^2 c I_b \text{ cm}^{-1}$$

De manera, pues, que el patrón de niveles de energía es idéntico al de una molécula lineal. Como dato meramente ilustrativo, podemos apuntar que una molécula trompo-esférica no puede tener momento dipolar permanente y por lo tanto no da lugar a espectro infrarrojo, o de microondas, de rotación pura.

3) Moléculas trompo - simétricas: son las que poseen dos momentos principales de inercia iguales; pueden clasificarse en:

trompo simétrico alargado, $I_a < I_b = I_c$ Ej.: CH_3F

trompo simétrico achatado, $I_a = I_b < I_c$ Ej.: NH_3

Todas las moléculas con un eje de simetría ternario o superior, son trompo-simétricas. Esto incluye a los ejes de rotación-reflexión; por ejemplo, el aleno no tiene ejes C_p superiores a C_2 , pero posee un eje S_4 y es un trompo simétrico. La mecánica clásica nos dice que, en estos casos, la componente del momento angular a lo largo del eje principal de inercia distinto, permanece constante en magnitud (recordar las ecuaciones de Euler); en la mecánica cuántica, esta componente está cuantificada. Consideremos primero un trompo simétrico alargado:

$$(44) \quad \begin{aligned} I_a &< I_b = I_c \\ J^2 &= j(j+1) \hbar^2 & ; & j = 0, 1, \dots \\ J_a &= k \hbar & ; & -j \leq k \leq j \end{aligned}$$

$$J^2 - J_a^2 = J_b^2 + J_c^2$$

Sustituyendo (44) en (31):

$$(45) \quad E_r = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} = \frac{k^2 \hbar^2}{2I_a} + \frac{[j(j+1) - k^2] \hbar^2}{2I_b} \text{ ergios}$$

Es decir:

$$E_r = h \left\{ \left(\frac{h}{8\pi^2 I_a} \right) k^2 + \left(\frac{h}{8\pi^2 I_b} \right) [j(j+1) - k^2] \right\} \text{ ergios}$$

con lo cual:

$$(46) \quad \frac{E_r}{h} = \left(\frac{h}{8\pi^2 I_a} \right) k^2 + \left(\frac{h}{8\pi^2 I_b} \right) [j(j+1) - k^2] \text{ 1/seg.}$$

o:

$$(47) \quad \frac{E_r}{h c} = \left(\frac{h}{8\pi^2 c I_a} \right) k^2 + \left(\frac{h}{8\pi^2 c I_b} \right) [j(j+1) - k^2] \text{ 1/cm.}$$

Hacemos entrar en juego ahora nuestra segunda constante rotacional, asociada con I_a , definiéndola de modo semejante a "B"; esto es:

$$(48) \quad A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \text{ 1/seg.} \quad \text{o} \quad A = \frac{h}{8\pi^2 c I_b} \text{ 1/cm.}$$

de tal suerte que:

$$(49) \quad E = A k^2 + B [j(j+1) - k^2] = \\ = B j(j+1) + (A - B) k^2 \text{ 1/seg.}$$

o bien:

$$(50) \quad E = B j(j+1) + (A - B) k^2 \text{ 1/cm.}$$

según las definiciones que hayamos adoptado para las constantes "A" y "B". Como vemos, las expresiones son similares, y sólo se diferencian en la elección de la unidad de medida. Notemos, además, que el factor (A - B) es positivo.

Para un trompo simétrico achatado, hay una componente constante del momento angular a lo largo del eje "c" diferente. Con un razonamiento en un todo análogo al caso anterior, se deduce que:

$$(51) \quad E \text{ (seg.}^{-1}\text{)} = B j(j + 1) - (B - C) k^2$$

$$(52) \quad E \text{ (cm.}^{-1}\text{)} = B j(j + 1) - (B - C) k^2$$

de acuerdo a las definiciones escogidas para "B" y la nueva (y última) constante rotacional "C":

$$(53) \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \text{ l/seg.} \quad \text{o} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c I_c} \text{ l/cm.}$$

Además, (B - C) es siempre positivo.

- 4) Moléculas trompo - asimétricas: la gran mayoría de las moléculas no tienen ejes C_3 o de mayor simetría, y son trompos-asimétricos con:

$$I_a < I_b < I_c$$

Clásicamente, el momento angular no tiene ninguna componente conservada en un sistema de este tipo. El examen de la ecuación (31) muestra que, en estos casos, la cuantificación de J^2 y de una de las componentes de J no es suficiente para definir la energía de rotación. Este problema se trata en mecánica cuántica utilizando las funciones de onda de rotores simétricos, considerando a las moléculas, bien como un caso límite de trompo alargado, o bien como un caso límite de trompo achatado. La matriz del hamiltoniano correcto conduce aquí a una ecuación polinómica de grado $2j + 1$ que incluye a las constantes de rotación A, B y C para cada valor de j. Es posible dar expresiones exactas para algunos de los primeros niveles de energía, pero para j superiores se hace necesario aproximar, de alguna manera, las raíces de esta ecuación polinómica.

Damos por concluida esta breve reseña acerca de las rotaciones moleculares que nos ha llevado al cumplimiento del obje-

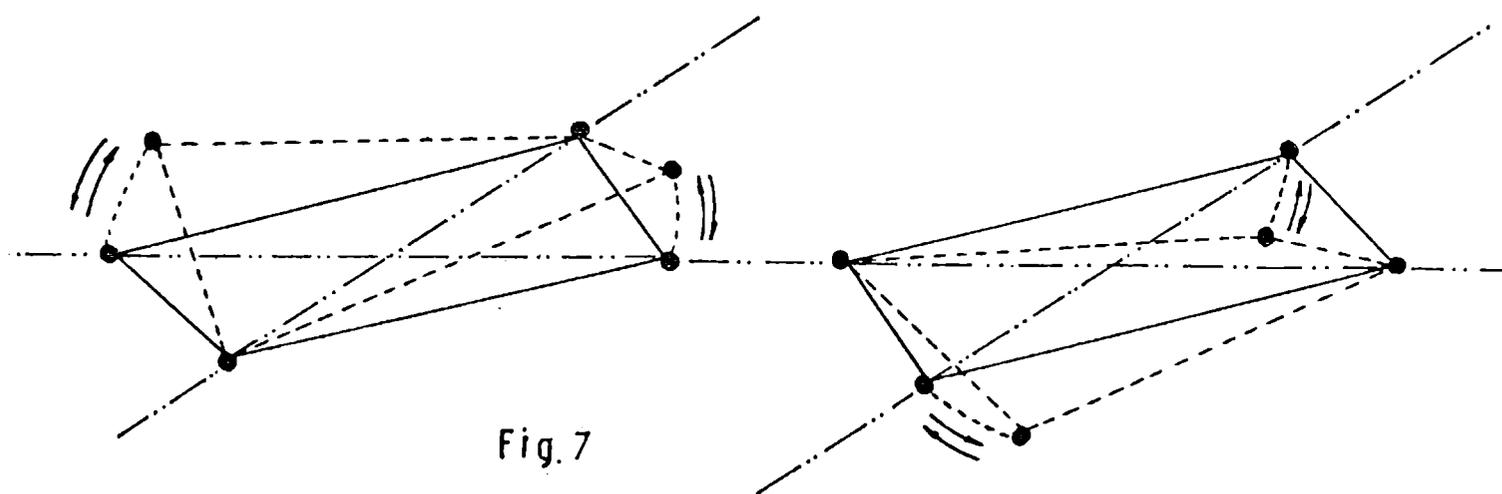
tivo propuesto, que consistía en hacer resaltar lo más claramente posible el origen de las constantes rotacionales, como así también su relación con los niveles energéticos.

c) INTERACCION ROTACION - VIBRACION

Hemos presentado, hasta este momento, los aspectos básicos de la teoría de las vibraciones y rotaciones aplicables al caso concreto de las moléculas. Vamos a considerar, ahora, el fenómeno de interacción rotación - vibración, y los efectos detectables que produce. Dicho fenómeno representa algo así como el punto de confluencia de dos problemas aparentemente independientes, pero que en nuestro caso surgen bajo el signo de un único proceso.

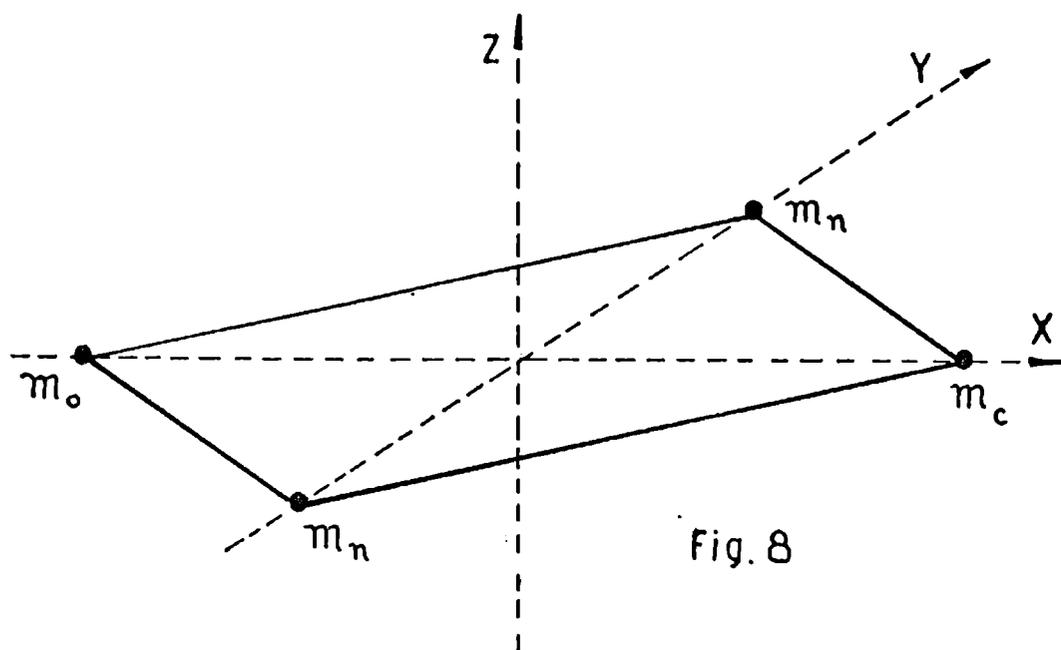
Iniciamos esta etapa suponiendo un modelo de la situación que, si bien se halla muy simplificado, es básicamente correcto y capaz de brindarnos una interpretación asaz acabada de los hechos experimentales.

Se trata de lo siguiente: un anillo molecular cuadrado está sometido a una vibración de baja frecuencia que provoca su curvamiento: (Fig. 7)



Ambos movimientos se realizan simultáneamente; y sin por ello perder generalidad, postularemos que las distancias interatómicas de enlace permanecen constantes. Si logramos forjarnos la imagen combinada de esos dos movimientos, que en aras de la claridad han sido representados en forma separada, tendre-

mos una precisa idea de lo que se conoce como "ring-puckering". Más aun; a los efectos de lograr una mejor comprensión del modelo, tomaremos la siguiente disposición de ejes y una estructura atómica específica. (Fig. 8)



Denominaremos:

d = desplazamiento de cada átomo de su posición de equilibrio.

m_o = masa de un átomo de oxígeno.

m_n = masa representativa de los grupos metileno.

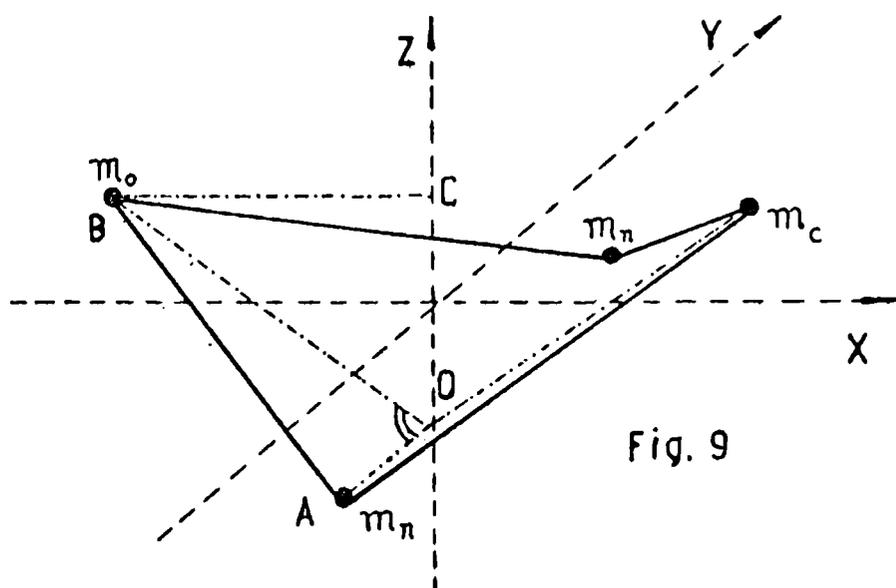
m_c = masa representativa del enlace $C = CH_2$.

Este caso, que utilizaremos como ejemplo, es el del "3-metilenoxietano".

En cada instante se cumple que:

$$(54) \quad I_{xx} = \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2)$$

pero, de acuerdo con el esquema (Fig. 9): $z_i = d$; en tanto que el cálculo del término y_i^2 se realiza así:



En el triángulo AOB: $\overline{AB}^2 = \overline{AO}^2 + \overline{OB}^2$ pero, denotando con \underline{L} la longitud constante de los enlaces, resulta que $\overline{AB} = L$; y como además $\overline{AO} = y$, obtenemos en definitiva:

$$(55) \quad L^2 = y^2 + \overline{OB}^2$$

Por otro lado, en el triángulo OCB: $\overline{OB}^2 = \overline{OC}^2 + \overline{CB}^2$, con: $\overline{OC}^2 = (2d)^2 = 4d^2$, mientras que $\overline{CB} = y$ por razones de simetría, ya que hemos supuesto igual desplazamiento para c/átomo. De ahí que:

$$(56) \quad \overline{OB}^2 = 4d^2 + y^2$$

Finalmente, habida cuenta de (56), la expresión (55) se convierte en:

$$(57) \quad L^2 = y^2 + 4d^2 + y^2 = 2y^2 + 4d^2$$

de donde:

$$(58) \quad y^2 = \frac{L^2}{2} - 2d^2$$

Aplicando todo esto a la fórmula (54), nos queda:

$$I_{xx} = 2m_n \left(d^2 + \frac{L^2}{2} - 2d^2 \right) + (m_o + m_c) d^2$$

Desarrollando:

$$(59) \quad I_{xx} = m_n L^2 + (m_o + m_c - 2m_n) d^2$$

Consideraciones geométricas análogas, revelan que:

$$(60) \quad I_{yy} = \sum_i m_i (x_i^2 + z_i^2) = \\ = \frac{L^2}{2} (m_o + m_c) + (2m_n - m_o - m_c) d^2$$

$$(61) \quad I_{zz} = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) =$$

$$= \frac{L^2}{2} (2 m_n + m_o - m_c) - (2 m_n + m_o + m_c) 2 d^2$$

Sean ahora: $A = K_1 / I_{xx}$, $B = K_1 / I_{yy}$ y

$C = K_1 / I_{zz}$. Elegimos expresar A, B y C en 1/seg., por lo

cual:

$$K_1 = 505376 \text{ MHz amu } \dot{\text{A}}^2$$

Definimos, además:

$$A_e = K_1 / I_{xx}^o \quad , \quad B_e = K_1 / I_{yy}^o \quad , \quad C_e = K_1 / I_{zz}^o$$

donde I_{xx}^o , I_{yy}^o , I_{zz}^o son los valores de los momentos de inercia para $d = 0$.

De lo que llevamos consignado, y teniendo en cuenta la expresión:

$$\frac{1}{a + bx^2} = \frac{1}{a} (1 - \frac{b}{a} x^2 + \dots)$$

deducimos que:

$$(62) \left\{ \begin{array}{l} A = A_e (1 + \frac{(2 m_n - m_o - m_c)}{I_{xx}^o} d^2 + \dots) \\ A = A_e (1 + a_1 d^2 + \dots) \end{array} \right.$$

$$(63) \left\{ \begin{array}{l} B = B_e (1 + \frac{(m_o + m_c - 2 m_n)}{I_{yy}^o} d^2 + \dots) \\ B = B_e (1 + b_1 d^2 + \dots) \end{array} \right.$$

$$(64) \left\{ \begin{array}{l} C = C_e (1 + \frac{(4 m_n + 2 m_c + 2 m_o)}{I_{zz}^o} d^2 + \dots) \\ C = C_e (1 + c_1 d^2 + \dots) \end{array} \right.$$

Como hemos supuesto desplazamientos pequeños, despreciamos los términos en d^4 y superiores.

En un cierto estado vibracional, caracterizado por la función de onda Ψ_i , las constantes rotacionales vendrán dadas -en lo que hace a su promedio cuántico- por:

$$(65) \quad A_{ii} = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_i^* A \Psi_i dz_1 \quad ; \quad \text{etc.}$$

Por su parte, la serie:

$$(66) \quad \frac{e^{-az^2}}{a + bz^2} = \frac{e^{-az^2}}{a} \left(1 - \frac{b}{a} z^2 + \dots \right)$$

es uniformemente convergente para todos los valores de z , resultando en consecuencia que la expresión desarrollada de $1/I$ es válida para estos propósitos. Así, en notación matricial:

$$(67) \quad A_{ij} = A_e \left(\delta_{ij} + a_1 (X^2)_{ij} + \dots \right)$$

$$(68) \quad B_{ij} = B_e \left(\delta_{ij} + b_1 (X^2)_{ij} + \dots \right)$$

$$(69) \quad C_{ij} = C_e \left(\delta_{ij} + c_1 (X^2)_{ij} + \dots \right)$$

Hemos utilizado la variable X para adaptarnos a la notación corriente.

Se ve con claridad de (67), (68) y (69) que el problema de calcular el cambio de las constantes rotacionales debido a la variación del estado vibracional se reduce al cálculo de la matriz X^2 . Eventualmente, según las circunstancias, se le puede agregar el de la matriz X^4 .

Para un oscilador armónico no perturbado corresponden las siguientes expresiones analíticas de X^2 :

$$(70) \quad (X^2)_{ii} = \left[\frac{h}{8 \pi^2 m \nu_0} \right] (2i + 1)$$

$$(X^2)_{i,i+2} = (X^2)_{i+2,i} = \left[\frac{h}{8 \pi^2 m \nu_0} \right] \sqrt{\frac{(i+2)!}{i!}}$$

con $i = 0, 1, 2, 3, \dots$

Todos los demás elementos son nulos. A continuación transcribimos las matrices de X^2 y X^4 en 8×8 , cuyos elementos están dados en unidades de $1/2\alpha$ y $1/4\alpha^2$ respectivamente; siendo $\alpha = (h / 4 \pi^2 m \nu_0)^{-1}$.

$$X^2 = \begin{pmatrix} 1.000 & 0.000 & 1.414 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 3.000 & 0.000 & 2.449 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 1.414 & 0.000 & 5.000 & 0.000 & 3.464 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 2.449 & 0.000 & 7.000 & 0.000 & 4.472 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 3.464 & 0.000 & 9.000 & 0.000 & 5.477 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 4.472 & 0.000 & 11.000 & 0.000 & 6.481 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 5.477 & 0.000 & 13.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 0.000 & 6.481 & 0.000 & 15.000 \end{pmatrix}$$

$$X^4 = \begin{pmatrix} 3.000 & 0.000 & 8.485 & 0.000 & 4.899 & 0.000 & 0.000 & 0.000 \\ 0.000 & 15.000 & 0.000 & 24.495 & 0.000 & 10.954 & 0.000 & 0.000 \\ 8.485 & 0.000 & 39.000 & 0.000 & 48.497 & 0.000 & 18.974 & 0.000 \\ 0.000 & 24.495 & 0.000 & 75.000 & 0.000 & 80.498 & 0.000 & 28.983 \\ 4.899 & 0.000 & 48.497 & 0.000 & 123.000 & 0.000 & 120.499 & 0.000 \\ 0.000 & 10.954 & 0.000 & 80.498 & 0.000 & 183.000 & 0.000 & 168.499 \\ 0.000 & 0.000 & 18.974 & 0.000 & 120.499 & 0.000 & 255.000 & 0.000 \\ 0.000 & 0.000 & 0.000 & 28.983 & 0.000 & 168.499 & 0.000 & 339.000 \end{pmatrix}$$

Lo cierto es que ya estamos en condiciones de extraer una consecuencia muy importante con respecto a la variación de A, B y C; y es la siguiente:

" Puesto que los elementos diagonales de X^2 son lineales en el número cuántico vibracional i , y como además estamos usando la representación en la que el hamiltoniano es diagonal, resulta que una vibración armónica conduce a una variación lineal de las constantes rotacionales ".

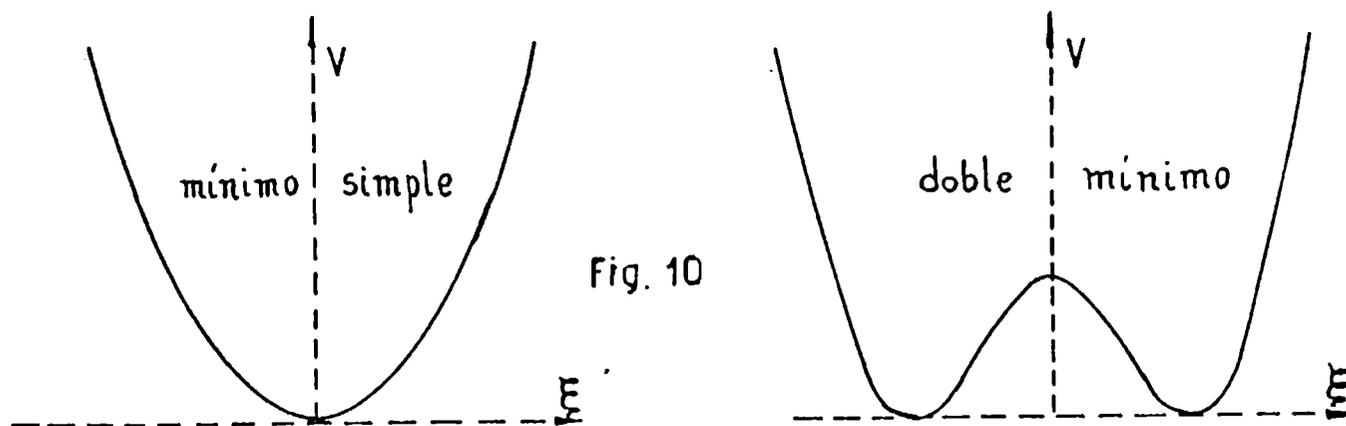
Regresemos a nuestro modelo específico de anillo cua-

drado, el 3-metilén oxietano. En este caso particular, se verifica que $m_o > m_n > m_o$, por lo cual a_1 es negativa, en tanto que b_1 y c_1 resultan ser positivas. Consecuentemente, al pasar a estados vibracionales de orden superior, A decrece, mientras que B y C aumentan. Pues bien, las variaciones experimentales de A, B y C para esa molécula se hallan en excelente acuerdo con las que acabamos de deducir. Pero de ello nos ocuparemos más adelante.

Conviene, sin embargo, destacar que las variaciones de las constantes rotacionales presentan en muchos casos una marcada alinealidad, lo cual induce a pensar en el comportamiento que debería esperarse si la función potencial de vibración no fuese armónica. Precisamente, ese habrá de ser el tema del próximo apartado.

d) POTENCIALES DE SIMPLE Y DOBLE MINIMO.

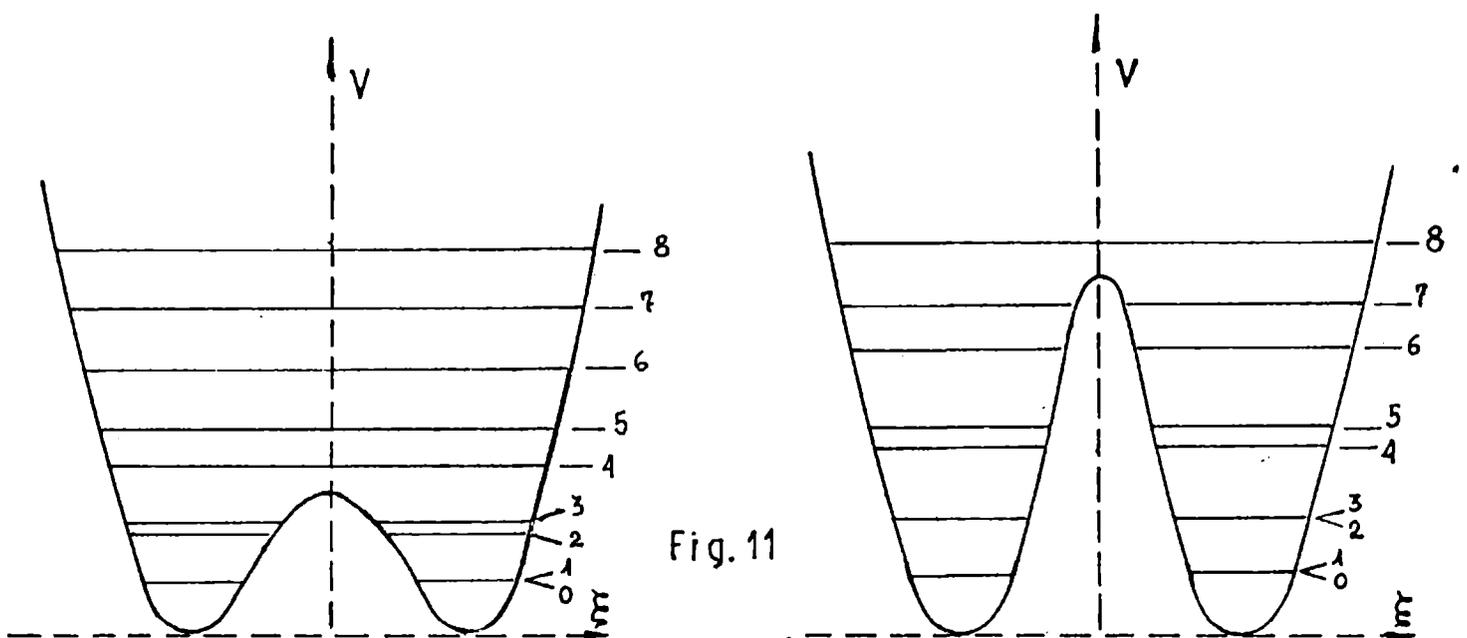
La configuración de equilibrio de una molécula anillada se puede definir apropiadamente en términos de la función potencial que corresponde al modo de vibración que provoca su curvamiento. Si esa función potencial posee un mínimo simple en la configuración para la cual la estructura es plana, entonces, aunque sus átomos puedan vibrar alrededor de esa conformación de equilibrio, se dirá que la estructura es "esencialmente plana". Si, por el contrario, la función potencial posee dos mínimos separados por una barrera que sobrepasa el menor nivel vibracional, entonces se dirá que la molécula está "curvada". (Fig. 10)



Ahora bien; si esa barrera no alcanza al menor nivel vibracional, "el hecho de que la estructura sea o no plana se transforma, en cierto modo, en una cuestión de semántica." (J. Zinn)

Insistimos en el hecho de que un potencial armónico puro presenta niveles equiespaciados, en tanto que las respectivas funciones de onda serán alternativamente simétricas y antisimétricas respecto a cambios en el signo de la coordenada de vibración.

No ocurre exactamente lo mismo para una función de doble mínimo. Al tiempo que la barrera de potencial crece en magnitud, los niveles energéticos van experimentando un progresivo agrupamiento en pares, que estarán tanto más cerca de la degeneración lisa y llana cuanto mayor sea la barrera. (Fig. 11)



Pero las funciones de onda retendrán sus características de simetría, es decir, el nivel fundamental será simétrico, el siguiente antisimétrico, etc. Si la barrera de potencial es infinita (molécula permanentemente curvada) la degeneración será completa. Cada nivel doblemente degenerado estará compuesto de un estado simétrico y de otro antisimétrico.

Recordando lo expuesto en el apartado anterior, se comprende sin dificultad que si existe una barrera de potencial muy alta, el valor de las constantes rotacionales en los dos miembros de cada par cuasi degenerado será muy similar, y que en el caso límite de barrera infinita dicho valor se reducirá a uno solo. Y nuevamente arribamos a la misma conclusión: observando la forma en que las constantes rotacionales varían de un estado vibracional a otro, es posible inferir el carácter de la función potencial.

NOTA:

La variación alineal de A, B y C para el caso de un oscilador anarmónico, no constituye un fenómeno inesperado.

En efecto: puesto que las funciones de onda impares de un oscilador armónico contienen nodos en el centro de simetría, en tanto que las pares poseen antinodos allí, resulta evidente que la adición de una barrera en dicho centro perturbará los niveles pares en mayor grado que los impares. Esto ha de provocar el agrupamiento de niveles ya mencionado, y consecuentemente la desaparición del equiespaciado típico. Se concluye sin dificultad que los valores de A, B y C no cambiarán por saltos constantes al variar el número cuántico vibracional; lo cual, a su vez, da origen a la denominada "variación en zigzag de las constantes rotacionales en el oscilador perturbado."

C A P I T U L O II

EL PROBLEMA DE LOS OSCILADORES PERTURBADOS

POR BARRERAS GAUSSIANAS

Las moléculas que nos disponemos a estudiar en esta tesis, pertenecen a un grupo que se caracteriza por el hecho de presentar sus miembros una estructura anular de cuatro átomos. Algunas de esas moléculas son esencialmente planas, otras no; en el sentido que le dimos en el capítulo anterior a ese calificativo. Sin embargo, cualquiera sea el caso bajo análisis, el método que emplearemos para dilucidar aquello que nos interesa será el mismo. Debemos, pues, abocarnos a la presentación formal de dicho método, que no es otro que el indicado por el título de esta sección.

La cuestión de las vibraciones de doble mínimo no es nueva. Se conocen bien la inversión de la molécula de amoníaco, así como otros ejemplos que han ido apareciendo en el curso de los años. El movimiento de ring-puckering en anillos tetraatómicos es también de doble mínimo en esencia. Tal cual hemos subrayado reiteradamente, la "planaridad" de estas moléculas se describe mejor por la ausencia o presencia de una barrera en la función potencial relativa a la vibración de curvamiento del anillo. La magnitud de esa barrera puede, precisamente, tomarse como una medida cuantitativa del grado de "no planaridad".

Numerosas funciones potenciales de doble mínimo han sido sugeridas y empleadas, tal cual lo señalan Sunney I. Chan y David Stelman. Pero entre otros, el grupo de la Universidad de California dirigido por William D. Gwinn encontró que un oscilador armónico perturbado con barrera gaussiana posee ventajas concretas debido a su inherente simplicidad. Basta echar un vistazo a la bibliografía para convencerse de esto.

Todo el problema consiste en la mera diagonalización de una matriz hamiltoniana apropiada, en la representación de un oscilador armónico no perturbado. Si bien el mayor obstáculo aquí, radica en el cálculo de los elementos de matriz del término gaussiano en la energía potencial, una vez que estos han sido hallados, los niveles de energía y las autofunciones son rápidamente obtenidos. El agregado de términos cuárticos y/o de mayor orden en la función potencial puede hacerse sin

complicaciones, ya que los elementos de matriz de estos operadores son bien conocidos en la representación del oscilador armónico.

Un método para evaluar los elementos de matriz del término gaussiano, consiste en la integración directa con las autofunciones. Otro, hace uso de la función generatriz de los polinomios de Hermite y de la comparación de coeficientes. Ambos involucran una gran cantidad de trabajo, especialmente si se desean matrices grandes.

Nosotros vamos a presentar un tercer método que permite la estimación de dichos elementos en una forma muy simple, basada en cierta relación de recurrencia que entre ellos se cumple.

Los elementos de matriz del operador $\exp(-\beta \xi^2)$

Independientemente del método utilizado para calcular los elementos de matriz de los operadores mecánico cuánticos, siempre están involucrados implícita o explícitamente los polinomios de Hermite. En particular, el elemento $[\exp(-\beta \xi^2)]_{n,m}$ viene dado por:

$$(71) \quad \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{n,m} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(\xi) \exp(-\beta \xi^2) \phi_m(\xi) d\xi$$

donde:

$$(72) \quad \phi(\xi) = \left[\frac{1}{2^n n! \sqrt{\pi}} \right]^{1/2} H_n(\xi) e^{-\xi^2/2}$$

$H_n(\xi)$ = polinomio de Hermite de orden n.

La variable adimensional ξ está relacionada con la coordenada normal de interés Q por:

$$(73) \quad \xi = \gamma^{1/2} Q \quad ; \quad \gamma = 4 \pi^2 \nu / h$$

ν_0 es la frecuencia fundamental del oscilador no perturbado, cuyas autofunciones estamos usando como base.

NOTA:

Obsérvese que la coordenada Q lleva consigo a la masa del oscilador (mass weighted coordinate), por lo cual ésta no aparece en γ .

Es posible demostrar que: (ver apéndice II)

$$(74) \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{n,m} = 0; \text{ para } n \text{ par (impar), } m \text{ impar (par)}$$

$$(75) \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{n,m} = \sqrt{\frac{1}{1+\beta}} \sqrt{\frac{n! m!}{2^n 2^m}} \times$$

$$\times \sum_{l=0,2,\dots}^n \frac{(-\theta)^{\frac{n+m}{2}-l} K^l}{1! \left[\frac{(m-1)}{2} \right]! \left[\frac{(n-1)}{2} \right]!}$$

con $n < m$ y ambos pares.

Lo mismo sucede para elementos con n y m impares, excepto que $l = 1, 3, \dots$; $K = 2/(1+\beta)$ y $\theta = \beta/(1+\beta)$.

Como se ve, los elementos de matriz están dados por polinomios en θ y K , Los coeficientes contienen factoriales y potencias de dos, y para matrices de cierta extensión pueden involucrar números grandes. Estos últimos causan, a veces, dificultades de computación.

Este inconveniente puede ser obviado a través del uso de una relación de recurrencia que conecta los elementos de matriz. Pero antes de estar en condiciones de utilizar dicha relación, necesitamos conocer un número básico de estos elementos de matriz, lo que haremos en virtud de (74) y (75).

La fórmula de recurrencia de la que hemos venido hablando surge de la regla de conmutación:

$$(76) \left[\xi, \exp(-\beta \xi^2) \right] = 0$$

Ahora bien, puesto que:

$$(77) \begin{aligned} \langle \xi \rangle_{n,n+1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{n+1} \\ \langle \xi \rangle_{n,n-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{n} \end{aligned}$$

y $\langle \xi \rangle_{n,m} = 0$ (a menos que $m = n \pm 1$), entonces el elemento (n,m) del conmutador (76) resulta:

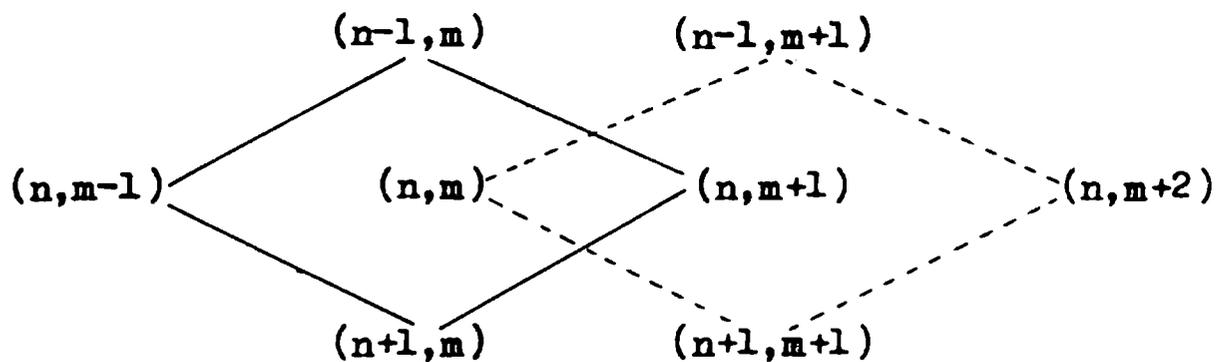
$$(78) \left[\xi, \exp(-\beta \xi^2) \right]_{n,m} = \left[\xi \exp(-\beta \xi^2) - \exp(-\beta \xi^2) \xi \right]_{n,m} =$$

$$\begin{aligned}
&= \left[\xi \exp(-\beta \xi^2) \right]_{n,m} - \left[\exp(-\beta \xi^2) \xi \right]_{n,m} = \\
&= \sqrt{n} \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{n-1,m} + \sqrt{n+1} \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{n+1,m} - \\
&- \sqrt{m} \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{n,m-1} - \sqrt{m+1} \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{n,m+1} = 0
\end{aligned}$$

En esta última expresión hemos aplicado la regla para multiplicar matrices:

$$\begin{aligned}
C &= A \cdot B \\
c_{ij} &= \sum_k a_{ik} b_{kj}
\end{aligned}$$

La forma en que estos elementos se hallan conectados puede ser ilustrada así:



Observando el diagrama que antecede se comprende por que motivo Chan y Stelman (op.cit.) han denominado a esta relación de recurrencia, "la regla del diamante". Apreciamos que los elementos de matriz (par,par) están ligados con los (impar,impar), y los (impar,par) con los (par,impar). Por lo tanto, existen 2 circuitos de diamante independientes en la matriz; aún cuando, por razones de simetría, sólo hay una red no nula en este caso.

Para una matriz de $N \times N$ debemos conocer $2N-1$ elementos a los efectos de iniciar el proceso, pero $N-1$ de ellos pertenecen a la red que se anula. Una manera de generar la matriz de $N \times N$, sería comenzar con los N elementos diagonales y proceder a calcular los $N-2$ elementos situados diagonal por medio respecto a la diagonal principal, y así sucesivamente. Los restantes elementos son nulos. Por ejemplo, en una matriz de 5×5 :

$$\begin{bmatrix}
(o,o) & 0 & (o,2) & 0 & (o,4) \\
0 & (1,1) & 0 & (1,3) & 0 \\
(2,o) & 0 & (2,2) & 0 & (2,4) \\
0 & (3,1) & 0 & (3,3) & 0 \\
(4,o) & 0 & (4,2) & 0 & (4,4)
\end{bmatrix}$$

Conviene, sin embargo, generar la matriz fila por fila. Para ello necesitamos $2N-1$ elementos de la primera fila, $N-1$ de los cuales serán nulos. De la ecuación (75) deducimos que los demás estarán dados por:

$$(79) \quad \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{0,m} = \sqrt{\frac{1}{1+\beta}} \cdot \sqrt{\frac{m!}{2^m}} \frac{(-\theta)^{m/2}}{(m/2)!}$$

y que además:

$$(80) \quad \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{0,m} = \sqrt{\frac{m-1}{m}} (-\theta) \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{0,m-2}$$

Por lo tanto, sólo necesitamos conocer el elemento (0,0):

$$(81) \quad \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{0,0} = \left[\frac{1}{1+\beta} \right]^{1/2}$$

Con respecto a la segunda fila, al colocar $n = 0$ en la fórmula de recurrencia (78) obtenemos:

$$(82) \quad \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{1,m} = \sqrt{m} \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{0,m-1} + \\ + \sqrt{m+1} \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{0,m+1}$$

Sin embargo, habida cuenta de (80), que podemos aplicar al conocimiento de $\langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{0,m+1}$ y $\langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{0,m-1}$; tendremos la relación:

$$(83) \quad \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{0,m+1} = \sqrt{\frac{m}{m+1}} (-\theta) \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{0,m-1}$$

Por fin, reemplazando (83) en (82):

$$(84) \quad \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{1,m} = \sqrt{m} (1-\theta) \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{0,m-1}$$

Las filas subsiguientes pueden generarse, sin dificultad alguna, a través de la "regla del diamante".

Como vemos, es factible construir la matriz del operador $\exp(-\beta \xi^2)$ fila por fila, partiendo del elemento (0,0).

Asimismo, resulta evidente que hemos utilizado elementos que se hallan dentro y fuera de la matriz de $N \times N$. Esto último es consecuencia inmediata del hecho de que las autofunciones del oscilador forman una base infinita, aun cuando una matriz cualquiera puede ser convenientemente truncada al tamaño deseado.

A título de ejemplo, he aquí la matriz de $[\exp(-\beta \xi^2)]$ en 8×8 y para $\beta = 1$.

$$\begin{bmatrix} 0.707 & 0.000 & -0.250 & 0.000 & 0.108 & 0.000 & -0.049 & 0.000 \\ 0.000 & 0.354 & 0.000 & -0.217 & 0.000 & 0.121 & 0.000 & -0.065 \\ -0.250 & 0.000 & 0.265 & 0.000 & -0.191 & 0.000 & 0.122 & 0.000 \\ 0.000 & -0.217 & 0.000 & 0.221 & 0.000 & -0.173 & 0.000 & 0.120 \\ 0.108 & 0.000 & -0.191 & 0.000 & 0.193 & 0.000 & -0.159 & 0.000 \\ 0.000 & 0.121 & 0.000 & -0.173 & 0.000 & 0.174 & 0.000 & -0.148 \\ -0.049 & 0.000 & 0.122 & 0.000 & -0.159 & 0.000 & 0.160 & 0.000 \\ 0.000 & -0.065 & 0.000 & 0.120 & 0.000 & -0.148 & 0.000 & 0.148 \end{bmatrix}$$

La expresión completa que emplearemos para perturbar el hamiltoniano del oscilador puro, será:

$$(85) \quad H' = \lambda \exp(-\beta \xi^2)$$

Este es justamente el operador sobre el que hemos venido trabajando, a excepción de una constante multiplicativa (λ).

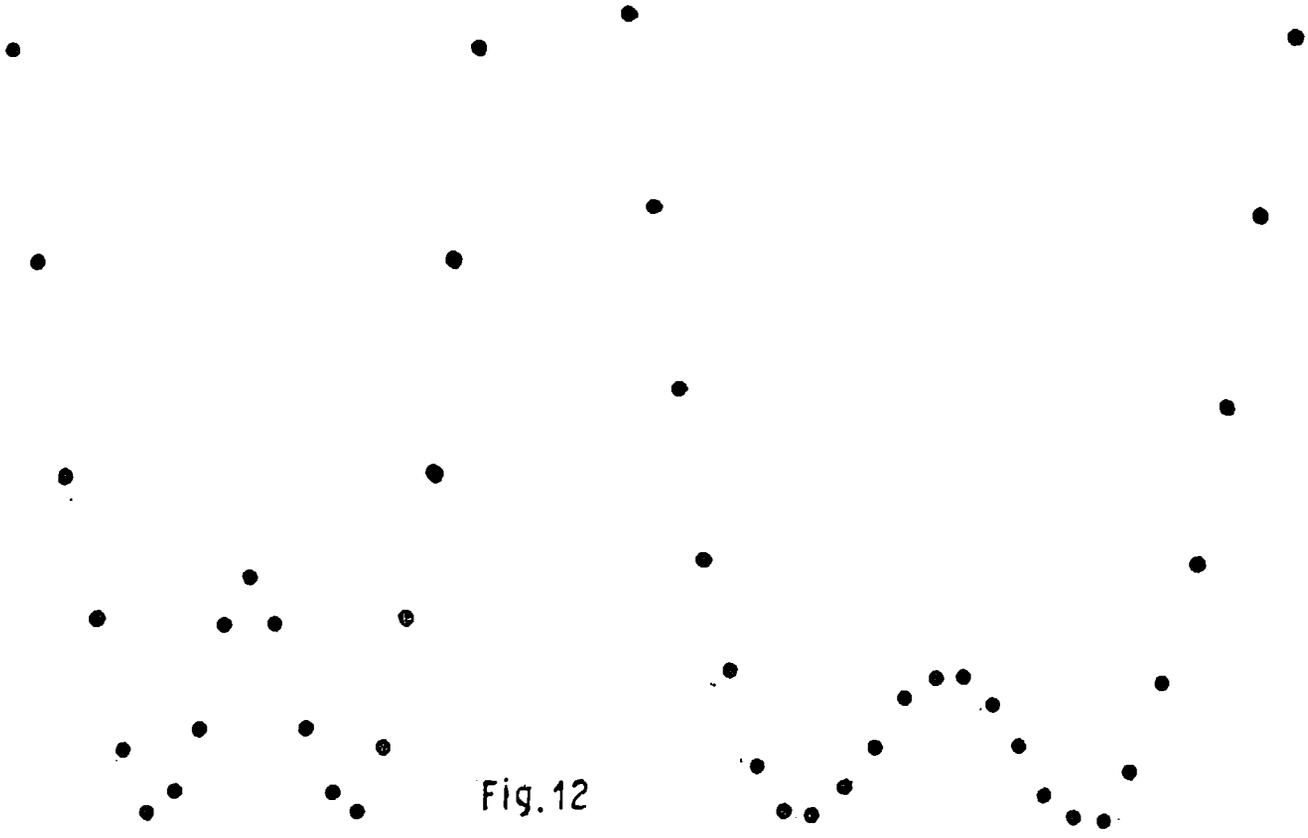
Antes de internarnos definitivamente en la mecánica del proceso de análisis, conviene que digamos unas pocas palabras acerca de la influencia que tiene la elección de λ y β .

No existen dificultades para asociar el valor de λ con la mayor o menor altura de la barrera, pero el papel de β no es tan sencillo de vislumbrar.

Tal como ha sido demostrado por L. M. Boggia et al., la variación de β (índice de kurtosis), al traer aparejado un cambio en la forma de la gaussiana, ha servido para ajustar

(aparear) los niveles superiores casi sin afectar los niveles inferiores ya ajustados en base a λ .

En los dos esquemas que siguen se aprecia la modificación que sufre la gaussiana como resultado del empleo de distintos valores de β . (Fig. 12)



$$V(\xi) = \frac{\xi^2}{2} + \lambda e^{-\beta \xi^2}$$

$$\lambda = 1.25 ; \beta = 1.70$$

$$V(\xi) = \frac{\xi^2}{2} + \lambda e^{-\beta \xi^2}$$

$$\lambda = 1.25 ; \beta = 1.10$$

Concluyendo: la función potencial que habrá de convertirse en objeto primordial de nuestro estudio posee, en su forma completa, la expresión analítica:

$$(86) \quad v = h\nu_0 \left(\frac{\xi^2}{2} + \lambda e^{-\beta \xi^2} \right)$$

C A P I T U L O III

ANÁLISIS DEL PROCESO DE "RING - PUCKERING"

PRIMERA ETAPA

Haciendo abstracción, por el momento, del modelo vibracional específico asignado a determinada molécula, dedicaremos esta primera parte a exponer brevemente los pasos que deben darse para obtener los valores de las constantes rotacionales A, B y C en cada estado vibracional, a través de un ajuste por mínimos cuadrados.

De acuerdo a lo expresado en el capítulo anterior, va de suyo que la matriz del hamiltoniano completo tendrá la siguiente forma general (en unidades de $h\nu$):

$$(87) \quad \begin{aligned} H_{ij} &= \lambda \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{ij} && \text{con } i \neq j \\ H_{ii} &= \lambda \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{ii} + \left(i + \frac{1}{2} \right) && \text{con } i = j \end{aligned}$$

Se procede a su diagonalización y al posterior ordenamiento de los autovalores y autovectores resultantes.

Poseemos de antemano las expresiones de las matrices X^2 y X^4 en la base del oscilador puro, de modo que solamente necesitamos una mera transformación de similitud a fin de llevarlas a la nueva base del oscilador perturbado. Esto es:

$$(88) \quad \begin{aligned} X'^2 &= S^{-1} X^2 S \\ X'^4 &= S^{-1} X^4 S \end{aligned}$$

donde S = matriz de autovectores generada por el proceso de diagonalización.

S^{-1} = matriz inversa de la anterior que se obtiene permutando filas por columnas, pues se trata de una transformación unitaria.

Y bien, ¿cuál es, en definitiva, el propósito con el que se efectúan todas estas operaciones algebraicas?

La respuesta se halla prácticamente a nuestro alcance.

En efecto; al estudiar el problema de la interacción rotación vibración establecimos la posibilidad de expresar las constantes rotacionales en serie de potencias:

$$\begin{aligned}
 A_{ii} &= A_0 + A_1 \langle X^2 \rangle_{ii} + A_2 \langle X^4 \rangle_{ii} + \dots \\
 B_{ii} &= B_0 + B_1 \langle X^2 \rangle_{ii} + B_2 \langle X^4 \rangle_{ii} + \dots \\
 C_{ii} &= C_0 + C_1 \langle X^2 \rangle_{ii} + C_2 \langle X^4 \rangle_{ii} + \dots
 \end{aligned}
 \tag{89}$$

donde el subíndice "i" se refiere al estado vibracional. La esencia de este planteamiento reside en averiguar cuáles serán los coeficientes $A_0, A_1, \dots, B_2, \dots, C_2$ apropiados. A tal fin se prepara un sistema de $3n$ ecuaciones que tendrá sólo nueve incógnitas. El número "n" representa la cantidad de niveles que pretendemos investigar. Por ejemplo: para 5 estados vibracionales resultará un sistema de 15 ecuaciones con 9 incógnitas. Los respectivos términos independientes en (89) no son otra cosa que los valores experimentales de A, B y C para cada nivel. Por su parte, ajustando la intensidad de la perturbación gaussiana quedan unívocamente determinados los elementos de matriz $\langle X^2 \rangle_{ii}$ y $\langle X^4 \rangle_{ii}$ correspondientes a la base del oscilador perturbado, según hemos visto hace un instante. Razones de claridad en la notación nos inducen a escribir simplemente $\langle X^2 \rangle_{ii}$ en lugar de $\langle X'^2 \rangle_{ii}$, tal como reza (88), para referirnos a los elementos de matriz en la nueva base.

De todo lo que llevamos dicho se desprende que el objetivo de (89) consiste en establecer un paralelo entre los valores empíricos de A, B y C, y una cierta expresión analítica que intenta representarlos de la mejor manera posible. Dadas las características que tienen estos sistemas, su tratamiento se logra a través del método de mínimos cuadrados. Para su realización efectiva hubimos de utilizar la computadora I.B.M./360/50 del CESPI de la Universidad Nacional de La Plata.

Cierto es que la función potencial completa del oscilador perturbado asume la forma:

$$V = h\nu \left(\frac{\xi^2}{2} + \lambda e^{-\beta \xi^2} \right)$$

según quedó definitivamente asentado en el capítulo anterior.

Sin embargo, el proceso algebraico se lleva a cabo sólo con la expresión encerrada entre paréntesis; de modo que, al diagonalizar, los autovalores del hamiltoniano se hallarán dados en términos de " $h\nu$ ". Pero nosotros deseamos asignar a cada uno de esos autoestados resultantes, su correspondiente valor en alguna unidad de energía de uso habitual. Más aun, debemos estar en condiciones de poder medir, en esas mismas unidades, la altura de la barrera, ya que ello nos brindará la ocasión de cotejar nuestros resultados con los datos experimentales, y así obtener un buen elemento de juicio para dictaminar acerca de la bondad de la función potencial utilizada.

El cumplimiento de todos estos requisitos se consigue automáticamente al conocer la magnitud de la frecuencia " ν ", ya que el factor " $h\nu$ " es, por decirlo de alguna manera, el puente que nos permite transitar del campo de los valores adimensionales al de aquellos que poseen las unidades elegidas.

Para evaluar la frecuencia aprovechamos las asignaciones de energía obtenidas experimentalmente, y que corresponden a las diferentes transiciones entre niveles vibracionales. Formamos el sistema:

$$(90) \quad \left(\frac{\nu}{c}\right) (\text{Nivel}_1 - \text{Nivel}_0) = \text{Asig.}_1 \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$\left(\frac{\nu}{c}\right) (\text{Nivel}_2 - \text{Nivel}_1) = \text{Asig.}_2 \quad (\text{cm}^{-1})$$

..... etc.

Puesto que las asignaciones están dadas en cm^{-1} , y teniendo en cuenta que se trata de una unidad muy usada en espectroscopía, hemos decidido emplearla también en este trabajo. He ahí la razón por la cual la incógnita del sistema (90) es $\frac{\nu}{c}$ en lugar del clásico $h\nu$.

Le toca el turno ahora al cálculo de la barrera, que se inicia construyendo una función suma del potencial oscilador y la perturbación gaussiana.

$$(91) \quad F(\xi) = \frac{\xi^2}{2} + \lambda \exp(-\beta \xi^2)$$

En todos aquellos puntos del dominio de una función donde exista un extremo relativo debe anularse la derivada

primera; por lo tanto, de $F'(\xi) = 0$ surgirán los puntos críticos de interés:

$$F'(\xi) = \xi - 2\lambda\beta\xi \exp(-\beta\xi^2)$$

igualando a cero obtenemos:

$$\xi (1 - 2\lambda\beta \exp(-\beta\xi^2)) = 0$$

En definitiva, y luego de un poco de álgebra, nos quedan los puntos:

$$\begin{aligned}\xi_1 &= 0 \\ \xi_2 &= +\sqrt{\ln(2\lambda\beta) / \beta} \\ \xi_3 &= -\sqrt{\ln(2\lambda\beta) / \beta}\end{aligned}$$

Dado el carácter cualitativo que presenta la gráfica de la función que deseamos lograr a partir de (91), y habida cuenta de la expresión de la derivada segunda de $F(\xi)$:

$$F''(\xi) = 1 - 2\lambda\beta e^{-\beta\xi^2} (1 - 2\beta\xi^2)$$

resulta que para tener un máximo relativo en $\xi_1 = 0$ (esto es, para que $F''(0) < 0$) debe cumplirse que $2\lambda\beta > 1$. Con esa condición, vemos de inmediato que:

$$F''\left(\pm\sqrt{\frac{\ln(2\beta\lambda)}{\beta}}\right) = \ln(2\beta\lambda)^2 > 0$$

lo cual implica que ξ_2 y ξ_3 son puntos de mínimo relativo. Finalmente, puesto que $F(0) = \lambda$ y $F(\pm\sqrt{\ln(2\beta\lambda)/\beta}) = \frac{\ln(2\beta\lambda) + 1}{2\beta}$ la altura de la barrera viene expresada por:

$$(92) \quad H = \lambda - \frac{\ln(2\beta\lambda) + 1}{2\beta}$$

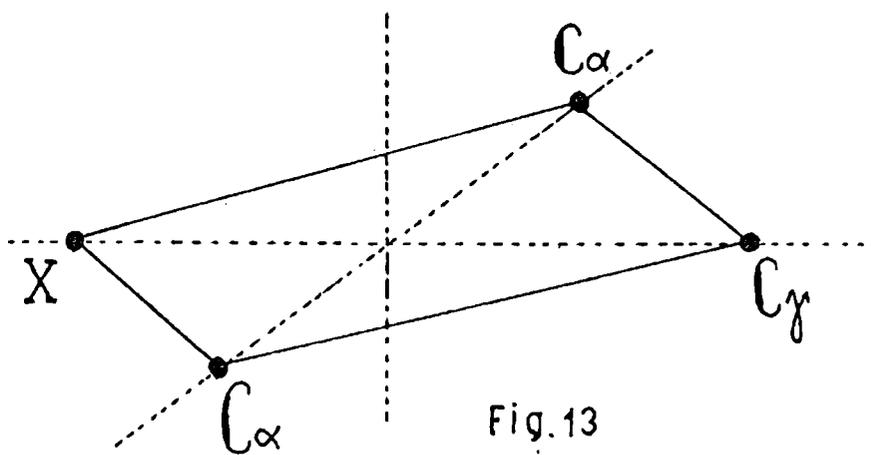
de manera adimensional. Su valor en cm^{-1} se obtiene sin más que multiplicar (92) por el factor (ν/c) :

$$(93) \quad H (\text{cm}^{-1}) = \frac{\nu}{c} \left[\lambda - \frac{\ln(2\beta\lambda) + 1}{2\beta} \right]$$

SEGUNDA ETAPA

Pasaremos ahora a discutir todo lo relativo a los modos de vibración considerados para las moléculas que serán objeto de nuestro estudio.

Según apuntamos en la introducción de esta tesis, ellas presentan como elemento básico una estructura anular de cuatro átomos, a los que se agregan grupos funcionales. No vienen al caso, de momento, sus denominaciones químicas, pero es factible esquematizarlas geométricamente así: (Fig. 13)



algo que, por otra parte, ya hicimos al tratar el problema de la interacción rotación-vibración. Los átomos marcados con C_α son grupos CH₂ (radical metileno), mientras que X simboliza un átomo de oxígeno, de selenio o de azufre. Finalmente, C_γ puede representar un grupo CH₂ o bien C=CH₂.

Cualquiera sea la situación, lo cierto es que el anillo de la figura constituye la parte esencial de la molécula. Claro está que los ángulos interiores y las distancias de enlace varían de acuerdo con el tipo de átomos presentes. Ya nos ocuparemos de ello al exponer los resultados de los cálculos para las diferentes moléculas. En primera instancia no hay inconveniente en suponer un cuadrilátero regular.

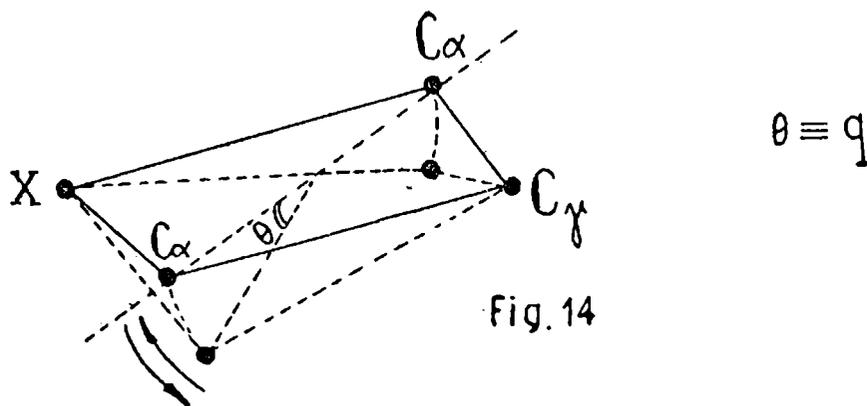
La pregunta concreta que procuraremos responder en esta segunda etapa es la siguiente: a partir de los modos que vamos a considerar, ¿existe algún criterio que permita inclinar nuestras preferencias por alguno de ellos?. En otras palabras, ¿cómo podríamos hacer para intentar la identificación del modo vibracional más probable para determinada molécula?.

Detengámonos a reflexionar un instante. Cuando unas pocas páginas atrás hablábamos de diagonalizar la matriz de un hamiltoniano de oscilador perturbado, lo hacíamos dando por sentada la presencia de un proceso vibratorio causante del curvamiento de la estructura anular. Dicho proceso venía asociado con cierta coordenada adimensional ξ que, a su vez, no tenía relación directa con ninguna coordenada real de la molécula. Sin embargo, como usábamos los distintos valores experimentales que surgen del "ring-puckering", en cierta forma aquella coordenada adimensional parecía tener vinculación con algún ángulo diedro que fuese testigo de ese curvamiento.

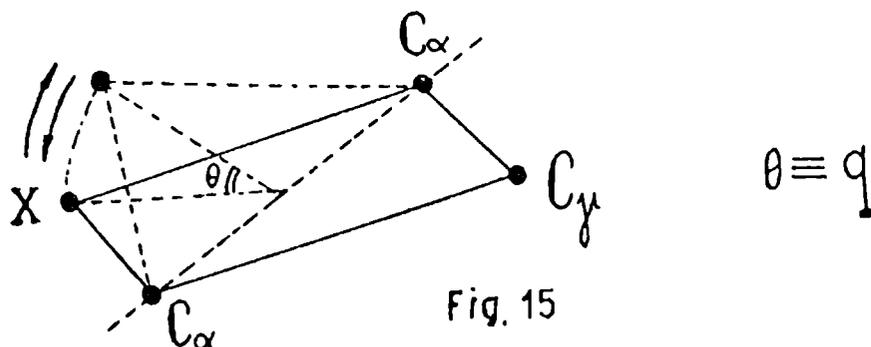
Ahora deseamos ir más allá todavía, proponiendo un modelo vibracional específico. Para eso supondremos que los átomos se mueven en trayectorias curvilíneas sin provocar el estiramiento de los enlaces (stretching mode); y que los hidrógenos de los grupos CH_2 vibran solidariamente con los C respectivos, sin deformar los ángulos $\langle \text{HCH} \rangle$.

Basándonos en estas reglas, consideraremos dos modos simples; a saber:

- 1) los átomos marcados con C_α en la figura se mueven hacia arriba y hacia abajo en trayectorias curvilíneas, permaneciendo inalterado el resto de la molécula. Es un movimiento alrededor de la diagonal XC_γ . (Fig. 14)



- 2) el átomo X vibra respecto al resto de la molécula. Se trata de un movimiento alrededor de la diagonal $\text{C}_\alpha \text{C}_\alpha$. (Fig. 15)



En ambos casos, definimos una coordenada vibracional "q" que describe la magnitud de la curvatura que va experimentando el anillo. Es el ángulo diedro correspondiente.

No resulta difícil llevar a la práctica lo que hemos discutido hasta aquí. Basta definir un sistema de coordenadas apropiado para cada molécula, de origen arbitrario, e ir variando convenientemente los distintos parámetros en juego con el fin de lograr la simulación de los modos recién indicados.

En resumen: conocemos la estructura molecular en su configuración plana y en las demás. Esto significa que estamos en posesión de los valores de las coordenadas que cada átomo va tomando a medida que la molécula sufre el proceso de curvamiento.

Teniendo presente el interrogante que planteamos al comienzo de esta sección, y a través de toda la información que ya obra en nuestro poder, procedemos a determinar el tensor de inercia baricéntrico mediante las denominadas fórmulas de Kraitchman, para las distintas configuraciones que va adquiriendo el sistema. Luego aplicamos a este tensor el método de diagonalización de Jacobi - von Neumann, con lo cual obtenemos los momentos principales I_a , I_b , I_c ; y por lo tanto las constantes:

$$A = \frac{h}{8\pi^2} \frac{1}{I_a} \quad B = \frac{h}{8\pi^2} \frac{1}{I_b} \quad C = \frac{h}{8\pi^2} \frac{1}{I_c}$$

en seg.^{-1} , conjuntamente con el factor de asimetría de Ray:

$$K \text{ (kappa)} = \frac{2B - A - C}{A - C}$$

Finalmente, representamos A, B y C en función del ángulo diedro seleccionado para cada modo y comparamos con las respectivas gráficas experimentales. La respuesta que nos habíamos propuesto encontrar es, pues, la siguiente:

"Interpretamos que el movimiento real de la molécula se halla razonablemente más cercano al modelo que conduzca a una variación teórica de las constantes rotacionales semejante a la que presentan las gráficas construidas a partir de los datos empíricos".

NOTA:

Estas gráficas empíricas recién mencionadas están construidas en función del número cuántico vibracional, mientras que nosotros, al aplicar los métodos de esta segunda etapa, utilizaremos como variable independiente un cierto ángulo diedro. Es necesario, pues, ser precavido en la comparación de ambos tipos de gráficas.

Pueden interpretarse los resultados estableciendo, a modo de correspondencia, que una creciente y paulatina deformación estructural implica una energía incrementada respecto al mínimo; y que, a su vez, ese aumento de energía se asocia con números cuánticos mayores. De esta forma, el cálculo de las constantes rotacionales para los distintos autoestados desde un punto de vista mecánico - cuántico (valores medios), lo confrontamos (cualitativamente) con su homónimo realizado tomando como base un modelo mecánico - geométrico clásico.

TERCERA ETAPA

Desafortunadamente, el análisis realizado en la etapa anterior, por su propia índole, sólo es aplicable en su totalidad a moléculas que no presenten barrera alguna a la configuración plana, y que por lo tanto exhiban una variación lineal de las constantes rotacionales. Esto lo veremos con claridad al examinar las gráficas pertenecientes a las moléculas que utilizaremos como ejemplos.

En el caso de encontrarnos con una variación alineal de las constantes rotacionales, y en consecuencia, frente a una barrera más o menos pronunciada, apelaremos a un nuevo instrumento que, esperamos, nos permita extraer algunos resultados importantes.

Este nuevo instrumento es la Teoría de Orbitales Moleculares, y en particular uno de sus métodos semiempíricos: el CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap). Los resultados se refieren al modo de vibración dominante y a la magnitud aproximada de la barrera de potencial.

El esquema operativo de esta tercera y última etapa es directo. Consiste en el empleo del CNDO usando como datos los valores de las coordenadas que cada átomo toma durante el proceso de "ring-puckering". De esta forma obtenemos las diferencias relativas de energía que corresponden a las sucesivas configuraciones que va adquiriendo la molécula. Esas variaciones energéticas pueden graficarse en función del ángulo diedro asignado a cada modo. Según veremos en los ejemplos, estos gráficos revelan la probabilidad de un determinado modelo vibracional y la magnitud aproximada de la barrera.

Bien que la utilidad del CNDO se pone de manifiesto en los casos de variación alineal de A, B y C, no por ello dejamos de confiar en que sus predicciones sean, "a fortiori", valederas para moléculas esencialmente planas.

Las tres etapas que hemos delineado constituyen una conjunción de procedimientos de diferente naturaleza, todos ellos concurrentes a un mismo fin, de los cuales haremos uso inmediato en el próximo capítulo.

C A P I T U L O IV

3 - METILENOXIETANO

Es ésta una molécula cuya configuración plana puede representarse esquemáticamente así: (Fig. 16)

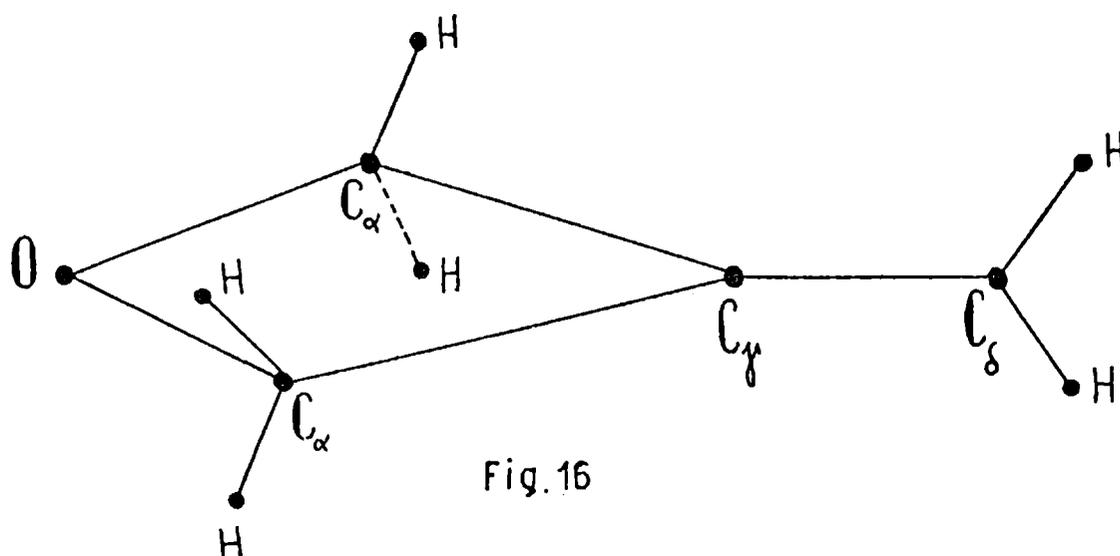


Fig.16

Toda la información atinente a distancias interatómicas, y ángulos respectivos, la hemos extraído del trabajo de Gibson y Harris; quienes, a su vez, recurrieron a resultados de experiencias de difracción de electrones y a ciertos métodos de cálculo descritos por Keirns y Curl. He aquí esos datos:

$$\begin{aligned}r(C_\gamma - C_\delta) &= 1.328 \text{ \AA} \\r(C_\alpha - C_\gamma) &= 1.523 \text{ \AA} \\r(C_\alpha - O) &= 1.449 \text{ \AA} \\r(C_\alpha - H) &= r(C_\delta - H) = 1.09 \text{ \AA} \\<(C_\alpha C_\gamma C_\alpha) &= 87^\circ \\<(H C_\delta H) &= 120^\circ\end{aligned}$$

Addenda:

$$\begin{aligned}<(H C_\alpha H) &= 107.9^\circ \\<(O C_\alpha H) &= 111^\circ\end{aligned}$$

Postergamos, por el momento, la discusión sobre el valor de estos dos últimos ángulos.

Daremos ahora comienzo al estudio del 3-metilenoxietano mediante el plan desarrollado en el capítulo anterior.

Primera etapa (perturbación del hamiltoniano)

Recordemos que aquí se hace abstracción de cualquier modo vibracional determinado, y se trabaja tomando como base

una cierta variable ξ que no tiene relación con ninguna coordenada específica de la molécula.

La perturbación asume la forma:

$$V(\xi) = \lambda \exp(-\beta \xi^2)$$

y el par de valores (λ, β) que mejor nos aproximó a los datos experimentales, fue:

$$\lambda = 0.20$$

$$\beta = 3.00$$

Con ellos, y mediante el proceso de cálculo citado precedentemente, obtuvimos los resultados transcritos:

<u>V(nro. cuántico vibr.)</u>	<u>A (Mc/seg.)</u>		
	<u>calculada</u>	<u>observada</u>	<u>dif.</u>
0	11877.17	11876.63	- 0.54
1	11817.41	11819.70	2.29
2	11765.29	11761.65	- 3.64
3	11718.06	11720.65	2.59
4	11679.00	11678.26	- 0.74

<u>V(nro. cuántico vibr.)</u>	<u>B (Mc/seg.)</u>		
	<u>calculada</u>	<u>observada</u>	<u>dif.</u>
0	4694.58	4694.59	0.01
1	4700.72	4700.70	- 0.02
2	4706.71	4706.74	0.03
3	4712.79	4712.84	0.05
4	4718.64	4718.63	- 0.01

<u>V(nro. cuántico vibr.)</u>	<u>C (Mc/seg.)</u>		
	<u>calculada</u>	<u>observada</u>	<u>dif.</u>
0	3518.50	3518.59	0.09
1	3530.60	3530.42	- 0.18
2	3541.75	3541.83	0.08

<u>V(nro. cuántico vibr.)</u>	<u>C (Mc/seg.)</u>		
	<u>calculada</u>	<u>observada</u>	<u>dif.</u>
3	3552.48	3552.59	0.11
4	3562.13	3562.06	- 0.07

(Fig. 17)

<u>Nivel</u>	<u>Energía (en hν)</u>	<u>Diferencias experimentales</u> (<u>cm⁻¹</u>)	<u>Diferencias calculadas</u> (<u>cm⁻¹</u>)
0	0.598	112.000	109.967
1	1.524	115.200	119.966
2	2.535	118.000	117.192
3	3.522	120.900	118.765
4	4.523		

Frecuencia calculada: 0.356×10^{13} seg.⁻¹

Barrera: 0.350 cm^{-1}

Advertimos que se trata de una molécula esencialmente plana en su configuración de equilibrio, puesto que presenta una variación lineal de las constantes A, B y C. Sus niveles vibracionales se hallan prácticamente equiespaciados. La barrera que exhibe (0.350 cm^{-1}) carece de toda significación; y si algo puede demostrar palmariamente estas primeras conclusiones, es el cálculo realizado con $\lambda = 0$ (barrera nula). Aquí no hay perturbación de ninguna naturaleza; se trata del hamiltoniano de un oscilador puro. Sin embargo, los resultados son muy similares a los anteriores, tal como lo evidencian las siguientes tablas:

$$\lambda = 0$$

V(nro. cuántico vibr.)

A (Mc/seg.)

	<u>calculada</u>	<u>observada</u>	<u>dif.</u>
0	11877.11	11876.63	- 0.48
1	11817.66	11819.70	2.04
2	11764.80	11761.65	- 3.15
3	11718.51	11720.65	2.14
4	11678.81	11678.26	- 0.55

V(nro. cuántico vibr.)

B (Mc/seg.)

	<u>calculada</u>	<u>observada</u>	<u>dif.</u>
0	4694.56	4694.59	0.03
1	4700.72	4700.70	- 0.02
2	4706.78	4706.74	- 0.04
3	4712.75	4712.84	0.09
4	4718.64	4718.63	- 0.01

V(nro. cuántico vibr.)

C (Mc/seg.)

	<u>calculada</u>	<u>observada</u>	<u>dif.</u>
0	3518.51	3518.59	0.08
1	3530.57	3530.42	- 0.15
2	3541.86	3541.83	- 0.03
3	3552.39	3552.59	0.20
4	3562.15	3562.06	- 0.09

Nivel

Energía (en h ν)

Diferencias
experimentales

Diferencias
calculadas

(cm⁻¹)

(cm⁻¹)

0	0.500	112.000	116.525
1	1.500	115.200	116.525
2	2.500		

<u>Nivel</u>	<u>Energía (en hν)</u>	<u>Diferencias experimentales</u> <u>(cm⁻¹)</u>	<u>Diferencias calculadas</u> <u>(cm⁻¹)</u>
2	2.500	118.000	116.525
3	3.500	120.900	116.525
4	4.500		

Frecuencia calculada: 0.349×10^{13} seg.⁻¹

Barrera: 0.

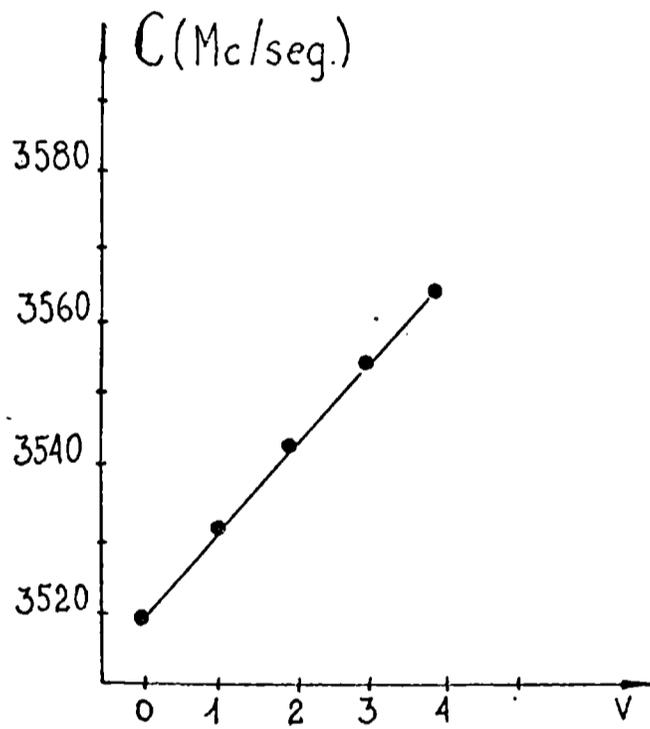
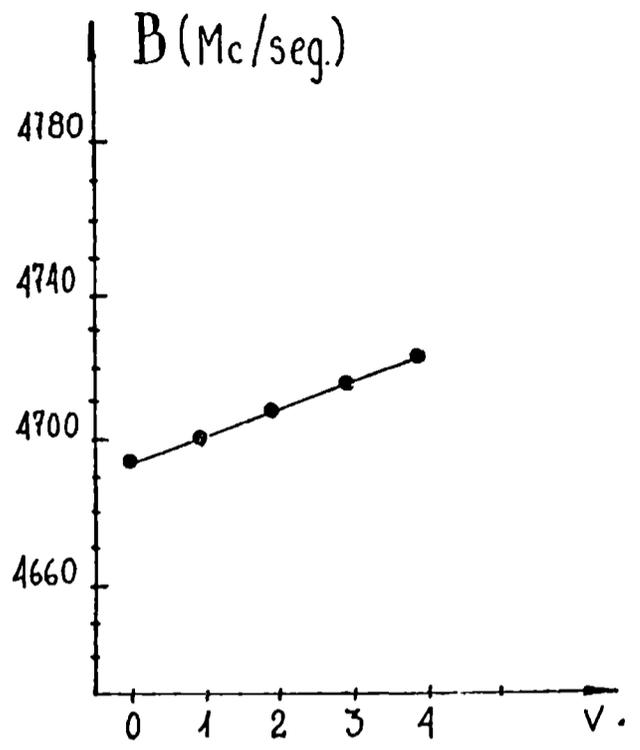
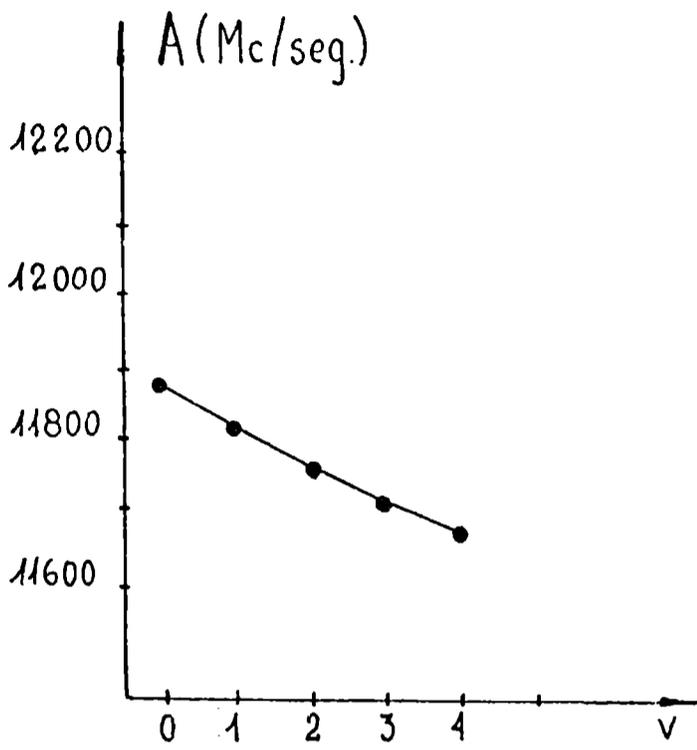


Fig. 17

Los círculos representan los valores experimentales;
 las líneas conectan los valores calculados.

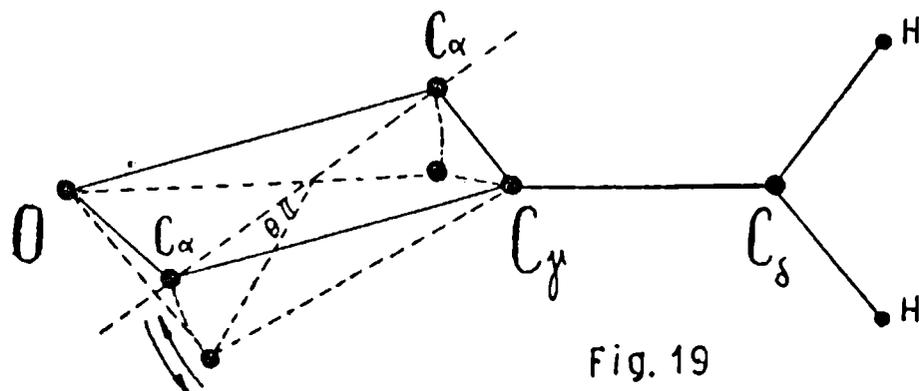
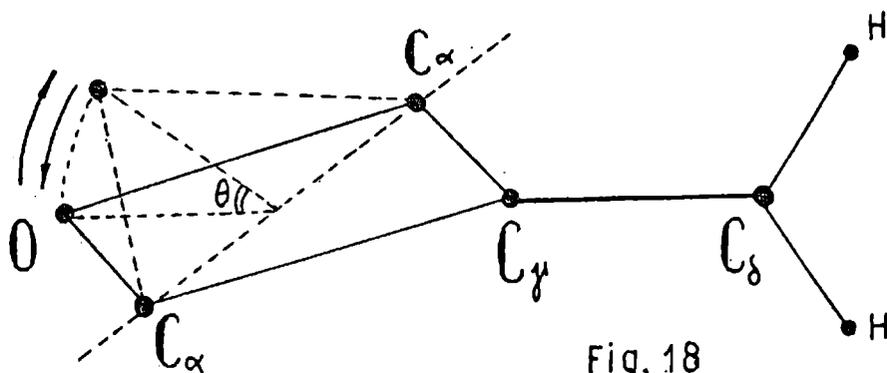
Segunda etapa (modelo vibracional)

Como paso previo, es necesario ubicar la molécula respecto a un sistema de coordenadas de origen arbitrario. Para eso utilizamos un método muy conveniente, debido a R. L. Hilderbrandt, que parte de un conjunto de conexiones estandarizadas entre los átomos que componen la molécula. Todo se maneja con un programa "ad hoc" que permite variar a voluntad los ángulos y distancias relativos a cada conexión, y obtener en forma inmediata la geometría de los sucesivos estados por los que pasa el anillo molecular.

Vamos a considerar los modos que expusimos oportunamente; ellos son:

- 1) movimiento curvilíneo del oxígeno alrededor de la diagonal $C_{\alpha} - C_{\alpha}$, y
- 2) movimiento curvilíneo de los C_{α} alrededor de la diagonal $C_{\gamma} - O$.

En ambos casos las distancias interatómicas permanecen constantes. La coordenada que describe la magnitud del "ring bending" es un ángulo diedro, convenientemente definido. (Figs. 18 y 19)



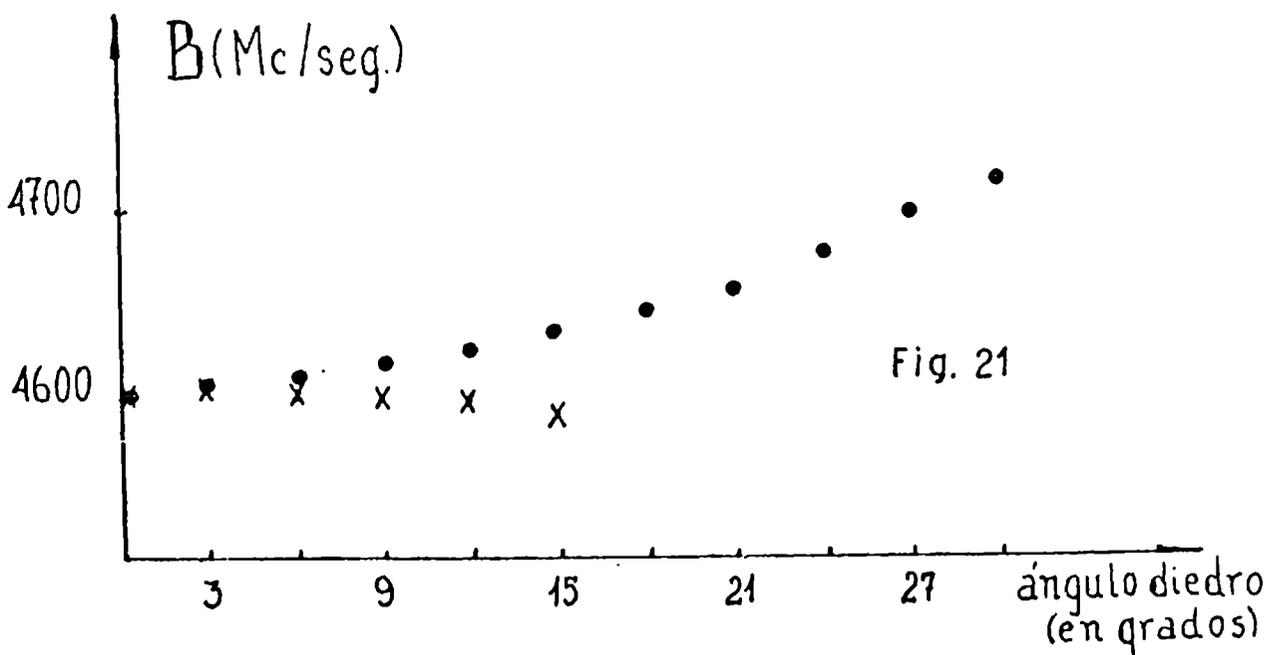
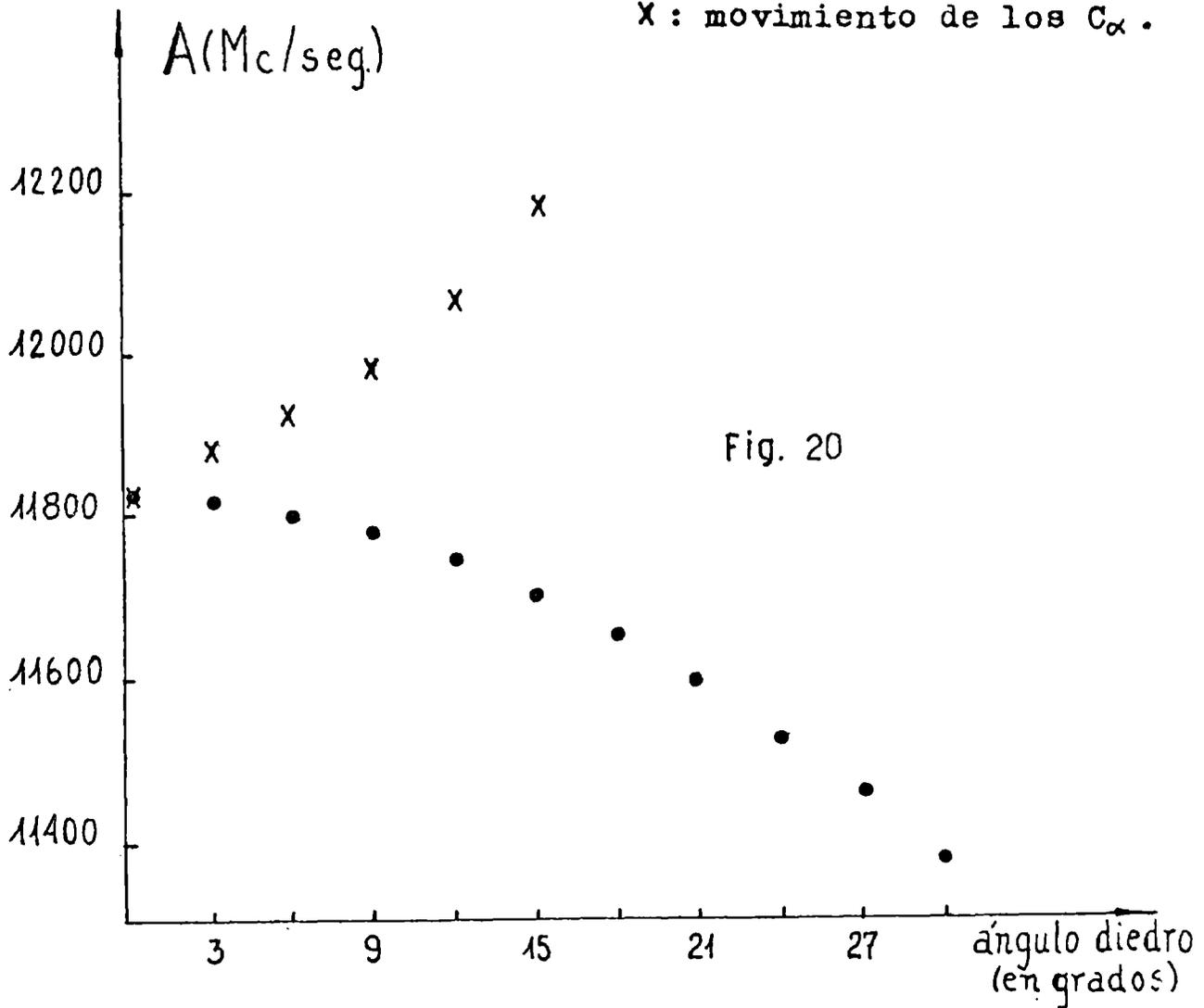
El movimiento de los grupos asociados a los C_{α} es tenido en cuenta de manera automática por el método de Hilderbrandt.

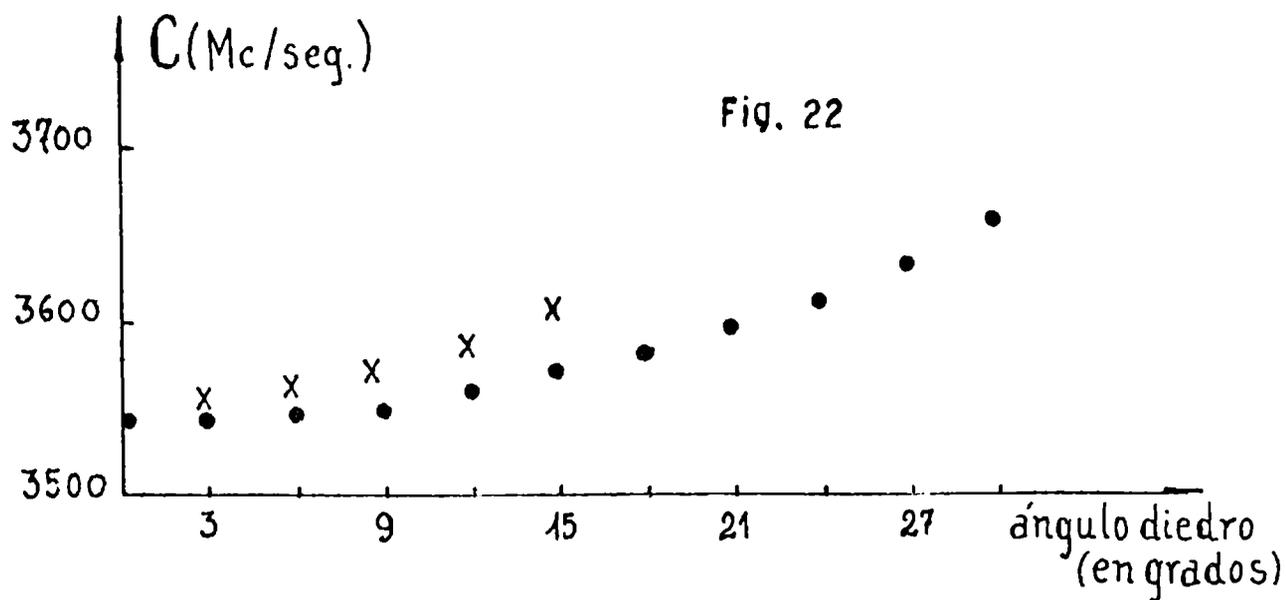
Como saldo de este proceso de simulación nos queda el conocimiento de los conjuntos de coordenadas que corresponden a las distintas configuraciones de la molécula. Dichos conjuntos permiten confeccionar diagramas que muestran la variación de las constantes rotacionales, partiendo de la posición de equilibrio y en función del ángulo diedro adoptado. (Figs. 20, 21 y 22)

Ref.:

● : movimiento del oxígeno.

X : movimiento de los C_{α} .





El factor K (Ray) para la configuración plana (equilibrio) es de -0.744 . Apuntemos, de paso, que un trompo simétrico alargado ($A > B = C$) tiene $K = -1$.

Las conclusiones de esta etapa son, pues, las siguientes:

constante rotacional A: experimentalmente, manifiesta una disminución de su valor al aumentar el número cuántico vibracional. El cálculo muestra dos cosas diferentes, según el modo. Si nos remitimos al movimiento del oxígeno, observamos que A decrece al hacerse mayor la amplitud de la deformación. Para el movimiento de los C_α todo sucede a la inversa.

constante rotacional B: aquí ocurre otro tanto; experimentalmente, B aumenta con el nro. cuántico vibr.. Teóricamente, pasa lo mismo en el caso del oxígeno, y lo contrario en el de los C_α .

constante rotacional C: los resultados son similares, cualitativamente hablando, para ambos modos de vibración y para la parte experimental. Siempre se verifica un aumento en el valor de C .

Un análisis global de lo expuesto nos permite establecer que, aparentemente, el movimiento real de la molécula -respecto al curvamiento de su estructura anular- está razonablemente más próximo al movimiento curvilíneo del oxígeno que al de los carbonos alfa.

Esto es lo que debe esperarse, si consideramos que el ángulo $C_\alpha C_\gamma C_\alpha$ se encuentra más tensionado que los demás ángulos del anillo, a causa de la particular hibridización (sp^2) del átomo central de carbono.

Tercera etapa (el CNDO)

Los mismos conjuntos de coordenadas que sirvieron para determinar la variación de las constantes rotacionales se utilizan, ahora, como datos de entrada en el método semiempírico CNDO/2, a los efectos de calcular la energía total del sistema.

Movimiento del oxígeno

<u>Diedro (en grados)</u>	<u>Energía (en a.u.)</u>
0	- 51.17518
3	- 51.17514
6	- 51.17498
9	- 51.17478
12	- 51.17438
15	- 51.17398
18	- 51.17340
21	- 51.17281
24	- 51.17206
27	- 51.17133
30	- 51.17051

Movimiento de los C_α

<u>Diedro (en grados)</u>	<u>Energía (en a.u.)</u>
0	- 51.17518
3	- 51.17438
6	- 51.17353
9	- 51.17118
12	- 51.16908

En los gráficos que presentamos a continuación, hemos tomado como cero de referencia al mínimo valor de la energía (configuración plana de equilibrio), y representado las diferencias que existen entre los sucesivos valores y dicho mínimo. Esto es lo que importa desde el punto de vista físico, puesto que los valores absolutos de la energía total dependen de la naturaleza intrínseca del método de la Teoría de Orbitales Moleculares que se haya seleccionado para aplicarlo al estudio del sistema en cuestión. (Figs. 23 y 24)

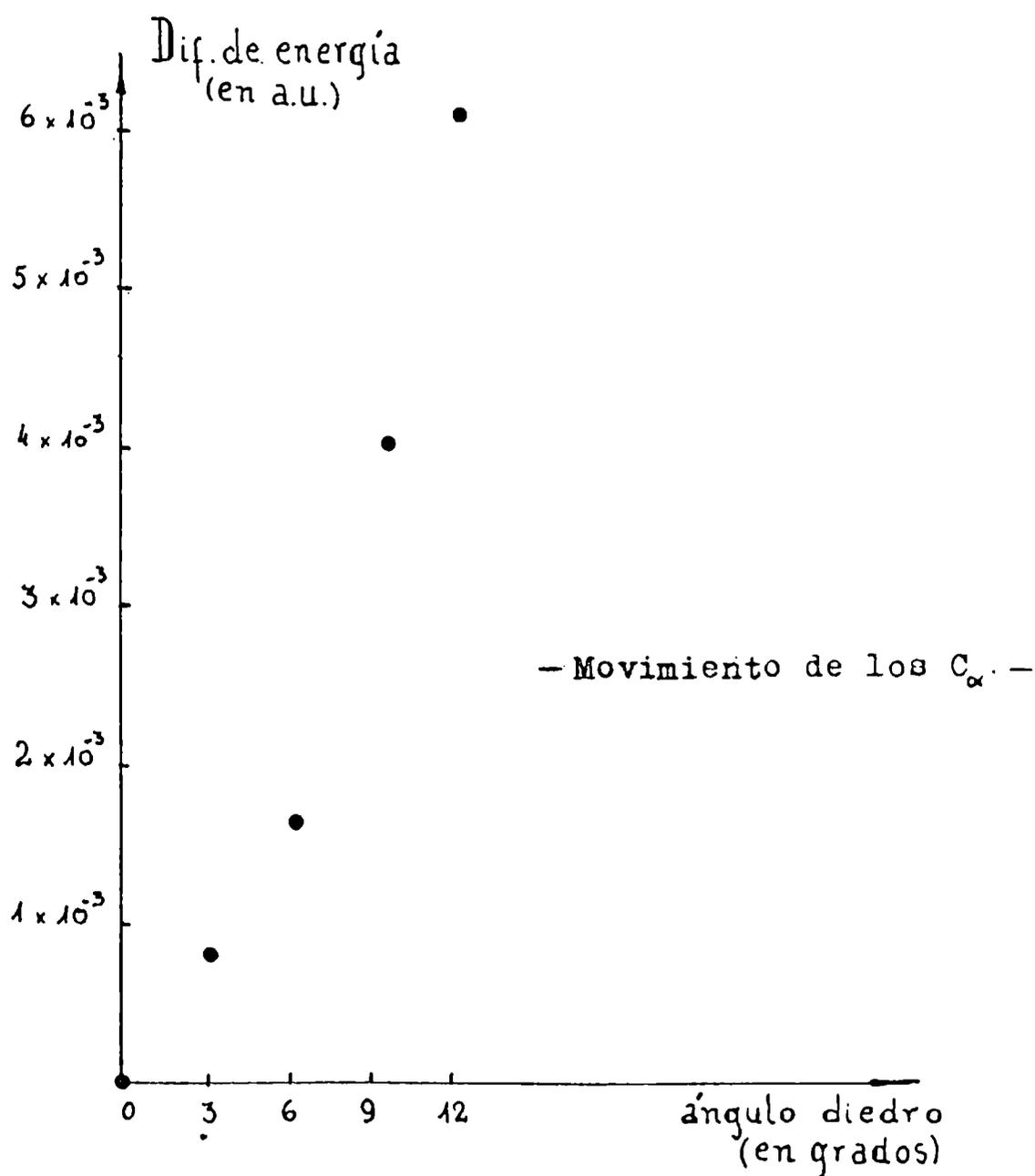


Fig. 23

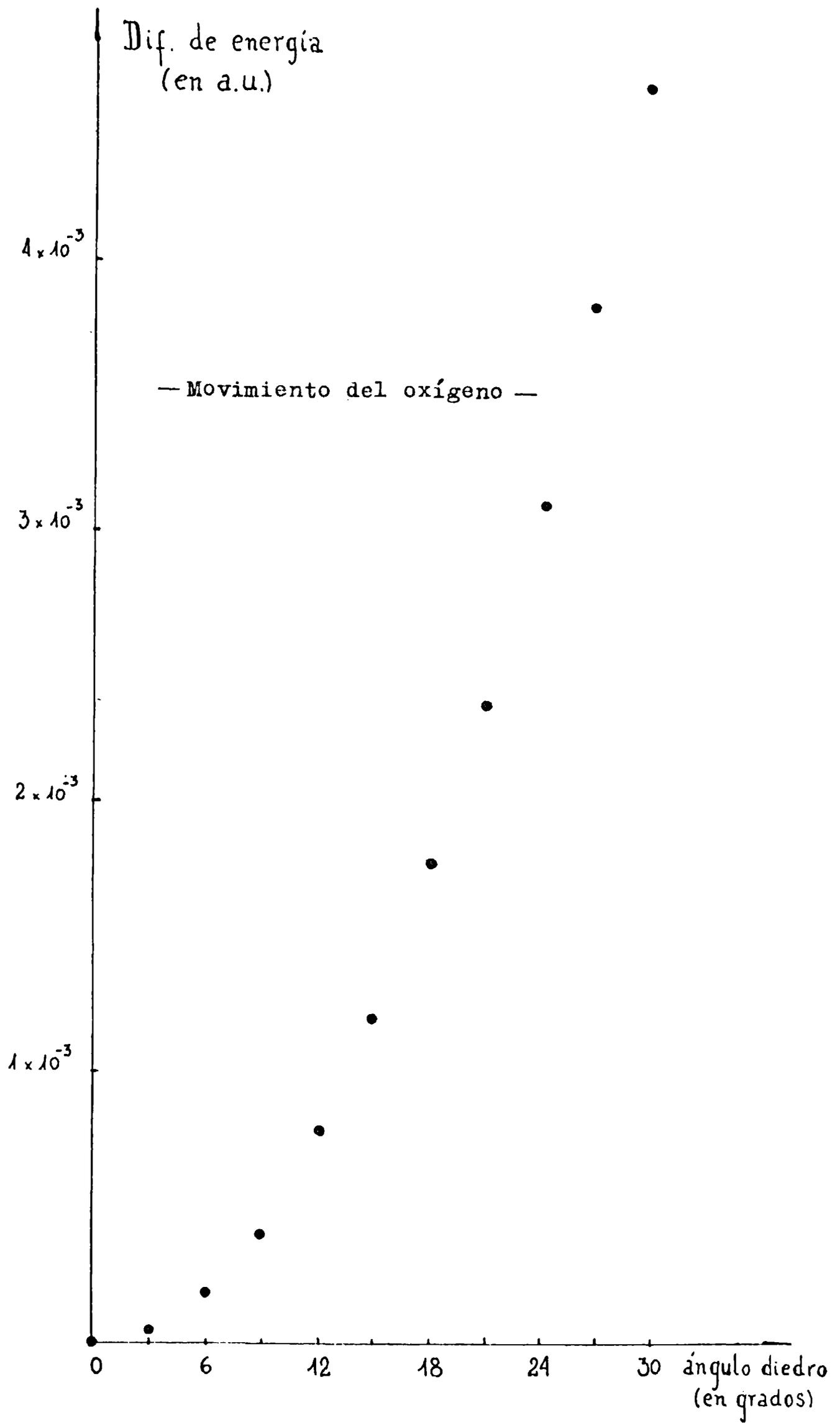


Fig. 24

El examen de estos gráficos nos conduce a deducir que:

1) el 3-metilenoxietano no presenta barrera respecto al curvamiento de su estructura anular, y esto es válido para ambos modos de vibración;

2) el valor de la constante vibracional $\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_{\theta=0}$ es más bajo para el modo de vibración del oxígeno que para el correspondiente a los carbonos alfa. He aquí la razón por la cual predomina el modo del O sobre el de los C_{α} .

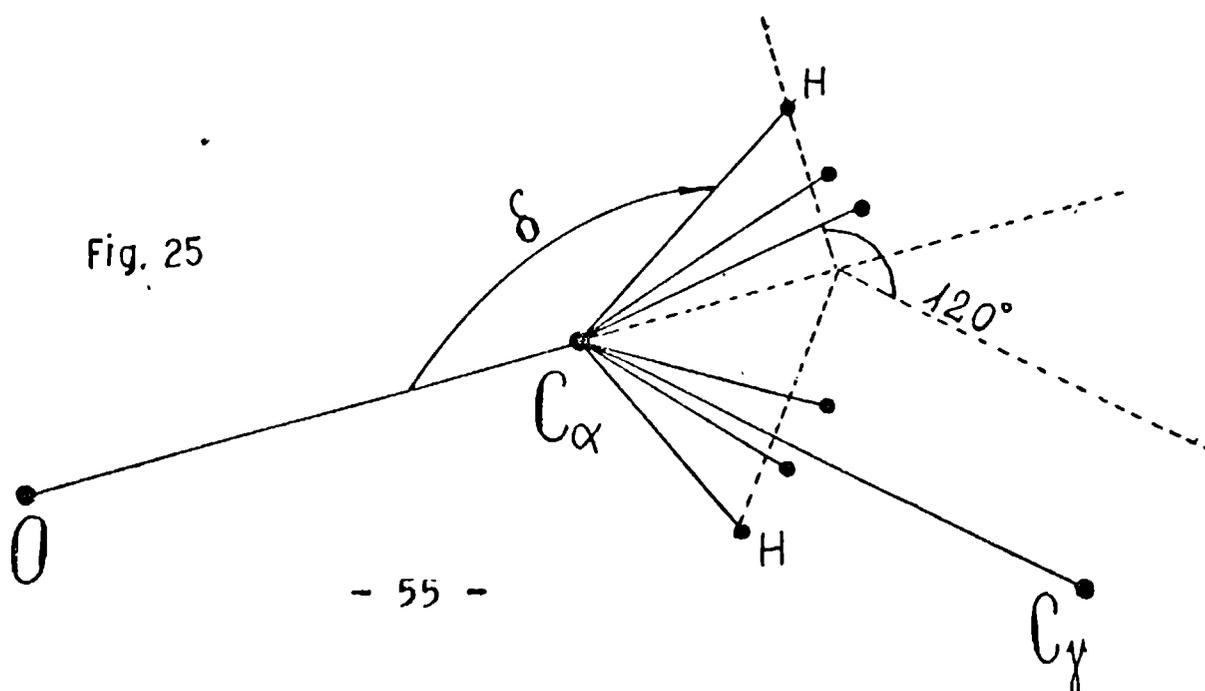
En resumidas cuentas, el método CNDO/2 proporciona resultados ampliamente coincidentes con los que surgen de la experiencia.

NOTA:

Una cuestión que nos había quedado pendiente era la relacionada con la posición de los grupos metilenos que pertenecen al anillo, y con el ángulo $H C_{\alpha} H$ que exhiben.

Hemos dicho que el método de Hilderbrandt toma en cuenta, de manera automática, el movimiento de estos grupos durante el proceso de "ring bending"; de modo que el único problema consiste en ubicarlos (y dimensionarlos) en el instante inicial (configuración plana).

Efectuamos, pues, un estudio de los radicales CH_2 con el método CNDO/2. Lo que hicimos fue variar desde 109° hasta 115° la magnitud del ángulo que, en el sistema de Hilderbrandt, da una especie de posición azimutal de los grupos CH_2 . El ángulo polar de los dos hidrógenos (120°) permaneció inalterado. Como consecuencia de esto último, a medida que cambia la orientación del grupo disminuye el valor del ángulo $H C_{\alpha} H$; es decir, se reduce la distancia H-H. (Fig. 25)



Naturalmente, el resto de la molécula no debía sufrir modificaciones. Al representar las diferencias relativas de energía en función de δ resulta un gráfico de tipo parabólico cuyo mínimo se encuentra en 111° . Ese fue el valor adoptado durante todo el trabajo. (Fig.26)

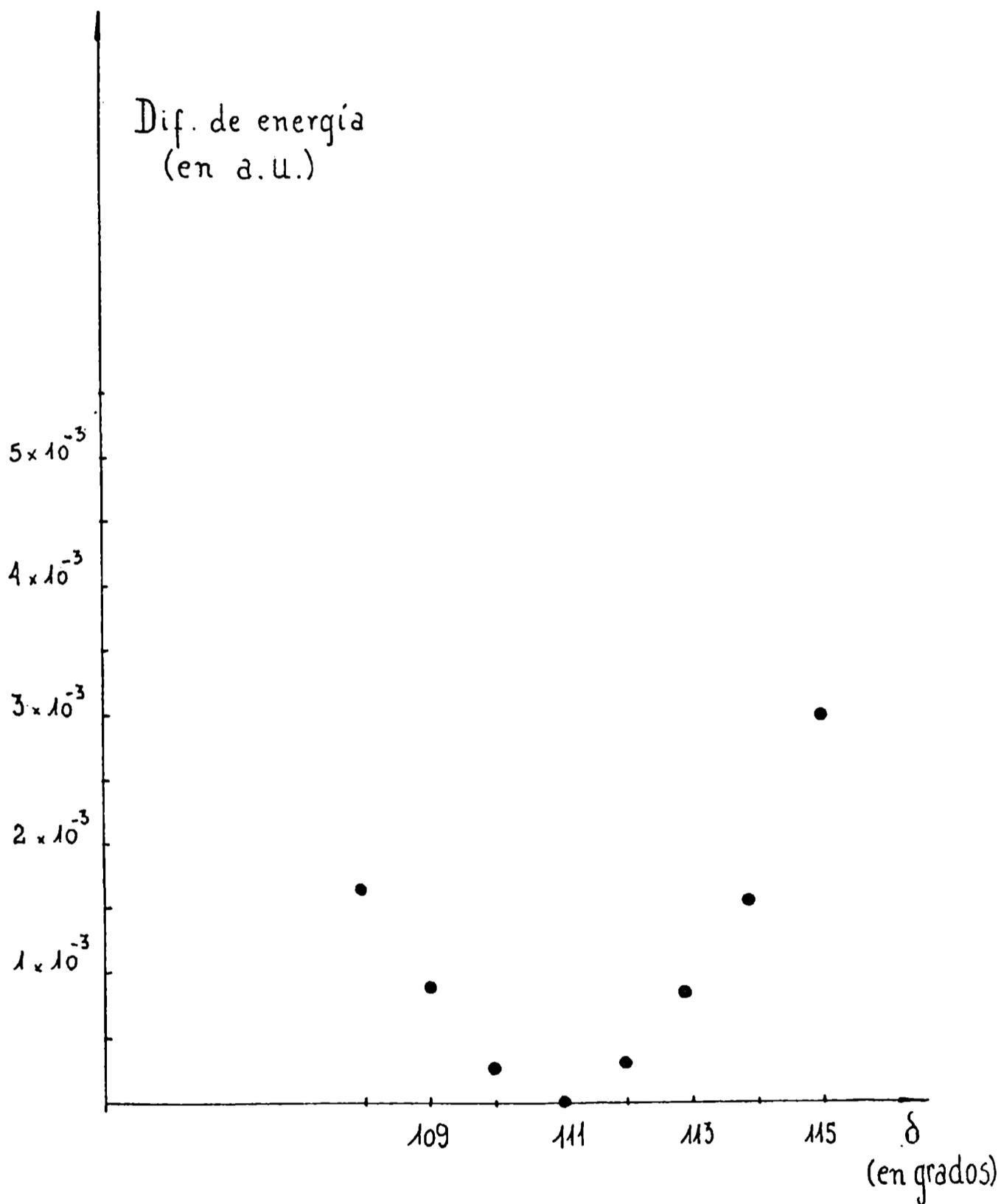
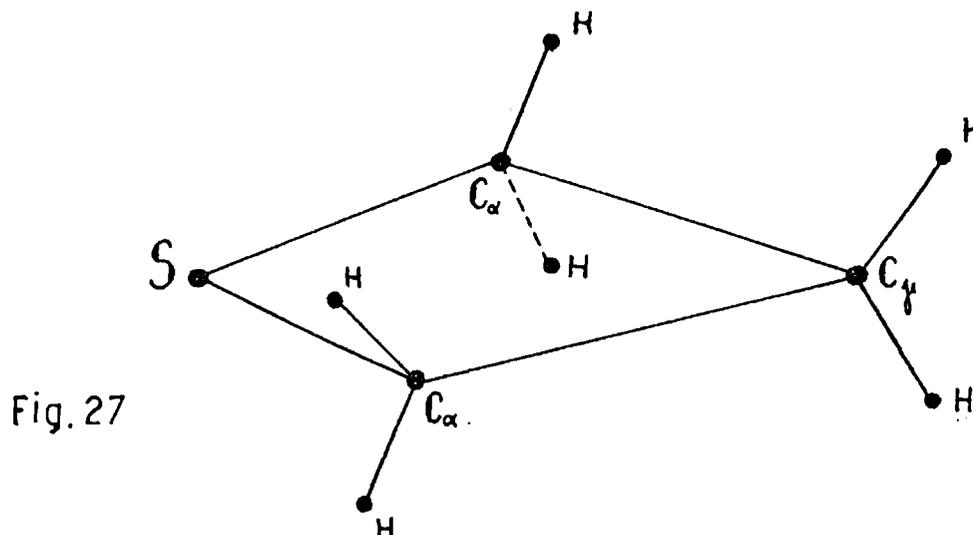


Fig. 26

SULFURO de TRIMETILENO (TMS)

Puesto que el 3-metilenoxietano sirvió para discutir con suficiente detalle todas las fases en que hemos dividido el examen de estas moléculas, nos remitiremos, en adelante, a una exposición más o menos escueta de los resultados correspondientes al TMS y al TMSe

Para estudiar el TMS partimos de su representación esquemática: (Fig. 27)



Adoptamos los parámetros estructurales:

$$\begin{aligned}
 r(C_\alpha - C_\gamma) &= 1.523 \text{ \AA} \\
 r(S - C_\alpha) &= 1.842 \text{ \AA} \\
 r(C_\alpha - H) &= r(C_\gamma - H) = 1.09 \text{ \AA} \\
 \angle(C_\alpha C_\gamma C_\alpha) &= 97.9^\circ \\
 \angle(H C_\gamma H) &= 120^\circ
 \end{aligned}$$

Addenda:

$$\begin{aligned}
 \angle(H C_\alpha H) &= 107.9^\circ \\
 \angle(S C_\alpha H) &= 111^\circ \text{ (Figs. 33 y 34)}
 \end{aligned}$$

Primera etapa

$$v(\xi) = \lambda \exp(-\beta \xi^2)$$

donde:

$$\begin{aligned}
 \lambda &= 15.06 \\
 \beta &= 0.059
 \end{aligned}$$

Estos valores conducen a las siguientes tablas:
(Figs. 28, 29 y 30)

V(nro. cuántico vibr.)

A (Mc/seg.)

	<u>calculada</u>	<u>observada</u>	<u>dif.</u>
0	10109.53	10110.15	0.62
1	10110.39	10110.31	- 0.08
2	10076.75	10075.69	- 1.06
3	10093.42	10092.61	- 0.81
4	10071.80	10073.16	1.36

V(nro. cuántico vibr.)

B (Mc/seg.)

	<u>calculada</u>	<u>observada</u>	<u>dif.</u>
0	6670.09	6673.90	3.81
1	6670.02	6666.26	- 3.76
2	6667.61	6667.43	- 0.18
3	6665.66	6665.82	0.16
4	6664.44	6664.44	0.00

V(nro. cuántico vibr.)

C (Mc/seg.)

	<u>calculada</u>	<u>observada</u>	<u>dif.</u>
0	4441.20	4441.04	- 0.16
1	4442.17	4441.66	- 0.51
2	4405.08	4405.89	0.81
3	4424.14	4425.21	1.07
4	4400.23	4399.06	- 1.17

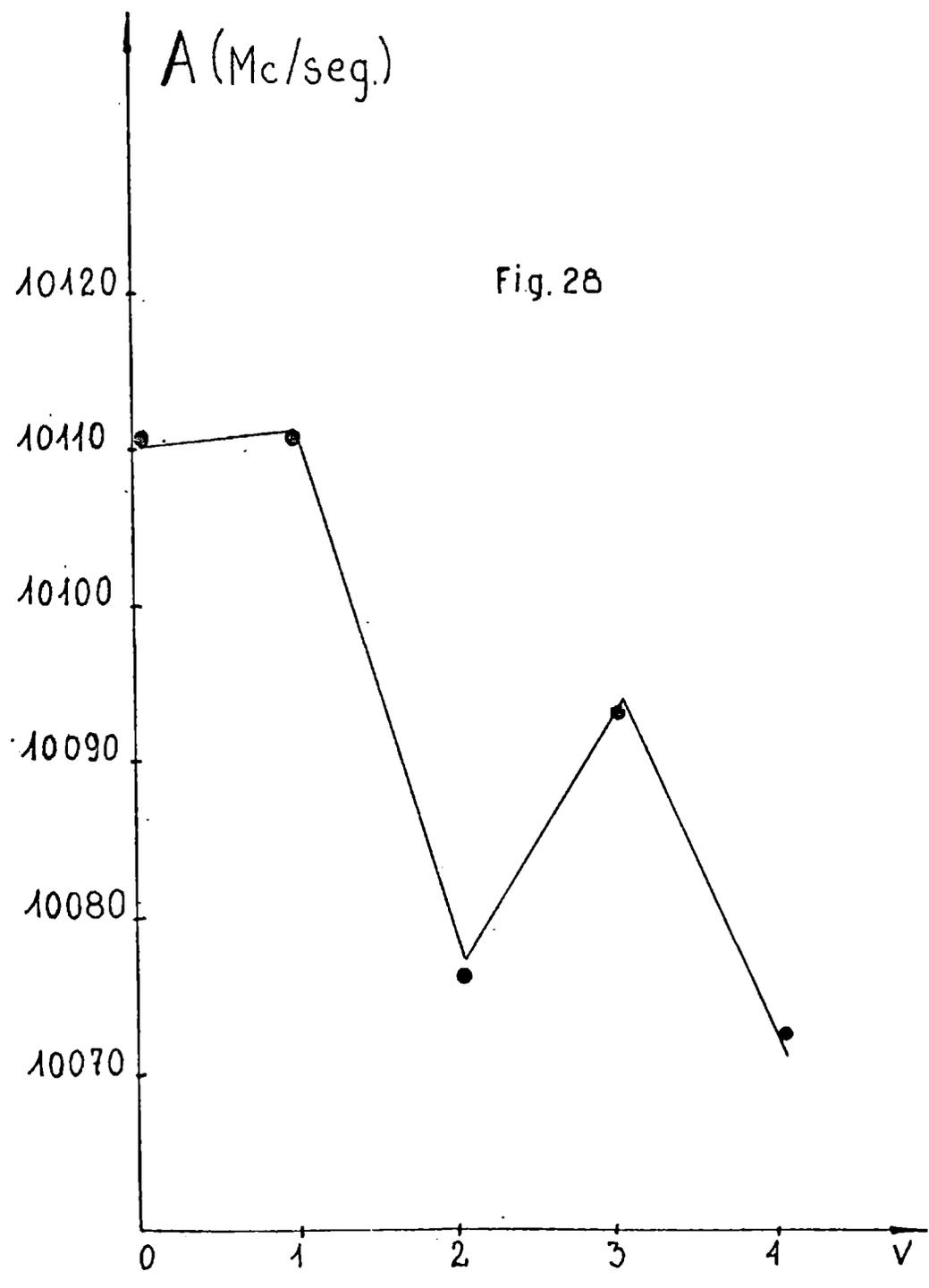
<u>Nivel</u>	<u>Energía (en hν)</u>	<u>Diferencias experimentales</u>	<u>Diferencias calculadas</u>
		<u>(cm⁻¹)</u>	<u>(cm⁻¹)</u>

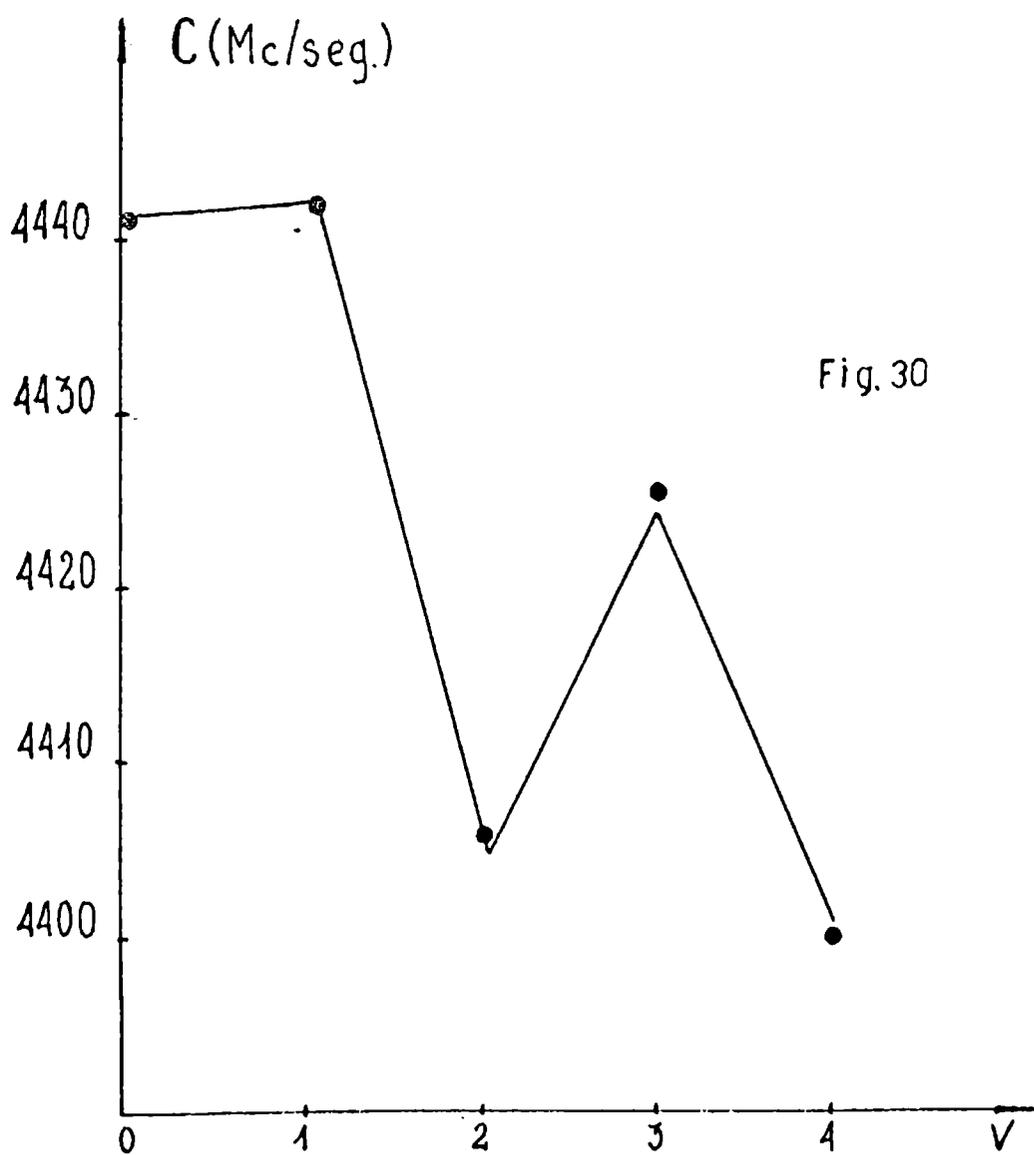
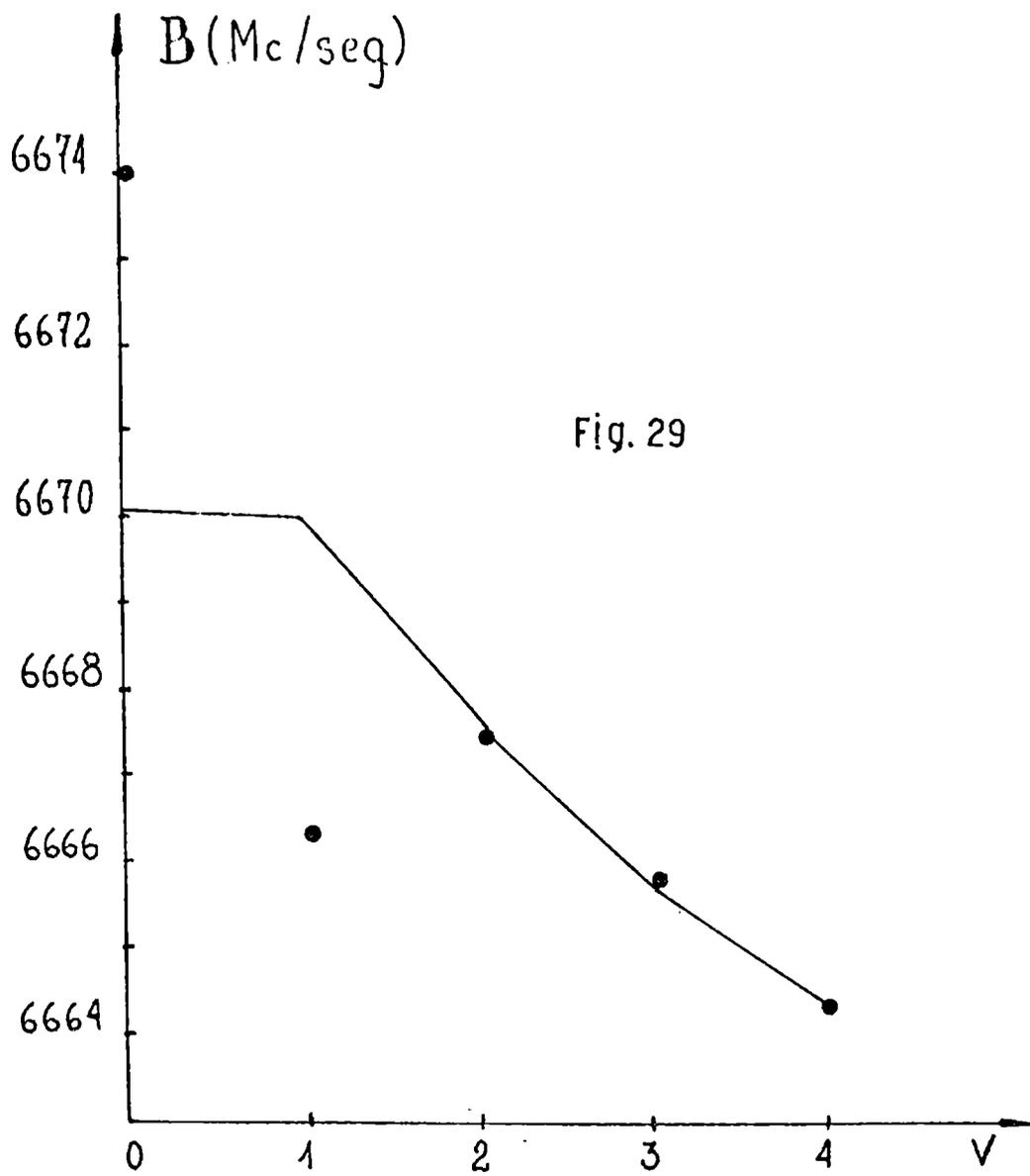
0	13.857	0.274	0.489
---	--------	-------	-------

1 13.860

(cont. en la pág. 61)

Los círculos representan los valores experimentales;
las líneas conectan los valores calculados.





<u>Nivel</u>	<u>Energía (en hν)</u>	<u>Diferencias experimentales</u> <u>(cm⁻¹)</u>	<u>Diferencias calculadas</u> <u>(cm⁻¹)</u>
1	13.860		
		138.20	140.03
2	14.734		
		12.43	14.83
3	14.827		
		85.80	90.06
4	15.389		
		63.00	64.79
5	15.793		
		84.30	86.44
6	16.332		
		91.30	91.64
7	16.904		
		99.80	98.61
8	17.519		
		107.70	103.87
9	18.167		
		114.00	109.50
10	18.851		

Frecuencia calculada: 0.480×10^{13} seg.⁻¹

Barrera: 274.5 cm^{-1}

Observamos una variación alineal (en zig-zag) de las constantes rotacionales y una barrera de aproximadamente 275 cm^{-1} . La consecuencia es que la molécula no resulta plana para los cuatro primeros niveles vibracionales, los que, además, exhiben una clara tendencia a la degeneración.

Segunda etapa

Lamentablemente, los métodos que a ella corresponden no son de utilidad en este caso, excepto en lo que se refiere a la obtención de los conjuntos de coordenadas que surgen

del proceso de curvamiento del anillo.

Tercera etapa

Movimiento del azufre

<u>Diedro (en grados)</u>	<u>Energía (en a.u.)</u>
0	- 36.92894
5	- 36.92902
10	- 36.92924
15	- 36.92957
20	- 36.92995
25	- 36.93029
30	- 36.93052
35	- 36.93053
40	- 36.93021
45	- 36.92946
50	- 36.92813
55	- 36.92604
60	- 36.92290

Movimiento de los C α

<u>Diedro (en grados)</u>	<u>Energía (en a.u.)</u>
0	- 36.92894
3	- 36.92837
6	- 36.92665
9	- 36.92381
12	- 36.91985
15	- 36.91482

La barrera, según lo indica la experiencia, parece ser el resultado de la combinación de ambos modos; esto es:

$$V \simeq a_1 V_1 + a_2 V_2$$

donde V_1 y V_2 son las funciones potenciales para los movimientos del azufre y de los grupos metilenos relacionados con los carbonos alfa, respectivamente.

La forma y altura de la barrera teórica para el movimiento del S son muy similares a las que se deducen de la experiencia. En otras palabras, el modo del S se manifiesta como el más importante, y $V \simeq V_1$ en la expresión anterior.

La magnitud de la constante $\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_{\theta_0}$ que corresponde al modo de los C_α es elevada, y los valores energéticos involucrados en dicho modo son superiores a los atinentes al modo del S. Estas son importantes razones que justifican las características del proceso de "ring-puckering" en el TMS. (Figs. 31 y 32)

Resumiendo:

$$\text{altura de la barrera} \begin{cases} \text{experimental: } 275 \text{ cm}^{-1} \\ \text{teórica: } 346 \text{ cm}^{-1} \end{cases}$$

$$\text{ángulo diedro de equilibrio} \begin{cases} \text{experimental: } 30^\circ \\ \text{teórico: } 35^\circ \end{cases}$$

El error en la determinación de la altura de la barrera es muy aceptable si se tienen en cuenta:

- 1) las simplificaciones hechas al seleccionar los modos de vibración, y
- 2) las propiedades de los métodos semiempíricos de la Teoría de Orbitales Moleculares.

Los resultados que surgen del cálculo se hallan, por lo tanto, de acuerdo con la experiencia.

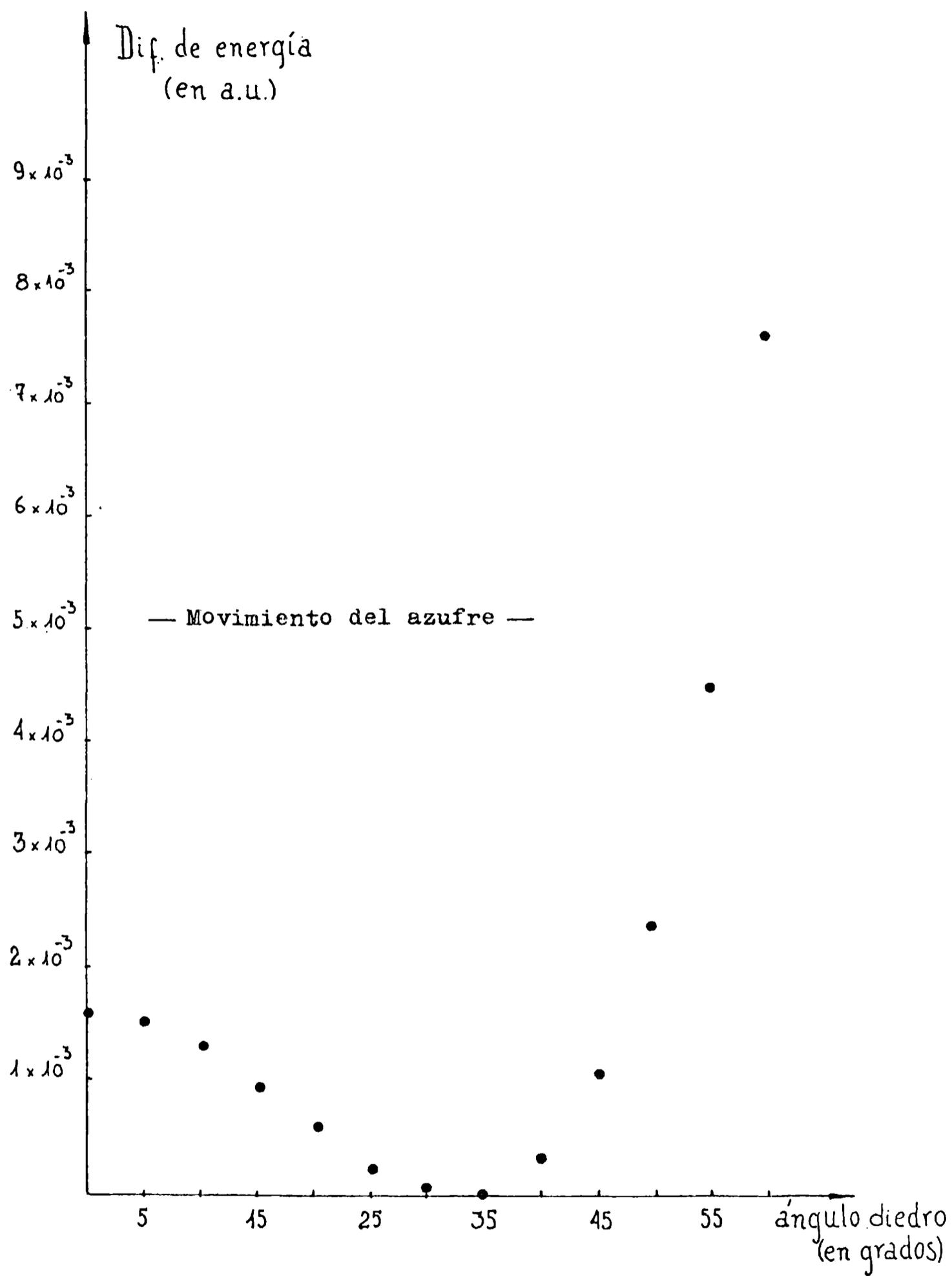


Fig. 31

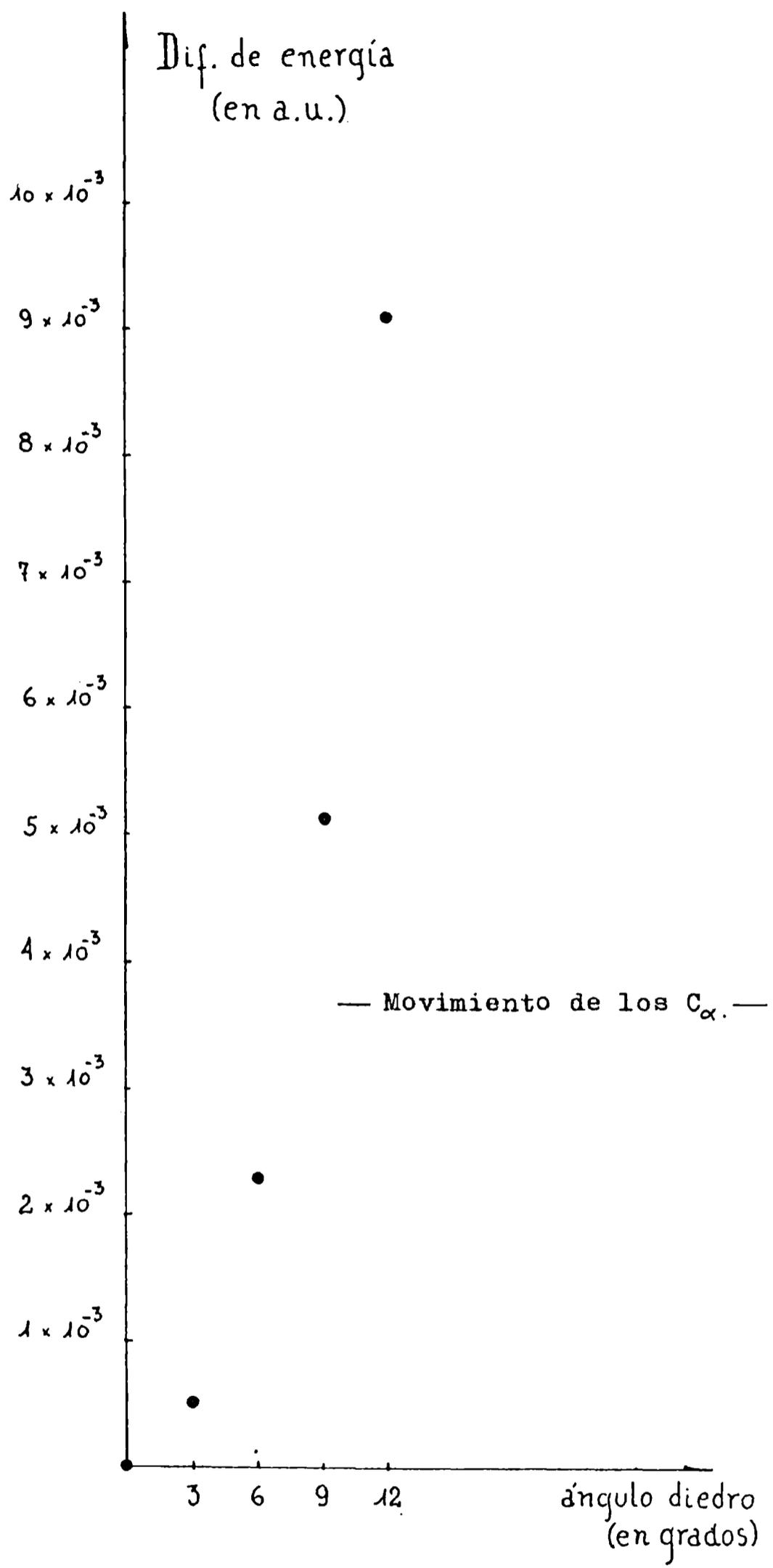


Fig. 32

Determinación del
ángulo $SC_{\alpha}H$ (δ).

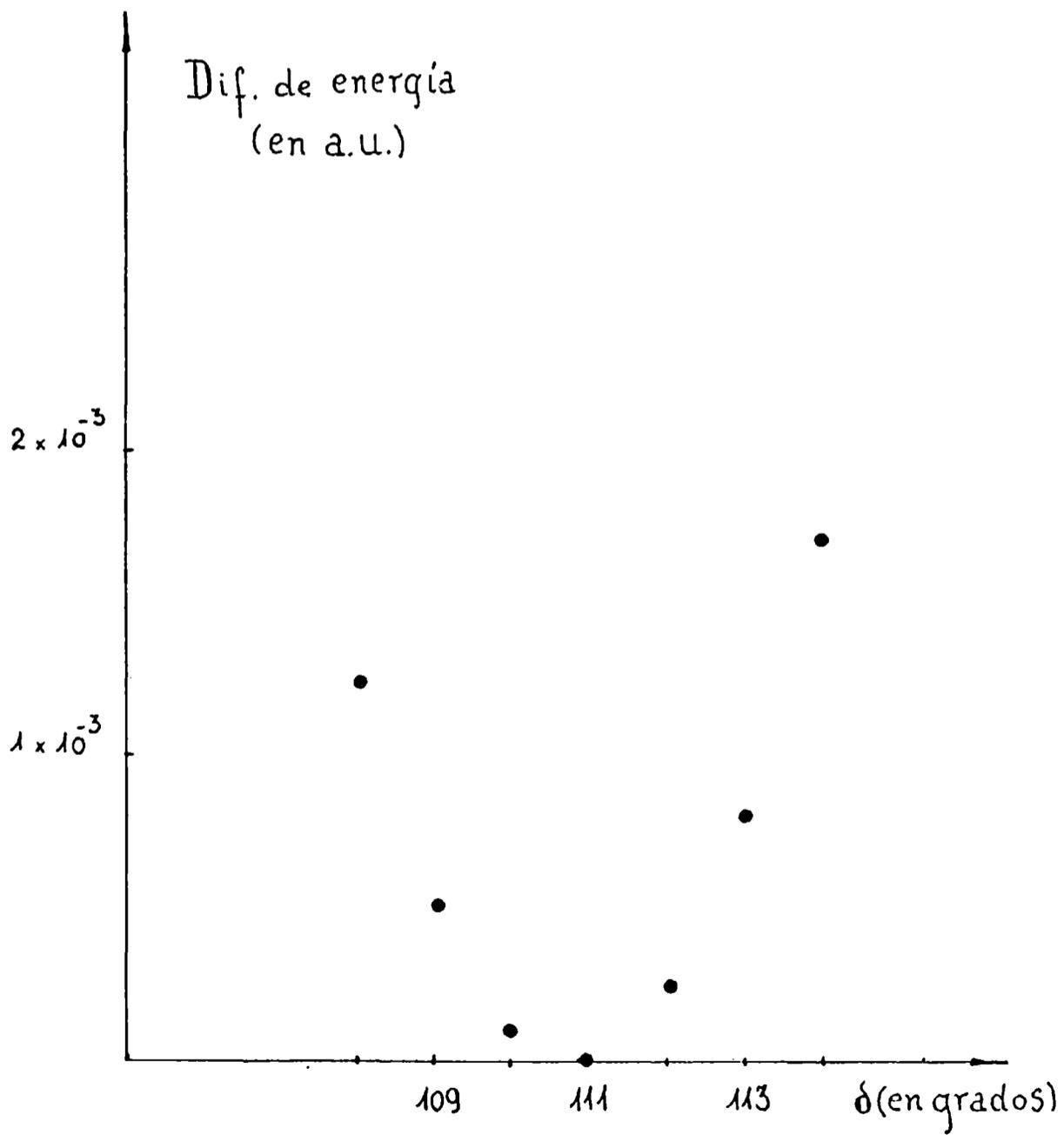
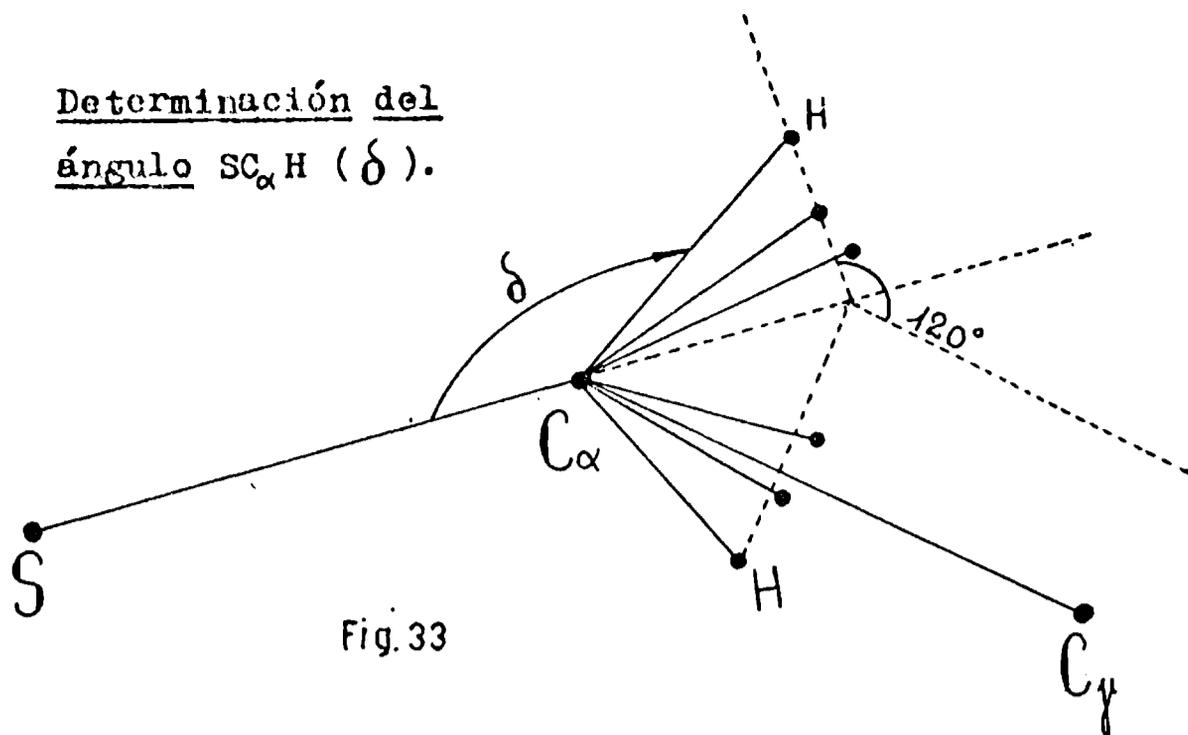
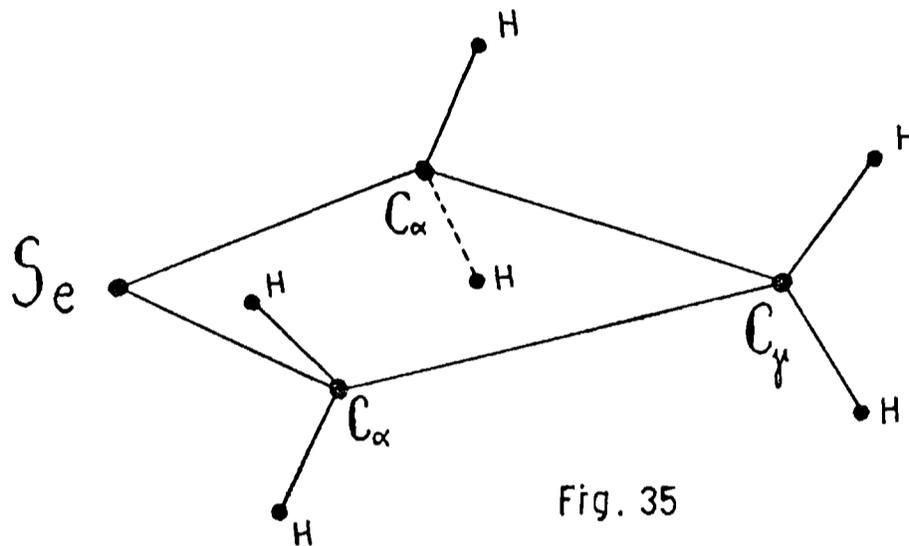


Fig. 34

SELENIURO de TRIMETILENO (TMSe)

Representación esquemática y parámetros estructurales: (Fig. 35)



$$\begin{aligned}r(C_{\alpha} - C_{\gamma}) &= 1.523 \text{ \AA} \\r(\text{Se} - C_{\alpha}) &= 1.980 \text{ \AA} \\r(C_{\alpha} - \text{H}) &= r(C_{\gamma} - \text{H}) = 1.09 \text{ \AA} \\<(C_{\alpha} C_{\gamma} C_{\alpha}) &= 100.2^{\circ} \\<(\text{H} C_{\gamma} \text{H}) &= 120^{\circ}\end{aligned}$$

Addenda:

$$\begin{aligned}<(\text{H} C_{\alpha} \text{H}) &= 106.8^{\circ} \\<(\text{Se} C_{\alpha} \text{H}) &= 112^{\circ} \text{ (Figs. 40 y 41)}\end{aligned}$$

Primera etapa

$$v(\xi) = \lambda \exp(-\beta \xi^2)$$

donde:

$$\begin{aligned}\lambda &= 18.05 \\ \beta &= 0.053\end{aligned}$$

Estos valores conducen a las siguientes tablas:
(Figs. 36 y 37)

<u>V(nro. cuántico vibr.)</u>	<u>B (Mc/seg.)</u>		
	<u>calculada</u>	<u>observada</u>	<u>dif.</u>
0.	4202.49	4202.52	0.03
1	4202.49	4202.12	- 0.37
2	4198.94	4198.77	- 0.17
3.	4199.07	4199.92	0.85
4	4195.77	4195.78	0.01
5.	4196.18	4196.13	- 0.05
6	4194.56	4194.30	- 0.26

<u>V(nro. cuántico vibr.)</u>	<u>C (Mc/seg.)</u>		
	<u>calculada</u>	<u>observada</u>	<u>dif.</u>
0	3165.98	3166.02	0.04
1	3166.05	3166.07	0.02
2	3153.09	3152.97	- 0.12
3	3155.97	3156.32	0.35
4	3129.63	3129.58	- 0.05
5	3149.89	3149.08	- 0.81
6	3142.58	3143.17	0.59

NOTA:

Hemos omitido los resultados concernientes a la constante A, puesto que sus valores experimentales carecen de adecuada precisión. Sin embargo, esto no introduce error significativo en la determinación de la función potencial.

<u>Nivel</u>	<u>Energía (en $h\nu$)</u>	<u>Diferencias experimentales</u>	<u>Diferencias calculadas</u>
		<u>(cm^{-1})</u>	<u>(cm^{-1})</u>
0	16.11	0.02	0.03
1	16.11	159.00	157.49
2	17.14		

(cont. en la pág. 71)

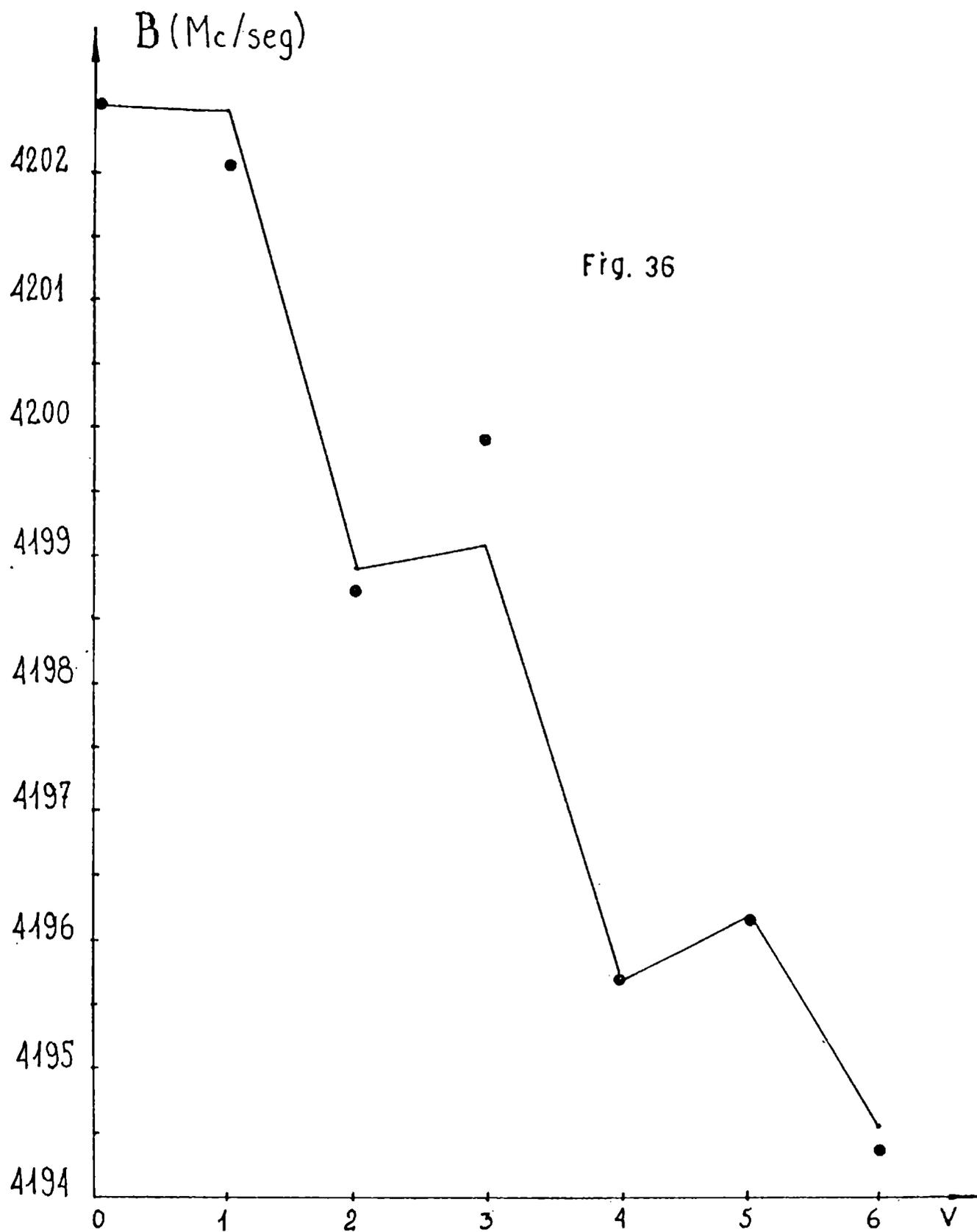
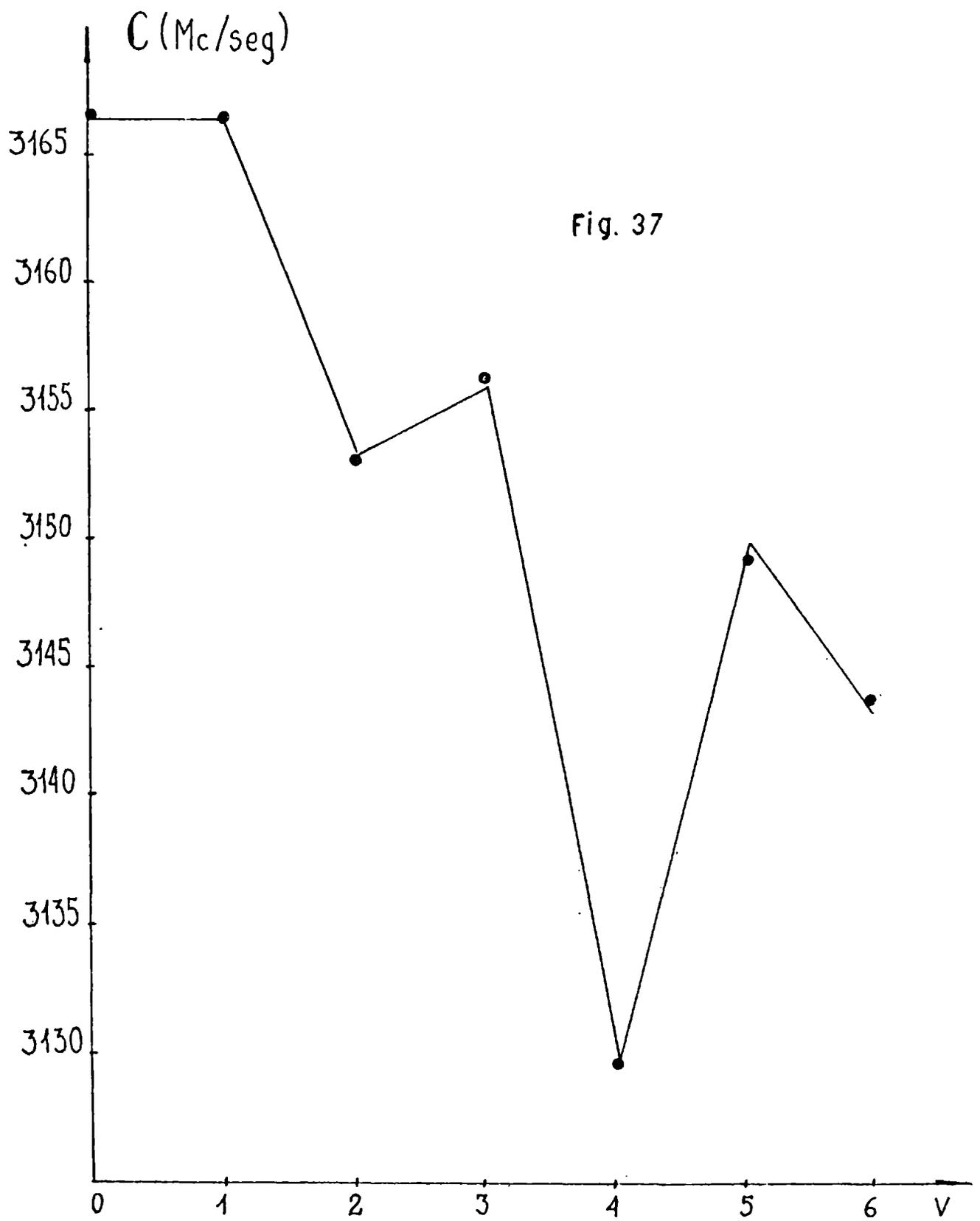


Fig. 36

Los círculos representan los valores experimentales;
 las líneas conectan los valores calculados.



Los círculos representan los valores experimentales;
 las líneas conectan los valores calculados.

<u>Nivel</u>	<u>Energía (en hν)</u>	<u>Diferencias experimentales</u> <u>(cm⁻¹)</u>	<u>Diferencias calculadas</u> <u>(cm⁻¹)</u>
2	17.14	1.14	2.17
3	17.15	117.00	119.07
4	17.93	28.00	28.09
5	18.11	80.00	81.67
6	18.65	74.00	72.18
7	19.12	88.00	86.25
8	19.68	93.00	89.82
9	20.27	100.00	104.02
10	20.95		

Frecuencia calculada: 0.458×10^{13} seg.⁻¹

Barrera: 382.0 cm^{-1}

Podemos apreciar una variación alineal (en zig-zag) de las constantes rotacionales y una barrera de 382 cm^{-1} , lo cual es causa de que la molécula no sea plana para los cinco primeros niveles vibracionales. Ellos exhiben un grado de degeneración superior al de sus correspondientes del TMS.

Segunda etapa

Valen aquí los mismos comentarios que hicimos al tratar el TMS:

Tercera etapa

Movimiento del selenio

<u>Diedro (en grados)</u>	<u>Energía (en a.u.)</u>
0	- 35.17260
5	- 35.17269
10	- 35.17298
15	- 35.17340
20	- 35.17388
25	- 35.17435
30	- 35.17467
35	- 35.17472
40	- 35.17436
45	- 35.17341
50	- 35.17163
55	- 35.16872
60	- 35.16418

Movimiento de los C α

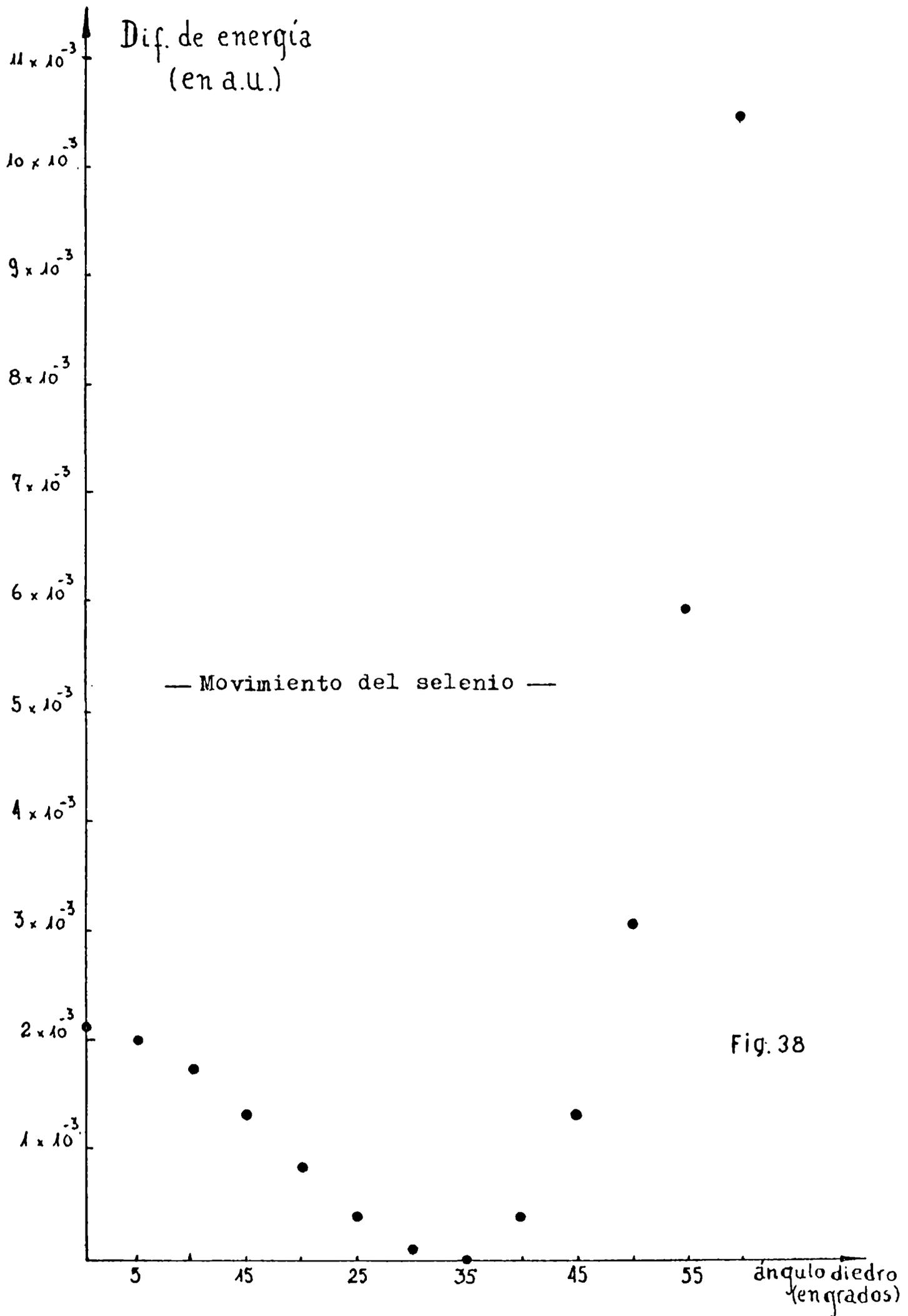
<u>Diedro (en grados)</u>	<u>Energía (en a.u.)</u>
0	- 35.17260
3	- 35.17196
6	- 35.17004
9	- 35.16687
12	- 35.16246
15	- 35.15684

Las conclusiones de esta tercera etapa son, "mutatis mutandis", idénticas a las del ejemplo anterior. Aquí prevalece el modo del selenio, y los valores que debemos confrontar son: (Figs. 38 y 39)

altura de la barrera { experimental: 385 cm⁻¹
teórica: 460 cm⁻¹

ángulo diedro de equilibrio $\left\{ \begin{array}{l} \text{experimental: } 30^\circ \\ \text{teórico: } 35^\circ \end{array} \right.$

Como vemos, también en este caso existe buen acuerdo entre la experiencia y el cálculo.



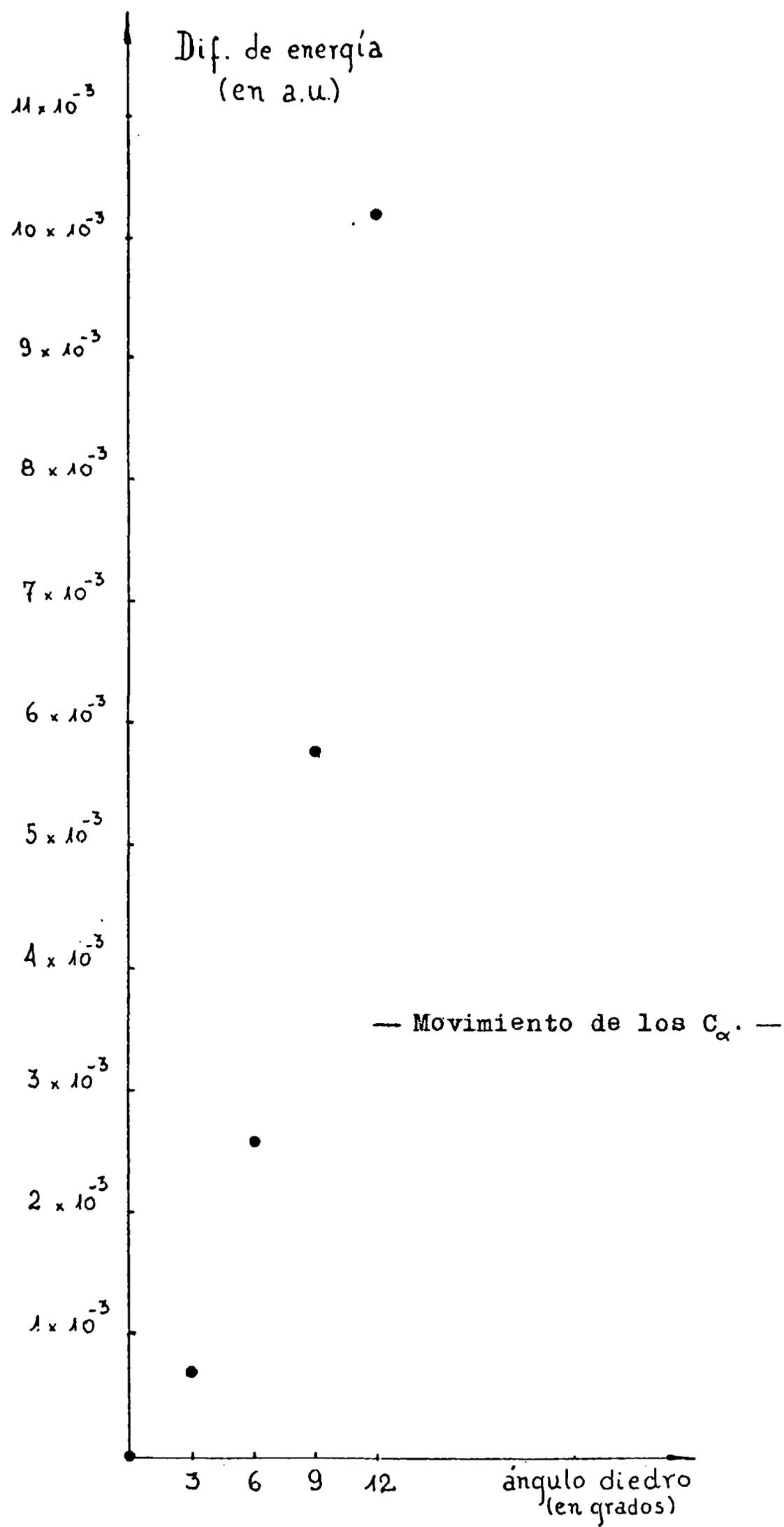


Fig. 39

Determinación del
ángulo $\text{SeC}_\alpha\text{H}$ (δ).

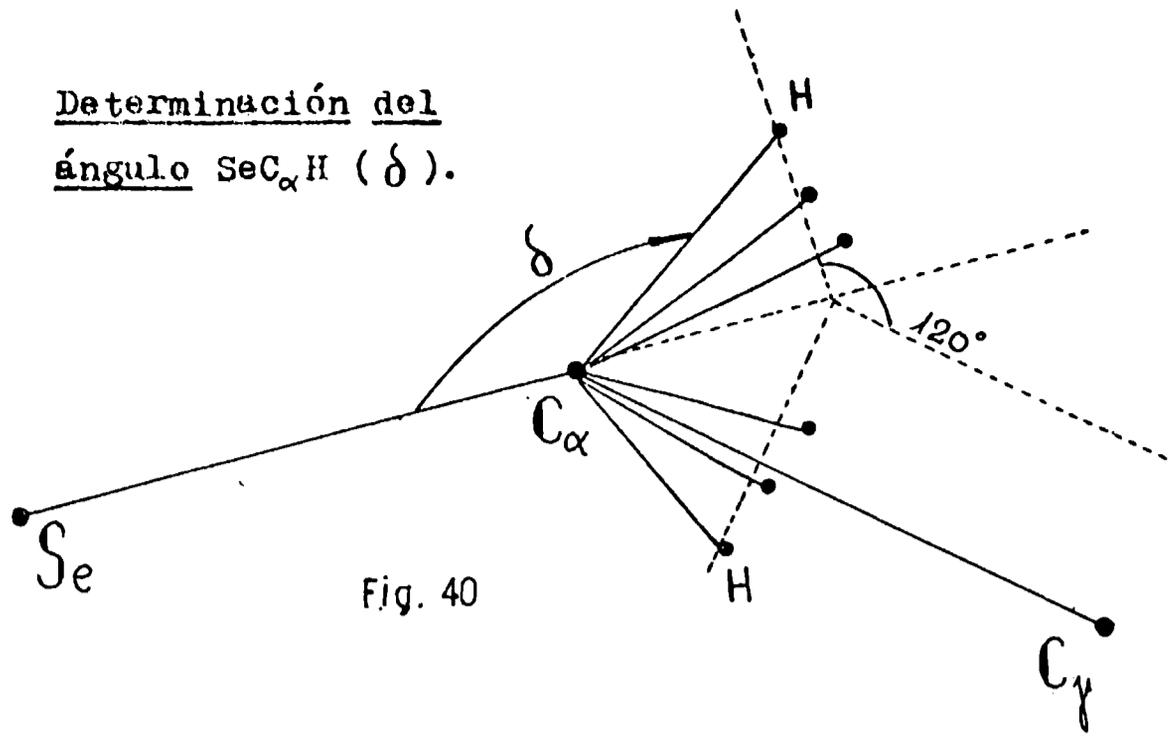


Fig. 40

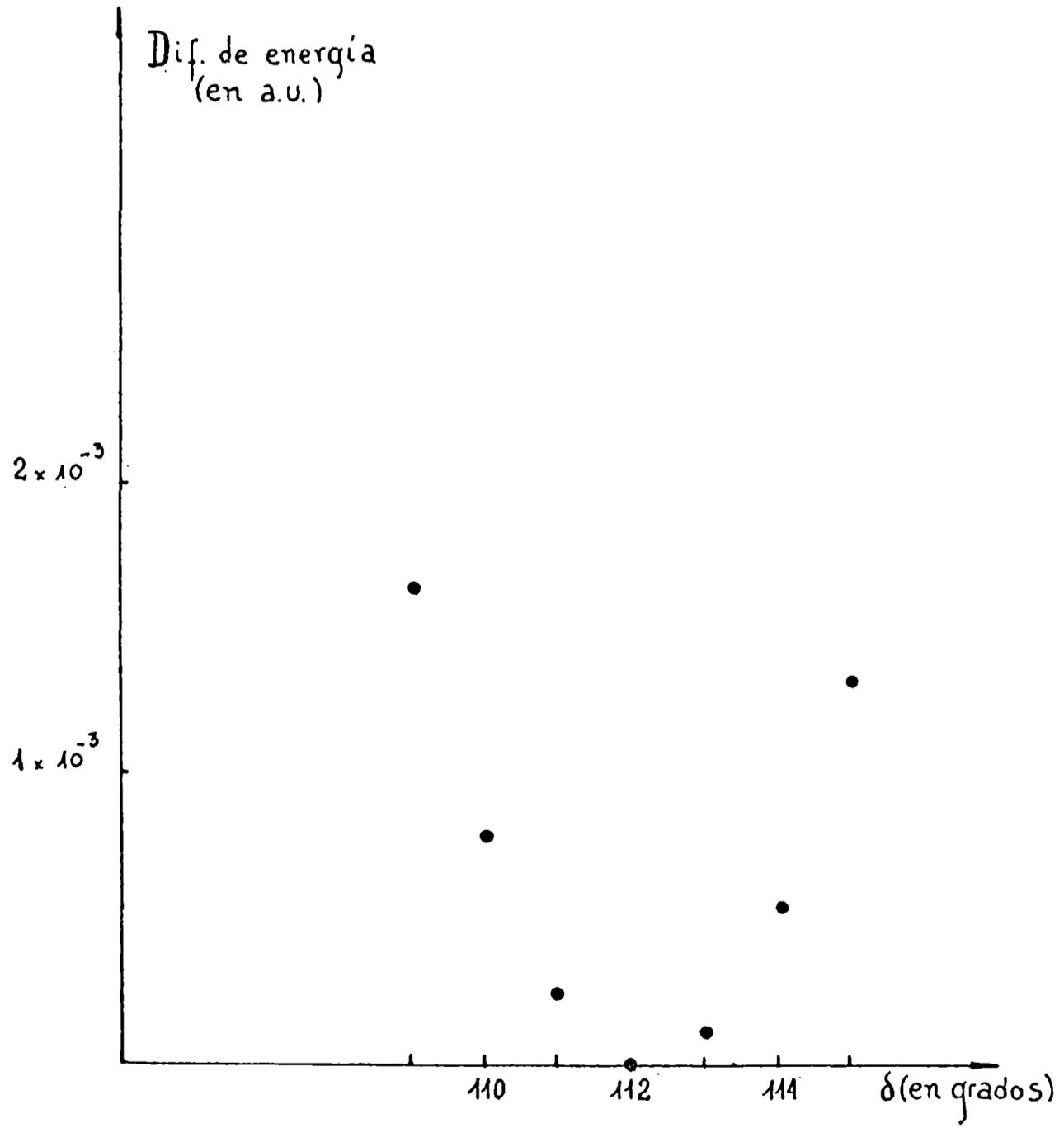


Fig. 41

[Handwritten signature]

BIBLIOGRAFIA

a) TRABAJOS

- 1) J. S. Gibson - D. O. Harris: "Microwave Spectrum and Ring Bending Vibration of 3-Methyleneoxetane"; J. Chem. Phys., 52, 5234 (1970).
- 2) S. I. Chan - D. Stelman: "Oscillators Perturbed by Gaussian Barriers"; J. Chem. Phys., 39, 545 (1963).
- 3) L. M. Boggia - O. M. Sorarrain - C. H. Gómez: "Influencia de Barreras Gaussianas sobre los Niveles Vibracionales del Oscilador Armónico"; Anales Asoc. Quím. Argentina, 59, 305 (1971).
- 4) A. Danti - W. J. Laferty - R. C. Lord: "Far Infrared Spectrum of Trimethylene Oxide"; J. Chem. Phys., 33, 294 (1961).
- 5) S. I. Chan - J. Zinn - J. Fernández - W. D. Gwinn: "Trimethylene Oxide I. Microwave Spectrum, Dipole Moment and Double Minimum Vibration"; J. Chem. Phys., 33, 1643 (1960).
- 6) S. I. Chan - J. Zinn - W. D. Gwinn: "Trimethylene Oxide II. Structure, Vibration-Rotation Interaction and Origin of Potential Function for Ring-Puckering Motion"; J. Chem. Phys., 34, 1319 (1961).
- 7) S. I. Chan - T. Borgers - J. Russell - H. L. Strauss - W. D. Gwinn: "Trimethylene Oxide III. Far Infrared Spectrum and Double Minimum Vibration"; J. Chem. Phys., 44, 1103 (1966).
- 8) S. I. Chan - J. Zinn - W. D. Gwinn: "Double Minimum Vibration in Trimethylene Oxide"; J. Chem. Phys., 33, 295 (1960).
- 9) John Zinn: Ph. D. Thesis, University of California (1959).
- 10) L. M. Boggia - P. G. Favero - O. M. Sorarrain: "Ring-Puckering Potential Function of 1,3 Propialactone"; Chem. Phys. Lett., 12, 382 (1971).

- 11) R. L. Hilderbrandt: "Cartesian Coordinates of Molecular Models"; J. Chem. Phys., 51, 1654 (1969).
- 12) J. L. Pousa - O. M. Sorarrain - L. M. Boggia: "Some Remarks about the Ring Puckering Potential Function of 3-Methyleneoxetane"; J. Mol. Struct., 26, 411 (1975).
- 13) D. O. Harris - H. W. Harrington - A. C. Luntz - W. D. Gwinn: "Microwave Spectrum, Vibration-Rotation Interaction and Potential Function for the Ring-Puckering Vibration of Trimethylene Sulfide"; J. Chem. Phys., 44, 3467 (1966).
- 14) M. G. Petit - J. S. Gibson - D. O. Harris: "Microwave Spectrum and Determination of the Ring Bending Potential Function of Trimethylene Selenide"; J. Chem. Phys., 53, 3408 (1970).
- 15) T. M. Sugden: "La Espectroscopía de Microondas"; Endeavour, XXII, Nro. 87, Sept. 1963 (Edición en español).
- 16) Q. C. P. E., Indiana University.

b) TEXTOS

- 1) Frank L. Pilar: "Elementary Quantum Chemistry"; McGraw-Hill Book Company, New York (1968).
- 2) G. M. Barrow: "Introduction to Molecular Spectroscopy"; McGraw-Hill Book Company, New York (1962).
- 3) Richard N. Dixon: "Spectroscopy and Structure"; Methuen & Co, London (1965). Traducido al español bajo el título: "Espectroscopía y Estructura" por Ed. Alhambra S.A., Madrid (1967); Exedra, Sección III (Físico-Química, 7).
- 4) John A. Pople - David L. Beveridge: "Approximate Molecular Orbital Theory"; McGraw-Hill Book Company, New York (1970)
- 5) Almon G. Turner: "Methods in Molecular Orbital Theory"; Prentice-Hall, Inc; New Jersey (1974).

APENDICE I

Habíamos establecido en el primer capítulo que la forma adimensional de la ecuación de Schrödinger para un oscilador armónico es:

$$(AI-1) \quad \frac{d^2 \Psi(\xi)}{d\xi^2} + (\epsilon - \xi^2) \Psi(\xi) = 0$$

A los efectos de resolverla, buscamos primero su expresión asintótica para grandes valores de ξ : ($\epsilon \ll \xi^2$)

$$(AI-2) \quad \frac{d^2 \Psi(\xi)}{d\xi^2} - \xi^2 \Psi(\xi) = 0$$

Como solución aproximada de (AI-2) escribimos:

$$\Psi(\xi) = A e^{-\xi^2/2} + B e^{\xi^2/2}$$

eligiendo una de las constantes igual a cero (por razones de conveniencia optamos por $B = 0$), y la restante igual a la unidad:

$$(AI-3) \quad \Psi(\xi) = e^{-\xi^2/2}$$

Reemplazando (AI-3) en (AI-2), tendremos:

$$(\xi^2 - 1) e^{-\xi^2/2} = \xi^2 e^{-\xi^2/2}$$

que para altos valores de ξ , tales que $\xi^2 \gg 1$, resulta una identidad. De ahí el calificativo de "aproximada" que le hemos dado a la solución $\exp(-\xi^2/2)$.

Con el objeto de extender el campo de validez de (AI-3) a todo el eje $-\infty < \xi < \infty$, tomamos como posible solución general:

$$(AI-4) \quad \Psi(\xi) = e^{-\xi^2/2} H(\xi)$$

donde la función incógnita $H(\xi)$ debe elegirse de manera tal que conduzca a expresiones de $\Psi(\xi)$ que presenten un buen comportamiento. Por ejemplo, ha de cumplirse que:

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} \Psi(\xi) = 0,$$

puesto que un oscilador es un sistema ligado.

Sustituyendo (AI-4) en (AI-1) obtenemos:

$$(AI-5) \quad H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + (\epsilon - 1)H(\xi) = 0$$

con $H'(\xi) = \frac{dH(\xi)}{d\xi}$; $H''(\xi) = \frac{d^2H(\xi)}{d\xi^2}$

Admitimos ahora que $H(\xi)$ puede ser expresada en serie de potencias de ξ , esto es:

$$(AI-6) \quad H(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \xi^j, \text{ con lo cual:}$$

$$H'(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \xi^{j-1}, \text{ y}$$

$$H''(\xi) = \sum_{j=0}^{\infty} j(j-1) a_j \xi^{j-2}$$

Reemplazando en (AI-5):

$$\sum_{j=0}^{\infty} j(j-1) a_j \xi^{j-2} - 2\xi \sum_{j=0}^{\infty} j a_j \xi^{j-1} + (\epsilon - 1) \sum_{j=0}^{\infty} a_j \xi^j = 0$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} [j(j-1) a_j \xi^{j-2} - 2j a_j \xi^j + (\epsilon - 1) a_j \xi^j] = 0$$

$$\sum_{j=0}^{\infty} [j(j-1) a_j \xi^{j-2} + (\epsilon - 1 - 2j) a_j \xi^j] = 0$$

Esta última ecuación se satisface para todo valor de ξ , sólo si el coeficiente de cada potencia de ξ se anula en forma individual. Para ξ^j resulta:

$$(j+1)(j+2) a_{j+2} + (\epsilon - 1 - 2j) a_j = 0$$

de donde surge la relación de recurrencia:

$$(AI-7) \quad \frac{a_{j+2}}{a_j} = \frac{2j+1-\epsilon}{(j+1)(j+2)}$$

Ahora bien; de (AI-4) y (AI-6) vemos que cada término de $\Psi(\xi)$ es de la forma $\xi^j \exp(-\xi^2/2)$. Cuando el índice j

adopte valores elevados, el factor ξ^j parecerá un término de la serie de Mac Laurin de $\exp(\xi^2)$; en esas circunstancias, la expresión (AI-4) para $\Psi(\xi)$ tendrá como término dominante:

$$e^{\xi^2} e^{-\xi^2/2} = e^{\xi^2/2},$$

el cual crece más allá de todo límite si $|\xi| \rightarrow \infty$.

Este comportamiento asintótico es inconsistente con el buen comportamiento exigido para $\Psi(\xi)$, de modo que nos vemos obligados a elegir a $H(\xi)$, no como una serie infinita, sino como un polinomio (número finito de términos). Denotando con "v" aquel valor de j para el que la serie se interrumpe (es decir, se transforma en polinomio), resulta:

$$(AI-8) \quad 2v + 1 - \xi = 0$$

puesto que para ese valor $j = v$ el numerador de (AI-7) debe anularse.

Es obvio que "v" puede ser 0, 1, 2, 3, ...; por lo tanto, teniendo en cuenta que ξ depende ahora de "v":

$$(AI-9) \quad \xi_v = 2v + 1 \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

y como además (ver el texto principal):

$$\xi_v = \frac{2 E_v}{h \nu_0}$$

resulta, en definitiva:

$$(AI-10) \quad E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu_0$$

El entero v es el número cuántico vibracional, y (AI-10) nos dice que la energía de un oscilador armónico está cuantificada en unidades de $h \nu_0$, siendo ν_0 la frecuencia fundamental de vibración.

La función de onda para el autoestado de orden v se anota, pues:

$$(AI-11) \quad \Psi_v(\xi) = N_v H_v\left(\frac{\xi}{\alpha}\right) e^{-\xi^2/2}$$

con $N_v =$ constante de normalización, y

$H_v(\xi) =$ polinomio de Hermite de orden v (que así es como se los conoce).

Un ligero examen de la relación (AI-7) pone de manifiesto que ella genera dos conjuntos de coeficientes: uno de índice par y otro de índice impar, dependiendo esto del hecho de que un dado a_j sea par o impar respectivamente.

Pero la serie (AI-6) contiene, a la vez, potencias pares e impares de ξ ; luego, un solo valor de v definido por (AI-8) no puede concluir con $H_v(\xi)$ en alguna potencia finita, a menos que pongamos $a_0 = 0$ si v es impar, y $a_1 = 0$ si v es par.

Los polinomios de Hermite tienen, entonces, la forma:

$$H_v(\xi) = \sum_{j=0}^{v/2} a_{2j} \xi^{2j} \quad ; \quad v = 0, 2, 4, 6, \dots$$

$$H_v(\xi) = \sum_{j=1}^{(v+1)/2} a_{2j-1} \xi^{2j-1} \quad ; \quad v = 1, 3, 5, 7, \dots$$

Para $v = 0, 2, 4, \dots$ se debe elegir un coeficiente arbitrario inicial a_0 ; para $v = 1, 3, 5, \dots$ un coeficiente arbitrario inicial a_1 . Resulta más sencillo elegir el coeficiente de ξ^v en $H_v(\xi)$ como 2^v , y computar los restantes a través de (AI-7). Así tenemos, por ejemplo:

$$H_0(\xi) = 1 \qquad H_1(\xi) = 2\xi$$

$$H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2 \qquad H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

$$H_4(\xi) = 16\xi^4 - 48\xi^2 + 12 \quad ; \quad \text{etc.} \dots\dots\dots$$

Algunas propiedades importantes

Es posible definir los polinomios de Hermite a través de la denominada función generatriz:

$$(AI-12) \quad G(\xi, m) \equiv e^{\xi^2 - (m-\xi)^2} \equiv \sum_n \frac{H_n(\xi) m^n}{n!}$$

donde "m" es una variable auxiliar.

Derivando v veces la segunda expresión de (AI-12) respecto de m , y haciendo $m \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^v G}{\partial m^v} \right)_{m \rightarrow 0} &= e^{\xi^2} \left[\frac{\partial^v}{\partial (m - \xi)^v} e^{-(m - \xi)^2} \right]_{m \rightarrow 0} = \\
&= (-1)^v \left[\frac{\partial^v}{\partial \xi^v} e^{-(m - \xi)^2} \right]_{m \rightarrow 0} e^{\xi^2} = \\
\text{(AI-13)} \quad &= (-1)^v e^{\xi^2} \frac{d^v}{d\xi^v} e^{-\xi^2}
\end{aligned}$$

De igual modo, derivando v veces la tercera expresión de (AI-12) respecto de m , y haciendo $m \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^v G}{\partial m^v} \right)_{m \rightarrow 0} &= \frac{\partial^v}{\partial m^v} \left[\sum \frac{H_n(\xi) m^n}{n!} \right]_{m \rightarrow 0} = \\
\text{(AI-14)} \quad &= H_v(\xi)
\end{aligned}$$

ya que luego de derivar v veces, el término $n = v$ es el único que no contiene a m . Igualando (AI-13) con (AI-14):

$$\text{(AI-15)} \quad H_v(\xi) = (-1)^v e^{\xi^2} \frac{d^v}{d\xi^v} e^{-\xi^2}$$

que constituye una fórmula particularmente útil para obtener los polinomios de Hermite.

Otras dos relaciones interesantes, y de mucha aplicación, se pueden conseguir por intermedio de (AI-12):

$$\text{(AI-16)} \quad \frac{\partial G(\xi, m)}{\partial \xi} = 2m G(\xi, m) = \sum_n \frac{H'_n(\xi) m^n}{n!}$$

$$\text{pero; (AI-17)} \quad 2m G(\xi, m) = 2 \sum_n \frac{n H_{n-1}(\xi) m^n}{n!}$$

Al igualar los coeficientes de la misma potencia de m que pertenecen a las expresiones derechas de (AI-16) y (AI-17), obtenemos:

$$\text{(AI-18)} \quad H'_n(\xi) = 2n H_{n-1}(\xi)$$

Por otra parte:

$$\frac{\partial G(\xi, m)}{\partial m} = 2 (\xi - m) G(\xi, m) = \sum_n \frac{H_n(\xi) m^{n-1}}{(n-1)!}$$

es decir:

$$2 \xi G - 2 m G = \sum_n \frac{H_n(\xi) m^{n-1}}{(n-1)!}$$

que, habida cuenta de (AI-17), se transforma en:

$$2 \xi \sum_n \frac{H_n(\xi) m^n}{n!} - 2 \sum_n \frac{n H_{n-1}(\xi) m^n}{n!} = \sum_n \frac{H_n(\xi) m^{n-1}}{(n-1)!}$$

y de nuevo por igualación de coeficientes:

$$(AI-19) \quad H_{n+1}(\xi) - 2 \xi H_n(\xi) + 2 n H_{n-1}(\xi) = 0$$

(AI-18) y (AI-19) son las dos relaciones muy usadas en la práctica, a las cuales hicimos referencia.

Finalmente, procederemos a calcular la constante de normalización N_V utilizando la función generatriz. Todo el problema radica en establecer el comportamiento de la integral:

$$(AI-20) \quad \int_{-\infty}^{\infty} H_V(\xi) H_W(\xi) e^{-\xi^2} d\xi$$

Para ello, debemos construir esta otra integral:

$$\begin{aligned} (AI-21) \quad I &= \int_{-\infty}^{\infty} G(\xi, m) G(\xi, n) e^{-\xi^2} d\xi = \\ &= \sum_v \sum_w \frac{m^v n^w}{v! w!} \int_{-\infty}^{\infty} H_v(\xi) H_w(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} e^{\xi^2 - (m - \xi)^2} e^{\xi^2 - (n - \xi)^2} d\xi = \\ &= e^2 m n \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\xi - m - n)^2} d\xi \end{aligned}$$

Haciendo $\xi - m - n = y$, esta última expresión resulta:

$$(AI-22) \quad I = e^{2mn} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = e^{2mn} \sqrt{\pi}$$

El factor e^{2mn} puede ser desarrollado en serie de Mac Laurin;

$$(AI-23) \quad I = \sqrt{\pi} \left(1 + 2mn + \frac{(2mn)^2}{2!} + \dots + \frac{(2mn)^v}{v!} + \dots \right)$$

Sin dificultad alguna, vemos que la integral (AI-20) no es más que el coeficiente de $m^v n^w$ en la expresión (AI-23). Dicho coeficiente es distinto de cero sólo si $v = w$, luego:

$$(AI-24) \quad \int_{-\infty}^{\infty} H_v(\xi) H_w(\xi) e^{-\xi^2} d\xi = 0, \text{ si } v \neq w$$

Pero si $v = w$, entonces:

$$(AI-25) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \left[H_v(\xi) \right]^2 e^{-\xi^2} d\xi = 2^v v! \sqrt{\pi}$$

con lo cual:

$$(AI-26) \quad N_v = \left[\frac{1}{2^v v!} \pi^{-1/2} \right]^{1/2}$$

o, en términos de la variable X :

$$\Psi_v(X) = N'_v H_v(X) e^{-\alpha X^2/2}$$

donde:

$$(AI-27) \quad N'_v = \left[\frac{1}{2^v v!} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \right]^{1/2}$$

APENDICE . II

Nos proponemos, ahora, deducir la fórmula que permite conocer los elementos de matriz del operador $\exp(-\beta \xi^2)$. Partimos de la expresión que dichos elementos tendrían en función de los polinomios de Hermite; esto es:

$$(AII-1) \quad \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{n,m} = \\ = \left[\frac{1}{2^n 2^m n! m!} \right]^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} H_n(\xi) \exp[-(1+\beta)\xi^2] H_m(\xi) d\xi$$

Por otra parte, teniendo en cuenta la ya conocida función generatriz de estos polinomios, observamos que:

$$(AII-2) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[\xi^2 - (s - \xi)^2] \exp[-(1+\beta)\xi^2]}{\exp[\xi^2 - (t - \xi)^2]} d\xi = \\ = \sum_n \sum_m \left(\frac{2^n 2^m \pi}{n! m!} \right)^{1/2} \langle \exp(-\beta \xi^2) \rangle_{n,m} s^n t^m$$

La integral que aparece en (AII-2) se calcula así:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[\xi^2 - (s - \xi)^2] \exp[-(1+\beta)\xi^2]}{\exp[\xi^2 - (t - \xi)^2]} d\xi = \\ = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(\xi^2 - s^2 + 2s\xi - \xi^2 + \xi^2 - t^2 + 2t\xi - \xi^2 - \xi^2 - \beta\xi^2) d\xi = \\ = \exp[-(s^2 + t^2)] \int_{-\infty}^{\infty} \exp[2\xi(s+t) - (1+\beta)\xi^2] d\xi$$

Utilizando la fórmula :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a x^2 + b x} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{b^2/4 a}$$

(a > 0, b = real)

donde, para nosotros:

$$a = (1 + \beta) \\ b = 2(s + t)$$

tendremos:

$$I = \exp\left[-(s^2 + t^2)\right] \sqrt{\frac{\pi}{1 + \beta}} \exp\left[(s + t)^2 / (1 + \beta)\right]$$

que luego de un pequeño manejo algebraico, se transforma en:

$$(AII-3) \quad I = \sqrt{\frac{\pi}{1 + \beta}} \exp\left[2st / (1 + \beta)\right] \\ \times \exp\left[-(\beta / 1 + \beta) (s^2 + t^2)\right]$$

Esta última expresión es desarrollable en serie de Taylor, habida cuenta de las siguientes igualdades:

$$(AII-4) \quad \exp\left[2st / (1 + \beta)\right] = \sum_{l=0}^{\infty} \left(\frac{2}{1 + \beta}\right)^l \frac{s^l t^l}{l!} = \\ = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{K^l s^l t^l}{l!}$$

$$(AII-5) \quad \exp\left[-(\beta / 1 + \beta) (s^2 + t^2)\right] = \\ = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=0}^k \frac{(-\theta)^k}{(k - j)! j!} s^{2j} t^{2k - 2j}$$

En (AII-5) debe notarse que existe una potencia k-ésima del binomio $(s^2 + t^2)$. Resulta, pues:

$$(AII-6) \quad I = \left(\frac{\pi}{1 + \beta}\right)^{1/2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{j=0}^k \frac{K^l (-\theta)^k}{l! (k - j)! j!} \\ \times s^{l + 2j} t^{l + 2k - 2j}$$

Si ahora escribimos:

$$n = l + 2j \\ m = l + 2k - 2j$$

(AII-6) puede ser expresada como una suma de las cuatro siguientes sumas triples:

$$(AII-7) \quad \sum_{m=0,2,\dots}^{\infty} \sum_{n=0,2,\dots}^m \sum_{l=0,2,\dots}^n \frac{K^l (-\theta)^{(n+m)/2-l}}{[(m-l)/2]! [(n-l)/2]!} s^n t^m +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{m=1,3,\dots}^{\infty} \sum_{n=1,3,\dots}^m \sum_{l=1,3,\dots}^n \dots + \sum_{n=0,2,\dots}^{\infty} \sum_{m=0,1,\dots}^n \sum_{l=0,2,\dots}^m \dots + \\
& + \sum_{n=1,3,\dots}^{\infty} \sum_{m=1,3,\dots}^n \sum_{l=1,3,\dots}^m \dots
\end{aligned}$$

Dado que $(n + m)/2$ debe ser un entero, concluimos que tanto \underline{n} como \underline{m} serán pares o impares al mismo tiempo. También deben ser enteros $(n - l)/2$ y $(m - l)/2$. De esta forma, l corre sobre enteros pares o impares, según sean pares o impares \underline{n} y \underline{m} . Por último, la suma interior en (AII-6) requiere que $(n - l)/2$ vaya de 0 a $(n + m)/2 - l$. Esto conduce a la siguiente restricción: l debe ser menor o igual que \underline{n} o \underline{m} (cualquiera sea el más pequeño).

En definitiva, los elementos de matriz del operador $\exp(-\beta \xi^2)$ se obtienen comparando los coeficientes de los desarrollos (AII-2) y (AII-7).

