

## *Comunicaciones a la Academia*

presentadas en las Sesiones Científicas celebradas en las fechas que se indican

### *Aplicaciones de la teoría de grupos de moléculas no-rígidas al estudio de la rotación interna molecular\**

Por YVES G. SMEYERS, A. HERNÁNDEZ-LAGUNA,  
M. N. BELLIDO y A. NIÑO

*Instituto de Estructura de la Materia, CSIC*

#### **Abstract**

Group theory for non-rigid molecules is briefly reminded and applied to the study of the hindered internal rotation in molecules. In a first example, the theory is applied to simplify the solution of the Schrödinger equation for the equivalent double  $C_{3v}$  rotation in acetone. It is seen how the hamiltonian matrix is factorized in 16 small boxes. In a second example, the selection rules are deduced for the double rotation in the far-infrared spectrum of the same molecule. Finally, in a third example, the Franck-Condon factors, as well as the band structures corresponding to the rotation and wagging modes and the double rotation, in thioacetaldehyde, are deduced and compared favorably with experiment.

#### **INTRODUCCION**

Los movimientos internos moleculares pueden dar lugar a distintas configuraciones nucleares isoenergéticas, que confieren a ciertas moléculas propiedades químico-físicas particulares. La existencia de configuraciones nucleares isoenergéticas implica un tipo de «simetría» que permite abordar el estudio de la dinámica interna molecular dentro de la «teoría de grupos», lo que simplifica y enriquece dicho estudio, así como el de sus implicaciones químico-físicas.

Se define una molécula no-rígida como una molécula que posee varias configuraciones isoenergéticas, en equilibrio termodinámico.

Para poder estudiar dichos sistemas Longuet-Higgins [1] propuso el uso de unos grupos más generales que los grupos puntuales, formados por permutaciones y permutaciones inversiones entre los núcleos idénticos, que llamó Grupos de Simetría Moleculares.

Posteriormente Altmann [2] propuso una teoría más de acuerdo con el sentido físico, en el cual el «Grupo más general», o Supergrupo de Schrödinger, podía expresarse como un producto semi-directo del grupo de simetría puntual de la molécula, por el grupo de las operaciones de conversión intramolecular, que Altmann llama operaciones isodinámicas.

En la mayoría de los casos, el grupo de simetría Molecular de Longuet-Higgins y el Supergrupo de Schrödinger de Altmann son isomorfos. Particularmente, cuando se estudian rotaciones internas, en sistemas semi-rígidos, la Teoría de Altmann y de Longuet-Higgins son equivalentes [3].

---

\* Presentada en la Sesión Científica del día 11 de enero de 1989.

Utilizando el formalismo de Altmann, y definiendo el Grupo de simetría interna, como el conjunto completo de operaciones de interconversión interna que conmutan con el Hamiltoniano correspondiente a dichos movimientos, se llega a importantes simplificaciones en la resolución de las ecuaciones de onda correspondientes [4].

## APLICACIONES

El Hamiltoniano de un sistema molecular con  $n$  posibles rotaciones internas se escribe, dentro de la aproximación del rotor rígido simétrico, como:

$$H = \sum_{i=1}^n \left[ -B_i \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} - \sum_j B_{ij} \frac{\partial^2}{\partial \theta_i \partial \theta_j} \right] + V(\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n) \quad (1)$$

donde los dos primeros sumandos corresponden a la energía cinética y el tercer término corresponde a la energía potencial. Las constantes  $B_i$  y  $B_{ij}$  dependen de las propiedades inerciales de los rotores y de la molécula. La función potencial puede desarrollarse en serie de Fourier  $n$ -dimensional [5].

Sin embargo, con objeto de ilustrar de una forma simplificada las aplicaciones de la Teoría de Grupos de Moléculas no-rígidas nos vamos a restringir a sistemas con uno y dos rotores. Especialmente vamos a considerar la molécula de tioacetaldéhidó y de acetona, con un rotor y un movimiento de aleteo, y dos rotores, respectivamente.

Para resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente a los movimientos de interconversión de una molécula no-rígida, es conveniente desarrollar las soluciones en la base del doble rotor libre, es decir, sobre la base de unos productos de funciones trigonométricas [6-7].

Se determinan entonces los coeficientes de expansión variacionalmente diagonalizando una matriz hamiltoniana construida con las interacciones entre las diferentes configuraciones rotacionales.

Para tener alguna fiabilidad en los resultados hace falta normalmente considerar grandes expansiones.

Ahora bien, si se desarrollan las soluciones sobre la base de las funciones propias de simetría, la matriz hamiltoniana se factoriza en cajas. La diagonalización de cada una de estas cajas resulta entonces un problema mucho más abordable desde el punto de vista numérico [6].

Para ilustrar la potencia del procedimiento, consideremos el caso de la molécula cuyo grupo no-rígido es de  $G_{36}$  [6]. La Tabla de Caracteres del grupo  $G_{36}$  contiene nueve representaciones irreducibles, cuatro no degeneradas, cuatro doblemente degeneradas y una cuádruplemente degenerada. Si desarrollásemos las soluciones en una base de productos de funciones trigonométricas (16 cosenos + 15 senos), es decir, de  $31 \times 31 = 961$  funciones de base, tendríamos que diagonalizar una matriz de orden 961, lo que resultaría muy difícil. Utilizando, en cambio, como base el conjunto de las funciones propias de simetría de la acetona, se verifica que la matriz de orden 961 se factoriza en dieciséis cajas: cuatro de dimensión 36, 30, 30 y 25 respectivamente, correspondientes a las representaciones irreducibles  $A_n$ , ocho de dimensión 55, 45, 55 y 45 respectivamente, correspondientes a las representaciones  $E_n$ , y cuatro de dimensión 110 correspondientes a la representación  $G$ . Estas cajas ya son diagonalizables sin demasiada dificultad en los ordenadores normalmente asequibles.

## DETERMINACION TEORICA DEL ESPECTRO INFRARROJO DE ROTACION INTERNA. REGLAS DE SELECCION

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

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

donde  $\psi_i$  y  $\psi_f$  son las funciones rotacionales de los estados inicial y final.

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

Cuando el movimiento es sencillo, como en la molécula de fenol, la deducción de estas reglas de selección es sencilla [8-9]. No es así cuando la molécula posee un grupo de operaciones internas algo complicado. Tal es el caso de la acetona. A partir de la tabla de caracteres, se puede deducir las representaciones a las cuales pertenecen las componentes del momento dipolar de la acetona. Estas son la  $A_1$ ,  $A_3$  y  $A_4$ . Operando se pueden establecer entonces las reglas de selección para las distintas especies de simetría de los estados inicial y final. Estas se dan en Tabla I [10].

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

El espectro de infrarrojo lejano de la acetona, en gas, es conocido con relativamente poca resolución. Se aprecia un pico a  $109 \text{ cm}^{-1}$  [11]. Utilizando una función

TABLA I. Reglas de Selección para la Acetona

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

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

## DETERMINACION DE ESTRUCTURAS TORSIONALES DE ESPECTROS ELECTRONICOS

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

La determinación de factores de Franck-Condon tiene especial interés cuando los dos estados electrónicos involucrados en la transición tienen diferentes conformaciones. Se espera entonces, en efecto, unas bandas torsionales muy anchas. Es especialmente el caso de las transiciones electrónicas de la capa de valencia,  $n \rightarrow \pi^*$ , que conllevan además de un cambio de conjugación, un cambio de conformación.

En este trabajo se presenta el estudio teórico de la estructura torsional del espectro de absorción del tioacetaldehído. El espectro de esta molécula es conocido [12-13]. El tioacetaldehído presenta una conformación preferida plana «trans» en el estado fundamental, mientras que, en el estado triplete, presenta una conformación preferida no plana «cis» [14].

Como es sabido, se pueden clasificar los niveles rotacionales de ambos estados, fundamental y excitado, dentro de un mismo conjunto de representaciones irreducibles pertenecientes a un mismo grupo. Así, por ejemplo, los niveles rotacionales de ambos estados, del tioacetaldehído, pueden clasificarse según las representaciones de un grupo, isomorfo con el grupo puntual  $C_{3v}$ . Es evidente que el empleo de funciones propias de simetría va a simplificar notablemente el cálculo de los factores de Franck-Condon, dado que las soluciones pertenecientes a diferentes especies de simetría son ortogonales.

En la figura 1, presentamos las bandas correspondientes a los modos de torsión en aleteo del espectro de absorción singlete triplete ( $n \rightarrow \pi^*$ ) del tioacetaldehído, calculadas teóricamente y medidas experimentalmente. Se puede observar una excelente concordancia entre ambos resultados. Sólo el extremo izquierdo del espectro teórico parece un poco exagerado, lo que se debe al hecho de no haber tenido en cuenta que los niveles torsionales más altos del estado triplete son virtualmente de rotación libre [15].

## CONCLUSIONES

Se concluye que la teoría de grupos para moléculas no-rígidas puede ser una herramienta muy potente para resolver la ecuación de Schrödinger de una molécula presentando varios grados de libertad interna, como rotaciones, aleteo, etc...

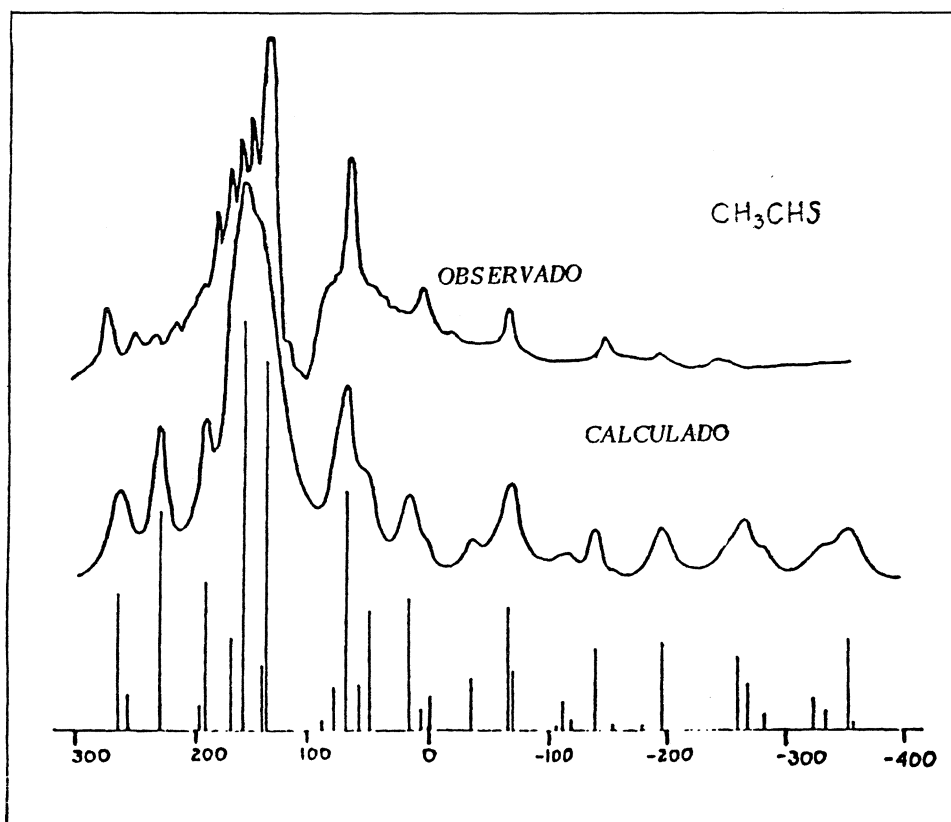


Fig. 1. Estructuras de la Banda correspondiente a los modos de aleteo y torsión en el espectro de transición  ${}^1X A'(n) \rightarrow {}^3a A''(\pi^*)$  del tioacetaldehído, observada experimentalmente y calculada teóricamente.

Asimismo, simplifica enormemente la determinación del espectro infrarrojo lejano de moléculas que presentan el fenómeno de múltiples rotaciones internas. Finalmente, simplifica también la determinación de la estructura torsional de espectros electrónicos de estas mismas moléculas, que suelen presentar grandes cambios conformacionales en el tránsito electrónico.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] LONGUET-HIGGINS, H. C.: *Mol. Phys.*, 6, 445 (1963).
- [2] ALTMANN, S. L.: *Proc. Roy. Soc.*, A298, 184 (1967); idem en: «Induced Representation in Crystals and Molecules» (Academic, New York, 1977).
- [3] GOODMAN, C. M.: *Mol. Phys.*, 19, 753 (1970).
- [4] SMEYERS, Y. G.: En «Teoría de Grupos para Moléculas no-rígidas. El grupo local. Aplicaciones», Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Madrid, 1987.
- [5] MARUANI, J., HERNÁNDEZ-LAGUNA, A., y SMEYERS, Y. G.: *J. Chem. Phys.*, 63, 4515 (1975).
- [6] SMEYERS, Y. G., y BELLIDO, M. N.: *Int. J. Quantum Chem.*, 19, 553 (1981).

- 
- [7] SMEYERS, Y. G., y HERNÁNDEZ-LAGUNA, A.: En: «Structure and Dynamics of Molecular System», R. Daudel y col., Ed. Reidel, Dordrecht, 1985, pp. 23-40.
- [8] SMEYERS, Y. G., HERNÁNDEZ-LAGUNA, A. y GALERA-GÓMEZ, P.: *An. Quím.*, 76, 67 (1980); Y. G. Smeyers, y A. Hernández-Laguna, *Int. J. Quantum Chem.*, 22, 681 (1982).
- [9] SMEYERS, Y. G., y HERNÁNDEZ-LAGUNA, A.: *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 149, 127 (1987).
- [10] SMEYERS, Y. G., y HERNÁNDEZ-LAGUNA, A.: *Fol. Chim. Theor. Lat.*, 7, 145 (1979).
- [11] FATELEY, W. G., y MILLER, F. A.: *Spectrochim. Acta.*, 18, 997 (1962).
- [12] JUDGE, R. H., MOULE, D. C., BRUNO, A. E., y STEET, R. P.: *J. Chem. Phys.*, 87, 60 (1987).
- [13] MOULE, D. C.: Comunicación privada.
- [14] SMEYERS, Y. G., NIÑO, A., y BELLIDO, M. N.: *Theor. Chim. Acta*, 74, 259 (1988).
- [15] SMEYERS, Y. G., NIÑO, A., y MOULE, D. C.: *J. Chem. Phys.*, en prensa.