

# VIBRACIONES MOLECULARES Y ESPECTROMETRIA INFRARROJO Y RAMAN

*Gustavo Sánchez  
Rita Linares  
Héctor Angulo  
Universidad del Valle  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Química*

---

## Resumen

El advenimiento de los microcomputadores y su fácil acceso ha posibilitado el empleo de métodos de análisis en el área de la espectroscopía vibracional hasta convertirse no sólo en una herramienta analítica poderosa sino como un instrumento de investigación de la estructura molecular.

Este estudio comprende una presentación panorámica de las técnicas empleadas en la interpretación de espectros infrarrojo y Raman; en esta primera parte, los aspectos generales del cálculo de las frecuencias vibracionales, del campo potencial vibracional y de las intensidades. En una segunda parte presentaremos el método *GF* de Wilson. Posteriormente se editarán las aplicaciones y resultados obtenidos en este estudio.

Esta sección constituye una breve presentación de los objetivos de la investigación Estructura Molecular y Propiedades Espectroscópicas, financiado por la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Valle. Los autores agradecen al Doctor Carlos Corredor P., Vicerrector, la financiación de este trabajo, y a todo el personal del Centro de Cómputo por su valiosa cooperación.

## Introducción

### Estructura Molecular y Espectros Infrarrojo y Raman

La absorción de energía de radiación electromagnética por las moléculas poliatómicas se interpreta como cambios de energía asociados a los movimientos de rotación de la molécula, vibraciones de los átomos que la constituyen y el movimiento de sus electrones. La traslación de la molécula, aunque también absorbe energía, no produce un espectro discreto y por tanto no se considera. La base de la separación en diferentes tipos de energía radica en que la velocidad de los electrones es mucho mayor que la velocidad de vibración de los núcleos, que a su vez es mayor que la velocidad de rotación molecular. Cuando una molécula se coloca en presencia de radiación electromagnética (luz) absorbe sólo aquella energía que satisface la condición de Bohr:  $\Delta E = h\nu$ . La diferencia de energía corresponde a dos estados cuantizados de la molécula,  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de la radiación. ( $h\nu$ , el cuanto de radiación se conoce como fotón). Cuando la molécula pasa de un estado de menor energía a otro mayor, absorbe fotones y en caso contrario, los emite.

Los niveles rotacionales se encuentran relativamente muy cerca unos de otros lo cual explica que la energía necesaria para pasar de unos niveles a otros sea relativamente baja, lo que produce un espectro rotacional puro que se observa a bajas frecuencias, entre  $1\text{cm}^{-1}$  y  $10^2\text{cm}^{-1}$  (longitudes de onda entre  $10^4$  y  $10^2 \mu$ ). La separación entre los niveles de energía vibracionales es mayor y las transiciones ocurren a más altas frecuencias (menores longitudes de onda) respecto a las transiciones rotacionales; los espectros vibracionales puros aparecen en un rango entre  $10^2\text{cm}^{-1}$  ( $10^2 \mu$ ) y  $10^4\text{cm}^{-1}$  ( $1 \mu$ ). Por último, los niveles de energía electrónicos se encuentran en general muy separados por lo cual los espectros electrónicos aparecen en el rango entre  $10^4\text{cm}^{-1}$  ( $1 \mu$ ) y  $10^5\text{cm}^{-1}$  ( $0.1 \mu$ ). Por tanto, los espectros rotacional, vibracional y electrónico de una molécula aparecen, respectivamente en microonda, infrarrojo y ultravioleta-visible. Esta división no deja de ser arbitraria y, por ejemplo, los espectros electrónicos pueden aparecer en la región del infrarrojo cercano cuando sus niveles no se encuentran tan espaciados.

Hay que advertir además, que no todas las transiciones entre niveles energéticos son posibles, y la determinación de una transición entre "permitida" y "prohibida" depende de la interacción del campo eléctrico de la radiación con la distribución electrónica molecular; en particular, de la

simetría de la molécula: las reglas de selección expresan, por medio de la teoría de grupos, cuándo son posibles o no las transiciones

El presente trabajo se refiere en particular a los espectros vibracionales y por tanto no se hace mención de los espectros rotacionales y electrónicos. Las vibraciones moleculares se observan experimentalmente como espectros infrarrojo y Raman que tienen orígenes físicos distintos. Los espectros infrarrojos se originan como transiciones entre niveles vibracionales de la molécula en su estado electrónico de más baja energía (estado fundamental) y se observan como espectros de absorción en la región infrarroja. El espectro Raman se origina en la polarización electrónica causada por la luz visible o ultravioleta: si una molécula se irradia con luz monocromática de frecuencia  $\nu$ , entonces, debido a la polarización de los electrones, inducida por la luz incidente, ésta se dispersa en todas direcciones con la misma frecuencia  $\nu$  (dispersión Rayleigh) y con frecuencias  $\nu - \nu_i$  (dispersión Raman) donde  $\nu_i$  corresponde a una frecuencia vibracional. Es decir, las frecuencias vibracionales se observan como cambios en la frecuencia de la luz visible o ultravioleta incidente.

Los espectros electrónicos son complejos, en general, debido a la estructura fina vibracional y rotacional que los acompañan. La estructura fina vibracional de una banda electrónica puede observarse en moléculas pequeñas y en fase gaseosa y provee información sobre la estructura y el enlace de las moléculas en estados excitados.

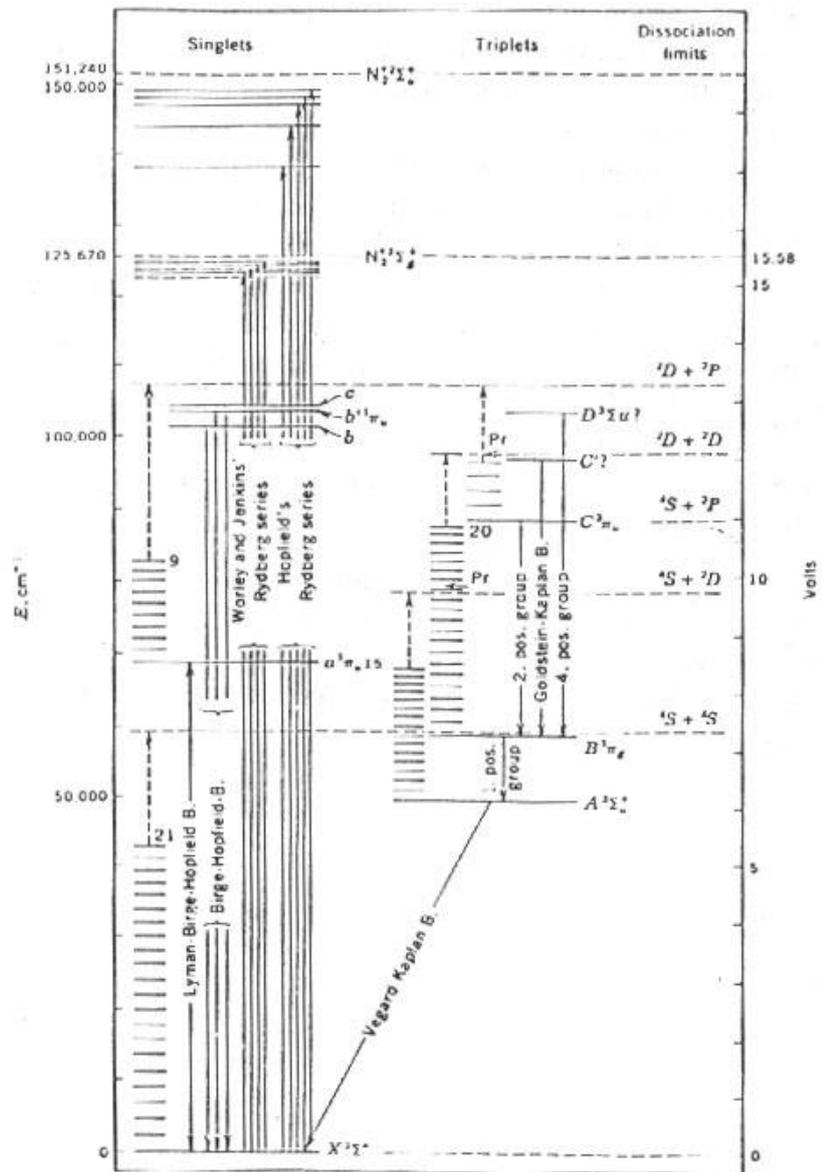


Figura 1a. Niveles energéticos electrónicos y vibracionales

Figura 1a Regiones del espectro electromagnético

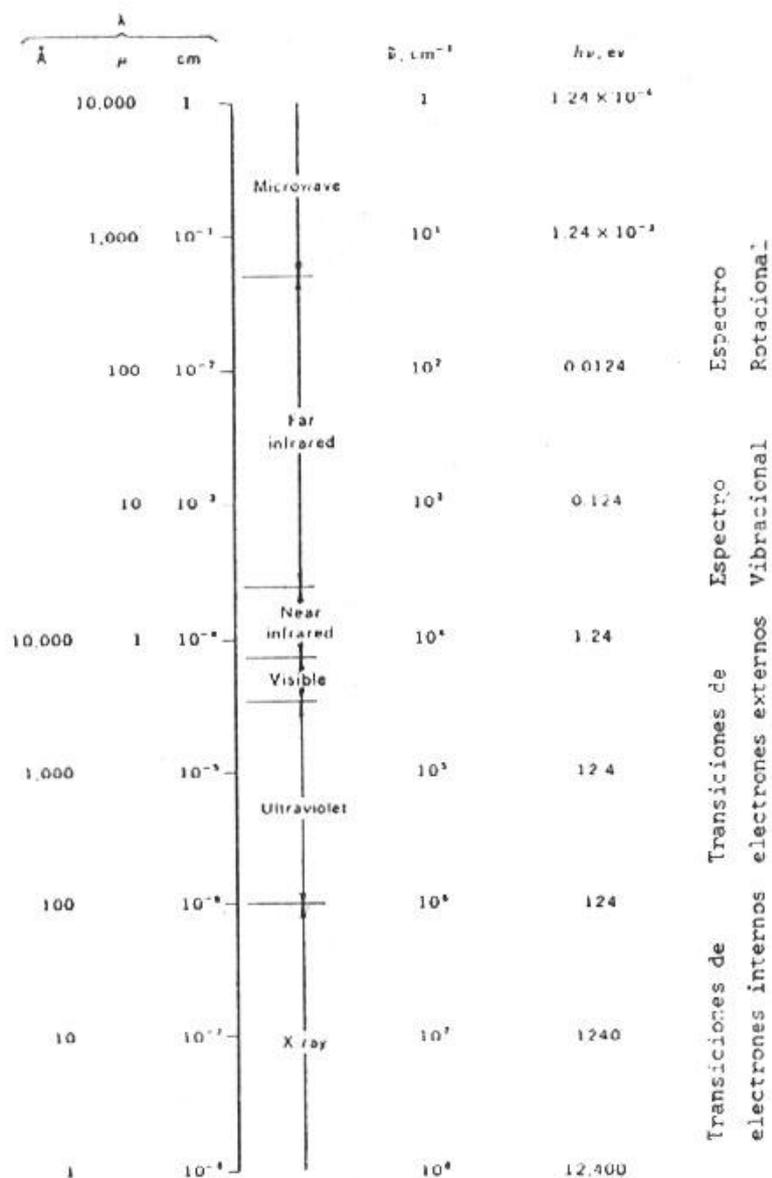


Figura 1b. Partes del espectro electromagnético

**Figura 1b** Niveles energéticos electrónicos y vibracionales para  $N_2$ . Algunos de los niveles vibracionales aparecen como líneas cortas por encima de los niveles electrónicos. Tomado de Herzberg (2).

Los espectros vibracionales muestran estructura fina rotacional sólo separables en moléculas de alta simetría tanto en fase gaseosa o atrapadas en matrices sólidas de gases nobles (argón, por ejemplo) y sólo observables como bandas en moléculas grandes, o en estado líquido o en solución.

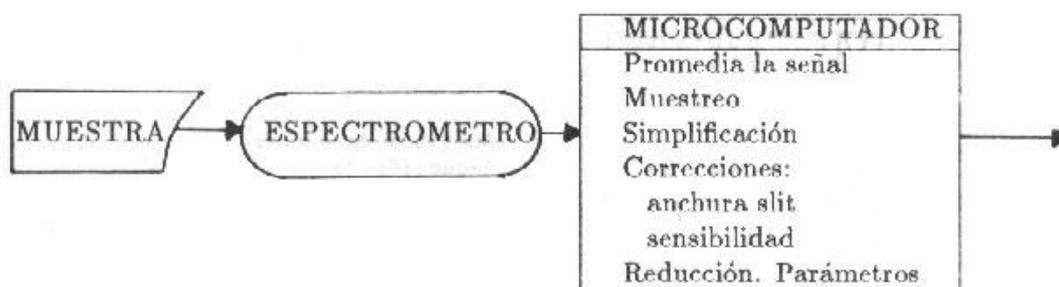
Una molécula no lineal con  $n$  átomos puede efectuar  $3n - 6$  vibraciones normales diferentes. Dependiendo de la simetría molecular, cada vibración se detecta como una banda de intensidad típica. Esto significa que los valores de la frecuencia y la intensidad de ambos espectros vibracionales proveen cerca de  $3(3n - 6)$  datos diferentes para cada molécula. Todos estos datos son sensibles a cambios en la estructura molecular: cada cambio en una longitud de enlace, en un isótopo de cualquiera de los átomos, un ángulo de enlace o la disposición espacial de los átomos (isómeros) se refleja en cambios en las frecuencias e intensidades. En realidad, el espectro contiene más de  $3n - 6$  bandas debido a combinaciones y armónicos o menos bandas debido a vibraciones prohibidas por simetría o cuando la intensidad es tan débil que no se observa.

Sin embargo, la cantidad de información contenida en los datos espectrales es considerablemente mayor que la información que caracteriza a la molécula y su estructura:  $n$  números atómicos y  $3n - 6$  coordenadas cartesianas. Cada molécula queda por tanto completamente caracterizada por su espectro vibracional; en consecuencia estos espectros se emplean como "huella digital" para la identificación de moléculas.

Además, cabría esperar una vía directa para transformar la información espectral en parámetros estructurales. Esto no es posible por razones matemáticas. Pero hay una alternativa: a partir de una estructura supuesta, pueden calcularse las frecuencias e intensidades de los espectros vibracionales. Estas estructuras modelo se modifican y refinan hasta encontrar el mejor ajuste entre el espectro observado y el simulado. Este es el procedimiento empleado en el presente trabajo.

## Aplicaciones del Computador en Espectroscopia Vibracional

La aplicación más obvia ha sido el acople de microcomputadores a los espectrómetros infrarrojo y Raman lo que permite efectuar las siguientes operaciones:



{ →	A	CALIBRACION DE CURVA	ANALISIS CUANTITATIVO
	B	SUSTRACCION DE ESPECTROS	ANALISIS DE TRAZAS
	C	MATRIZ DE ABSORTIVIDADES	ANALISIS DE MULTICOMP.
	D	BASES DE DATOS DE ESPECTR.	IDENTIFICACION
	E	BANDAS CARACTERISTICAS	DETALLES ESTRUCTURALES
	F	SIMULACION DE ESPECTROS	ESTRUCTURA MOLECULAR

Los programas que permiten diferentes métodos de análisis cuantitativo (A,B,C) no se describen en este trabajo. El tratamiento de la señal por el microprocesador, especialmente el promediar las señales (conjuntamente con B, la substracción de espectros) han expandido las aplicaciones de la espectroscopía infrarroja. Estos procedimientos tampoco se discuten en este trabajo. En cuanto a las bases de datos, todavía no han alcanzado amplia difusión; la evaluación automática de bandas se emplea en algunos laboratorios que han desarrollado los programas respectivos.

El método F, el más poderoso de todos (y el más sutil) sólo es posible en microcomputadores de alta velocidad y buena memoria o en sistemas grandes (main frame). En últimas es más una herramienta de investigación molecular que un procedimiento de rutina. En el futuro serán esenciales en espectroscopía analítica.

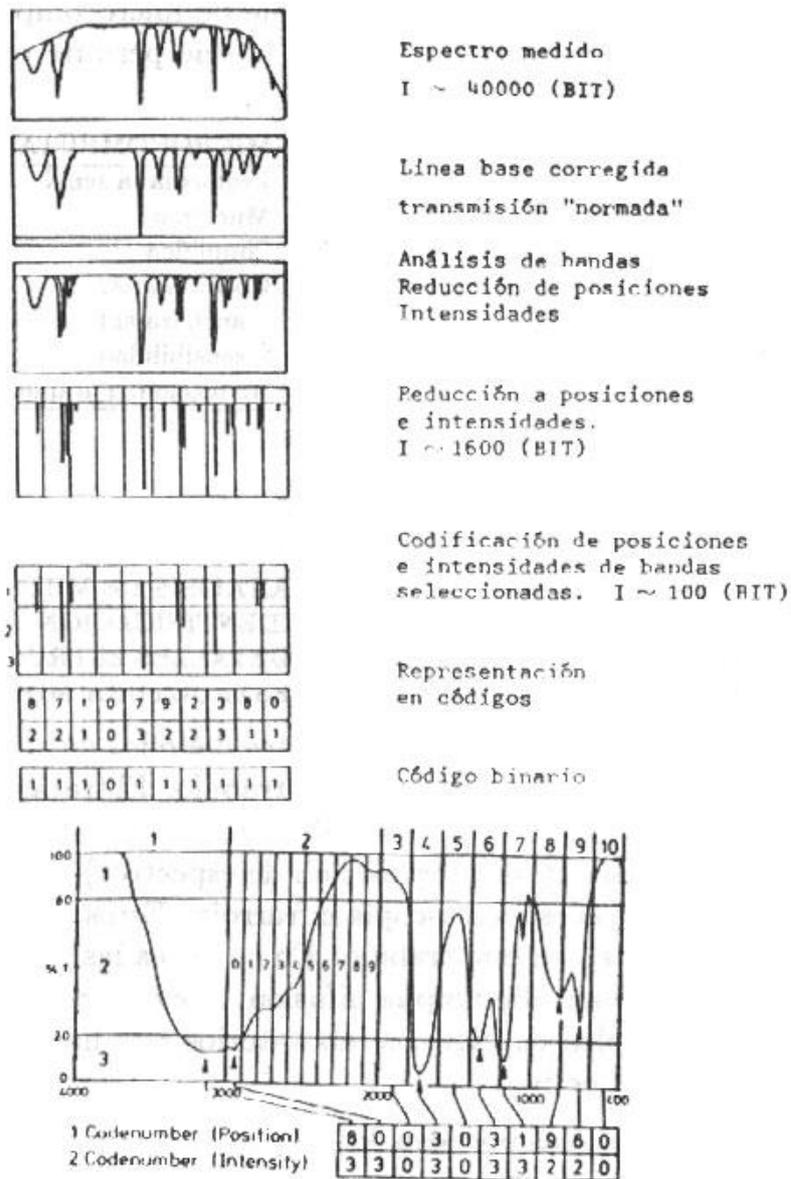


Figura 2. Corrección y reducción de un espectro vibracional a código binario. Definición de códigos para frecuencia e intensidad.(28)

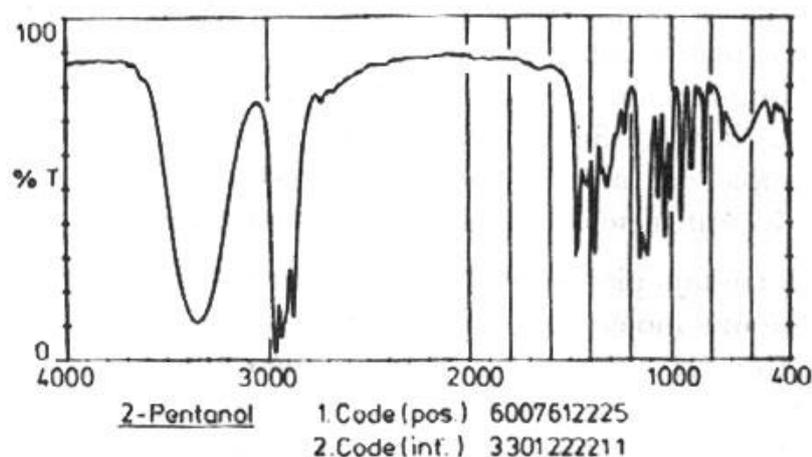
Haremos breve mención de los métodos *D* y *E* y el resto del trabajo está dedicado al método *F*. La figura 2 muestra la corrección, reducción y almacenamiento en memoria de un típico espectro infrarrojo. La comparación del espectro con una base de datos permite, en principio, la identificación automática. La figura 3, resume el principio empleado: se calculan las diferencias de los códigos y se produce la identificación para la menor diferencia.

Desde el trabajo pionero de Coblenz (35) las bandas del espectro infrarrojo de una molécula se presentan en posiciones características para distintos sustituyentes y esqueletos. La evaluación de las bandas características ha sido el propósito de varios libros (13). Actualmente, existen programas para la interpretación simultánea de los espectros infrarrojo y Raman ya que el uso de información complementaria produce resultados más confiables.

La figura 4 muestra el algoritmo de uno de ellos (28) basado en una lista de pasos de interpretación, una lista de preguntas y una lista de respuestas. La figura 5 muestra tanto los espectros como el resultado de una interpretación.

En contraposición con estos procedimientos que pueden considerarse como un tratamiento empírico de los datos espectrales medidos, el siguiente método consiste en el cálculo del espectro (simulación) a partir de la estructura molecular.

En primer lugar, se logra por este método una base teórica para la asignación de bandas y, más aún, el concepto de bandas características.



Comparison After Rann/Leupold		Comparison of Position and Intensity	
Reference	Reference	Reference	Error
2-Pentanol	0	2-Pentanol	7
2,2,4-Trimethylpentane	1	4-Methylpentane	25
2-Methylbutane	5	2-Propanol	26
2,2,3,3-Tetramethylbutane	5	2-Butanol	25
Methylcyclohexane	5	2-5-Dimethylhexane	27
3-Pentanone	6	1-Butanol	30
2-Octanol	6	3-4-Dimethylhexane	30
Cycloheptanone	6	Cycloheptanone	30

**Figura 3** Codificación y resultado de la comparación del código de posición y el código de intensidad simultáneamente.

Se muestra un resultado típico de la comparación de un espectro con la base de datos establecida. Aquí la muestra es 2-pentanol que fue automáticamente reducido y codificado por dos métodos alternos. El método original de Rann compara el código de posición con sustancias de referencia muy distintas mientras que en el segundo método se compara con los códigos de posición e intensidad de homólogos.

10

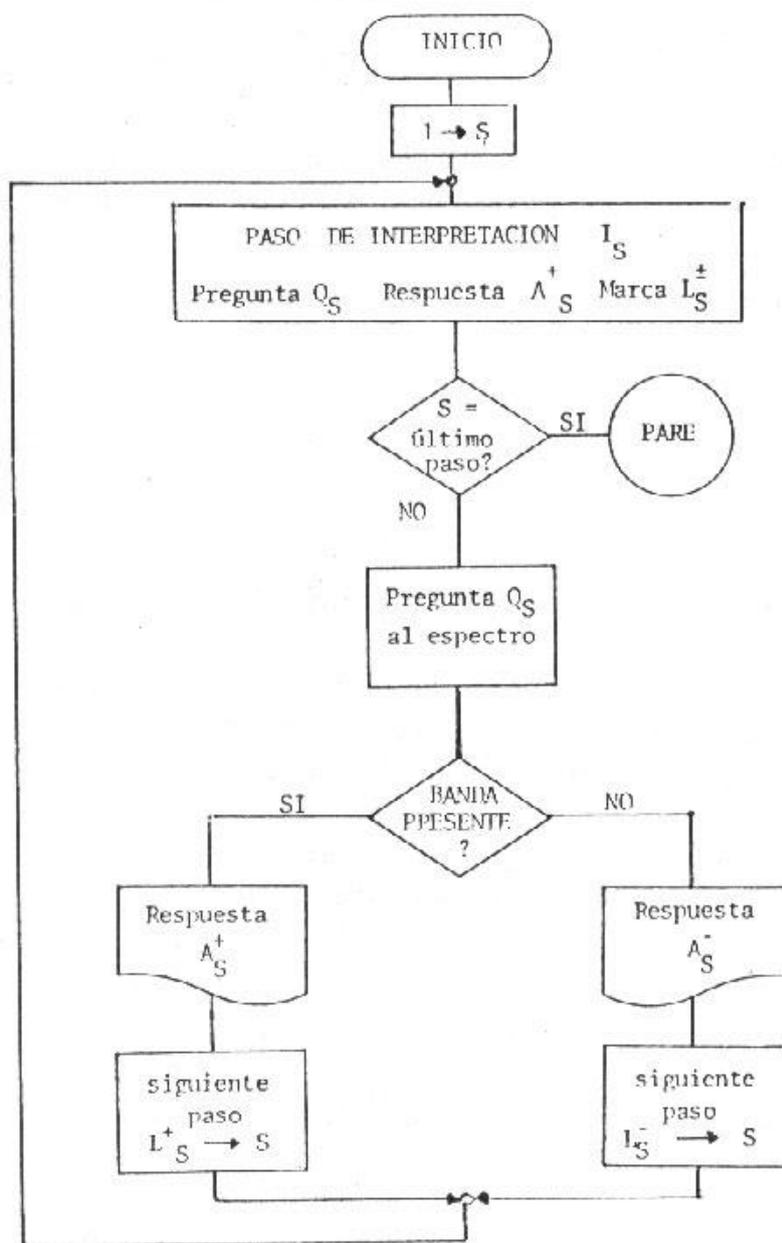


Figura 4 Algoritmo para la interpretación de espectros vibracionales.

En segundo lugar, se gana un conocimiento mayor de las propiedades moleculares: las frecuencias vibracionales dependen del potencial intramolecular a través de sus segundas derivadas, llamadas constantes de fuerza, y las intensidades se correlacionan al momento dipolar  $\mu$  y la polarizabilidad  $\alpha$  y sus variaciones durante las vibraciones. La energía total de una molécula puede calcularse de la energía de los orbitales moleculares individuales mientras que las distribuciones de carga se obtienen de las funciones de onda por medio de análisis de población electrónica. Así, que teóricamente podemos observar la molécula no sólo en reposo sino durante la vibración.

El cálculo debe efectuarse en dos etapas: la frecuencia y luego, la intensidad.

Nuestro proyecto de investigación pretende implementar ambas técnicas, aunque principalmente nos referiremos al cálculo de las frecuencias.

### Cálculo del Campo Potencial Vibracional.

La teoría de las vibraciones moleculares es muy sencilla: asume un modelo mecánico en que los átomos se representan por masas puntuales y las fuerzas entre ellos como resortes mecánicos que tienden a mantener los átomos en su posición de equilibrio. En este modelo, el problema puede resolverse por la segunda ley de Newton o en sus formas generalizadas: la ecuación de Lagrange:

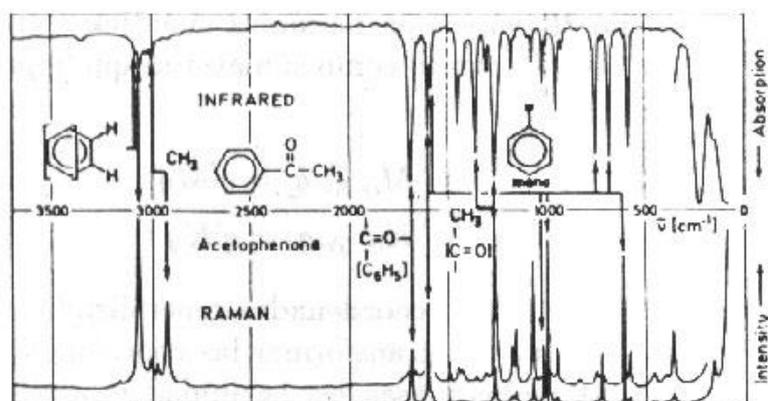
$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad , \quad L = T - V$$

donde  $T$  y  $V$  son las energías cinética y potencial,  $q_i$ , un conjunto de coordenadas y  $\dot{q}$  representa  $dq/dt$ .

La ecuación de Hamilton, en su forma más simple,

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) + \frac{\partial H}{\partial q_i} = 0 \quad , \quad H = T + V$$

donde  $p_i$  es el momento generalizado  $mdq_i/dt$ .



### INTERPRETACION

- + Hidrocarburo saturado
- + Grupo metilo
- + Hidrocarburo
- Doble enlace aislado
- + Benceno
- + Monosustituido
- + Cetona

**Figura 5** Espectros infrarrojo y Raman de la acetofenona

Los grupos de bandas características se evalúan en cada paso de la lista de interpretación, la lista de preguntas y la lista de respuestas. La parte inferior muestra un resultado típico de interpretación. Un ítem ausente permite excluir con una confiabilidad de más de 90% mientras un ítem presente permite determinar con una confiabilidad entre el 50% y el 100% dependiendo del ítem.

El hamiltoniano  $H$ , ya sea en mecánica cuántica o en mecánica clásica, se puede formular tanto como sumatorias que representan  $T$  y  $V$ , como en matrices:

$$2T = \sum M_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j = \dot{q}' M \dot{q}' \quad (1)$$

$$2V = \sum K_{ij} q_i q_j = q' K q \quad (2)$$

donde los  $q$ 's son cualesquiera coordenadas generalizadas. El cálculo de las frecuencias consiste en transformar las coordenadas de forma tal que la matriz  $M$  de las masas sea la unidad y la matriz  $K$  sea una matriz diagonal. Las coordenadas en que se cumplen estas condiciones se conocen como coordenadas normales.

El proceso es especialmente fácil en coordenadas cartesianas que miden desplazamientos de las posiciones de equilibrio. Para  $n$  átomos en una molécula tenemos  $3n$  coordenadas cartesianas a las que podemos introducir la masa por la relación

$$X_i = (m_i)^{1/2} x_i$$

La expresión para la energía cinética se reduce entonces a

$$2T = \sum_i \dot{X}_i^2 = \dot{X}' 1 \dot{X}$$

donde la matriz de energía cinética ya queda reducida a la unidad. La matriz de energía potencial es también fácil de formar. Las constantes de fuerza se expresan en términos de los desplazamientos de las distancias y ángulos de enlace de equilibrio; para expresar estos desplazamientos en términos a los de las coordenadas cartesianas, el término  $k \partial r_{ij} \partial r_{lm}$  se transforma expresando  $\partial r_{ij}$ , la variación de  $r_{ij}$ , como

$$\partial r_{ij} = \sum_k \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_k} \right) \partial x_k$$

cuya derivada vale

$$\partial r_{ij} = \frac{(x_r - x_s)}{r_{ij}} = \pm \Phi_{k'ij}$$

donde  $\Phi_{k'ij}$  es el componente del vector coseno en dirección  $\Phi_{ij}$ .

La matriz de energía potencial puede transformarse a coordenadas calibradas por la masa,  $X_i$ , dividiendo todos los elementos de cada fila por la raíz cuadrada de la masa apropiada  $m_i$ . La matriz resultante, simétrica, puede diagonalizarse por medio de una transformación ortogonal. (Para la transformación ortogonal, la matriz inversa es igual a la transpuesta:  $U^{-1} = U'$ ).

Las frecuencias de las vibraciones normales se determinan de los eigenvalores  $\lambda_i$  de la matriz de constantes de fuerza por la relación

$$\nu_i = (\text{factor}) (1/2\pi)\lambda_i^{1/2}$$

y el eigenvector correspondiente representa directamente la vibración normal en términos de las coordenadas  $X_i$  (dividiendo por la raíz cuadrada de la masa  $m_i$ , directamente en coordenadas cartesianas). Si se grafican estos eigenvectores, se obtienen gráficas de las vibraciones normales.

Ya que no se han separado los movimientos traslacionales ni los rotacionales, se obtienen seis frecuencias nulas, correspondientes a cero traslación y rotación, restricciones conocidas como las condiciones Eckart-Sayvetz:

$$\sum_i \frac{m_i x_i}{M} = 0 \quad , \quad x_i = x, y, z$$

$$\sum_{i,j} \frac{(m_i x_i - m_j x_j)}{M} = 0 \quad , \quad x_i, x_j ; + x, y ; x, y ; y, z$$

Estas seis raíces nulas corresponden a los modos normales de traslación y rotación; como todos son degenerados, los eigenvectores correspondientes son ortogonales entre sí y con combinaciones arbitrarias de rotación y traslación. Esto carece de importancia ya que todos los otros eigenvectores, o vibraciones normales, son ortogonales a todas las traslaciones y rotaciones (i.e., los eigenvectores de valor nulo). Por tanto, la diagonalización de la matriz efectúa automáticamente la separación de la vibración, rotación y traslación dentro del límite de la aproximación de las coordenadas normales, (primer orden en desplazamiento de las coordenadas de equilibrio).

El uso de otros sistemas de coordenadas más útiles para el químico, da origen al método *GF* de Wilson que se expondrá en el capítulo siguiente.

El campo de fuerza molecular puede definirse en cualquier tipo de coordenadas como acabamos de mencionar, pero para encontrar una interpretación física correcta, las coordenadas internas que permiten una correspondencia entre la constante de fuerza  $y$  y el resorte asociado a una elongación de enlace (stretching) o de una deformación angular (bending) o de sus interacciones.

Para una molécula simétrica con  $n$  átomos, necesitamos  $3n - 6$  coordenadas internas tales que la matriz de constantes de fuerza,  $F$ , tiene  $(3n - 5)(3n - 6)/2 = (9n^2 - 33n + 30)/2$  componentes. La misma molécula tiene solamente  $3n - 6$  grados de libertad y por tanto sólo pueden observarse un máximo de  $3n - 6$  vibraciones. En otras palabras, tenemos un problema con más parámetros (constantes de fuerza) que datos experimentales (frecuencias) y sólo puede resolverse exactamente en casos especiales. Por ejemplo, en moléculas de alta simetría, la misma constante de fuerza se asigna a diferentes coordenadas internas, lo que conduce a una reducción del número de parámetros ajustables. Otra forma consiste en la evaluación de parámetros suplementarios: sustitución isotópica, constantes de acople de Coriolis y constantes de distorsión rotacional. Para moléculas grandes, este procedimiento no es suficiente y debemos introducir algunas aproximaciones. Un ejemplo reciente lo encontramos en la molécula *NSCl* (37) para la cual se conocen todas las frecuencias IR y Raman, las constantes de Coriolis para todas las sustituciones isotópicas (32) *S*, (34) *S*, (14) *N*, (15) *N*, (35) *Cl* y (37) *Cl*. Se determinaron todas las constantes de fuerza excepto para la interacción  $\nu_{NS}/\nu_{SCl}$  que podría ser 0.04 ó 1.18 *mdin/A*; sólo un modelo físico o la intuición personal puede decidir cuál de los valores se prefiere.

Históricamente, al comienzo del uso de análisis de coordenadas normales, se produjo una gran discusión entre el campo de valencia general (GVFF) y el campo Urey-Bradley (*UBFF*) (38) y todas las soluciones y modificaciones intermedias entre ellos (39), (40). *UBFF* no contiene explícitamente ninguna interacción stretching-bending

sino que se representan por constantes de fuerza entre átomos no enlazados. En la actualidad este campo de fuerza tiende a desaparecer y sólo aparece el *GVFF* como el más apropiado, campo en el que se incluyen todas las segundas derivadas del campo potencial.

### **Determinación "clásica" del campo de fuerza.**

El siguiente paso es determinar la estructura del campo de fuerza, i.e., cuáles constantes deben considerarse, cuáles establecer como cero y con qué argumentos. El método usual, que implica una estrategia independiente de intuiciones personales, es transferir constantes determinadas para moléculas pequeñas a otras más grandes bajo el supuesto de que esa parte de la molécula no se perturba fuertemente cuando se encuentra en la molécula más grande. Como ejemplo, el cálculo de hexameilbenceno (41) puede hacerse combinando el *GVFF* determinado para derivados clorinados del benceno (42) o de aromáticos policondensados (43) con el *GVFF* del grupo metilo en parafinas (36). Para las constantes de fuerza de las interacciones que no pueden determinarse en esta forma, se emplean otros criterios como el hecho de que no existe interacción entre coordenadas internas que no tengan un átomo en común, o que una constante de fuerza para una interacción dada puede despreciarse si no influencia notoriamente los valores calculados de todas las frecuencias.

Este tipo de estrategia ha sido aplicada por diferentes autores y conduce a campos potenciales de fuerza confiables y transferibles (40), (44), (45). De todas formas, estos campos de fuerza sufren de las limitaciones surgidas de las aproximaciones hechas en su determinación. En este punto y para confirmar los resultados en moléculas pequeñas, el método de cálculo cuantomecánico parece el más razonable para decidir los argumentos físicos de los parámetros del campo de fuerza.

### **Determinación cuantomecánica del campo de fuerza.**

Hay tres maneras de calcular las constantes de fuerza como segundas derivadas de la energía potencial (46):

- dos derivadas analíticas consecutivas
- dos derivaciones numéricas consecutivas

**Tabla 1.** Comparación de algunas constantes de fuerza obtenidas por métodos diferentes para el campo potencial del etano  $C_2H_6$ .

	4-31G	3G	INTIO	INDO	CNDO	MINDO	EXP
	a)	a)	ab) b)	a)	b)	b)	c)
$\nu_{cc}$	4.861	6.662	5.073	12.328	4.67	5.10	4.450
$\nu_s$	5.543	7.095	5.678	13.657	5.27	5.91	4.900
$\nu_d$	5.374	7.302	5.543	13.080	5.05	5.47	4.764
$\delta_s$	0.711	0.832	0.756	0.803	0.811	0.522	0.560
$\delta_d$	0.719	0.889	0.688	0.825	0.769	0.368	0.560
$\rho$	0.823	0.941	0.85	0.816	0.809	0.529	0.682
$\nu_{cc}/\nu_s$	0.140	-0.008	0.140	0.546	0.212	0.444	0 d)
$\nu_{cc}/\delta_s$	0.394	0.343	0.390	0.443	0.283	0.357	0.346
$\nu_s/\delta_s$	-0.161	-0.113	-0.123	-0.239	-0.136	-0.091	-0.050
$\delta_s/\delta_d$	0.031	0.030	0.033	0.039	0.043	0.039	0.033
$\delta_d/\delta_d$	-0.005	-0.007	-0.005	-0.008	-0.007	-0.008	-0.005
$\rho/\rho$	0.168	0.201	0.193	0.153	0.142	0.022	0.139
$\nu_s/\nu_s$	0.022	=0/007	0.024	0.033	0.021	0.057	0 d)

$\nu$ ,  $\delta$  y  $\rho$  representan vibraciones “stretching” “bending” y rocking respectivamente.  $s$  y  $d$  significan simétrico y degenerado. a) ref. (49); b) ref. (51); c) ref. (59); d) valor asumido.

Particularmente, para las constantes de fuerza de interacción, tal tipo de cálculos producen información nueva. Por ejemplo, para aquellos valores que se asumieron cero en la Tabla, se demuestra que tienen valores significativos no despreciables y por tanto demuestra que aquellas aproximaciones que se mencionaron antes (ningún átomo en común y poca participación en el cálculo de las frecuencias) deben emplearse con mucho cuidado.

Finalmente, debe mencionarse que los métodos *ab initio* consumen mucho tiempo de proceso en el computador y no se recomiendan para moléculas grandes. Para estos casos, los métodos semiempíricos producen valores suficientemente confiables. En un futuro trabajo presentaremos la comparación de los métodos tipo NDO en el cálculo de moléculas pequeñas (HCHO) y más grandes para determinar si es que existe un método más apropiado que otro. Es posible que el más avanzado de todos NDDO produzca los resultados más confiables.

En una publicación posterior, presentaremos los modelos de la intensidad de los espectros infrarrojo y Raman tanto clásicos como

cuantomecánicos. La parte siguiente de este trabajo presentará la técnica GF de Wilson y el campo potencial vibracional. Por último, publicaremos algunas aplicaciones a sistemas moleculares de interés.

## Referencias.

### Teoría de las vibraciones moleculares.

- 1 G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*", Vol.II: *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, N.J., (1945).
- 2 G. Herzberg, *"Molecular Spectra and Molecular Structure"*, Vol.I: *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, N.J., (1950).
- 3 E.B. Wilson, J.C. Decius and P.C. Cross, *"Molecular Vibrations"*, McGraw-Hill, New York, (1955).
- 4 G.W. King, *"Spectroscopy and Molecular Structure"*, Holt, Rinehart and Winston, New York, (1964).
- 5 M. Davies, ed., *"Infrared Spectroscopy and Molecular Structure"*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, (1963).
- 6 D. Steele, *"Theory of Vibrational Spectroscopy"*, Saunders, Londres, (1971).
- 7 S.J. Cyvin, *"Molecular Structure and Vibrations"*, Elsevier, Amsterdam, (1972) **Simetría y Teoría de Grupos**
- 8 F.A. Cotton, *"Chemical Applications of Group Theory"*, 2nd. ed., Wiley-Interscience, New York, (1971).
- 9 M. Orchin and H.H. Jaffé, *"Symmetry, Orbitals and Spectra"*, Wiley, New York, (1971).
- 10 B.E. Douglas and C.A. Hollingsworth, *"Symmetry in Bonding and Spectra"*, Academic Press, Inc., Orlando, (1985).

**Espectros Vibracionales**

- 11 H.A. Szymanski, ed., "*Raman Spectroscopy: Theory and Practice*", Vol.I, (1967) y Vol.II, (1970), Plenum Press, New York.
- 12 K. Nakamoto, "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", 4th ed., John Wiley and Sons, New York, (1986).
- 13 L.J. Bellamy, "*The Infrared Spectra of Complex Molecules*", 3rd. Ed., Vol. 1, (1975), Vol.2 (1980), Chapman and Hall, Londres.
- 14 N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, "*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*". Acad. Press, 2nd. Ed. New York, (1975).
- 15 W.B. Person and G. Zerbi, eds., "*Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*", Elsevier, Amsterdam, (1982).

**Series Avanzadas**

- 16 *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds*, Vol. 1 al presente. The Chemical Society, Londres.
- 17 *Molecular Spectroscopy-Specialist Periodical Reports*, Vol.1 al presente. The Chemical Society, Londres.
- 18 R.J.H. Clark and R.E. Hester, eds., *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Vol. 1 al presente, Heyden, Londres.
- 19 J. During, ed., *Vibrational Spectra and Structure*, Vol.1 al presente, Elsevier, Amsterdam.
- 20 *Structure and Bonding*, Vol.1 al presente, Springer Verlag, New York.
- 21 J. Bargon, ed., *IEM Research Symposia Series, Computational Methods in Chemistry*, Plenum Press, New York, (1980).

**Referencias de esta investigación**

- 22 G.E. Sánchez, Ph.D. "Dissertation", Univ. of Florida, (1971).

- 23 G.E. Sánchez, "Estructura Molecular y Propiedades Espectroscópicas" Univ. del Valle, (1987).
- 24 F. Larmat, Tesis Magister, Univ. del Valle, (1986)
- 25 R.M. Linares, Tesis Magister, Univ. del Valle, (1986).
- 26 G.E. Sánchez y F. Larmat, "Introducción a la Espectroscopía IR Raman de Moléculas Poliatómicas", Univ. del Valle, (1985).
- 27 G.E. Sánchez, "Programas de Computador para Análisis de Coordenadas Normales, Univ. del Valle, (1988).
- 28 G. Mathieu, R.M. Linares y G.E. Sánchez, "Elementos de Teoría de Grupos para Químicos", Univ. del Valle, (1990).

#### Referencias Especiales

- 29 B. Schrader, D. Boungeard y W. Niggemann, p.37, ref. 20.
- 30 J.L. Duncan, p.104, Vol. 3, ref. 16, (1975).
- 31 M. Tasumi y M. Nakata con J.R. During, R.N. Jones, C.J.H. Schutte y G. Zerbi, *Pure Appl. Chem.*, 57, 122, (1985).
- 32 I.M. Mills, *J. Mol. Spectroscopy*, 5, 534, (1960).
- 33 T. Shimanouchi, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. Consolidated*, Vol.1, 39, (1972).
- 34 T. Shimanouchi, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 23, 217, (1972).
- 35 J. Overend, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 21, 265, (1970).

#### Referencias Generales

- 36 W.W. Coblenz, "Investigations of Infrared Spectra", Carnegie Institution, Washington, (1905).
- 37 J.H. Schachtschneider, R.G. Snyder, *Spectrochim. Acta*, 19, 117, (1963).
- 38 A. Miller, N. Mohan, S.J. Cyvin, *J. Mol. Spectrosc.* 59, 161, (1976).

- 39 H.C. Urey, C.. Bradley, *Phys. Rev.*, 38, 1969, (1931).
- 40 T. Shimanouchi, *Pure Appl. Chem.*, 12, 131, (1963).
- 41 S. Califano, *Pure Appl. Chem.*, 18, 353, (1969).
- 42 D. Bougeard, P. Blockmann, B. Schrader, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 77, 1059, (1973).
- 43 J.R. Scherer, *Spectrochim. Acta*, 17, 719, 1961; *ibid.* 20, 345, 1964; *ibid.* 23A, 1489, (1967).
- 44 N. Neto, M. Scrocco, *Spectrochim. Acta*, 22, 1981, (1966).
- 45 T. Shimanouchi, H. Matsumura, Y. Ogawa and I. Harada, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 7, 1323, (1978).
- 46 J. Aron, J. Bunnell, T.A. Ford, N. Mercau, R. Aroca y E.A. Robinson, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 110, 361, (1984).
- 47 P. Pulay, *J. Mol. Phys.*, 17, 197, (1969).
- 48 P. Pulay, W. Meyer, *J. Mol. Spectrosc.*, 40, 59 (1971)
- 49 P. Pulay, W. Meyer, *Mol. Phys.*, 27, 473 (1974).
- 50 C.E. Blom, P.J. Slingerland, C. Altona, *Mol. Phys.*, 31, 1359, (1977).
- 51 C.E. Blom, C. Altona, *Mol. Phys.*, 31, 1377, (1976).
- 52 K. Komutzza, P. Pulay, *Theor. Chim. Acta*, 37, 67, (1975).
- 53 F. Torok, A. Hegedus, K. Kosa, P. Pulay, *J. Mol. Struct.*, 32, 93, (1976).
- 54 G. Pogarasi, P. Pulay, *J. Mol. Struct.*, 39, 275, (1977).
- 55 J.W. McIver, A. Kormonicki, *Chem. Phys. Lett.*, 10, 303, (1971).
- 56 M.J.S. Dewar, G.P. Ford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1685, (1977).

96 G. SANCHEZ, R. LINARES, H. ANGULO, *Vibraciones ...*

57 B.I. Swanson, T.H. Arnols, M.J.S. Dewar, J.J. Rafalko, H.S. Rzepa, Y. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 771, (1978).

58 M.J.S. Dewar, *J. Phys. Chem.*, 89, 2145, (1985).

59 J.E. Boggs, *Pure Appl. Chem.*, 60, 175, (1988).