

ESPECTRO ROTACIONAL-VIBRACIONAL
DE LA MOLÉCULA DE ETANO

DAVID RICARDO HIDALGO OLGUIN

TESIS QUE PRESENTA PARA OBTENER EL GRADO
DE MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

DICIEMBRE DE 2008

Maifella



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
METROPOLITANA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E
INGENIERÍA**

**ESPECTRO ROTACIONAL-VIBRACIONAL
DE LA MOLÉCULA DE ETANO**

TESIS QUE PRESENTA:

DAVID RICARDO HIDALGO OLGUÍN

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

MÉXICO D.F. DICIEMBRE DE 2008

**ESTA TESIS SE DESARROLLO EN EL
ÁREA DE QUÍMICA CUÁNTICA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**BAJO LA DIRECCIÓN DE LA DOCTORA:
MARIA VILLA VILLA**

A mis profesores:

Porque me han compartido sus conocimientos, y con ello ofrecido parte de sus personas.

Porque de todos ustedes llevo lecciones que la muerte no podrá arrancar.

Sepan que el agradecimiento nunca será suficiente, espero no defraudarlos.

A mis amigos del Área de Química Cuántica:

Es un placer estar entre ustedes, son muy buenos y deseo que sean mucho más, sobre todo en lo humano que casi se ha desvanecido de entre la sociedad.

A mi familia:

Cuan penoso es decirles que deben continuar trabajando, luchando, sin descanso, pues la vida no es suficiente para superarse.

Mi amor por ustedes no será suficiente si solo viven de ello.

A los amigos y hermanos que luchan todavía por ideales:

Porque sin su existencia el mundo carece de dirección.

Sabemos que la lucha no tiene cuartel.

La indiferencia ante la injusticia es un lujo que no podemos darnos, esperar justicia por designación divina sin duda es negar el camino que emprendió el Cristo revolucionario

¡Viva la rebeldía!

**Si en el camino solo nos cruzamos con actos de
Comodidad, negación y pesimismo...no debemos detenernos.**

AGRADECIMIENTOS ESPECIALES

A la Dra. Rubicelia Vargas Fosada

...Que siempre permaneció paciente y atenta como jurado desde los seminarios
del presente trabajo.

Al Dr. Robin Sagar Prenja

...Asiduo crítico y consejero virtuoso de las múltiples posibilidades de la
Mecánica Cuántica.

Al Dr. Renato Lemus Casillas

...Por su insistencia, esmero y ayuda para construir un marco de herramientas
formal para comprender el presente trabajo.

A la Dra, Maria Villa Villa

...Por su paciencia y tolerancia, en múltiples ocasiones extraordinaria.

...mil perdones, seguramente subestimo sus virtudes

**AL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL QUE
CONSTANTEMENTE APOYO EL DESARROLLO
DEL PRESENTE TRABAJO**

ÍNDICE

Introducción	3
Objetivos específicos	5
TEORÍA (El Hamiltoniano nuclear)	
1.0 Descripción física del sistema.	7
1.0.1 Coordenadas del centro de masas	7
1.1 El Hamiltoniano rotacional externo	11
1.2 El Hamiltoniano rotacional interno y coordenadas internas	13
1.3 El Hamiltoniano vibracional	14
1.3.1 Transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas internas	16
1.3.2 Transformación de coordenadas internas a coordenadas normales de movimiento	19
1.4 Teoría de grupos y moléculas no rígidas	21
1.4.1 La no rigidez de la molécula de etano	22
1.4.2 Determinación del grupo de simetría de la molécula de etano	22
1.5 Hamiltoniano adaptado a la simetría	25
1.5.1 Constantes de rotación interna adaptadas a la simetría	25
1.5.2 Potencial rotacional adaptado a la simetría	26
1.5.3 Potencial vibracional adaptado a la simetría	26
ANTECEDENTES	
2.0 Espectros experimentales	30
2.1 Bandas experimentales asignadas en el etano	33
2.2 Frecuencias asignadas por cálculo teórico	35
2.3 Parámetros estructurales del etano	36
METODOLOGIA	
3.0 Estudio teórico del etano	38
RESULTADOS (Energía cinética y potencial)	
4.0 Estructura de equilibrio y mínima energía	44
4.1 Barrera de rotación interna	44

4.1.1	Energías conformacionales del etano	45
4.1.2	Función potencial de rotación adaptada a la simetría	45
4.2	Constantes de rotación externa	46
4.3	Parámetros cinéticos de rotación interna	47
 VIBRACIONES		
4.4	Potenciales vibracionales unidimensionales	48
4.5	Potenciales vibracionales bidimensionales	52
 RESULTADOS (Espectro del etano)		
5.0	Asignación de frecuencias armónicas del etano	55
 NIVELES DE ENERGÍA UNIDIMENSIONALES.		
5.1	Cálculo de frecuencias.	57
5.1.1	Niveles de energía rotacionales	57
5.1.2	Niveles de energía vibracionales C-C y C-H	57
 NIVELES DE ENERGÍA, DEPENDENCIA ANGULAR Y ACOPLAMIENTO		
5.2	Niveles de energía desacoplados	58
5.3	Niveles de energía acoplados	61
 DISCUSIÓN DE RESULTADOS, CONCLUSIONES		
6.1	Barrera de rotación	64
6.2	Frecuencias de rotación	64
6.3	Frecuencias de vibración	65
6.4	Conclusiones	66
6.5	Perspectivas a futuro	67
 ANEXO		
BIBLIOGRAFÍA		82

INTRODUCCIÓN

Una molécula está asociada a una conformación de mínima energía. La presencia de átomos equivalentes da origen a varias conformaciones con la misma energía. Estas conformaciones, en el caso de moléculas no rígidas, están relacionadas mediante movimientos internos de baja barrera energética. Con esto podemos definir a una molécula no rígida como *aquella que posee varias conformaciones isoenergéticas en equilibrio termodinámico*.

Dichos movimientos internos de baja energía, pueden ser descritos y estudiados mediante La Espectroscopía y Teoría de Grupos de Moléculas no rígidas [1]. Mediante esta teoría y con un criterio explícito, la molécula de etano permite establecer una metodología de exploración y de estudio para moléculas no rígidas, empleando un modelo teórico para reproducir su espectro experimental.

La barrera de rotación interna de un grupo metilo en el etano se conoce bien $E_{\text{rot}}=2.882$ kcal/mol [2], relacionando la conformación eclipsada ($\theta = 0^\circ$) y la conformación alternada ($\theta = 60^\circ$).

Podemos representar la simetría molecular de este sistema mediante una superficie de energía potencial tipo sinusoidal que refleje la simetría molecular. Dadas las consideraciones del etano como una molécula no rígida se puede representar el comportamiento de su energía potencial en la Figura 1, la cual muestra un comportamiento periódico.

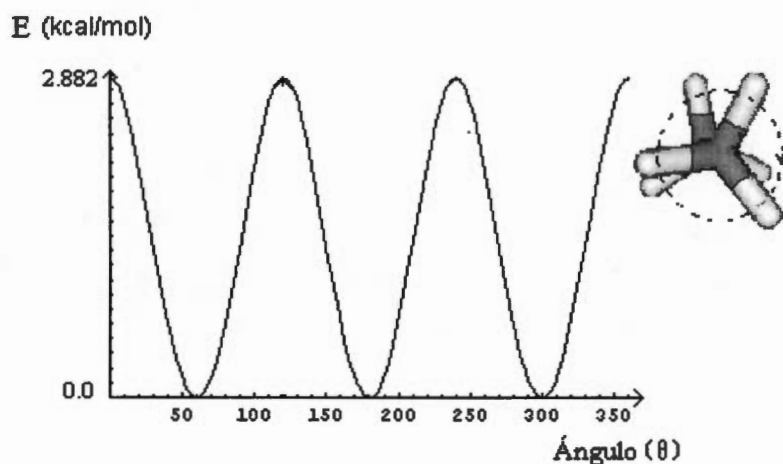


Fig. 1.- Comportamiento de la energía potencial en función del movimiento de rotación de un grupo $-\text{CH}_3$ alrededor de un enlace sigma (σ).

El Objetivo de esta tesis es estudiar la dependencia de los modos normales de vibración con respecto a este modo de rotación interna.

Específicamente los modos normales de vibración que se van a considerar en este trabajo son los correspondientes a la tensión de los enlaces C-C y C-H (simétrico), debido a que son los más explícitos para representar.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Reproducir el espectro experimental rotacional y vibracional de una molécula no rígida. *Espectro rotacional-vibracional del Etano (ERV-E)*.
- Comparar los datos obtenidos considerando la dependencia angular del potencial vibracional empleando la teoría de moléculas no rígidas contra los datos teóricos de la literatura.
- Consolidar una metodología que permitirá en un futuro seguir avanzando en la exploración de la dependencia de los modos normales de vibración con respecto a los movimientos internos de baja energía.

TEORÍA

EL HAMILTONIANO NUCLEAR

1.0 DESCRIPCIÓN FÍSICA DEL SISTEMA

El estudio del movimiento de los núcleos en una molécula no rígida se puede dividir en:

- Movimiento traslacional.
- Movimiento de rotación del sistema como un todo (rotación externa).
- Movimientos internos de baja energía (rotación interna, inversión) y
- Movimientos de vibración (variación de ángulos y distancias de enlace).

El Hamiltoniano que considera estos movimientos se puede expresar como,

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{tras}} + \hat{H}_{\text{rot-ext}} + \hat{H}_{\text{rot-int}} + \hat{H}_{\text{vib}}. \quad (1)$$

Los términos de este Hamiltoniano a primera aproximación se consideran separables debido a la diferencia de energía asociada a cada uno de ellos, en orden de energía, el movimiento traslacional corresponde a la energía de una partícula libre (energía arbitraria), para el $\hat{H}_{\text{rot-ext}}$ es del orden de 10^1 cm^{-1} , $\hat{H}_{\text{rot-int}} < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ y $\hat{H}_{\text{vib}} \approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$, (ver Figura III del anexo).

Para poder modelar estos Hamiltonianos se debe hacer un análisis de las coordenadas. Seleccionaremos convenientemente un sistema de coordenadas dentro de la molécula debido a que no estamos interesados en estudiar interacciones de la molécula con el medio.

1.0.1 COORDENADAS DEL CENTRO DE MASAS

Para el centro de masas en la molécula se cumplen las condiciones

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} X_{\alpha} = 0; \quad \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} Y_{\alpha} = 0; \quad \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} Z_{\alpha} = 0. \quad (2)$$

En la Figura 2 se esquematiza el centro de masas de la molécula del etano y un vector de posición $\mathbf{r}_\alpha$ desde el CM a un átomo α cualquiera.

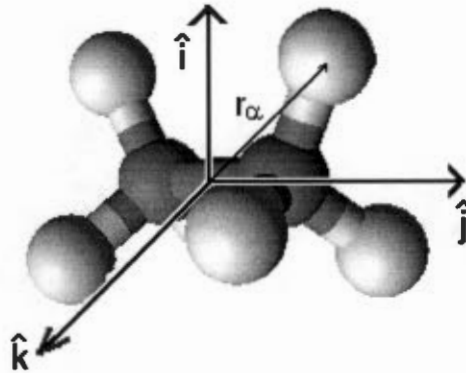


Fig 2.- Centro de masas del etano.

La posición del átomo α en este sistema de coordenadas se representa por sus componentes $\mathbf{r}_\alpha = X_\alpha \hat{i} + Y_\alpha \hat{j} + Z_\alpha \hat{k}$, la velocidad de átomo es la derivada del vector de posición $\dot{\mathbf{r}}_\alpha = \dot{X}_\alpha \hat{i} + \dot{Y}_\alpha \hat{j} + \dot{Z}_\alpha \hat{k}$, donde el punto representa la derivada respecto al tiempo.

Se puede seleccionar otro sistema de coordenadas que siga el movimiento rotacional de la molécula $\hat{a}(\mathbf{r})$, $\hat{b}(\mathbf{r})$, $\hat{c}(\mathbf{r})$ como se muestra en la Figura 3.

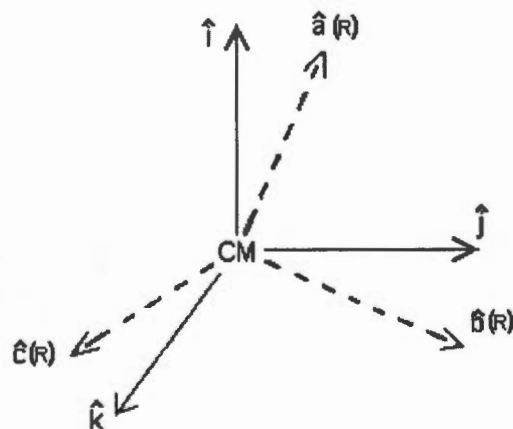


Fig. 3.- Sistemas de coordenadas en el Centro de Masas.

Estos sistemas están definidos mediante las siguientes restricciones:

- a) Los ejes de coordenadas $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ constituyen un sistema fijo en el espacio y ubicado en el CM de la molécula.
- b) El eje de coordenadas $\hat{a}(R), \hat{b}(R), \hat{c}(R)$, está también ubicado en el CM, pero sigue el movimiento rotacional de la molécula como un todo.

Ahora el vector de posición en el sistema rotado

$$\mathbf{r}_\alpha = x_\alpha \hat{\mathbf{a}}_{(R)} + y_\alpha \hat{\mathbf{b}}_{(R)} + z_\alpha \hat{\mathbf{c}}_{(R)}, \quad (3)$$

y la velocidad del átomo en este sistema de coordenadas es

$$\dot{\mathbf{r}}_\alpha = \dot{x}_\alpha \hat{\mathbf{a}}_{(R)} + x_\alpha \dot{\hat{\mathbf{a}}}_{(R)} + \dot{y}_\alpha \hat{\mathbf{b}}_{(R)} + y_\alpha \dot{\hat{\mathbf{b}}}_{(R)} + \dot{z}_\alpha \hat{\mathbf{c}}_{(R)} + z_\alpha \dot{\hat{\mathbf{c}}}_{(R)}. \quad (4)$$

El primer termino de la ec. 4 corresponde a una velocidad vibracional y el segundo a una velocidad rotacional,

$$\mathbf{V}_\alpha = \mathbf{V}_{vib} + \mathbf{V}_{rot}. \quad (5)$$

Se ve cómo el sistema $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ sirve como referencia y permite describir el movimiento rotacional externo definido por el movimiento del sistema $\hat{a}(R), \hat{b}(R), \hat{c}(R)$.

Los movimientos internos también quedan definidos por la posición de cada átomo en este sistema $\hat{a}(R), \hat{b}(R), \hat{c}(R)$.

Se puede considerar como punto de partida la posición de cada uno de los átomos en la conformación de equilibrio $\mathbf{r}_\alpha^0 = x_\alpha^0 \hat{i} + y_\alpha^0 \hat{j} + z_\alpha^0 \hat{k}$ (mínima energía) y cualquier movimiento

nuclear se puede expresar en función de los desplazamientos con respecto a esta conformación en el sistema que rota.

Para la energía cinética total de la molécula representada en la Figura 3 se tiene

$$2T = \sum_{\alpha=1}^n m_{\alpha} v_{\alpha}^2, \quad (6)$$

donde el cuadrado de la velocidad $V_{\alpha}^2 = [V_v + V_R]^2$ contiene tres términos, una velocidad vibracional, una velocidad rotacional y la interacción rotación-vibración

$$V_{\alpha}^2 = V_{vib}^2 + V_{rot}^2 + 2 V_{vib} \cdot V_{rot}. \quad (7)$$

Cuando se consideran pequeños desplazamientos de los núcleos con respecto a su posición de equilibrio y cualquiera otra posición en el espacio, el producto de interacción entre coordenadas internas $V_{vib} \cdot V_{rot}$ se puede anular. En general esta interacción se minimiza mediante las condiciones de Eckart [3,4],

$$\sum_{\alpha=1}^n m_{\alpha} (r_{\alpha}^e \times r_{\alpha}) = 0. \quad (8)$$

En general para un sistema considerado en estado gaseoso, podemos eliminar el movimiento traslacional debido a que la energía potencial no depende de la posición en el espacio y separar los movimientos de rotación y vibración.

Meyer y Günthard [5] obtuvieron un Hamiltoniano general en términos del movimiento interno de una molécula. Entonces en un Hamiltoniano sin movimiento traslacional se tienen la rotación externa, la rotación interna y las vibraciones

$$\hat{H} = \hat{H}_{rot-ext} + \hat{H}_{rot-int} + \hat{H}_{vib}. \quad (9)$$

1.1 EL HAMILTONIANO ROTACIONAL EXTERNO

Como se mencionó en el sistema $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ la energía rotacional se expresa en términos del movimiento de un rotor rígido [6], donde la posición de todos los átomos corresponde a la estructura de equilibrio. La expresión de la energía cinética del rotor rígido es

$$T = \frac{1}{2} \int \rho (\omega r)^2 dV, \quad (10)$$

donde ρ representa la densidad de distribución de la masa del cuerpo con elemento de volumen $dm = \rho dV$, la velocidad angular $\omega = \omega_x + \omega_y + \omega_z$ y $(\omega r)^2 = (\omega_x x + \omega_y y + \omega_z z)^2$. La energía cinética en estos términos adquiere la forma

$$T = \frac{1}{2} \omega_x^2 \int \rho (y^2 + z^2) dV + \frac{1}{2} \omega_y^2 \int \rho (x^2 + z^2) dV + \frac{1}{2} \omega_z^2 \int \rho (x^2 + y^2) dV \\ - \omega_x \omega_y \int \rho xy dV - \omega_x \omega_z \int \rho xz dV - \omega_y \omega_z \int \rho yz dV, \quad (11)$$

la cual se puede reescribir como

$$T = \frac{1}{2} \omega_x^2 I_{xx} + \frac{1}{2} \omega_y^2 I_{yy} + \frac{1}{2} \omega_z^2 I_{zz} + 2\omega_x \omega_y I_{xy} + 2\omega_x \omega_z I_{xz} + 2\omega_y \omega_z I_{yz}. \quad (12)$$

donde $\mathbf{I}$ es el tensor de inercia. La energía cinética puede expresarse en forma matricial

$$T = \frac{1}{2} (\omega_x \ \omega_y \ \omega_z) \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Mediante diagonalización del tensor de inercia se obtienen los ejes principales ($\hat{a}$, $\hat{b}$, $\hat{c}$) y los momentos principales de inercia (I_a , I_b , I_c),

$$T = \frac{1}{2} \sum I_i \omega_i^2, \quad (14)$$

en donde el producto $I_i \omega_i$ se identifica con el momento angular J_i en la energía cinética $T = \frac{1}{2} J_i \omega_i$. Las componentes del momento angular en términos del sistema de ejes principales son $J_a = I_a \omega_a$, $J_b = I_b \omega_b$, $J_c = I_c \omega_c$. Así las componentes de la velocidad angular toman la forma $\omega = J / I$. Si $\omega_i^2 = \left(\frac{J_i}{I_i} \right)^2$, la expresión clásica de la energía cinética en términos de los ejes principales queda como:

$$T = \frac{1}{2} \frac{J_a^2}{I_a} + \frac{1}{2} \frac{J_b^2}{I_b} + \frac{1}{2} \frac{J_c^2}{I_c}. \quad (15)$$

Luego el Hamiltoniano rotacional externo puede quedar expresado en términos de los momentos angulares [3]

$$\hat{H}_{\text{rot-ext}} = A J_a^2 + B J_b^2 + C J_c^2, \quad (16)$$

donde A , B , C son las constantes rotacionales cuyas unidades se expresan en números de onda

$$A = h / 8\pi^2 c I_a, \quad B = h / 8\pi^2 c I_b, \quad C = h / 8\pi^2 c I_c, \quad (17)$$

y c es la velocidad de la luz. A , B y C también se les llama los operadores del momento angular definidos como $J = \frac{\partial L}{\partial \omega} = \omega J$ y donde $L = T - V$ (el Lagrangiano).

1.2 EL HAMILTONIANO ROTACIONAL INTERNO Y COORDENADAS INTERNAS

Ahora bien, para los niveles de energía rotacionales internos se debe resolver la ecuación de Schrödinger, asociada a esos movimientos

$$\hat{H}_{rot-int} |\Psi_{rot-int}\rangle = \varepsilon |\Psi_{rot-int}\rangle. \quad (18)$$

El Hamiltoniano rotacional interno puede expresarse en la siguiente forma [7]:

$$\hat{H}_{rot-int} = \sum_i \sum_j \left[-\frac{\partial}{\partial \theta_i} \beta(\theta_i, \theta_j, \dots) \frac{\partial}{\partial \theta_j} \right] + V_{rot-int}(\theta_i, \theta_j, \dots). \quad (19)$$

El término cinético β (energía cinética), al igual que el potencial, depende de los movimientos internos de gran amplitud ($\theta_i, \theta_j, \dots$) [1].

En el caso del etano, sólo se considera el movimiento de rotación de un grupo metilo por lo que β depende de una sola variable de rotación interna θ y el Hamiltoniano es por lo tanto únicamente función de esa variable,

$$\hat{H}_{rot-int} = -\frac{d}{d\theta} \beta_{rot-int}(\theta) \frac{d}{d\theta} + V_{rot-int}(\theta). \quad (20)$$

El potencial $V_{\text{rot-int}}(\theta)$ corresponde a la rotación interna de un grupo metilo, como se ilustra en la Figura 4.

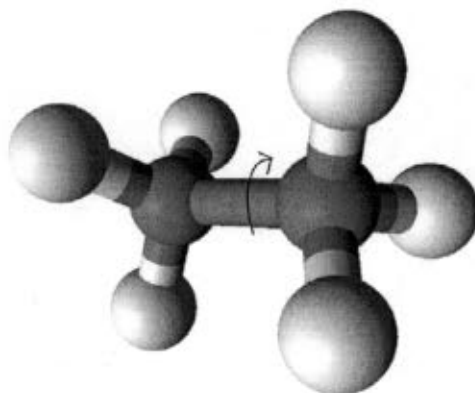


Fig. 4.- Movimiento de giro interno en el etano.

1.3 EL HAMILTONIANO VIBRACIONAL

De la misma forma, para describir el movimiento vibracional se consideran desplazamientos en términos de las coordenadas internas en el sistema $\hat{a}(\mathbf{r})$, $\hat{b}(\mathbf{r})$, $\hat{c}(\mathbf{r})$.

Se definen los términos de variaciones Δa_i , Δb_i , y Δc_i , con respecto a las posiciones de equilibrio a_i^e , b_i^e , c_i^e para cada uno de los N átomos que forman la molécula de la siguiente forma

$$\begin{aligned}\Delta a_i &= a_i - a_i^e, \\ \Delta b_i &= b_i - b_i^e, \\ \Delta c_i &= c_i - c_i^e.\end{aligned}\tag{21}$$

Las contribuciones de energía cinética y potencial para el Hamiltoniano vibracional en términos de las coordenadas cartesianas de desplazamiento en el sistema de referencia $\hat{a}(\mathbf{r})$, $\hat{b}(\mathbf{r})$, $\hat{c}(\mathbf{r})$ son las siguientes:

$$\hat{H}_{vib} = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^2}{\partial \Delta a_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \Delta b_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial \Delta c_i^2} \right) + V_i(\Delta a_i, \Delta b_i, \Delta c_i) \quad (22)$$

Para simplificar la notación de la energía cinética se utilizan las coordenadas q_i ponderadas por la masa

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{m_1} \Delta a_1 ; \quad q_2 = \sqrt{m_1} \Delta b_1 ; \quad q_3 = \sqrt{m_1} \Delta c_1 \\ &\vdots \\ q_{3N-2} &= \sqrt{m_N} \Delta a_N ; \quad q_{3N-1} = \sqrt{m_N} \Delta b_N ; \quad q_{3N} = \sqrt{m_N} \Delta c_N. \end{aligned} \quad (23)$$

Estas coordenadas de desplazamiento permiten escribir la expresión de la energía cinética vibracional en la forma simplificada

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right). \quad (24)$$

La contribución del potencial en términos de las coordenadas ponderadas por la masa, puede expresarse como un desarrollo de Taylor alrededor de las posiciones de equilibrio

$$V(q_1, q_2, \dots) = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j \neq i}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (25)$$

Puesto que este desarrollo se efectúa alrededor de un mínimo de energía, se tiene

$$\left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 = 0. \quad (26)$$

Si seleccionamos además $V_0 = 0$, el Hamiltoniano se escribe

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j \neq i}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j. \quad (27)$$

Las expresiones para la energía cinética $2T = \sum_{i=1}^N \dot{q}_i^2$ y potencial $2V_c = \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} q_i q_j$,

tienen la siguiente notación matricial:

$$2T = \vec{q}^+ \vec{q} \quad \text{y} \quad 2V = \vec{q}^+ \vec{V}_c \vec{q}. \quad (28)$$

Estas coordenadas sin embargo no son las más adecuadas y es conveniente introducir unas nuevas que simplifiquen la descripción y provean de información física.

1.3.1 TRASFORMACION DE COORDENADAS CARTESIANAS A COORDENADAS INTERNAS

La expresión clásica de la energía cinética en términos de la cantidad de movimiento se puede reescribir como $2T = p^+ p$, donde $p^+ = (p_1, p_2, \dots)$ son los momentos definidos por

$$p_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} = \dot{q}_j. \quad (29)$$

Es posible introducir en forma aproximada una transformación a coordenadas internas S a partir de los desplazamientos cartesianos q a través de la siguiente transformación lineal

$$S=Dq, \quad (30)$$

Mediante la regla de la cadena, podemos encontrar la relación entre momentos asociados a las coordenadas cartesianas p_j e internas P_t :

$$p_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} = \sum_{t=1}^N \frac{\partial T}{\partial \dot{S}_t} \frac{\partial \dot{S}_t}{\partial \dot{q}_j} = \sum_{t=1}^N \left(\frac{\partial \dot{S}_t}{\partial \dot{q}_j} \right) P_t, \quad (31)$$

donde $\frac{\partial T}{\partial \dot{S}_t} = P_t$ es el momento conjugado a la coordenada S . Tomando en cuenta que

$\frac{\partial \dot{S}_t}{\partial \dot{q}_j} = \frac{\partial S_t}{\partial q_j}$, se tiene $\frac{\partial \dot{S}}{\partial \dot{q}} = D_y$, de tal forma que $p^+ = P^+ D$ y en forma equivalente $p =$

$D^+ P$. La substitución de estas expresiones en la energía cinética $2T = p^+ p$ conducen al resultado

$$2T = P^+ D D^+ P. \quad (32)$$

El término D_y puede reescribirse como $D_y = \frac{B_y}{\sqrt{m_j}}$, en cuyo caso el producto DD^+ tiene la

forma:

$$G_{tt'} = (DD^+)_{tt'} = \sum_j^N D_{tj} D_{jt'}^+ = \sum_j^N D_{tj} D_{t'j}^* = \sum_j m^{-1} B_{tj} B_{t'j}^*. \quad (33)$$

La matriz $G_{tt'}$ se conoce como la matriz de Wilson [8]. Con esta consideración se obtiene la expresión clásica de la energía cinética en términos de momentos y la matriz de transformación

$$2T = P^+ G P. \quad (34)$$

Mediante la ecuación de Hamilton $\dot{S}_i = \frac{\partial T}{\partial P_i}$ y la regla de la cadena, obtenemos la energía cinética en términos de velocidades:

$$2T = \vec{\dot{S}}^+ G^{-1} \vec{\dot{S}}. \quad (35)$$

La energía potencial también se puede escribir en términos estas coordenadas internas, de tal forma que $2V = S^+ F S$, donde F es la matriz de constantes de fuerza asociadas a las coordenadas internas.

1.3.2 TRASFORMACION DE COORDENADAS INTERNAS A COORDENADAS NORMALES DE MOVIMIENTO

De forma similar a la ec. (30), los modos normales de vibración Q y las coordenadas internas se relacionan mediante la transformación

$$S = LQ, \quad (36)$$

que junto con su transpuesta $S^+ = Q^+ L^+$, al ser sustituidas en la energía cinética y potencial dan como resultado

$$\begin{aligned} 2T &= \vec{\dot{Q}}^+ L^+ G^{-1} L \vec{\dot{Q}} = \vec{\dot{Q}}^+ E \vec{\dot{Q}}, \\ 2V &= Q^+ L^+ F L Q = Q^+ \Lambda Q. \end{aligned} \quad (37)$$

Los modos normales se obtienen al demandar que se satisfagan las condiciones:

$$L^+ F L = \Lambda; \quad L^+ G^{-1} L = E, \quad (38)$$

donde Λ es una matriz diagonal, y E es la matriz unidad. Despejando de la segunda relación a L^+ : $L^+ = L^{-1} G$, y efectuando su sustitución en la matriz de potencial diagonal $L^+ F L = \Lambda$ se obtiene

$$G F L = L \Lambda, \quad (39)$$

que representa un sistema de ecuaciones simultaneas que determina la matriz de transformación L .

El sistema de eigenvalores por resolver es $G F L - L \Lambda = 0$ ó $(G F - \Lambda) L = 0$, donde los elementos de matriz para Λ son $\lambda_k = 4\pi^2 \nu_k^2$ para el sistema de ecuaciones $\sum_{i'} [(G F)_{ii'} - \delta_{ii'} \lambda_k] L_{ik'} = 0$. La solución de este sistema de ecuaciones

(diagonalización de la matriz GF), nos dará como resultado los niveles de energía vibracionales (espectro vibracional) en la aproximación armónica.

Así, primero se han simplificado las expresiones de energía cinética y potencial en términos de $3N-6$ coordenadas de desplazamiento interno que consideran variaciones de ángulos y distancias entre átomos, como se ejemplifica en la Figura 5. En el presente trabajo sólo se consideran a $\Delta(C-C)$ y $\Delta(C-H)$.

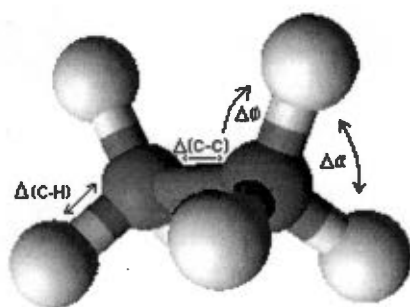


Fig 5.- Coordenadas internas.

En segundo lugar se ha obtenido el Hamiltoniano en términos de las coordenadas normales, la cuales permiten el cálculo de los niveles de energía vibracionales a través del Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{vib} = \frac{1}{2} \vec{Q}^+ \vec{Q} + \frac{1}{2} Q^+ \Lambda Q,$$

y en forma explícita

$$\hat{H}_{vib} = \sum_{i=1}^{3N} \left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{\lambda_i''}{2} Q_i^2 \right] = \sum_{i=1}^{3N} \hat{H}_i. \quad (40)$$

Esta expresión corresponde a una suma de $3N-6$ osciladores armónicos unidimensionales. El desarrollo del potencial en términos de los modos normales involucra las derivadas evaluadas en las posiciones de equilibrio.

1.4 TEORÍA DE GRUPOS Y MOLÉCULAS NO RÍGIDAS

Toda molécula está asociada a un grupo de operaciones de simetría que relacionan conformaciones isoenergéticas. En el caso de moléculas no rígidas las operaciones de simetría están asociadas a:

- Una estructura rígida (grupo puntual de la molécula en una conformación arbitraria).
- Operaciones correspondientes a movimientos internos (rotación, inversión).

La teoría de grupos de moléculas no rígidas expresa el grupo de simetría S en términos del producto semidirecto [1]:

$$S = I \Lambda G \quad (41)$$

Donde:

I Es el grupo formado por los movimientos internos de la molécula (no rígidas), también llamado Grupo Isodinámico (operaciones de simetría que generan la misma energía).

G Es el grupo puntual de la molécula en una conformación arbitraria.

1.4.1 LA NO RÍGIDEZ DE LA MOLÉCULA DE ETANO

El etano es una de las moléculas no-rígidas más simple y mejor estudiada experimentalmente, lo cual nos da la gran oportunidad de estudiar la interacción entre la rotación interna y las vibraciones.

Esta molécula es considerada no rígida, debido a la baja barrera de energía de rotación de un grupo metilo con respecto al otro (menor a 956.944 cm^{-1}).

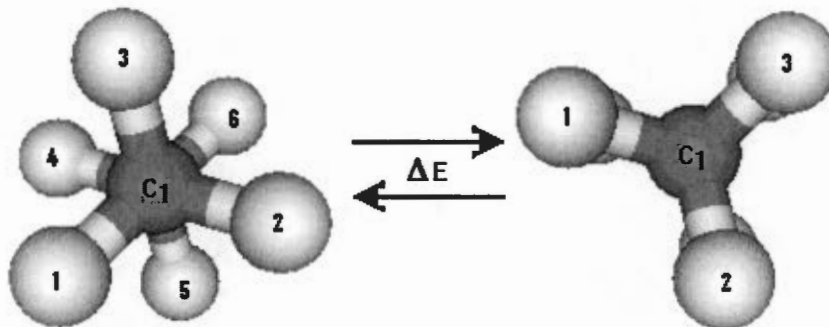


Fig. 6.- La libre rotación del grupo metilo en C_1 hace que la molécula de Etano sea no rígida. La barrera de energía asociada a la rotación es relativamente baja.

La barrera de rotación está calculada como la diferencia de energía de la conformación eclipsada (máxima energía) y la alternada (mínima energía). Existe un equilibrio termodinámico en el que un grupo metilo se encuentra en constante rotación.

1.4.2 DETERMINACIÓN DEL GRUPO DE SIMETRÍA DE LA MOLÉCULA DE ETANO

A un ángulo θ arbitrario, las operaciones de simetría del grupo puntual G son las que pertenece a la estructura rígida del grupo puntual D_3 (nunca alternada o eclipsada).

$$G = D_3 \quad (42)$$

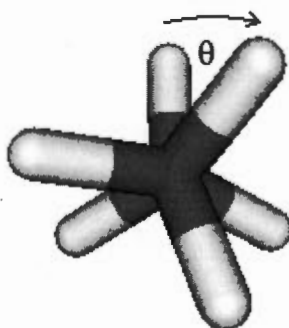


Fig. 7.- Conformación del etano a un ángulo arbitrario

Este grupo contiene operaciones de simetría que se pueden resumir de la siguiente forma:

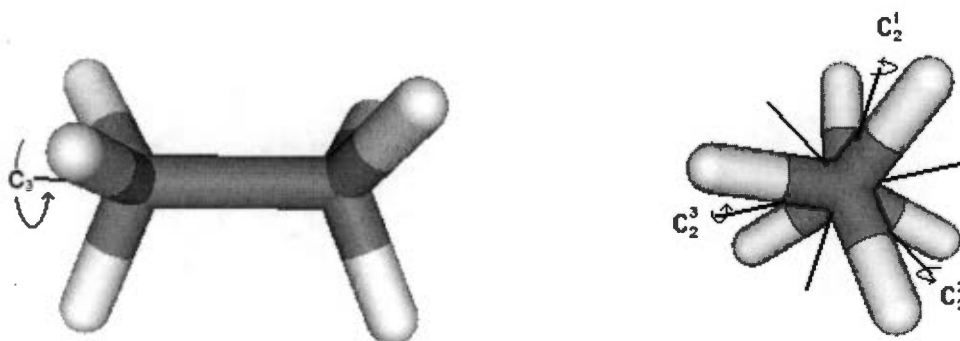


Fig. 8.- Operaciones de simetría $2C_3$ y $3C_2$.

$$G_3 = [\hat{E}, 2\hat{C}_3, 3\hat{C}_2] \quad (43)$$

Para el grupo isodinámico "I" se deben considerar los movimientos asociados al ángulo de rotación θ :

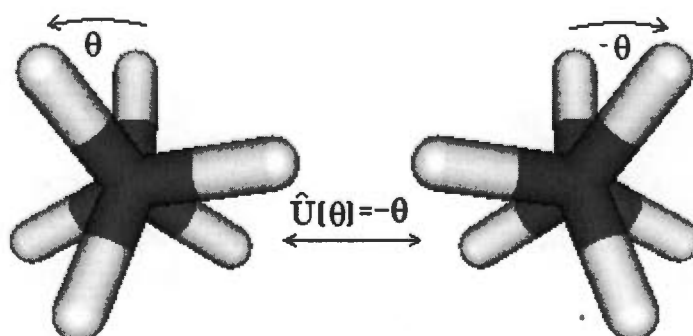


Fig. 9.- Conformación arbitraria del etano.

$\hat{U}(\theta)$ es el operador de inversión, asociado al grupo de operaciones U^I .

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

También existen las siguientes operaciones:

$$e_3^I = [E, \hat{e}_3, \hat{e}_3^2]. \quad (45)$$

Estas operaciones de simetría se definen de la siguiente forma:

$$E = \text{identidad}, \quad \hat{e}_3(\theta) = \theta + 120 \quad \text{y} \quad \hat{e}_3^2(\theta) = \theta + 240. \quad (46)$$

El grupo isodinámico queda definido como el producto semidirecto de ambos grupos.

$$I = e_3^I \wedge U^I. \quad (47)$$

El producto semidirecto expresado en la ec. (41) toma entonces la forma

$$S = [e_3^I \wedge U^I] \wedge D_3 \sim G_{36}. \quad (48)$$

El producto de las operaciones de esta ecuación, da como resultado las operaciones de simetría de la molécula no rígida G_{36} [1,10].

1.5 HAMILTONIANO ADAPTADO A LA SIMETRÍA

Las consideraciones de simetría simplifican el Hamiltoniano y permiten resolver la ecuación de Schrödinger, clasificar e interpretar los niveles de energía correspondientes.

1.5.1 CONSTANTES DE ROTACIÓN INTERNA ADAPTADAS A LA SIMETRÍA

La función de rotación interna $\beta(\theta)$ debe ser invariante ante las operaciones del grupo isodinámico, por lo cual se expresa mediante el siguiente desarrollo:

$$\beta_{\text{rot-int}}(\theta) = \sum_n \beta_{3n} \cos(3n \theta), \quad (49)$$

donde $n = 0, 1, 2, \dots$

1.5.2 POTENCIAL ROTACIONAL ADAPTADO A LA SIMETRÍA

El potencial rotacional interno en términos de θ puede escribirse de la misma forma:

$$V_{\text{rot-int}}(\theta) = \sum_n V_{3n} \cos(3n \theta) \quad (50)$$

Ambas ecuaciones (49 y 50) satisfacen la propiedad de invariancia

$$O_R f(\theta) = f(\theta), \quad (51)$$

donde el operador $O_R \in I$.

1.5.3 POTENCIAL VIBRACIONAL ADAPTADO A LA SIMETRÍA

Eliminados los movimientos de traslación y rotación externa, la molécula de etano cuenta con 18 grados de libertad:

- 1 Grado de libertad de rotación interna.
- 17 Grados de libertad vibracionales.

Los grados de libertad vibracionales corresponden a variaciones de ángulos y distancias de enlace.

Se tienen las expresiones siguientes para las coordenadas de desplazamiento interno adaptadas a la simetría de la molécula para los enlaces $\Delta(\text{C-C})$ y $\Delta(\text{C-H})$ [11].

$$S_1 = \sqrt{\mu} [\Delta(\text{C-C})] \quad (52)$$

y

$$S_2 = \sqrt{\frac{\mu}{6}} \left[\sum_{i=1}^6 \Delta(\text{C-H})_i \right]. \quad (53)$$

Donde el símbolo Δ representa variaciones, μ es la masa reducida de dos cuerpos m_1 y m_2 entre las que se presenta la tensión del enlace de C-C ó C-H.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (54)$$

El desarrollo del potencial vibracional [12] en términos de estas coordenadas se escribe como:

$$V_{\text{vib}}(S_1, S_2, \theta) = V_0(\theta) + \frac{1}{2}V''_{11}(\theta) S_1^2 + V''_{12}(\theta) S_1 S_2 + \frac{1}{2}V''_{22}(\theta) S_2^2 + \dots \quad (55)$$

El potencial expresado para una sola [13] coordenada (S_i) y truncado en términos cúbicos S_i :

$$V_{\text{vib}}(S_i, \theta) = V_0 + \frac{1}{2}V''_i(\theta) S_i^2 + \frac{1}{6}V'''_i(\theta) S_i^3 \quad (56)$$

De las expresiones anteriores se deben mencionar las siguientes características:

— La ecuación 55 expresa la dependencia del potencial vibracional en función de los modos normales de vibración y el ángulo de rotación interna.

— En la ecuación 56 se considera la separabilidad de ambos modos normales de vibración debido a su diferencia en energía.

— La ecuación 56 permite ajustar los valores del potencial en dos dimensiones tomando en cuenta la dependencia del movimiento de rotación y una vibración C-C ó C-H, y es la que nos permitirá reproducir los niveles de energía para ser comparados con parte del espectro experimental.

ANTECEDENTES

En este apartado se reúne información y datos del Etano reportados en literatura. Esto permite establecer la metodología para el cálculo y la reproducción del espectro roto-vibracional del etano.

2.0 ESPECTROS EXPERIMENTALES

El espectro infrarrojo de baja resolución de la Figura 10, entre los 400 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} (reportado en el NIST), no permite observar las señales que en este trabajo se desean reproducir; rotación interna (300 cm^{-1}), la vibración C-C (1000 cm^{-1}) y vibración simétrica C-H (3042 cm^{-1}) que tiene una intensidad baja y traslapada alrededor de 3000 cm^{-1} .

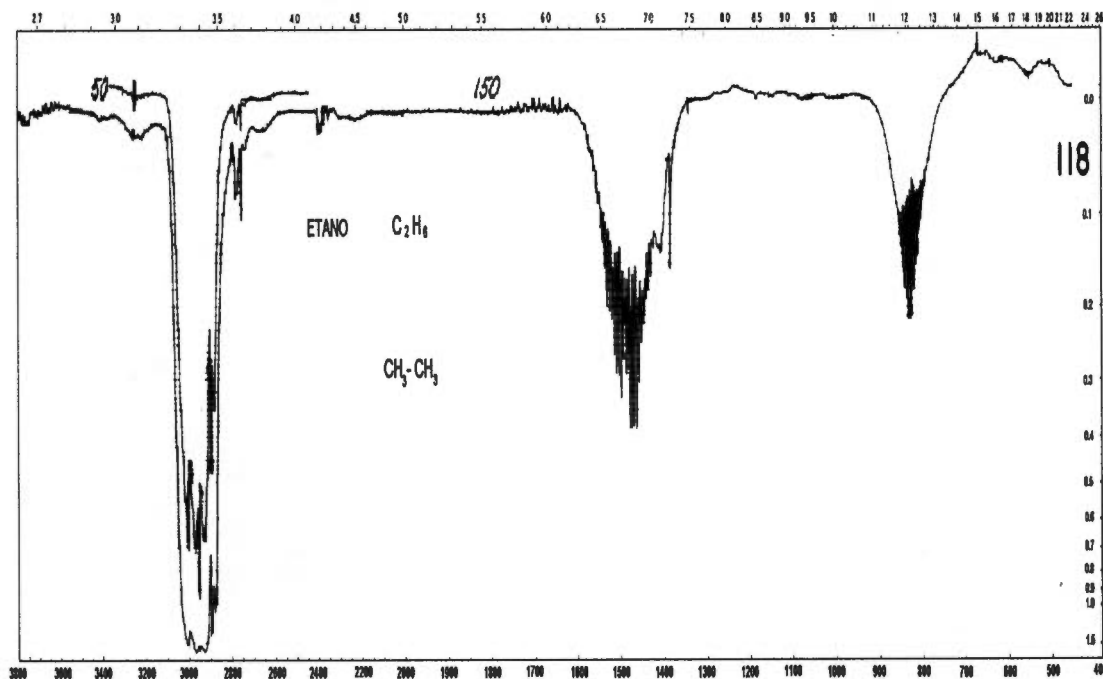


Fig. 10.- Espectro infrarrojo de baja resolución del etano. Etano diluido en N_2 , presión total de 600 mmHg, longitud de celda 5 cm, resolución 4, muestreo por transmisión. Fuente y referencia: DOW CHEMICAL COMPANY, COBLENTZ NO. 8868, 1964.

Las señales por debajo de los 1000 cm^{-1} son obtenidas por diferentes técnicas experimentales dentro del infrarrojo lejano.

La señal de la rotación interna en los 288 cm^{-1} se muestra en la Figura 11, en ella están indicadas las ramas P, Q y R. Las transiciones de la frecuencia ν_4 son asignadas por el autor. Se espera reproducir el pico base ν_4 alrededor de los 288 cm^{-1} con una buena precisión.

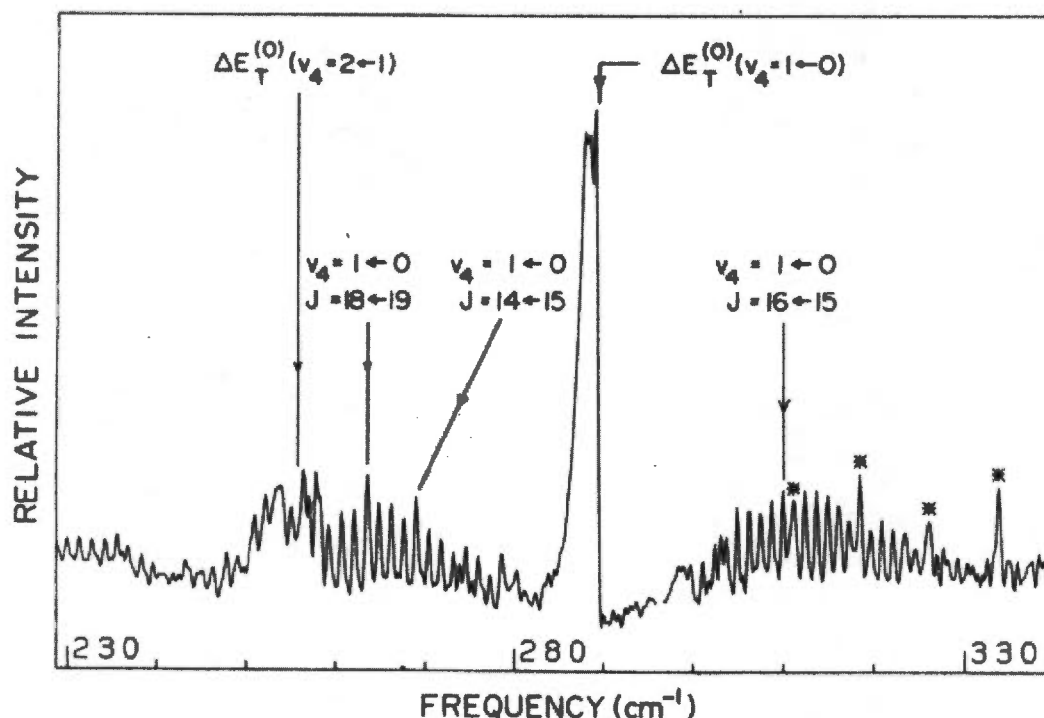


Fig. 11.- Espectro IR con trasformada de Fourier [14]. Espectro torsional banda ν_4 . Resolución espectral de 0.15 cm^{-1} . La regularidad de la ramas P y R son perturbadas ocasionalmente por absorción de vapor de agua.

Como se vio, la frecuencia de la tensión C-C simétrico no se puede observar en el espectro experimental de baja resolución, ni aún como sobretodo. El conjunto de señales que va de los 995 cm^{-1} a los 992.3 cm^{-1} muestra un grupo de 120 transiciones tan solo en la rama Q. Es deseable reproducir una frecuencia alrededor de estos valores (Figura 12).

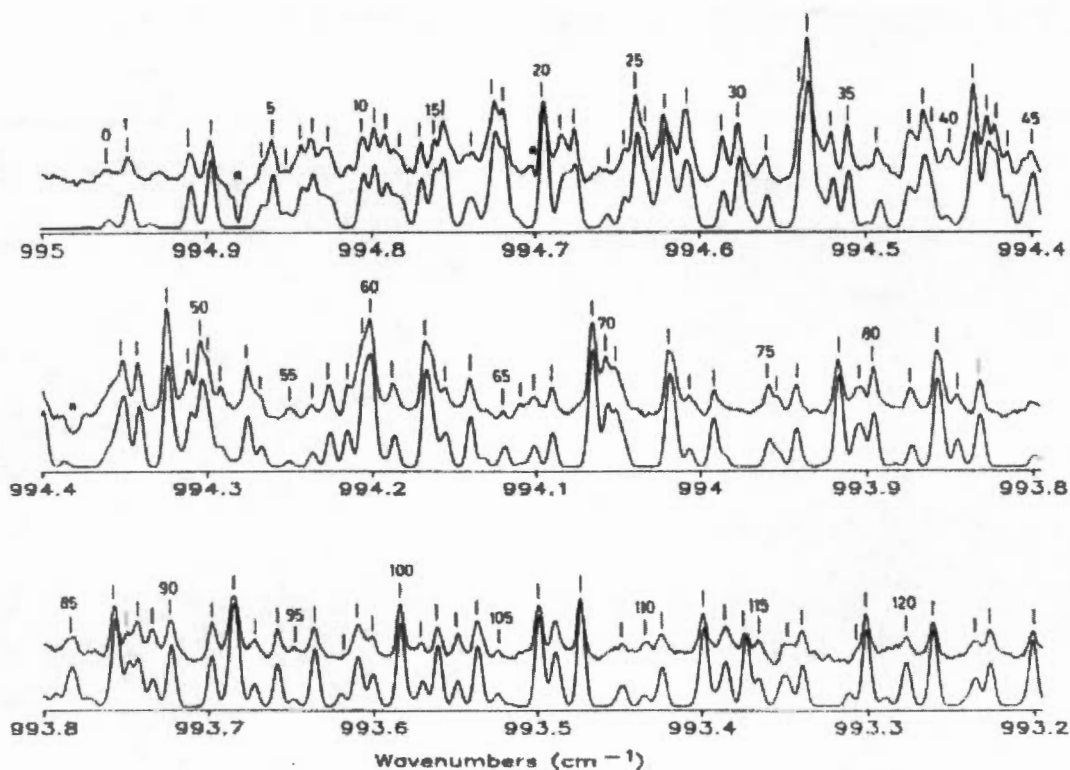


Fig. 12.- Rama Q de la banda ν_3 . Espectro Raman de vibración C-C [15]. Resolución espectral 0.0055 cm^{-1} y precisión de 0.001 cm^{-1} . Temperatura y presión de 173 K y 7.5 mBar.

El caso de la frecuencia de tensión C-H simétrico aparece en el espectro de baja resolución completamente traslapada por la señal C-H muy intensa. El pico principal está en los 2978 cm^{-1} , en la Figura 13 se muestra cinco transiciones bien marcadas para las ramas P y R.

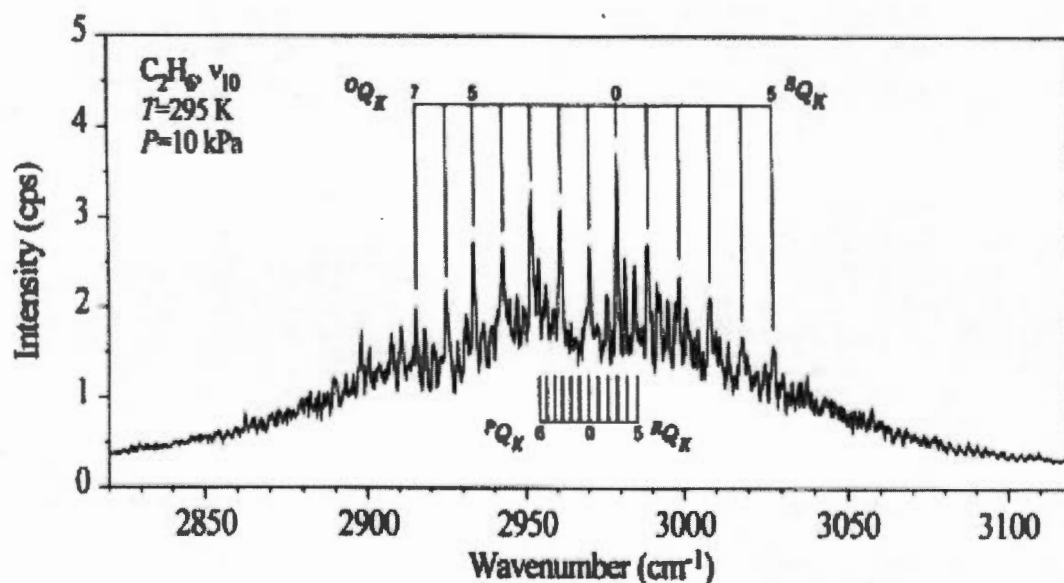


Fig. 13.- Espectro Raman por excitación laser 1W y 514.5 nm [10]. Banda ν_{10} . Paso de absorción de 50 μm . Temperatura y presión de 295 K y 10 KPa. Ramas P, Q y R.

Es importante observar que en cada uno de los espectros anteriores se emplean diferentes condiciones de presión y temperatura, lo cual es una restricción para poder realizar un estudio comparativo.

2.1 BANDAS EXPERIMENTALES ASIGNADAS EN EL ETANO

En la Tabla 1 se presentan los resultados más importantes respecto al espectro del Etano. Puede decirse que la molécula de etano, relativamente simple presenta un espectro complicado. De las 12 frecuencias ν_1 , ν_u , ν_{10} , ν_7 y ν_5 presentan dependencias, debido a la cercanía de las energías (2895.67 cm^{-1} y 2968.69 cm^{-1}), de la misma manera para ν_9 , ν_3 (821.74 cm^{-1} y 994.1108 cm^{-1}) y ν_6 , ν_8 , ν_{11} , ν_2 (1379.163 cm^{-1} y 1471.634 cm^{-1}).

Aquí no se comenta a cerca de cinco frecuencias faltantes (a excepción de la rotación que está bien identificada).

Tabla 1
Observaciones sobre las principales frecuencias experimentales del etano [10].

Banda	Espectro	Simetría	Energía (cm ⁻¹)	Observaciones
ν_9	IR	E_{1d}	821.74	Análisis poco detallado
ν_3	Raman	A_{1s}	994.1108	Análisis poco detallado (C-C)
ν_6	IR	A_{4s}	1379.163	Análisis no satisfactorio muestran perturbaciones
ν_8	IR	E_{1d}	1471.634	Análisis no satisfactorio muestran perturbaciones.
ν_5	IR(alta resolución)	A_{4s}	2895.67	Parcialmente analizados y asignados, muestran perturbaciones muy fuertes.
ν_7	IR(alta resolución)	E_{1d}	2985.39	Parcialmente analizados y asignados, muestran perturbaciones muy fuertes
ν_{10}	Raman(baja resolución)	E_{2d}	2968.69	Analizados con el modelo semi-rígido, son extremadamente débiles (C-H).
ν_{11}	Raman(baja resolución)	E_{2d}	1468.1	Analizados con el modelo semi-rígido, son extremadamente débiles.
ν_{12}	Raman(baja resolución)	E_{2d}	1196.0	Sin interpretación detallada.
ν_u	Raman(baja resolución)		2591.501-2959.89	Altamente perturbados por el multiplete de Fermi.
ν_1	Raman(alta resolución)		2897.204	Sujeta a análisis Relativo a $\nu_1(A_{1s})$.
ν_2	Raman(alta resolución)	A_{1s}	1397	Muy débil traslapada por $\nu_{11}(E_{2d})$.

De esta tabla resumida se ve que existen problemas en el análisis de las bandas espectrales tanto en la asignación como en la resolución.

2.2 FRECUENCIAS ASIGNADAS POR CALCULO TEÓRICO

La Tabla 2, muestra los valores de frecuencias de vibración armónicas obtenidas a nivel CCSD(T) con cinco diferentes funciones de base.

Tabla 2

Frecuencias teóricas reportadas para los modos vibracionales del etano [16].

Modo	cc-pVDZ (valence)	cc-pVTZ (valence)	cc-pCVTZ (valence)	cc-pCVTZ (all)	6-311G** [17]	Exp. [18]
$\omega_1(e_u)$	3136	3120	3122	3127	3124	3175.1
$\omega_2(e_g)$	3114	3097	3098	3104	3101	3139.9
$\omega_3(a_{1g})$	3047	3040	3039	3045	3041	3061.0
$\omega_4(a_{2u})$	3042	3038	3037	3043	3039	3042.8
$\omega_5(e_u)$	1495	1512	1511	1513	1517	1551.6
$\omega_6(e_g)$	1492	1510	1509	1511	1513	1525.6
$\omega_7(a_{1g})$	1425	1427	1427	1429	1447	1449.3
$\omega_8(a_{2u})$	1393	1406	1407	1409	1418	1437.5
$\omega_9(e_g)$	1217	1224	1224	1225	1236	1246.0
$\omega_{10}(a_{1g})$	1024	1014	1013	1016	1022	1015.8
$\omega_{11}(e_u)$	816	820	820	822	828	821.8
$\omega_{12}(a_{1u})$	325	308	304	304	328	303.3

Nuestro interés se centra en los modos de vibración: $\omega_{10}(a_{1g})$ para el movimiento C-C, $\omega_3(a_{1g})$ para el movimiento simétrico C-H y para la rotación interna la frecuencia asociada el modo $\omega_{12}(a_{1u})$.

Es preciso observar que los valores experimentales de la Tabla 1 (varios autores) contienen diferencias numéricas a los datos de la Tabla 2. Asimismo también manejan nomenclaturas diferentes para la asignación de las frecuencias.

2.3 PARÁMETROS ESTRUCTURALES DEL ETANO

En la Tabla 3 se presentan los datos reportados por tres métodos experimentales. En la misma se incluyen los parámetros teóricos del etano en su conformación de mínima energía (D_{3d}), calculados a nivel CCSD(T).

Tabla 3
Parámetros estructurales para la molécula del etano
en la conformación de equilibrio $\theta = 60^\circ$ [16].

	$r_e(\text{C-H}) \text{ \AA}$	$r_e(\text{C-C}) \text{ \AA}$	$\angle(\text{H-C-H})$	$\angle(\text{H-C-C})$
IMS ^a [19]	1.0877	1.528	107.31°	
ED ^b [19]	1.089	1.524	106.9°	
Teórico [20] MP2/TZ(2d,2p)	1.087	1.527	107.70°	111.20°

^a Infrarrojo y Espectroscopía de microondas

^b Difracción de electrones

Valores experimentales con incertidumbres de $\pm 0.005 \text{ \AA}$ para $r_e(\text{C-H})$, $\pm 0.003 \text{ \AA}$ $r_e(\text{C-C})$ y 0.5° en $\theta_e(\text{H-C-H})$.

En la literatura existe información para la asignación de bandas utilizando métodos teóricos. Aquí se pretende sistematizar la reproducción de las frecuencias mediante la teoría de moléculas no rígidas. No se pretende ajustar datos de espectros experimentales, o haciendo cálculos de frecuencias con diferente nivel de cálculo para reproducir energías.

Podemos concluir de esta información que el estudio debe ser cuidadoso y que se debe modelar al Hamiltoniano adecuadamente para generar las energías y resolver la ecuación de Schrödinger.

METODOLOGÍA

3.0 ESTUDIO TEÓRICO DEL ETANO

- Mediante cálculos MP2 empleando la base 6-311G, se reproducen las frecuencias seleccionadas introduciendo la anármonicidad y la dependencia vibracional de la variable de rotación interna θ (ec. 56), asociada a las frecuencias vibracionales $\omega_{10}(a_{1g})$ y $\omega_3(a_{1g})$ (ver Tabla 2).

Tabla 4
Frecuencias de estudio

$v_4 = \omega_{12}(a_{1u})$ = Rotación interna.
$v_3 = \omega_{10}(a_{1g})$ = Tensión C-C.
$v_{10} = \omega_3(a_{1g})$ = Tensión simétrica C-H.

ESTRUCTURA DE MÍNIMA ENERGÍA

- Se utiliza el método perturbativo MP2 y la base 6-311G con el objeto de obtener la configuración de mínima energía, mediante el programa Gaussian 03 [21].
- De la configuración de mínima energía se obtienen los parámetros moleculares de equilibrio.

BARRERA DE ROTACIÓN

- Se calcula la diferencia de energía entre la conformación eclipsada 0° y la alternada 60° .

MOVIMIENTO DE ROTACIÓN

El movimiento de rotación interna, comparado con los movimientos de vibración, está considerado como movimiento de gran amplitud (baja energía).

- Con el objeto de obtener una función potencial que describa la rotación interna (ec. 50) se calculan las energías para ángulos de torsión θ desde 0 a 60 grados cada 10 grados.
- Para cada ángulo se optimiza la estructura de la molécula obteniéndose mínimos relativos.

- El potencial de rotación interna en función del ángulo de torsión se obtiene mediante un ajuste a una función adaptada a la simetría (ec.50).

CÁLCULO DE LAS CONSTANTES ROTACIONALES EXTERNAS

- De los cálculos de energías a nivel MP2/6-311G de 0 a 60 grados se obtienen las constantes rotacionales A, B y C, (ec. 16) que corresponden a estructuras rígidas.

CÁLCULO DE PARÁMETROS CINÉTICOS

Harthcock y Laane [22,23] calcularon los términos de energía cinética y potencial en el marco de vibraciones de gran amplitud. La energía cinética en términos de la función $\beta(\theta)$ se recalcula para los diferentes ángulos a partir de las posiciones de los átomos generadas en cada ángulo desde 0 a 60 grados (cada confórmero genera un termino de energía cinética).

- Se calcula también la energía en términos de la función $\beta(\theta)$ para cada confórmero de 0 a 60 grados variando las distancias C-C y C-H simétrico. Se utiliza un programa externo para calcular los términos β_{3n} (ec. 49).

GENERACIÓN DE SUPERFICIES DE POTENCIAL VIBRACIONAL

Cada estructura optimizada genera un mínimo relativo al que se aplican variaciones en sus distancias de enlace por separado.

- Distancia Carbono-Carbono $\Delta(\text{C-C}) \Rightarrow S_1$ (ec. 52)
- Variación simétrica Carbono-Hidrogeno $\Delta(\text{C-H}) \Rightarrow S_2$ (ec.53)

El conjunto de energías de cada mínimo da como resultado una superficie de potencial para cada ángulo que se puede ajustar por un desarrollo en series de Taylor.

$$V(S_i, \bar{\theta}) = V(\bar{\theta})_0 + \frac{1}{2} V(\bar{\theta})''_i S_i^2 + \frac{1}{6} V(\bar{\theta})'''_i S_i^3 \quad (57)$$

Obteniéndose potenciales en función de las variables S_1 y S_2 ; $V(S_1, \bar{\theta})$ y $V(S_2, \bar{\theta})$. La notación $\bar{\theta}$ significa ángulo fijo.

Para poder obtener una función potencial bidimensional $V(S_1, \theta)$ y $V(S_2, \theta)$, los parámetros de primero, segundo y tercer orden $(V(\bar{\theta})_i, V(\bar{\theta})_i', V(\bar{\theta})_i'')$ se ajustan a desarrollos de Fourier,

$$\begin{aligned} V_i(\theta)_n &= \sum_{i=1}^n C_{3n} \cos 3n(\theta) \\ V_i''(\theta)_n &= \sum_{i=1}^n C_{3n}'' \cos 3n(\theta) \\ V_i'''(\theta)_n &= \sum_{i=1}^n C_{3n}''' \cos 3n(\theta), \end{aligned} \tag{58}$$

en donde el primer desarrollo de Fourier contiene todos los parámetros de orden uno, el segundo todos los de orden dos y el tercero todos los terminos de orden tres.

FRECUENCIAS CARACTERÍSTICAS DEL ETANO

— Mediante la solución de los Hamiltonianos vibracionales se obtienen las energías características del etano (ec. 38).

CÁLCULO DEL ESPECTRO DE ETANO

El conjunto de datos así obtenidos y tratados mediante ajustes matemáticos tiene como objetivo final la reproducción del espectro rotacional y vibracional del etano, el cual se ha llamado espectro roto-vibracional.

Se tiene la posibilidad de calcular los niveles de energía rotacionales o vibracionales sin interacción alguna y también se pueden calcular niveles de energía que consideren los dos movimientos simultáneamente (programas Unadim y Bidim¹) [24].

Por último, la interpretación de datos permite la asignación de frecuencias al espectro experimental del etano.

Podemos sintetizar en el siguiente diagrama de flujo la metodología descrita para este estudio.

¹ Dra. Ma. Luisa Senent Diez. Departamento de Astrofísica Molecular e Infrarroja, Instituto de Estructura de la Materia, C. S. I. C.

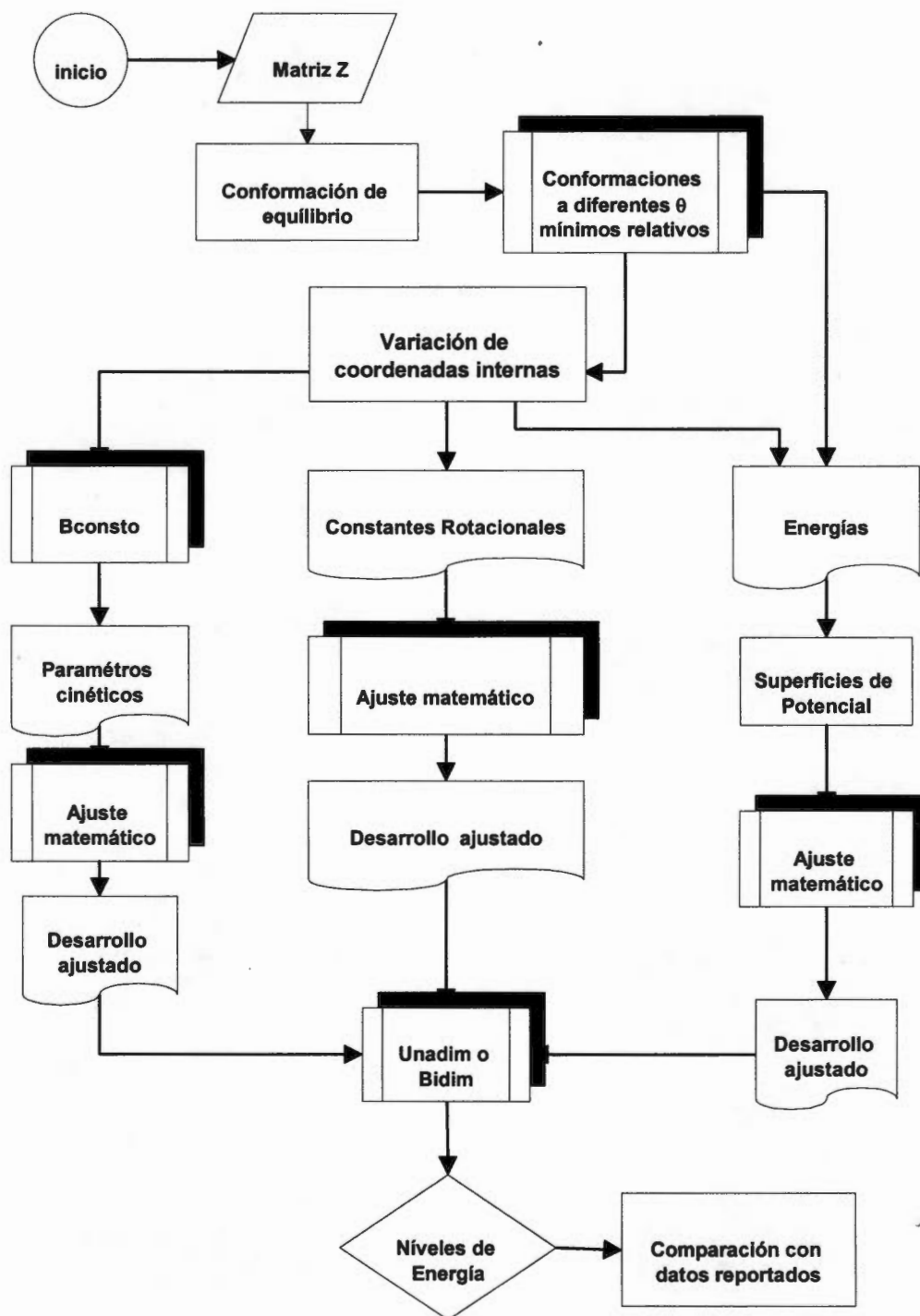


Fig 14.- Diagrama de flujo para el cálculo teórico del espectro del etano.

RESULTADOS

ENERGÍA CINÉTICA Y POTENCIAL

4.0 ESTRUCTURA DE EQUILIBRIO Y MÍNIMA ENERGÍA

La Tabla 5 presenta los parámetros geométricos moleculares para las conformaciones de equilibrio y alternada.

Tabla 5
Conformación de 60° (mínima energía)
Calculados mediante MP2/6-311G

r C-H	1.095 Å	1.095 Å
r C-C	1.542 Å	1.554 Å
∠ H-C-H	107.837°	107.312°
∠ H-C-C	111.065°	111.554°
∠ θ	60°	0°
ΔE(cm ⁻¹)	17,428,896.33	17,427,807.29

Los datos comparados con la geometría experimental reportada (ver Tabla 3) validan el nivel del cálculo. En comparación al cálculo CCSD(T)/cc-pVTZ que describe bastante bien la geometría es bueno y con CCSD(T) / 6-311G se mejora (ver Tabla I del anexo). Estos últimos sin embargo son muy costosos.

4.1 BARRERA DE ROTACIÓN INTERNA

Para la conformación eclipsada $\Delta E(0^\circ) = 1089.04 \text{ cm}^{-1}$ y considerando $\Delta E(60^\circ) = 0.0 \text{ cm}^{-1}$ (conformación de referencia $V_e=0$), la barrera de rotación obtenida es:

$$\Delta E = 1089.04 \text{ cm}^{-1}$$

En la Tabla 6 se compara este valor con el experimental. La barrera de rotación obtenida sobrestima la experimental por 81 cm^{-1} .

En general la barrera rotacional no está bien descrita con los diferentes niveles de cálculo (ver Tabla II del anexo), como lo constata el resultado obtenido.

Tabla 6

Valores de la barrera de rotación.

Resultado obtenido	Experimental [2]
1089.04cm ⁻¹	1008.009 cm ⁻¹
3.1137 kcal/mol	2.882 kcal/mol

4.1.1 ENERGÍAS CONFORMACIONALES DEL ETANO

Las energías calculadas (ΔE) a diferentes ángulos se presentan en la Tabla 7, mientras que en la Tabla III del Anexo se presentan los parámetros geométricos de equilibrio correspondientes a los mínimos relativos obtenidos.

Tabla 7

Energías en el etano para cada ángulo de rotación con MP2/ 6-311G.

	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
ΔE (cm ⁻¹)	1135.070	1057.800	847.399	562.385	280.037	74.897	0

4.1.2 FUNCIÓN POTENCIAL DE ROTACIÓN ADAPTADA A LA SIMETRÍA

Los datos de energía para las diferentes conformaciones se ajustan mediante la ec. 50 que reproduce el comportamiento periódico de la energía en función del ángulo en cm⁻¹.

$$V_{rot}(\theta) = 565.002 + 567.478 \cos 3\theta + 2.577 \cos 6\theta + 0.058 \cos 9\theta \quad (59)$$

Esta función se representa en la siguiente gráfica:

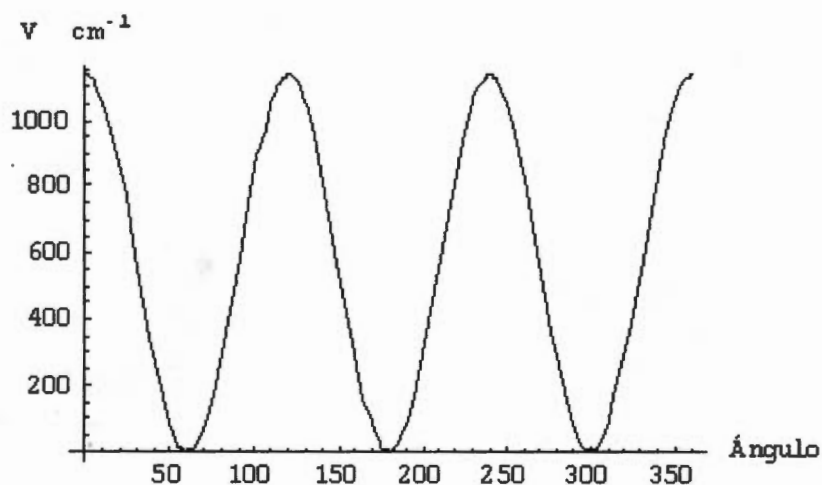


Fig. 15.- Superficie de potencial adaptada a la simetría.

4.2 CONSTANTES DE ROTACIÓN EXTERNA

En la Tabla 8 se presentan los valores de las constantes rotacionales para la conformación de equilibrio. En la Tabla IV del anexo se muestran los valores de las constantes rotacionales en función del ángulo de rotación θ , lo que sugiere que se puede despreciar la dependencia de las constantes rotacionales A, B, C con respecto al ángulo θ (términos de la ecuación 16). Las diferencias energéticas entre B y C aparecen hasta la segunda cifra después del punto decimal y son despreciables.

El valor de la constante rotacional A es el más significativo para este cálculo.

Tabla 8
Constantes rotacionales en cm^{-1} .

A	B	C
2.668	0.658	0.658

4.3 PARÁMETROS CINÉTICOS DE ROTACIÓN INTERNA

A partir de las diferentes conformaciones que se generan para cada valor del ángulo θ se calculan los valores de los parámetros cinéticos de rotación interna $\beta(\theta)$ (equivalentes a las constantes rotacionales) mediante el programa Bconst, tabulados en la Tabla 9.

Tabla 9

Parámetros cinéticos calculados.

Ángulo θ	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$\beta(\theta)\text{cm}^{-1}$	10.801	10.798	10.783	10.762	10.741	10.726	10.722

La diferencia de energía mostrada para las conformaciones eclipsada y alternada no es considerable ($\Delta E = 0.079 \text{ cm}^{-1}$).

Los valores de energía cinética $\beta(\theta)$ provienen de conformaciones en equilibrio y cuyos parámetros de determinan mediante ajuste (ec. 49). Se escribe el cuarto coeficiente para ver la dependencia del ángulo.

$$\beta(\theta) = 10.76190 + 0.04073 \cos 3\theta + 0.00009 \cos 6\theta - 0.00096 \cos 9\theta. \quad (60)$$

El comportamiento grafico para $\beta(\theta)$ se muestra en la Figura 16.

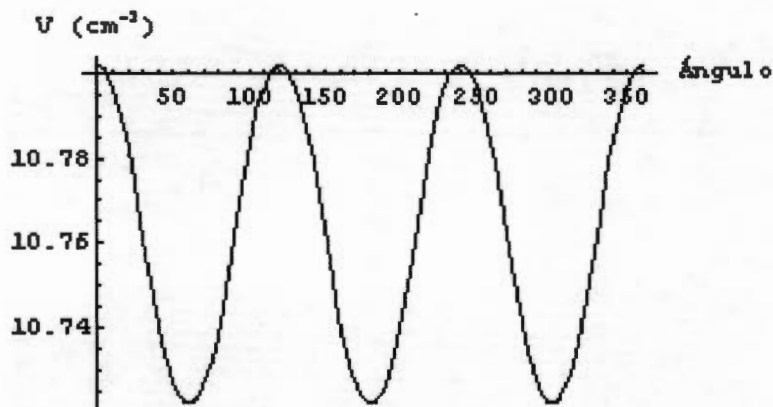


Fig 16.- Comportamiento de los parámetros cinéticos internos.

Dado lo significativo de las cifras, únicamente el primer término del desarrollo es importante y se desprecia la dependencia angular.

$$\beta = 10.762 \text{ cm}^{-1}$$

VIBRACIONES

4.4 POTENCIALES VIBRACIONALES UNIDIMENSIONALES

Como se mencionó anteriormente enfocamos nuestra atención en las variables S_1 y S_2 que corresponden a las frecuencias de vibración $\nu_1=1015.8 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_2=3061.0 \text{ cm}^{-1}$ ($\omega_{10}(a_{1g})$ y $\omega_3(a_{1g})$ en Tabla 2).

Para la tensión Carbono-Carbono $S_1 = \sqrt{\mu} [\Delta(C-C)]$, se construyen las superficies de potencial asociadas a cada mínimo relativo. Se varia la distancia C-C a intervalos de 0.005 Å en el intervalo de -0.04 Å , 0.04 Å (ver Tabla V del anexo), manteniendo los demás parámetros fijos.

Las energías obtenidas en función de la coordenada S_1 calculadas con Gaussian 98 permiten construir las superficies que se muestran en la Figura 17.

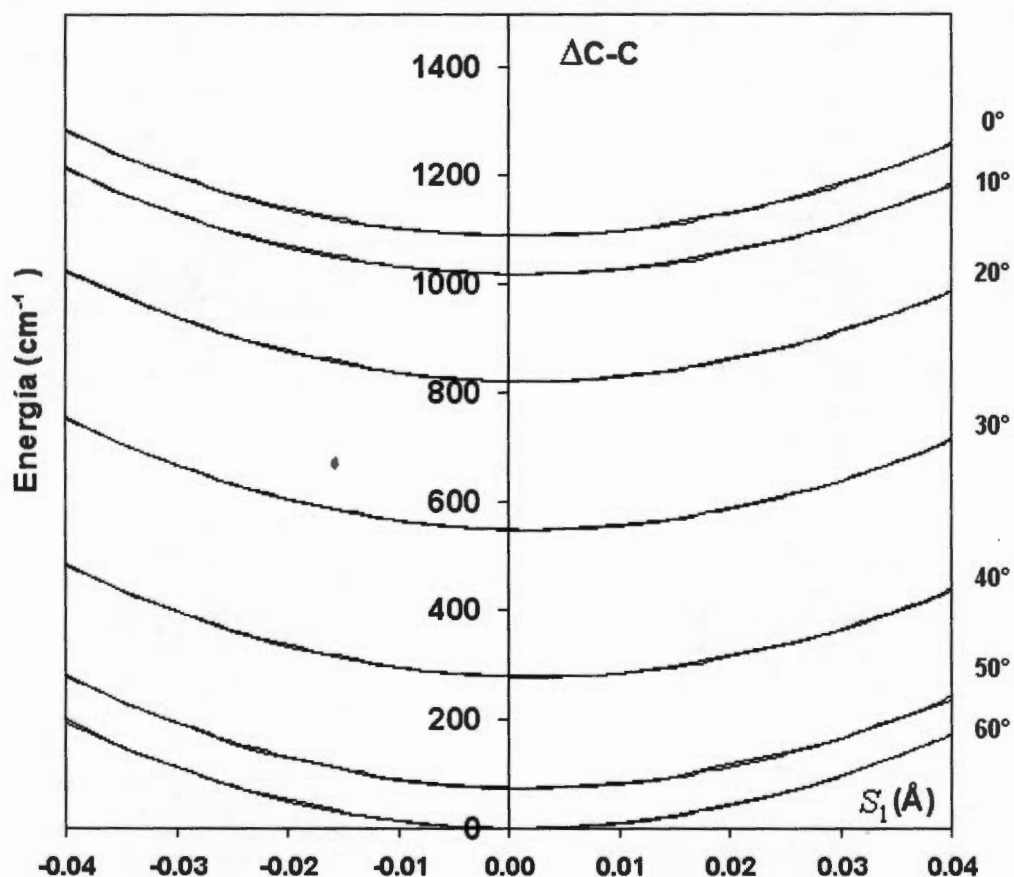


Fig. 17.- Mínimos en función del ángulo generados por variación del enlace C-C desde las posiciones de equilibrio relativo.

Las superficies de la Figura 17 construidas con G-98 el cual emplea el modelo armónico, muestran energías diferentes en los extremos (ver tabla VI del anexo). Este comportamiento asimétrico implica un comportamiento inarmónico.

Los datos de energías y coordenadas se tabulan (Tabla VI del anexo). Las energías, se ajustan (ec. 56) mediante desarrollos en serie de Taylor a tercer orden de magnitud sobre la coordenada interna S_1 , los resultados se muestran en la ecuación 61.

$$\begin{aligned}
 V_{\text{vib}}(S_1, 0^\circ) &= -0.189 S_1 + 35.609 S_1^2 - 1.056 S_1^3 \\
 V_{\text{vib}}(S_1, 10^\circ) &= 0.109 S_1 + 35.630 S_1^2 - 1.058 S_1^3 \\
 V_{\text{vib}}(S_1, 20^\circ) &= 0.215 S_1 + 35.715 S_1^2 - 1.059 S_1^3 \\
 V_{\text{vib}}(S_1, 30^\circ) &= 0.171 S_1 + 35.832 S_1^2 - 1.063 S_1^3 \\
 V_{\text{vib}}(S_1, 40^\circ) &= -0.104 S_1 + 35.946 S_1^2 - 1.069 S_1^3 \\
 V_{\text{vib}}(S_1, 50^\circ) &= -0.352 S_1 + 36.030 S_1^2 - 1.073 S_1^3 \\
 V_{\text{vib}}(S_1, 60^\circ) &= 1.983 S_1 + 35.954 S_1^2 - 1.069 S_1^3 \quad (61)
 \end{aligned}$$

Se observa que los primeros coeficientes de cada desarrollo de Taylor muestran una dependencia del ángulo aunque sean numéricamente menores en comparación a los términos cuadráticos. Así a cada superficie mostrada en la Figura 17 le corresponde un desarrollo de Taylor a tercer orden de magnitud.

Para la coordenada $S_2 = \sqrt{\frac{\mu}{6}} \left[\sum_{i=1}^6 \Delta(C-H)_i \right]$, se aplican tensiones simétricas a las distancias C-H con incrementos de 0.0025 Å en el intervalo -0.02 Å, 0.02 Å (Tabla VII). Las correspondientes energías se presentan en la Tabla VIII.

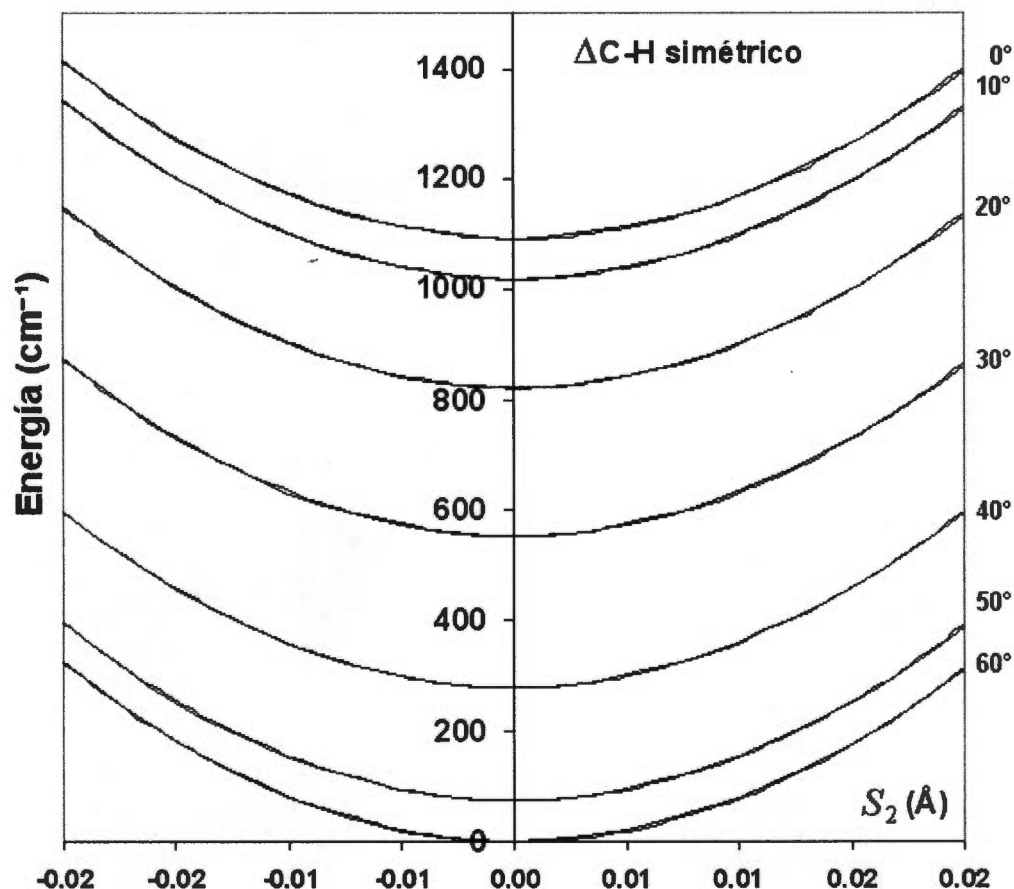


Fig. 18.- Mínimos en función del ángulo generados por variación del enlace C-H.

Nuevamente las superficies construidas con G-98 muestran energías diferentes en los extremos (ver tabla VIII del anexo). Cuyo comportamiento asimétrico también implica un comportamiento inarmónico.

Las energías ajustadas (ec. 56) a tercer orden de magnitud sobre la coordenada interna S_2 , se muestran en la ecuación 62.

$$\begin{aligned}
 V_{\text{vib}}(S_2, 0^\circ) &= 0.026 S_2 + 301.683 S_2^2 - 10.975 S_2^3 \\
 V_{\text{vib}}(S_2, 10^\circ) &= -0.211 S_2 + 301.610 S_2^2 - 10.979 S_2^3 \\
 V_{\text{vib}}(S_2, 20^\circ) &= -0.121 S_2 + 301.335 S_2^2 - 10.962 S_2^3 \\
 V_{\text{vib}}(S_2, 30^\circ) &= -0.332 S_2 + 301.024 S_2^2 - 10.943 S_2^3 \\
 V_{\text{vib}}(S_2, 40^\circ) &= 0.229 S_2 + 300.715 S_2^2 - 10.929 S_2^3 \\
 V_{\text{vib}}(S_2, 50^\circ) &= 0.224 S_2 + 300.499 S_2^2 - 10.915 S_2^3 \\
 V_{\text{vib}}(S_2, 60^\circ) &= -1.478 S_2 + 300.526 S_2^2 - 10.908 S_2^3 \quad (62)
 \end{aligned}$$

Se observa que los primeros coeficientes de los desarrollos de Taylor aparentemente no son significativos en comparación con los términos cuadráticos, en este caso los coeficientes cúbicos son relativamente mas importantes que en el caso de la vibración C-C.

4.5 POTENCIALES VIBRACIONALES BIDIMENSIONALES

Los parámetros del potencial vibracional obtenidos para cada ángulo en ambos movimientos de vibración (términos constantes de las ecuaciones 61 y 62) se pueden ajustar mediante desarrollos de Fourier.

El resultado refleja una dependencia entre rotación-vibración C-C y entre rotación C-H simétrico.

No se consideran los tres movimientos simultáneos (rotación y ambas vibraciones). Los resultados se presentan en las ecuaciones 63 y 64 respectivamente.

Rotación-vibración (S_1)

$$\begin{aligned} V(S_1, \theta) = & 0.218 S_1 - 0.264 S_1 \cos 3\theta + 0.307 S_1 \cos 6\theta - 0.557 S_1 \\ & \cos 9\theta + 35.820 S_1^2 - 0.207 S_1^2 \cos 3\theta - 0.022 S_1^2 \cos 6\theta + \\ & 0.023 S_1^2 \cos 9\theta - 1.064 S_1^3 + 0.008 S_1^3 \cos 3\theta - 0.001 S_1^3 \\ & \cos 9\theta \end{aligned} \quad (63)$$

y rotación-vibración (S_2)

$$\begin{aligned} V(S_2, \theta) = & -0.203 S_2 + 0.130 S_2 \cos 3\theta - 0.241 S_2 \cos 6\theta + \\ & 0.431 S_2 \cos 9\theta + 301.050 S_2^2 + 0.612 S_2^2 \cos 3\theta + \\ & 0.041 S_2^2 \cos 6\theta - 0.018 S_2^2 \cos 9\theta - 10.945 S_2^3 \\ & - 0.035 S_2^3 \cos 3\theta + 0.001 S_2^3 \cos 6\theta. \end{aligned} \quad (64)$$

RESULTADOS

ESPECTRO DEL ETANO

5.0 ASIGNACIÓN DE FRECUENCIAS ARMÓNICAS DEL ETANO

Se realizó un cálculo armónico de frecuencias usando Gaussian 03 (MP2/6-311G) [21]. De los resultados se identificaron las frecuencias de interés para este estudio. En la Tabla 10 se muestran las frecuencias de rotación y en la Tabla 11 la tensión C-C y tensión C-H simétrico.

Tabla 10
Coordenadas cartesianas de desplazamiento
Asignadas a la frecuencia de rotación interna.

Átomo	CH ₃ Rotación		
	Δx	Δy	Δz
C ₁	0.00	0.00	0.00
C ₂	0.00	0.00	0.00
H ₃	0.00	0.41	0.00
H ₄	-0.35	-0.20	0.00
H ₅	0.35	-0.20	0.00
H ₆	-0.35	-0.02	0.00
H ₇	0.35	-0.20	0.00
H ₈	0.00	0.41	0.00

Para las coordenadas de equilibrio las posiciones relativas de los núcleos son 0.0 y para cualquier movimiento nuclear las coordenadas reflejan un desplazamiento Δ_i .

Se ve cómo los átomos de carbono permanecen fijos a lo largo del eje z, al igual que las coordenadas z de todos los átomos. En cambio las posiciones en las coordenadas x e y de los hidrógenos son diferentes de cero, lo que significa el movimiento de hidrógenos alrededor del eje z.

Tabla 11
Coordenadas cartesianas de desplazamiento asignadas a las frecuencias stretching C-C y C-H simétrico.

Átomo	Tensión C-C			Tensión C-H		
	Δx	Δy	Δz	Δx	Δy	Δz
C ₁	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00	-0.04
C ₂	0.00	0.00	-0.35	0.00	0.00	0.04
H ₃	-0.01	0.00	-0.35	-0.38	0.00	-0.13
H ₄	0.00	0.01	0.35	-0.19	0.33	0.13
H ₅	0.00	0.01	-0.35	0.19	0.33	-0.13
H ₆	0.00	-0.01	-0.35	0.19	-0.33	-0.13
H ₇	0.00	-0.01	0.35	-0.19	-0.33	0.13
H ₈	0.01	0.00	0.35	0.39	0.00	0.13

Tensión C-C. Las coordenadas x, y de todos los átomos permanecen invariantes, sólo hay desplazamientos a lo largo del eje z, indicando el movimiento de tensión del enlace C-C. Los valores -0.01 y 0.01 en x e y, pueden considerarse 0, comparados con las magnitudes en z.

Tensión simétrica C-H. Movimiento sincronizado simétrico de los átomos de hidrógeno. Los carbonos permanecen sin movimiento. -0.04 y 0.04 son desplazamientos mínimos en comparación a las otras magnitudes además se nota como H₃ y H₈ están alineados y con los carbonos y contrapuestos sobre el eje y.

La Tabla 12 presenta las energías asociadas a los movimientos objeto de este estudio, obtenidas a partir de los desplazamientos de coordenadas.

Tabla 12
Frecuencias armónicas obtenidas del etano [21]

Frecuencia (cm ⁻¹)	Modo Normal
327.5665	CH ₃ Rotación
1012.7524	C-C Stretching
3008.8646	C-H Stretching (sim.)

NIVELES DE ENERGÍA UNIDIMENSIONALES

5.1 CALCULO DE FRECUENCIAS

Utilizando el programa unadim [13] se calculan las frecuencias unidimensionales a partir de los potenciales unidimensionales mediante los desarrollos en serie de Taylor (ec. 61 y 62). Estos se presentan en las Tablas 13, 14 y 15, en donde las frecuencias de interés se resaltan.

5.1.1 NIVELES DE ENERGÍA ROTACIONALES

Los niveles de energía (cm^{-1}) obtenidos mediante esta metodología se presentan a continuación:

Tabla 13
Frecuencias del espectro
de rotación (cm^{-1}) del grupo metilo.

0.000
0.003
0.003
303.286
303.286
303.423

La Tabla 13 muestra los tres niveles degenerados propios de la simetría del sistema. La diferencia de frecuencias ($0.137 \text{ cm}^{-1} \sim 0.392 \text{ cal}$) es prácticamente cero. En la Tabla IX del anexo se incluye la salida completa de los niveles de energía.

5.1.2 NIVELES DE ENERGÍA VIBRACIONALES DE C-C Y C-H

De manera análoga los niveles de energía vibracionales en términos de la variable S_1 y S_2 , evaluadas a tres ángulos diferentes se presentan en las Tablas 14 y 15. En las Tablas X y XI del anexo se muestran las salidas completas de las frecuencias.

Tabla 14

Energías de vibración (cm^{-1}) del enlace C-C a diferentes ángulos.

0°	30°	60°
0.000	0.000	0.000
997.881	1000.298	1004.321
1966.117	1970.533	1979.222

En las tablas se muestran tres frecuencias, la diferencia entre renglones es mayor a 349.78 cm^{-1} (1kcal/mol), y que son reproducidas en el presente estudio para ser comparadas con las experimentales. El renglón inferior de frecuencias sirve para confirmar que se están reproduciendo energías con la suficiente separación.

Tabla 15

Energías de vibración (cm^{-1}) simétrica del enlace C-H

0°	30°	60°
0.000	0.000	0.000
2943.094	2939.794	2937.119
5846.058	5839.519	5834.279

En ambas tablas se muestra una dependencia de las energías (en negrilla) en términos del ángulo θ .

NIVELES DE ENERGÍA, DEPENDENCIA ANGULAR Y ACOPLAMIENTO

5.2 NIVELES DE ENERGÍA DESACOPLADOS

Podemos calcular en forma simultánea niveles de energía rotacionales y vibracionales desacoplados a diferentes ángulos, utilizando el programa Bidim [13], en las formas

rotación y vibración C-C, rotación y vibración C-H, empleando potenciales unidimensionales. En las tablas 16 y 17 se presentan los resultados.

Los resultados calculados sin acoplamiento, que son simplemente la suma de los espectros unidimensionales presentados en la Tabla XII y Tabla XIII del anexo nos ayudan en la asignación correcta de las frecuencias para el caso bidimensional acoplado.

Tabla 16
Espectro desacoplado rotación interna y vibración C-C en cm^{-1} .

0°	30°	60°
0.000	0.000	0.000
0.003	0.003	0.003
0.003	0.003	0.003
303.286	303.286	303.286
303.286	303.286	303.286
303.423	303.423	303.423
575.512	575.512	575.512
577.941	577.941	577.941
577.941	577.941	577.941
804.787	804.787	804.787
804.787	804.787	804.787
827.195	827.195	827.195
957.297	957.297	957.297
997.863	1001.275	1003.502
997.866	1001.278	1003.505
997.866	1001.278	1003.505

Los niveles de energía en negrilla corresponden a los primeros estados de la rotación y la vibración. Nuevamente los renglones con frecuencias sin resaltar reproducidas por el

programa Bidim permiten confirmar que existe la separación suficiente entre niveles de energía (mayor a 349.71 cm^{-1} o 1 Kcal por encima del error cuántico).

Tabla 17

Espectro desacoplado rotación vibración C-H en cm^{-1} .

0°	30°	60°
0.000	0.000	0.000
0.003	0.003	0.003
0.003	0.003	0.003
303.286	303.286	303.286
303.286	303.286	303.286
303.423	303.423	303.423
577.941	577.941	577.941
827.195	827.195	827.195
957.297	957.297	957.297
2844.961	2844.961	2844.961
2943.094	2939.794	2937.119
2943.097	2939.797	2937.122
2943.097	2939.797	2937.122

Los niveles de energía vibracionales son asignados con base en su dependencia angular. Nuevamente se puede observar la triple degeneración asociada a la simetría del sistema, que predice que las energías son equivalentes cuando rotamos un grupo metilo 120° , 240° y 360° .

5.3 NIVELES DE ENERGÍA ACOPLADOS

Los potenciales ajustados bidimensionalmente correspondientes a la *rotación-vibración C-C* y *rotación-vibración C-H simétrico*, se emplean para calcular mediante el programa Bidim los niveles de energía rotación-vibración acoplados.

La Tabla 18 presenta los resultados. El conjunto completo de datos generados por el cálculo se encuentran reportados en la Tabla XIV del anexo.

Tabla 18
Espectros acoplados (cm^{-1}) rotación-vibración.

Espectro acoplado Rotación - Vib (C-C)		Espectro acoplado Rotación - Vib (C-H)
0.000		0.000
0.003		0.003
0.003		0.003
303.075		303.625
303.075		303.625
303.214		303.700
574.816		576.314
...		...
1003.281		1023.495
1003.284		1023.495
1003.284		1164.491
1020.283		1164.491
...		...
1739.666		2846.261
1739.666		2937.587
1804.202		2937.590
1804.202		2937.590

Debido a que se cuenta con los niveles de energía desacoplados es posible hacer una asignación directa de los niveles de energía acoplados.

El conjunto de frecuencias en la tabla 18 no toma en cuenta el acoplamiento C-C y C-H que requiere necesariamente cálculos de potenciales en tres dimensiones. Estas frecuencias obtenidas consideran potenciales que incluyen la anarmónica a primer orden de magnitud (ec. 56).

DISCUSIÓN DE RESULTADOS, CONCLUSIONES

6.1 BARRERA DE ROTACIÓN

La barrera de energía calculada en este trabajo es $\Delta E = 1089.0 \text{ cm}^{-1}$. El cálculo MP2/6-311G no reproduce con exactitud el valor experimental de $\Delta E = 1008.009 \text{ cm}^{-1}$ [2,23]. Una justificación de ello se debe a la base empleada.

Creemos que mejoraría la barrera de rotación empleando MP2/TZ(2d,2p) (Tabla II del anexo). La mejor energía reportada por cálculo teórico es 1028.296 cm^{-1} con el mismo método. Los valores reportados a diferente nivel de cálculo demuestran un comportamiento congruente con nuestra barrera de rotación. Bauschlicher no reporta el valor de la barrera de rotación a nivel MP2/6-311G**.

No es objetivo de este trabajo reproducir con exactitud la barrera de rotación para el etano, sino construir la metodología para reproducir el espectro rotacional-vibracional. En la Tabla I del anexo incluimos los parámetros geométricos un cálculo a alto nivel CCSD(T)/6-311G que sólo implica un costo computacional alto comparado con el presente trabajo y que nos describe incorrectamente la geometría. Por otro lado el valor reportado de la energía para CCSD(T)/cc-pVTZ describe muy bien la geometría, aunque subestima la barra de rotación.

6.2 FRECUENCIAS DE ROTACIÓN

Cuando examinamos las frecuencias de rotación obtenidas y las comparamos a los valores experimentales, los cálculos por este método a nivel MP2/6-311G reproducen adecuadamente los valores reportados.

La frecuencia de rotación calculada por este método, mejora la frecuencia teórica reportada al mismo nivel de cálculo.

Tabla 19
Frecuencias (fundamentales) de rotación en cm^{-1}

Experimental [25]	MP2/6-311G** [17]	Este método
278	333	303.286

6.3 FRECUENCIAS DE VIBRACIÓN

– Carbono-Carbono

La frecuencia calculada por este método para la vibración C-C comparada con las frecuencias reportadas en la literatura se muestra en la Tabla 20.

Tabla 20
Frecuencias de vibración C-C en cm^{-1}

Experimental [25]	MP2/6-311G** [17]	Este método
945	1034	1003.284

El valor teórico de la literatura muestra una diferencia con el valor numérico calculado cuando se utiliza un potencial vibracional en términos del ángulo de rotación interna adaptado a la simetría de la molécula (ec. 49). La frecuencia calculada por este método para C-C reproduce con mayor precisión la frecuencia experimental.

– Carbono-Hidrogeno

De manera similar para la vibración simétrica C-H el valor calculado se encuentra más cercano al valor experimental (ver tabla 21).

Tabla 21
Frecuencias de vibración C-H simétrica en cm^{-1}

Experimental [19]	MP2/6-311G** [17]	Este método
2896	3081	2937.590

La literatura presenta cuando menos dos series más de resultados experimentales que son comparables a los obtenidos por este método. Se trató de seleccionar dentro de lo posible los valores experimentales más recientes, los cuales se presentan en la tabla 22 comparándolos con cálculo de frecuencias armónicas y este método.

Tabla 22

Frecuencias experimentales, frecuencias armónicas e inarmónicas comparadas.

Frecs.	Experimental			Armónico G-03	Este método
	Ref [25]	Ref [26]	OTROS		
ν_{rot}	275	303	288 [14]	327.566	303.286
$\nu_{\text{C-C}}$	993	1016	994 [15]	1012.752	1003.284
$\nu_{\text{C-H}}$	2915	3046	2968.69 [10]	3008.865	2937.590

6.4 CONCLUSIONES

El cálculo unidimensional por separado para las tres frecuencias (una rotación y dos vibraciones) es posible gracias a las diferencias de energía entre los tres movimientos estudiados.

— Es posible llevar a cabo cada cálculo para cada valor del ángulo θ . Las frecuencias unidimensionales corresponden a la suma de los espectros sin interacción.

— Es posible obtener un potencial de vibración dependiente de la variable de rotación θ , a partir del cual se obtienen los espectros acoplados que nos muestran una interacción del espectro rotación vibración.

— La metodología permite reproducir parte del espectro rotacional-vibracional, tomando en cuenta las consideraciones teóricas de una "molécula no rígida".

Se cumplieron los objetivos en lo general. En forma específica el modelo de moléculas no rígidas mejora los resultados de las frecuencias a este nivel de cálculo.

6.5 PERSPECTIVAS A FUTURO

- Se considera realizar el cálculo de potenciales para modos Asimétricos, considerando su dependencia con la rotación θ .
- Se pueden calcular espectros más completos que incluyan cuando menos la interacción entre tres movimientos simultáneos como rotación-tensión C-C-tensión C-H en modo simétrico.
- Finalmente la interpretación de los resultados permitirá la reproducción de un espectro más completo que considere más movimientos dentro de la molécula.

ANEXO

PARÁMETROS DE EQUILIBRIO

Se calcularon los parámetros de equilibrio a nivel CCSD(T)/6-311G¹ con capa cerrada. Los resultados obtenidos comparan a los reportados con un nivel de cálculo mayor y que describe mejor la geometría.

Tabla I

Parámetros de la conformación alternada.

Parámetro	60° [16] CCSD(T)/cc-pVTZ	60° Cálculado CCSD(T) / 6-311G
r C-H (Å)	1.089	1.1015
r C-C (Å)	1.524	1.547
∠ H-C-H	107.660	120.002
∠ H-C-C	111.230	111.043
Barrera rot (cm ⁻¹)	956.978	1047.101

La intención de este cálculo es comparar el costo computacional de un método de alto nivel contra MP2/6311-G y la mejor estimación teórica de la barrera de energía 2.736 kcal/mol vs. 3.245 kcal/mol.

BARRERAS DE ROTACIÓN

Tabla II

Barreras rotacionales con diferentes métodos [20] en cm⁻¹.

Método/Base	TZ(2d,2p)	TZ(2df,2pd)
HF	1070.267	1066.769
MP2	1028.296	1031.793
DFT (B3LYP)	916.372	919.869
CISD	1080.759	---
CISD+Q	1077.262	---
CCSD	1077.262	---
CCSD(T)	1087.755	---

¹ Tiempo de calculo para MP2/6-311G para 60° 0:00:17 vs. para CCSD(T)/6-311G 1:21:16.

POTENCIALES EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO DE TORSIÓN

Tabla III

Parámetros de equilibrio parcial para diferentes conformaciones en el etano.

	0°	10°	20°	30°	40°	50°
r C-C (Å)	1.554	1.553	1.551	1.547	1.544	1.542
r C-H (Å)	1.095	1.095	1.095	1.095	1.095	1.095
∠ H-C-C	107.312	107.030	106.906	106.970	107.208	107.512
∠ H-C-H	111.554	111.518	111.421	111.297	111.174	111.091
ΔE (cm ⁻¹)	1135.070	1057.800	847.399	562.385	280.037	74.897

Las distancias C-H, ángulos H-C-H y H-C-C, son distancias promedio (para cada conformación se obtienen distancias y ángulos optimizados)

CONSTANTES ROTACIONALES

Tabla IV

Constantes rotacionales (cm⁻¹) en función del ángulo de rotación calculadas por Gaussian 03.

Ángulo θ	A	B	C
0	2.689	0.647	0.647
10	2.687	0.648	0.648
20	2.683	0.651	0.649
30	2.678	0.654	0.652
40	2.672	0.657	0.655
50	2.669	0.658	0.657
60	2.668	0.658	0.658

SUPERFICIES DE POTENCIAL Y VIBRACIONES

Tabla V

Variaciones en los enlaces C-C a partir de las posiciones de equilibrio para cada ángulo de rotación.

Ángulo θ	r_e (C-C) (Å)	Intervalo
0	1.554	-0.04 Å a 0.04 Å
10	1.553	-0.04 Å a 0.04 Å
20	1.551	-0.04 Å a 0.04 Å
30	1.547	-0.04 Å a 0.04 Å
40	1.544	-0.04 Å a 0.04 Å
50	1.542	-0.04 Å a 0.04 Å
60	1.542	-0.04 Å a 0.04 Å

Tabla VI

Incrementos del enlace C-C desde las posiciones relativas de equilibrio y Energías en cm^{-1} para cada ángulo $\Delta E(\theta)$.

S_1	$\Delta E(0)$	$\Delta E(10)$	$\Delta E(20)$	$\Delta E(30)$	$\Delta E(40)$	$\Delta E(50)$	$\Delta E(60)$
-2.016	193.691	193.155	193.362	194.109	195.367	196.397	190.698
-1.764	147.097	146.604	146.723	147.317	148.333	149.188	144.258
-1.512	107.196	106.769	106.845	107.262	108.082	108.761	104.577
-1.260	73.858	73.497	73.506	73.815	74.458	74.984	71.524
-1.008	46.928	46.611	46.599	46.797	47.265	47.660	44.923
-0.756	26.210	25.981	25.946	26.079	26.393	26.656	24.622
-0.504	11.593	11.430	11.395	11.462	11.645	11.819	10.466
-0.252	2.902	2.826	2.792	2.815	2.910	2.974	2.323
0.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.252	2.748	2.826	2.858	2.858	2.800	2.733	3.377
0.504	11.000	11.166	11.263	11.264	11.140	11.029	12.331
0.756	24.608	24.884	25.025	25.069	24.923	24.768	26.685
1.008	43.461	43.824	44.053	44.142	43.973	43.797	46.328
1.260	67.427	67.879	68.195	68.350	68.181	67.983	71.129
1.512	96.354	96.915	97.319	97.562	97.393	97.195	100.955
1.764	130.131	130.780	131.316	131.646	131.500	131.301	135.654
2.016	168.627	169.386	170.053	170.493	170.391	170.214	175.138

Tabla VII

Variaciones en los enlaces C-H a partir de las posiciones de equilibrio

Ángulo θ	r C-H (Å)	Intervalo
0	1.095	-0.02 Å a 0.02 Å
10	1.095	-0.02 Å a 0.02 Å
20	1.095	-0.02 Å a 0.02 Å
30	1.095	-0.02 Å a 0.02 Å
40	1.095	-0.02 Å a 0.02 Å
50	1.095	-0.02 Å a 0.02 Å
60	1.095	-0.02 Å a 0.02 Å

Tabla VIII

Incrementos del enlace C-H desde las posiciones relativas de equilibrio y energías en cm^{-1} para cada ángulo $\Delta E(\theta)$.

S_2	$\Delta E(0)$	$\Delta E(10)$	$\Delta E(20)$	$\Delta E(30)$	$\Delta E(40)$	$\Delta E(50)$	$\Delta E(60)$
-1.049	329.255	329.409	329.014	328.882	327.960	327.719	329.497
-0.918	250.881	251.056	250.727	250.661	249.893	249.718	251.254
-0.787	183.458	183.590	183.371	183.327	182.712	182.580	183.897
-0.656	126.790	126.922	126.746	126.746	126.263	126.175	127.273
-0.524	80.766	80.876	80.744	80.766	80.415	80.349	81.227
-0.393	45.211	45.299	45.211	45.255	44.992	44.970	45.628
-0.262	19.994	20.059	20.016	20.038	19.884	19.884	20.301
-0.131	4.960	5.004	4.982	5.004	4.938	4.938	5.157
0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
0.131	4.938	4.916	4.916	4.872	4.960	4.960	4.718
0.262	19.642	19.577	19.577	19.511	19.642	19.621	19.182
0.393	43.982	43.894	43.872	43.741	43.938	43.894	43.236
0.524	77.825	77.694	77.672	77.474	77.694	77.650	76.772
0.656	121.040	120.864	120.820	120.557	120.798	120.711	119.635
0.787	173.494	173.275	173.187	172.858	173.099	172.989	171.694
0.918	235.079	234.793	234.662	234.245	234.508	234.333	232.840
1.049	305.618	305.289	305.113	304.586	304.850	304.630	302.918

FRECUENCIAS UNIDIMENSIONALES

Tabla IX

Frecuencias de rotación (cm^{-1}) interna del grupo metilo.

0.000
0.003
0.003
303.286
303.286
303.426
575.512
577.941
577.941
804.787
804.787
827.195
957.297
1021.849
1021.849
1162.864
1162.864
1324.794

Tabla X
Frecuencias (cm⁻¹) de vibración del enlace C-C a ángulos diferentes.

0°	30°	60°
0.000	0.000	0.000
997.881	1000.298	1004.321
1966.117	1970.533	1979.222
2899.537	2905.397	2919.658
3792.272	3799.054	3819.854
4652.089	4660.870	4686.856
5534.308	5549.136	5574.205
6509.968	6534.381	6553.371
7620.419	7655.683	7667.384
8848.333	8893.352	8900.182
10123.135	10182.199	10179.464
11828.962	11914.804	11887.004
15218.517	15341.209	15280.849

Tabla XI
Frecuencias (cm⁻¹) de vibración del enlace C-H a ángulos diferentes.

0°	30°	60°
0.000	0.000	0.000
2943.094	2939.794	2937.119
5846.058	5839.519	5834.279
8706.056	8696.343	8688.661
11519.841	11507.026	11497.044
14285.173	14269.334	14257.209
17013.232	16994.443	16980.315
19764.565	19742.839	19726.717
22687.985	22663.166	22644.811
25933.580	25905.259	25884.114
29336.118	29304.250	29280.619
33418.289	33382.459	33356.461
41153.341	41109.211	41075.726

Tabla XII
Espectro (energías en cm^{-1}) Desacoplado
Rotación y vibración C-C.

0°	30°	60°
0.000	0.000	0.000
0.003	0.003	0.003
0.003	0.003	0.003
303.286	303.286	303.286
303.286	303.286	303.286
303.423	303.423	303.423
575.512	575.512	575.512
577.941	577.941	577.941
577.941	577.941	577.941
804.787	804.787	804.787
804.787	804.787	804.787
827.195	827.195	827.195
957.297	957.297	957.297
997.863	1001.275	1003.502
997.866	1001.278	1003.505
997.866	1001.278	1003.505
1021.850	1021.850	1021.850
1021.850	1021.850	1021.850
1162.864	1162.864	1162.864
1162.864	1162.864	1162.864
1301.149	1304.561	1306.788
1301.149	1304.561	1306.788
1301.286	1304.698	1306.925
1324.794	1324.794	1324.794
1331.787	1331.787	1331.787
1522.286	1522.286	1522.286
1522.286	1522.286	1522.286
1573.373	1576.787	1579.014
1575.804	1579.217	1581.443
1575.804	1579.217	1581.443
1740.965	1740.965	1740.965
1740.965	1740.965	1740.965
1802.650	1806.062	1808.289
1802.650	1806.062	1808.289
1825.058	1828.471	1830.697
1955.160	1958.572	1960.799
1966.160	1972.958	1977.377
1966.160	1972.961	1977.380
1966.160	1972.961	1977.380
1983.089	1983.089	1983.089
1983.132	1983.132	1983.132

Tabla XIII
Espectro (energías en cm^{-1}) Desacoplado
Rotación y vibración C-H.

0°	30°	60°
0.000	0.000	0.000
0.003	0.003	0.003
0.003	0.003	0.003
303.286	303.286	303.286
303.286	303.286	303.286
303.423	303.423	303.423
575.512	575.512	575.512
577.941	577.941	577.941
577.941	577.941	577.941
804.787	804.787	804.787
804.787	804.787	804.787
827.195	827.195	827.195
957.297	957.297	957.297
1021.850	1021.850	1021.850
1021.850	1021.850	1021.850
1162.864	1162.864	1162.864
1162.864	1162.864	1162.864
1324.794	1324.794	1324.794
1331.787	1331.787	1331.787
1522.286	1522.286	1522.286
1522.286	1522.286	1522.286
1740.965	1740.965	1740.965
1740.965	1740.965	1740.965
1983.089	1983.089	1983.089
1983.132	1983.132	1983.132
2248.061	2248.061	2248.061
2248.061	2248.061	2248.061
2535.426	2535.426	2535.426
2535.426	2535.426	2535.426
2844.961	2844.961	2844.961
2844.961	2844.961	2844.961
2943.094	2939.794	2937.119
2943.097	2939.797	2937.122
2943.097	2939.797	2937.122
3176.499	3176.499	3176.499
3176.499	3176.499	3176.499
3246.380	3243.080	3240.405
3246.380	3243.080	3240.405
3246.517	3243.217	3240.542
3518.606	3515.306	3512.631
3521.035	3517.736	3515.061

FRECUENCIAS BIDIMENSIONALES

Tabla XIV

Espectros acoplados (energías en cm^{-1}).

Espectro acoplado C-C		Espectro acoplado C-H
0.000		0.000
0.003		0.003
0.003		0.003
303.075		303.625
303.075		303.625
303.214		303.760
574.816		576.314
577.277		578.714
577.277		578.714
803.477		806.165
803.477		806.165
826.098		828.360
955.469		959.209
1003.281		1023.495
1003.284		1023.495
1003.284		1164.491
1020.283		1164.491
1020.283		1326.237
1161.333		1333.330
1161.333		1523.715
1305.948		1523.715
1305.948		1742.350
1306.091		1742.350
1323.427		1984.443
1330.347		1984.487
1520.946		2249.393
1520.946		2249.393
1576.748		2536.741
1579.271		2536.741
1579.271		2846.261
1739.666		2846.261
1739.666		2937.587
1804.202		2937.590
1804.202		2937.590
1827.249		3177.788
1955.176		3177.788
1976.817		3241.861
1976.821		3241.861
1976.821		3241.992
1981.820		3515.455
1981.864		3517.797

NOTACIÓN EMPLEADA

Masa reducida.- Diferentes fragmentos que consideran las masas reducidas del etano.

Masa reducida enlace C-C:

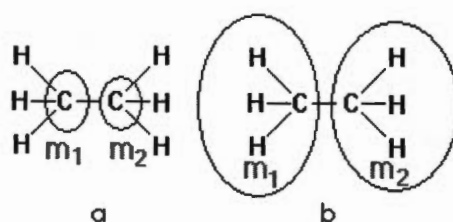


Fig. I.- Masas reducidas: a) $\mu = 6.0$ g y b) $\mu = 7.5$ g

Masa reducida del enlace C-H:

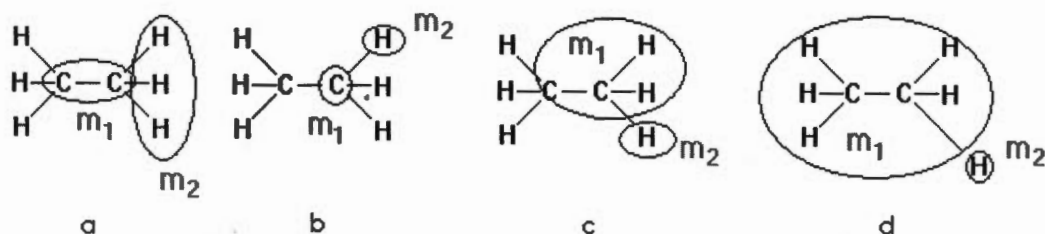


Fig. II.- Masa recudidas C-H: a) $\mu = 0.8888$ g, b) $\mu = 0.9231$ g, c) $\mu = 0.9629$ g, d) $\mu = 0.9666$ g respectivamente.

algebraicamente $\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$.

Configuración.- Distribución espacial de átomos y electrones en una molécula.

Modos normales de vibración.- Movimiento de átomos en forma coordinada con la misma frecuencia y fase, aunque con amplitudes y direcciones diferentes. Cada modo normal es ortogonal a todos los demás.

Isoenergético.- Configuración espacial de átomos que tienen la "Misma energía".

Confórmero.- Cada una de las estructuras que se generan al girar un grupo alrededor de enlaces sencillos C-C (σ).

Ángulo de torsión.- El ángulo diedro comprendido entre el plano que forman tres núcleos (H-C-C) y un núcleo (H) moviéndose alrededor del plano formado, desde cero hasta 360 grados.

$\hat{H} = T + V$ = Hamiltoniano total.

$\hat{H}_{\text{tras}}$, Hamiltoniano debido al movimiento traslacional.

$\hat{H}_{\text{rot}}$, Hamiltoniano debido al movimiento rotacional

$\hat{H}_{\text{rot-int}}$, Hamiltoniano debido al movimiento rotacional de un grupo metilo.

$\hat{H}_{\text{vib}}$, Hamiltoniano debido al movimiento de vibración de enlaces.

Λ , Operación de semiproducto directo entre grupos.

V' = Expresión de la energía potencial

μ_i = Masa reducida

μ_d = Momento dipolar

m_α = Masa nuclear

E = Energía

RELACIONES ÚTILES

$E = h\nu = hc/\lambda$ (Energía)

$\lambda = c/\nu$ (Longitud de onda)

$1/\lambda = \nu/c = \text{cm}^{-1}$ (Número de onda)

$\nu = c/\lambda$ (Frecuencia)

$\hbar = h/2\pi$

1J = 1N m = (1Kg m/s²) m

1 Ergio = Dyna cm = (1g cm/s²) cm

1 cal = 4.187 J

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{V_i''}{\mu_i}}$$

FACTORES DE CONVERSIÓN

$$1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ Hartree} = e^2 / \alpha_0 = 27.212 \text{ eV} = 219474.6 \text{ cm}^{-1} = 627.51 \text{ Kcal/mol}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = 2.8591 \times 10^{-3} \text{ Kcal/mol}$$

$$1 \text{ Kcal/mol} = 349.7604 \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ GHz} = 10^9 \text{ Hz} = 3.3356409 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ Ergio} = 2.2937 \times 10^{10} \text{ Hartrees}$$

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$$

$$1 \text{ cm} = 10^{-2} \text{ m}$$

$$1 \text{ Km} = 10^3 \text{ m}$$

$$1 \text{ Mm} = 10^6 \text{ m}$$

CONSTANTES UTILES

Constante de Plank	$h = 6.6593 \times 10^{-34} \text{ J s} = 6.62618 \times 10^{-27} \text{ erg s}$
--------------------	--

Velocidad de la Luz	$c = 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm/s}$
---------------------	--

Valor Pi	$\pi = 3.1415...$
----------	-------------------

Herzio	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ ciclo/segundo}$
--------	--

Radio de Bhor	$\alpha_0 = 5.2917 \times 10^{-11} \text{ m}$
---------------	---

ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

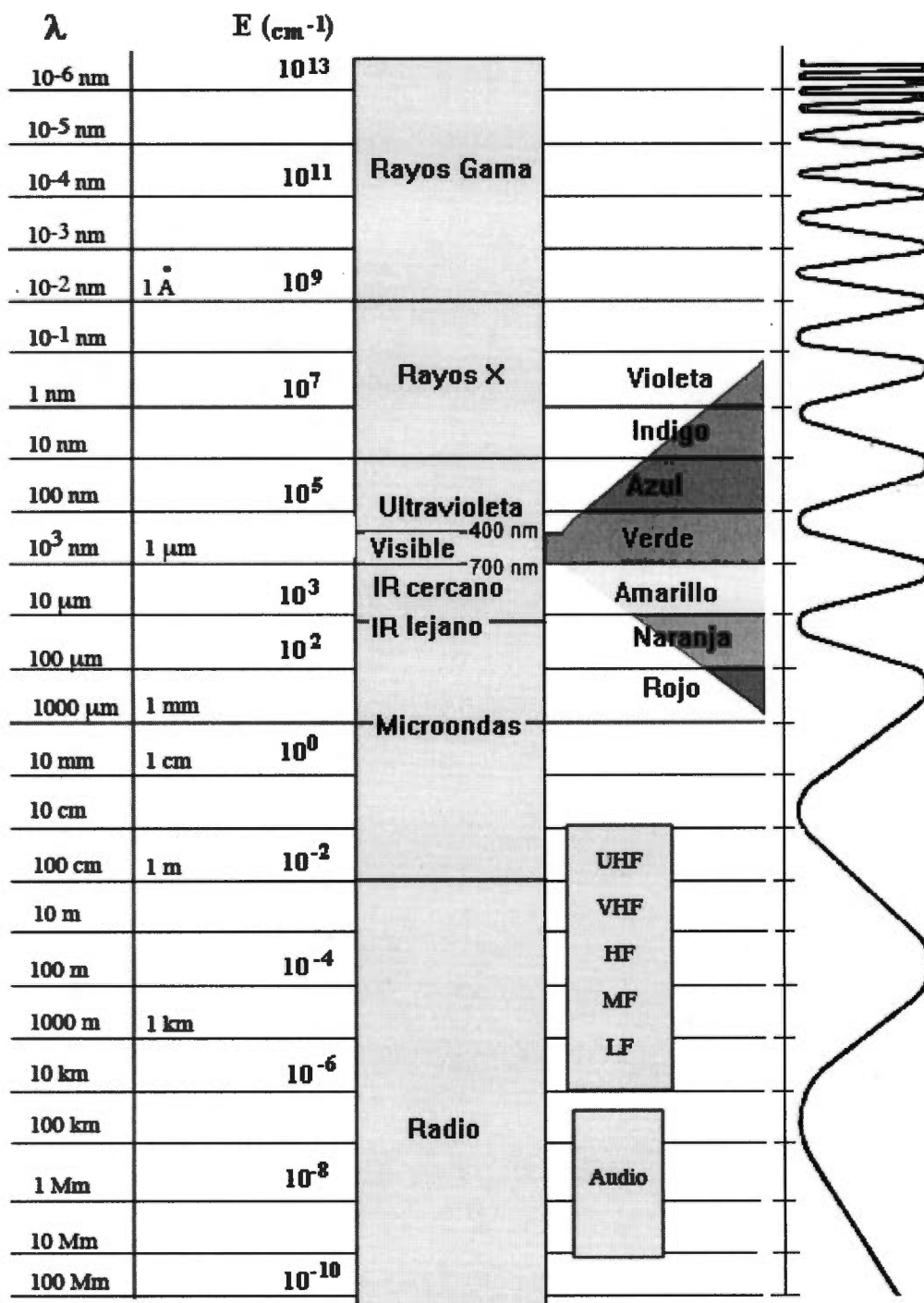


Fig. III.- Espectro electromagnético

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- **Yves G. Smeyers.** Teoría de Grupos para Moléculas no rígidas. El Grupo Local. Las aplicaciones. Memorias de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid. Tomo XIII. 1987.
- 2.- **E. Hirota, Y. Endo, S. Saito,** J. Mol. Spectrosc., 89 (1981) 285.
- 3.- **Carl Eckart,** Physial Review, 47 (1935) 552
- 4.- **Renato Lemus Casillas.** Monografías de la Real Academia Sevillana de Ciencias. Introducción a la teoría de representaciones de grupos con aplicaciones a sistemas moleculares y cristalinos 2006.
- 5.- **R. Meyer and Hs. H. Gunthard,** J. Chem. Phys. 49 No. 4, (1968) 1510.
- 6.- Theoretycal Physics. **A. S. Kompaneyets,** Mir Publishers Moscow Third Printing 1965.
- 7.- Computational Molecular Spectroscopy. **Per Jensen and Philip R. Bunker.** John Wiley & Sons, LTD 2000.
- 8.- **J. C. Decius,** J. Chem. Phys. 17 No. 12, (1949) 1315.
- 9.- Molecular Vibrations. **Wilson Decius and Cross.** Dover Edition 1980.
- 10.- **J.M. Fernandez and S. Montero.** J. Chem. Phys., Vol. 118 No. 6, (2003), 2657.
- 11.- **L.S. Bartell and Susan Fitzwater, Warren J. Hehre.** J. Chem. Phys., 63 No. 11 (1975) 4750.
- 12.- **Bernard Kirtman, William E. Palke and Carl S. Ewin,** J. Chem. Phys. 64 No. 5, (1976) 1883.

- 13.- **M. L. Senent**, Chem. Phys. Lett. 296 (1998) 299.
- 14.- **N. Moazzen-Ahmadi, H.P. Gush, M. Halpern, H. Jagannath, A. Leung, and Ozzier.** J. Chem. Phys., 88 No. 2, (1988) 563.
- 15.- **D. Bermejo, J. Santos, P. Cancio, J.M. Fernandez-Sanchez, and S. Montero.** J. Chem. Phys. 97 No. 10, (1992) 7055.
- 16.- **Orlando Roberto-Neto, Subhas Chakravorty, Francisco B.C. Machado .** J. Mol. Struct (Theochen) 586 (2002) 29.
- 17.- **C.W. Bauschlicher Jr. H. Partridge**, Chem. Phys. Lett. 239 (1995) 246.
- 18.- **G.E. Hansen, D.M. Dennison**, J. Chem. Phys. 20 (1952) 313.
- 19.- **J. L. Duncan, D. C. McKean, A. J. Bruce**, J. Mol. Spectrosc. 74 (1979) 361.
- 20.- **J. Urban et al.** Chem. Phys. Lett. 264 (1997) 441.
- 21.- **M.J. Frisch et al.**, GAUSSIAN 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 22.- **M. A. Harthcock, J. Laane**, J. Mol. Spectrosc. 91, (1982) 300.
- 23.- **M. A. Harthcock, J. Laane**, J. Phys. Chem. 89 No.20, (1985) 4231.
- 24.- **M. L. Senent, R. Dominguez-Gomez**, Chem. Phys. Lett. 351 (2002) 251.
- 25.- **L. M. Sverdlov, M. A. Kovner and E. P. Krajnov**, Kolebatelnyje spektry mnogoatomnyh molekul (Nauka, Moscow, 1970).
- 26.- **G. Herzberg**, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. III. Electronic Spectra and electronic Structure of Polyatomic Molecules (Van Nostrand, New York, 1966).

- 27.- **Bernard Kirtman**, J. Chem. Phys. 37 No. 11 (1962) 2516.
- 28.- Quantum Chemistry Fifth Edition. **Ira N. Levine**. Pearson Education 2001.
- 29.- Molecular Symmetry and Spectroscopy. **Philip R. Bunker**. Academic Press 1979.
- 30.- Molecular Spectroscopy. **Ira N. Levine**. A Wiley-Interscience Publications 1975.
- 31.- Teoria de grupos aplicada a la Quimica, **F. Albert Cotton**, Editorial Limusa 1977.
- 32.- Mecanica, **Keith R, Symon**. Aguilar s. a. de ediciones 1968. Juan Bravo 38 Madrid.
- 33.- **L. Borvahe, N. Moazzen-Ahmadi, V.M. Horneman**. J. Mol. Spectrosc. 250 (2008) 51.
- 34.- **F. Lattanzi;Lauro, C.d. J. Vander Auwera**. J. Mol. Spectrosc. 248 (2007) 134.
- 35.- **J.R. Cooper, N. Moazzen-Ahmadi**. J. Mol. Spectrosc. 239 (2006) 51.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00026

ESPECTRO
ROTACIONAL-VIBRACIONAL DE LA
MOLECULA DE ETANO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
DIRECCIÓN DE SISTEMAS ESCOLARES



Casa abierta al tiempo



DAVID RICARDO HIDALGO OLGUIN
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 1 del mes de diciembre del año 2008 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. RENATO LEMUS CASILLAS
DRA. RUBICELIA VARGAS FOSADA
DR. ROBIN PREENJA SAGAR

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: DAVID RICARDO HIDALGO OLGUIN

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTORA DE LA DIVISIÓN DE CBI

DRA. VERONICA MEDINA BAÑUELOS

PRESIDENTE

DR. RENATO LEMUS CASILLAS

VOCAL

DRA. RUBICELIA VARGAS FOSADA

SECRETARIO

DR. ROBIN PREENJA SAGAR