



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ANÁLISIS NORMAL DE COORDENADAS DEL CICLOPROPENO A TRAVÉS
DE MÉTODOS *AB INITIO* CON ESCALAMIENTO
(Modalidad: Tesis de grado)

MARIANA MICHELLE MAGO GREIGE

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2011



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ANÁLISIS NORMAL DE COORDENADAS DEL CICLOPROPENO A TRAVÉS
DE MÉTODOS *AB INITIO* CON ESCALAMIENTO
(Modalidad: Tesis de grado)

MARIANA MICHELLE MAGO GREIGE

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2011

ANÁLISIS NORMAL DE COORDENADAS DEL CICLOPROPENO A TRAVÉS
DE MÉTODOS *AB INITIO* CON ESCALAMIENTO

APROBADO POR:



Marcos Leroño
Asesor Académico



Doris Bruzco
Jurado Principal



Daniel Leroño
Jurado principal

DEDICATORIA

A:

Dios, por darme la vida, la sabiduría y acompañarme durante el desarrollo de este trabajo.

Mi madre María Greige por apoyarme y ser ejemplo de dedicación y perseverancia.

Mi padre Miguel Mago por haber sido mi primer maestro y motivador a formar parte del mundo de la ciencia.

Mis tíos María José Greige y Luis Gutiérrez por ser mi apoyo y guía durante todos mis estudios universitarios.

Abuelos, tíos, hermanos y demás familiares por confiar siempre en mí.

AGRADECIMIENTO

A mi asesor, el Dr. Marcos Loroño, quien me guió durante todo el camino hasta la culminación del presente trabajo.

Al Dr. Juan Anacona por su colaboración durante el desarrollo de este trabajo.

A mis padres, tíos, hermanos y demás familiares por todo el apoyo recibido.

A mis compañeras y amigas del laboratorio de química computacional Jehilys Salazar y Oriana Brea por la constante ayuda durante este trabajo.

Al amor de mi vida por ser mi gran apoyo.

A Elisabeth Fuentes y Jesús Salazar por acompañarme desde mis inicios en mis estudios universitarios.

A todos mis compañeros del Departamento de Química que siempre me apoyaron.

ÍNDICE

	Pág.
LISTA DE TABLAS	v
LISTA DE FIGURAS	viii
RESUMEN	ix
INTRODUCCIÓN	1
Modos de vibración	6
Ecuación secular	8
Distribución de la energía potencial.....	13
Constantes de fuerza	14
Coordenadas internas	16
Coordenadas de simetría	18
Química Cuántica Computacional	20
Método <i>Force</i>	22
Paquete computacional Gaussian 03W.....	24
Paquete computacional Molvib 7.0 y el método de Pulay	24
METODOLOGÍA	1
Optimización de la geometría	28
Frecuencias vibracionales y constantes de fuerza	28
Cálculo de factores de escala en Molvib 7.0	30
DISCUSIÓN Y RESULTADOS	1
CONCLUSIONES	1
BIBLIOGRAFÍA	1
Hoja de Metadatos.....	65

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Coordenada de simetría para el ciclopropeno (16).	19
Tabla 2. Coordenadas de simetría asignadas por el paquete computacional Gaussian 03W.....	20
Tabla 3. Parámetros de optimización del ciclopropeno para el método B3LYP y bases 6-31g y 6-311gdp.	32
Tabla 4. Parámetros de optimización del ciclopropeno para el método PBEPBE y bases 6-31g y 6-311gdp.....	33
Tabla 5. Parámetros de optimización del ciclopropeno para el método MP2 y bases 6-31g y 6-311gdp.	33
Tabla 6. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas en cm^{-1} por el programa Gaussian 03W, para el método PBEPBE y los diferentes conjuntos bases para el ciclopropeno.....	35
Tabla 7. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas en cm^{-1} por el programa Gaussian 03W, para el método PBEPBE y los diferentes conjuntos bases para el ciclopropeno deuterado.....	36
Tabla 8. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-31g, para el ciclopropeno.....	38
Tabla 9. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-31g, para el ciclopropeno deuterado.....	38
Tabla 10. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-31g++dp, para el ciclopropeno.....	39
Tabla 11. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-31g++dp, para el ciclopropeno deuterado.	39
Tabla 12. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-311gd, para el ciclopropeno.....	40
Tabla 13. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-311gd, para el ciclopropeno deuterado.....	40
Tabla 14. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-311gdp, para el ciclopropeno.....	41
Tabla 15. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-311gdp, para el ciclopropeno deuterado.....	41
Tabla 16. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método B3LYP y base 6-31g, para el ciclopropeno.....	42

Tabla 17. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método B3LYP y base 6-31g++dp, para el ciclopropeno.....	43
Tabla 18. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método B3LYP y base 6-311gd, para el ciclopropeno.....	43
Tabla 19. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método B3LYP y base 6-311gdp, para el ciclopropeno.....	44
Tabla 20. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método MP2 y base 6-31g, para el ciclopropeno.....	44
Tabla 21. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método MP2 y base 6-31g++dp, para el ciclopropeno.....	45
Tabla 22. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método MP2 y base 6-311gd, para el ciclopropeno.....	45
Tabla 23. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método MP2 y base 6-311gdp, para el ciclopropeno.....	46
Tabla 24. Coordenadas de simetría y factores de escala (26).....	46
Tabla 25. Coordenadas de simetría y factores de escala para el ciclopropeno para el PBEPBE (6-31g).....	47
Tabla 26. Coordenadas de simetría y factores de escala para el ciclopropeno para el PBEPBE (6-31g++dp).....	47
Tabla 27. Coordenadas de simetría y factores de escala para el ciclopropeno para el PBEPBE (6-311gd).....	48
Tabla 28. Coordenadas de simetría y factores de escala para el ciclopropeno para el PBEPBE (6-311gdp).....	48
Tabla 29. Constantes de fuerza observadas y calculadas a través de los métodos Hartree Fock y PBEPBE (mdina/Å).....	49
Tabla 30. Constantes de fuerza escaladas en coordenadas internas (mdina/Å) para el ciclopropeno en el método PBEPBE y base 6-31g.....	51
Tabla 31. Constantes de fuerza escaladas en coordenadas internas (mdina/Å) para el ciclopropeno en el método PBEPBE y base 6-31g++dp.....	52
Tabla 32. Constantes de fuerza escaladas en coordenadas internas (mdina/Å) para el ciclopropeno en el método PBEPBE y base 6-311gd.....	53
Tabla 33. Constantes de fuerza escaladas en coordenadas internas (mdina/Å) para el ciclopropeno en el método PBEPBE y base 6-311gdp.....	54
Tabla 34. Constantes de fuerza (mdina/Å) para los bloques A ₁ , A ₂ , B ₁ y B ₂ (16).....	55
Tabla 35. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno, a través del método PBEPBE y la base 6-31g.....	57

Tabla 36. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno deuterado, a través del método PBEPBE y la base 6-31g.	57
Tabla 37. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno, a través del método PBEPBE y la base 6-31g++dp.	58
Tabla 38. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno deuterado, a través del método PBEPBE y la base 6-31g++dp.	58
Tabla 39. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno, a través del método PBEPBE y la base 6-311gd.....	59
Tabla 40. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno deuterado, a través del método PBEPBE y la base 6-311gd.	59
Tabla 41. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno, a través del método PBEPBE y la base 6-311gdp.....	60
Tabla 42. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno deuterado, a través del método PBEPBE y la base 6-311gdp.	60
Tabla 43. Constantes de fuerzas del campo de valencia (mdina/Å) obtenidas por Molvib para el ciclopropeno en el método PBEPBE y base 6-311gdp.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Superficie de energía potencial.....	2
Figura 2. Comparación entre el potencial armónico de Hooke y la curva experimental.....	4
Figura 3. Molécula de ciclopropeno.	8
Figura 4. Coordenadas internas para el ciclopropeno.....	17

RESUMEN

Se llevó a cabo un análisis normal de coordenadas para la molécula de ciclopropeno, a través de métodos *ab initio* a un nivel de Teoría del Funcional de Densidad y de perturbación Møller-Plesset, implementando diferentes conjuntos bases tales como: 6-31g, 6-31gd, 6-31gdp, 6-31g++dp, 6-31g2dp, 6-31g2d2p, 6-311g, 6-311gd y 6-311gdp, encontrándose que los mejores resultados fueron obtenidos a través de los conjuntos bases (6-31g++dp, 6-311gd y 6-311gdp) para el método DFT PBEPBE. Para tal fin se usó el paquete computacional Gaussian 2003 para Windows y Molvib 7.0. Para resolver el problema vibracional, se empleó el método Miyazawa y se utilizaron 15 frecuencias vibracionales, 6 de las cuales eran de la especie A_1 , 2 de la especie A_2 , 4 de B_1 y los tres restantes de la especie B_2 . Se demostró que la combinación de los métodos *ab initio* y el programa de escalamiento Molvib 7.0 constituyen una herramienta eficaz para determinar constantes de fuerza, debido a que se reproduce con mayor exactitud las frecuencias obtenidas experimentalmente.

INTRODUCCIÓN

Los átomos de una molécula se pueden mover acercándose o alejándose unos de otros cuando esta vibra. Normalmente la distancia de este desplazamiento representa solo una pequeña fracción de la longitud de los enlaces químicos. Por consiguiente, la región en que cada partícula se desplaza en un movimiento vibratorio está restringida. Las funciones que satisfacen la ecuación de Schrödinger están sujetas a condiciones límites, es decir que solo determinadas energías son permitidas (1). Dichas vibraciones, en su mayoría resultan en verdaderos movimientos complicados que generan una superficie potencial multidimensional.

La Superficie de Energía Potencial (SEP), se puede definir como una representación visual donde se mueven los distintos núcleos de las moléculas para conducir desde los reactivos hasta los productos, siguiendo un camino de mínima energía o camino de reacción. Esto debido al conjunto de valores que puede adoptar la energía potencial para todas las posiciones relativas de los átomos en una molécula. Los puntos críticos de una SEP son el mínimo global, el cual representa a la energía más baja e indica la conformación más estable. Sólo existe un mínimo global para cada molécula. El mínimo local que constituye regiones donde un cambio en la geometría en cualquier dirección proporciona una geometría de mayor energía y, por último, el punto de silla que se define como un punto en la superficie en el cual hay un incremento de energía en todas las direcciones excepto una, y para el cual la pendiente (primera derivada) de la superficie es cero (Figura 1).

Las vibraciones de los átomos de una molécula, unos respecto de los otros, son estudiadas primeramente por la introducción de un sistema clásico como es el de dos masas puntuales que se encuentran unidas a través de un resorte.

Las vibraciones características de estas partículas, vienen determinadas por la masa de la partícula o la naturaleza del resorte (1).

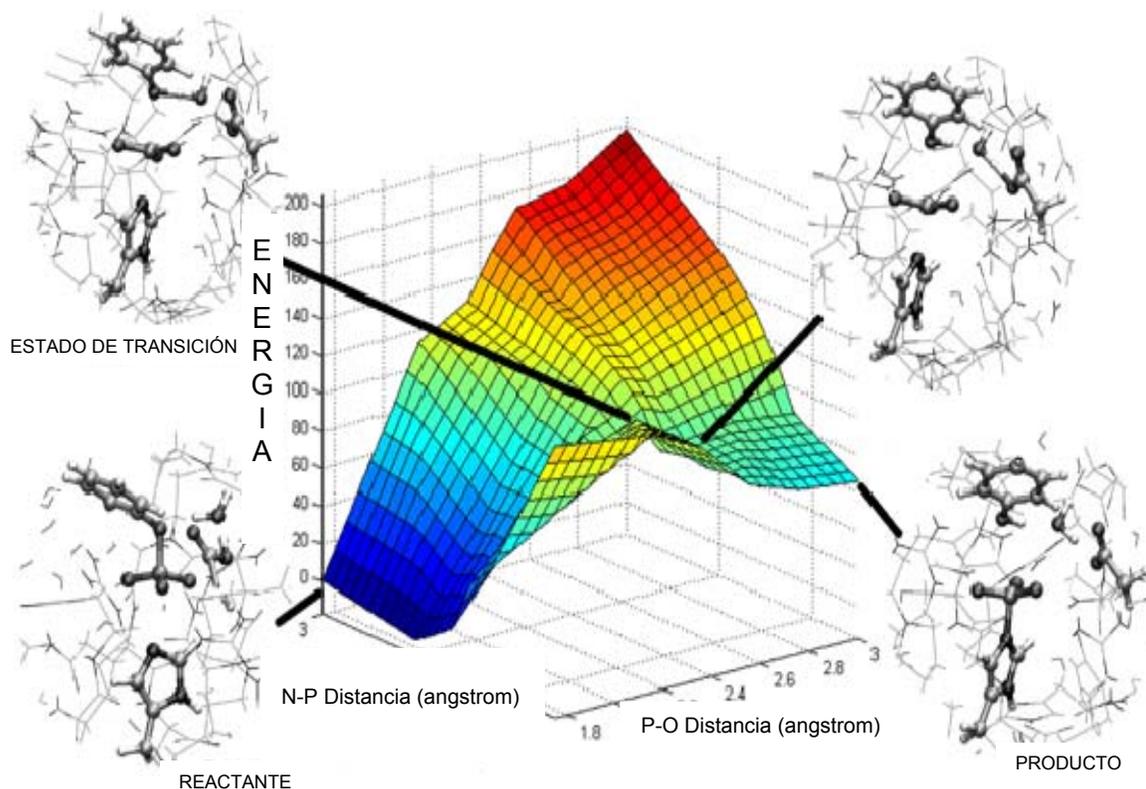


Figura 1. Superficie de energía potencial.

Las partículas están sometidas a una fuerza de restitución que tiende a separarlas o acercarlas a la posición de equilibrio, proporcional al desplazamiento respecto a esta posición. Esta relación fuerza desplazamiento se conoce como ley de Hooke (1).

El movimiento vibracional de una molécula diatómica se aproxima al caso de un oscilador armónico. La energía potencial queda, en estos casos, definida a través de la ley de Hooke, donde la fuerza se define como la derivada negativa de la energía potencial, así:

$$f(x) = - dv/dx \Rightarrow V(x) = - \int f(x) dx + \text{constante}, \quad [1]$$

siendo $f(x) = kx$, con k como la constante de fuerza del resorte y $x = l - l_0$ el desplazamiento por estiramiento o compresión del resorte, respecto a su posición de equilibrio l_0 y l la longitud del resorte. El término constante, por su parte se ajusta a cero de forma arbitraria al encontrarse el resorte en su posición de equilibrio, lo cual implicaría una energía potencial de cero, generando así:

$$V(x) = \frac{k}{2} x^2, \quad [2]$$

La ecuación de Schrödinger para este caso sería:

$$\hbar^2/2 \left(\frac{d^2 \Psi}{dx^2} \right) + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x), \quad [3]$$

donde $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$, se conoce como masa reducida. Introduciendo la energía potencial [2] en [3] y reordenando la ecuación esta se transforma en:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - \frac{1}{2} kx^2 \right] \Psi(x) = 0. \quad [4]$$

El potencial internuclear es una medida de la interacción entre dos masas puntuales m_1 y m_2 en una molécula diatómica. El potencial armónico, a partir de la ley de Hooke, aunque parece ser una terrible aproximación con respecto a la curva experimental, en realidad, es una muy buena aproximación en el foso del potencial, alrededor de la región del mínimo, Figura 2. Es precisamente esta región, la más importante para muchas moléculas que se

encuentran a temperatura ambiente. El modelo, aunque permite desplazamientos de los átomos desde 0 hasta $+\infty$, sin embargo, desplazamientos muy grandes producen energías potenciales extremadamente elevadas que realmente no ocurren en la práctica (2).

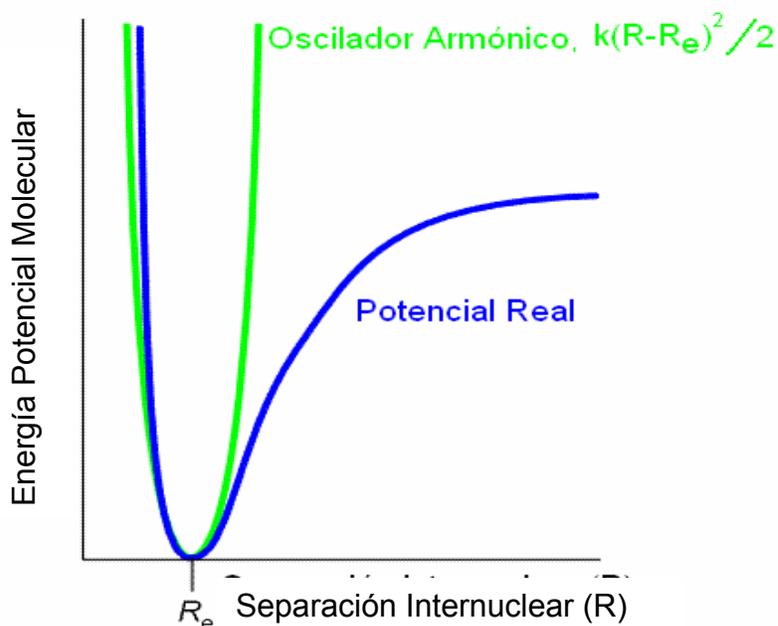


Figura 2. Comparación entre el potencial armónico de Hooke y la curva experimental.

Lo anteriormente descrito se puede plasmar en términos de una serie de Taylor del potencial $V(l)$ alrededor de la longitud de enlace de equilibrio $l = l_0$. Los primeros términos de esta expansión serían:

$$2V = 2V_0 + 2 \sum_{i=1}^{3N-6} \left[\frac{\partial V}{\partial R_i} \right]_0 R_i + \sum_{i=1}^{3N-6} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_i} \right]_0 R_i R_i + \dots \quad [5]$$

El primer término de [5] es el valor de la energía potencial en la configuración de equilibrio, la cual por convención se toma como cero, y debe entenderse como un punto referencial a partir del cual se mide esta energía. El segundo

término no es más que una pendiente, siendo esencialmente la fuerza que actúa entre los dos núcleos. Esta fuerza se hace nula en la distancia de equilibrio internuclear.

Por otro lado, considerando pequeñas vibraciones en la estructura, dentro de las aproximaciones del oscilador armónico se ignorarán en la serie los términos cúbicos y más altos. Entonces la serie truncada se convierte en,

$$2V = \sum_{j=1}^{3N-6} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial R_j \partial R_j} \right]_0 R_j R_j. \quad [6]$$

Donde las constantes de fuerza se definen como:

$$F_{jj} = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial R_j \partial R_j} \right]_0.$$

En vista de esta expresión la matriz constante de fuerza F es simétrica, es decir $F_{ij} = F_{ji}$.

Si los desplazamientos con que vibra una molécula diatómica son relativamente pequeños, luego R es pequeño y la ecuación [5] no sería más que la energía potencial de un oscilador armónico, donde la constante de fuerza es una medida de la curvatura de la energía potencial cerca de la distancia de equilibrio de enlace. Una curvatura muy estrecha en el foso corresponde a un valor grande de la constante de fuerza de enlace. Por

otra parte los términos superiores se pueden considerar como correcciones al modelo del oscilador armónico y se denominan términos anarmónicos.

Una expresión analítica que reproduce en excelente forma la curva de energía potencial intermolecular es el potencial de Morse,

$$V(x) = D_e(1 - e^{-\beta x})^2, \quad [7]$$

donde D_e y β son parámetros que dependen del tipo de molécula. El parámetro D_e es la energía de disociación de la molécula, medida desde el mínimo de la energía potencial, y β es una constante relacionada con la curvatura de la energía potencial en el mínimo, dada por:

$$\beta = 2\pi c \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}}, \quad [8]$$

μ es la masa reducida y $\tilde{\nu}$ su frecuencia en números de onda.

Modos de vibración

En las moléculas poliatómicas existen varios modos de vibración, debido a las tensiones de los enlaces y de las flexiones de los ángulos. El número necesario de coordenadas que especifican las posiciones de los N átomos de la molécula es $3N$. Los átomos pueden cambiar de posición variando una de sus coordenadas, de modo que el número de grados de libertad también es $3N$ (3). La vibración de una molécula poliatómica implica el movimiento de todos sus átomos. Este movimiento puede descomponerse en vibraciones independientes llamadas normales. Hay tantas vibraciones normales como grados de libertad de vibración, $3N-5$ o $3N-6$, si la molécula es lineal o no lineal respectivamente. En una vibración normal todos los átomos vibran a una

misma frecuencia y en fase. El movimiento real, es la resultante de cada una de las vibraciones o modos normales, siendo la energía en cada una de las frecuencias normales independiente de las demás, por lo que la energía vibracional total de la molécula es la suma de las energías de cada una de ellas (4).

El cálculo de frecuencias espectroscópicas de cualquier molécula en particular asume un conocimiento, no solamente de las masas nucleares y geometría de arreglo, sino también del campo de fuerza intramolecular. En la práctica, las frecuencias son conocidas, en cuanto a que son las únicas variables observadas experimentalmente; y a partir de las cuales se calcularían las constantes de fuerza (4).

Existen grandes dificultades en el cálculo de las constantes de fuerza, debido a que, incluso, considerando un campo de fuerza cuadrático, el número es mucho mayor que el de frecuencias observables. Esto significa que la evidencia experimental es insuficiente para determinar el campo de fuerza completamente. Ésta situación es la que más se presenta en moléculas poliatómicas. Una manera de incrementar el número de observables, mientras se deje el campo de fuerza inalterado, es por sustitución isotópica. Sin embargo, este aumento no es tan grande, porque existen ciertas relaciones entre las frecuencias de la molécula original y la sustituida isotópicamente que merman la posibilidad de encontrar más constantes de fuerza autónomas (5).

Recientes adelantos tanto en el diseño de sofisticados paquetes (softwares) computacionales, como en el mejoramiento de sus procesadores (hardwares) ha hecho posible el cálculo de éstas constantes de fuerza, al nivel cuántico con increíble grado de confiabilidad; siendo ya hoy en día de uso común por la mayoría de los espectroscopistas.

El uso de técnicas computacionales como una herramienta comenzó por los años setenta en su aplicación en moléculas poliatómicas pequeñas al nivel Hartree-Fock (HF) (6-8). En la actualidad, se han calculado inmensas matrices de más o menos moderadas y grandes moléculas como por ejemplo, benceno o naftaleno (9). La experiencia ha demostrado que la sobrevaluación de las constantes de fuerza de: a) enlace es de entre un 10 y 15%, b) ángulos de enlace entre 20 y 30%. En cambio, los términos de interacción fuera de la diagonal principal de la matriz constante de fuerza han sido de más o menos un 20%. Semejantes errores se traducen finalmente en una sobreestimación de las frecuencias vibracionales alrededor del 10%. De aquí, que se haya sugerido un procedimiento de escalamiento uniforme de estas constantes de fuerza al nivel mecano-cuántico como el que se emplea en el siguiente trabajo de investigación sobre la molécula de ciclopropeno (Figura 3).

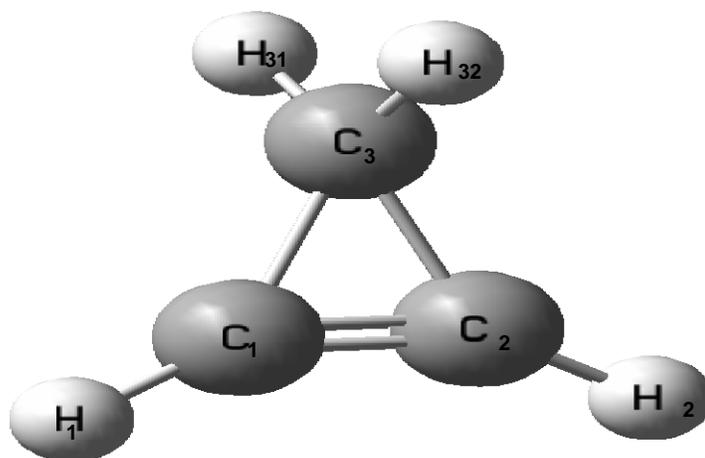


Figura 3. Molécula de ciclopropeno.

Ecuación secular

Las cantidades de interés en una molécula aislada bajo pequeñas vibraciones y con oscilaciones armónicas se resumen a través de la ecuación clásica secular:

$$GFL = L \Lambda \quad [9]$$

donde G y F son las matrices de energía cinética y potencial, respectivamente. L es la matriz de vectores propios, que corresponde a las amplitudes de cada uno de los modos de vibración. Finalmente, Λ es una matriz diagonal, correspondiente a los valores propios o frecuencias principales en cm^{-1}

$\lambda_i = 4\pi^2 c^2 \frac{V_i^2}{N}$, N representa el número de Avogadro, c la velocidad de la luz y V_i es el número de onda (10,11).

El procedimiento general se visualiza en partes y la resolución de la ecuación secular vibracional se denomina generalmente análisis normal de coordenadas.

Para llevar a cabo un análisis normal de coordenadas, se debe expresar en primer lugar, el hamiltoniano clásico de los sistemas que vibran en términos de un conjunto base aproximado de desplazamientos de coordenadas. Aunque pueden ser seleccionada una gran variedad de coordenadas, se esbozará el desarrollo de la ecuación secular en términos de un conjunto de desplazamientos internos o coordenadas R.

El hamiltoniano para un sistema de osciladores armónicos acoplados está dado por $H=T+V$, donde T y V representan las energías cinéticas y potenciales, respectivamente, de los osciladores. T y V se expresan en notación matricial por las siguientes definiciones:

$$2T = \mathbf{R}^T \mathbf{G}^{-1} \mathbf{R}, \quad [10]$$

$$2V = \mathbf{R}^T \mathbf{F} \mathbf{R}, \quad [11]$$

donde R, representa la derivada de los desplazamiento internos respecto al tiempo, siendo \mathbf{R}^T su transpuesta. \mathbf{G}^{-1} representa la inversa de la matriz

energía cinética, dependiente de la geometría y de las masas atómicas de la molécula. F representa la matriz constante de fuerza de cualquier sistema (5).

La matriz G de energía cinética y las constantes de fuerzas F, se relacionan con la matriz B de transformación entre coordenadas internas R y las de desplazamientos cartesianos, a través de las expresiones,

$$G = B M^{-1} B^T, \quad [12]$$

$$F = B^{-1} K (B^{-1})^T, \quad [13]$$

donde B como se dijo se define como:

$$R = Bq. \quad [14]$$

El parámetro M en [12], representa la matriz diagonal de masas atómicas referidas a cada átomo en una molécula cualquiera, y K en [13], la matriz constante de fuerza en coordenadas cartesianas. La ventaja de expresar la energía cinética por medio de la matriz G y F definida por [12] y [13], es que la matriz B se evalúa fácilmente por métodos trigonométricos a partir de una geometría dada en equilibrio (5).

Es importante señalar que en el caso de la transformación de la matriz constante de fuerza [13], la inversa de la matriz B se determina por la multiplicación de un conjunto de matrices ya que B no es una matriz cuadrada a través de:

$$B^{-1} = M^{-1} B^T G^{-1}. \quad [15]$$

Por su parte, también es importante definir las coordenadas normales Q definida en términos de coordenadas internas (R) a través de la ecuación:

$$R = LQ. \quad [16]$$

La matriz L de transformación, además de la definición dada en la página 8, ésta también representa la superposición de movimientos armónicos simples independientes llamados modos normales de vibración. Para cada modo normal Q_j todos los átomos vibran con la misma frecuencia y simultáneamente pasan a través de sus desplazamientos extremos y posiciones de equilibrio (5, 10,12).

Las coordenadas normales de vibración son independientes y se caracterizan por el hecho de que cuando la energía cinética y potencial se expresa en términos de éstas coordenadas, ambas energías asumen formas simples, sin términos con productos cruzados (5):

$$2T = \dot{Q}^T \dot{Q}, \quad [17]$$

$$2V = Q^T \Lambda Q. \quad [18]$$

En la expresión [18], Λ es una matriz diagonal con elementos λ_j . Sustituyendo la expresión $R=LQ$ en las ecuaciones [10] y [11], se obtienen:

$$2T = \dot{Q}^T (L^T G^{-1} L) \dot{Q}, \quad [19]$$

$$2V = Q^T (L^T F L) Q. \quad [20]$$

Comparando estas expresiones con las ecuaciones [17] y [18], se deducen:

$$L^T G^{-1} L = I, \quad [21]$$

$$L^T F L = A. \quad [22]$$

De las ecuaciones [21] y [22] surge la definición de la matriz energía cinética y constante de fuerza como:

$$\mathbf{G} = \mathbf{L}^* \mathbf{L} , \quad [23]$$

$$\mathbf{F} = [\mathbf{L}^{-1}]^* \mathbf{A} \mathbf{L}^{-1} . \quad [24]$$

Las ecuaciones [23] y [24] conducen a la ecuación secular clásica de la forma:

$$\mathbf{G} \mathbf{F} \mathbf{L} = \mathbf{L} \mathbf{\Lambda} .$$

El producto $\mathbf{G} \mathbf{F}$ no genera una matriz simétrica en el sentido de los elementos que la constituyen, y por lo tanto su cálculo necesita un gran aporte de tiempo computacional. El método Miyasawa permite reducir este tiempo computacional a través de la diagonalización de la matriz \mathbf{G} generando los vectores y valores propios, \mathbf{D} y $\mathbf{\Gamma}$ respectivamente:

$$\mathbf{G} \mathbf{D} = \mathbf{D} \mathbf{\Gamma} , \quad [26]$$

$$\mathbf{W} = \mathbf{D} \mathbf{\Gamma}^{-1/2} , \quad [27]$$

$$\mathbf{G} = \mathbf{W} \mathbf{W}^* , \quad [28]$$

sustituyendo la ecuación [28] en [25] se obtiene el producto $\mathbf{G} \mathbf{F}$ simetrizado:

$$\mathbf{H} = \mathbf{W}^* \mathbf{F} \mathbf{W} . \quad [29]$$

Diagonalizando la ecuación [29] se obtiene los vectores y valores propios Y y Λ ,

$$W^{\dagger}FWY = Y\Lambda, \quad [30]$$

donde $L= WY$ que surge de comparar la ecuación [30] con [25].

Distribución de la energía potencial

La distribución de energía potencial (PEDs, de las siglas en inglés Potential Energy Distribution) obtenida a partir de la matriz \underline{L} , proporciona un medio conveniente para representar la contribución a la energía potencial del sistema a partir de la simetría o coordenadas de desplazamiento interno. Esta PEDs es particularmente útil para la comprensión del origen de los modos “grupos de frecuencias” y en el esclarecimiento del acoplamiento de los modos vibracionales de especies con la misma simetría. La energía potencial [20] se puede escribir de forma algebraica en coordenadas de simetría como:

$$2V = \sum_{i=1}^n (dQ_i)^2 \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \underline{L}_{ji} \underline{L}_{ki} E_{jk} \quad [31]$$

Siendo $\underline{L}=\underline{U}\underline{L}$ y $\underline{E}=\underline{U}\underline{F}\underline{U}^{\dagger}$, donde u es la matriz de simetría y será definida más adelante. n representa el número de modos normales y \underline{E}_{jk} y \underline{L}_{ji} , por ejemplo, son elementos de las matrices \underline{E} y \underline{L} , respectivamente. Introduciendo λ_i como un factor de normalización y multiplicando y dividiendo por 100 la ecuación [31] entonces:

$$2V = 10^{-2} \sum_{i=1}^n \frac{D_i (dQ_i)^2 \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n 100(\underline{L}_{ji} \underline{L}_{ki} E_{jk})}{\lambda_i}, \quad [32]$$

donde,

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{F_{ij} F_{ji}}{\lambda_i} = 1. \quad [33]$$

La contribución a la energía potencial de los modos normales i a partir de los desplazamientos de las coordenadas de simetría j es, por lo tanto, dada por la

expresión $100 \frac{F_{ij} F_{ji}}{\lambda_i}$. Además, la contribución a la energía potencial de los modos normales i de la interacción entre las coordenadas de simetría i y j

se da por $2(100) \frac{F_{ij} F_{ji}}{\lambda_i}$. El factor 2 surge de que $F_{jk}=F_{kj}$. Aunque los elementos de la PEDs son a menudo interpretados en términos del porcentaje de contribución a la energía potencial de los modos normales de las coordenadas de desplazamiento, esto es, tal vez la mejor forma para ver la PEDs para un determinado modo normal simple, cuyos elementos deben sumar 100. De esta manera, no surgen problemas interpretando términos que estén mayores a 100 o valores negativos. Un término negativo de la PEDs es derivado de un valor negativo para F_{ji} o F_{jk} y es relacionado con el desplazamiento de dos modos acoplados en un mínimo de energía potencial (13).

Constantes de fuerza

En mecánica cuántica, el análisis vibracional fue llevado a cabo a través de la determinación de la matriz Hessiana f_{CART} , que representa las derivadas de segundo orden del potencial V con respecto al desplazamiento de los átomos en coordenadas cartesianas (14):

$$f_{\text{CART}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right)_0, \quad [34]$$

Esta matriz es de orden $3N \times 3N$ (N es el número de átomos), donde $\xi_1, \xi_2, \xi_3 \dots \xi_{3N}$ son usados para los desplazamientos en coordenadas cartesianas, $\Delta_{X1}, \Delta_{Y1}, \Delta_{Z1} \dots \Delta_{ZN}$. La ecuación [31], se refiere al hecho de que las derivadas parciales se determinan cuando los átomos se encuentran en sus posiciones de equilibrio, siendo cero su primera derivada. El cálculo es llevado a cabo usando el programa Gaussian 03W.

El procedimiento que se sigue a continuación es convertir las coordenadas cartesianas a coordenadas ponderadas:

$$f_{MWCJ} = \frac{f_{CARTJ}}{\sqrt{m_I m_J}} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0, \quad [35]$$

donde $q_1 = \sqrt{m_I} \xi_1 = \sqrt{m_I} \Delta_{X1}$, $q_2 = \sqrt{m_I} \xi_2 = \sqrt{m_I} \Delta_{Y1}$ y así sucesivamente. Estas coordenadas q_1, q_2, \dots, q_n , son las coordenadas nucleares ponderadas o simplemente nucleares.

El próximo paso es determinar los ejes de inercia a través del traslado del centro de masa al origen, hallando los momentos y productos de inercia con el fin de encontrar la matriz, que diagonalice el tensor momento de inercia. Usando esta matriz se encuentran los vectores correspondientes a las rotaciones y traslaciones.

El centro de masa se define usualmente como:

$$R_{COM} = \frac{\sum_{\alpha} m_{\alpha} r_{\alpha}}{\sum_{\alpha} m_{\alpha}}, \quad [36]$$

donde la suma se desarrolla sobre los átomos α , el sistema de coordenadas es trasladado al centro de masa a través de $r_{CM\alpha} = r_{\alpha} - R_{CM}$, donde $r_{CM\alpha}$ es la

distancia desde el centro de masa a la partícula α en el nuevo sistema de coordenadas. El siguiente paso es calcular los momentos de inercia (elementos diagonales) y los productos de inercia (elementos fuera de la diagonal) del tensor momento de inercia (I):

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (z_{y,\alpha}^2 + z_{z,\alpha}^2) & - \sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha} z_{y,\alpha} & - \sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha} z_{z,\alpha} \\ - \sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha} z_{y,\alpha} & \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + z_{z,\alpha}^2) & - \sum_{\alpha} m_{\alpha} y_{\alpha} z_{z,\alpha} \\ - \sum_{\alpha} m_{\alpha} x_{\alpha} z_{z,\alpha} & - \sum_{\alpha} m_{\alpha} y_{\alpha} z_{z,\alpha} & \sum_{\alpha} m_{\alpha} (x_{\alpha}^2 + y_{\alpha}^2) \end{pmatrix} \quad [37]$$

Los vectores momentos y tensor de inercia se convierten en vectores (D) que representan a la rotación y traslación del sistema. Con la ayuda de la matriz transformación D, se transforma la matriz Hessiana f_{CMP} , en una nueva matriz de coordenadas internas, de sólo coordenadas N_{VIB} correspondientes con los modos vibracionales. La transformación se lleva a cabo a través de la siguiente ecuación:

$$f_{INT} = D^+ f_{MWC} D \quad [38]$$

La submatrix $N_{VIB} \times N_{VIB}$ de f_{INT} , representa las constantes de fuerza en coordenadas internas, la cual es diagonalizada para obtener los N_{VIB} valores propios ($\lambda = 4\pi^2\nu^2$) y N_{VIB} vectores propios (L) (14).

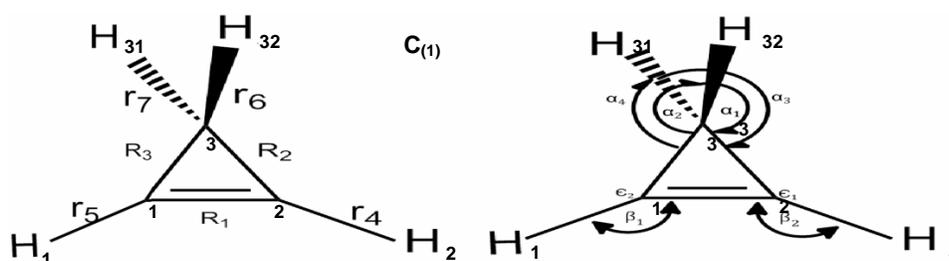
Coordenadas internas

El interés de usar las frecuencias observadas se fundamenta en la necesidad de obtener información acerca de la estructura molecular y derivar parámetros directamente relacionados a ellas. En tal sentido, es necesario definir cierto tipo de coordenadas, llamadas internas que describan todos los grados de libertad vibracionales de una molécula. Estas son: enlace (r_i y R_i), deformación angular (α_i y β_i), torsión (ϵ) y deformación angular fuera del plano (ω).

Cada una de estas coordenadas puede definirse como la diferencia entre una función escalar de vectores de posición en una configuración distorsionada y la misma función en la configuración de equilibrio (15).

Para una molécula no lineal existen $3N-6$ coordenadas internas que corresponden a la diferencia del total de coordenadas y los 6 desplazamientos que relacionan tanto la orientación respecto al centro de masa (rotación) y la orientación en relación al espacio (traslación). Estas coordenadas representan las variaciones interatómicas y de los ángulos de enlace, describiendo solo los movimientos internos en la molécula. Los tipos de coordenadas internas usadas en este trabajo están representadas esquemáticamente en la Figura 4 y son las siguientes (16) :

1. Coordenada *stretching* del enlace: determina la variación de la longitud del enlace químico. Aquí se representa por R_i y r_i .
2. Coordenada *bending* en el plano: determina la variación del ángulo entre dos enlaces químicos en relación a un tercero. Se representa por α_i y β_i .
3. Coordenada de *torsion*: determina la variación del ángulo diedro entre los planos determinados por tres enlaces consecutivos que enlazan cuatro átomos. Se representa por ϵ .



1 Figura 4. Coordenadas internas para el ciclopropano.

Es importante señalar que estas coordenadas son inafectadas por las rotaciones y traslaciones de la molécula como un todo, puesto que describen solo los movimientos vibracionales de la misma.

La molécula de ciclopropeno pertenece al grupo puntual de simetría C_{2v} y posee 15 modos normales de vibración: $\tilde{A}_V = 6A_1 + 2A_2 + 4B_1 + 3B_2$ y su análisis normal vibracional está sobre la base de una asignación vibracional previamente realizada (17).

Coordenadas de simetría

Las coordenadas de simetría (S) son aquellas que permiten combinar de manera apropiada las diferentes coordenadas internas de un sistema molecular, simplificando en bloques o determinantes más pequeños e independientes su determinante secular. Esta transformación se lleva a cabo de acuerdo con las especies de simetría apropiadas relacionadas con el grupo puntual de la molécula de estudio (5).

Para la transformación entre estas coordenadas se escribe la ecuación matricial:

$$S = UR, \quad [39]$$

donde U es una matriz ortogonal que puede ser determinada por la construcción de vectores de proyección o de simetría (5).

La energía potencial y cinética se expresa en coordenadas de simetría de la siguiente manera:

$$\underline{F} = \underline{U} F \underline{U}^+, \quad [40]$$

$$\underline{G} = \underline{U} \underline{G} \underline{U}^T .$$

[41]

Las coordenadas de simetría suelen parecerse a las coordenadas normales de vibración, en que cada S, pertenece a una especie de simetría del grupo puntual molecular. Por supuesto, es posible plantear una transformación del conjunto de coordenadas de simetría para el conjunto de coordenadas normales [39], como resultado de que cada Q se puede expresar como una combinación lineal de las coordenadas S (5).

$$S = LQ. \quad [42]$$

El ciclopropeno posee 4 elementos de simetría provenientes del grupo puntual C_{2v} , arrojando 4 especies de vibración representada a través de los símbolos de Mulliken A_1 B_1 (especies simétricas) y A_2 B_2 (especies antisimétricas). El sistema de coordenadas internas y simétricas que se eligieron en este trabajo están representadas en las tablas 1 y 2 correspondientes a la figura 4, aplicadas tanto en Molvib como en Gaussian 03W.

Tabla 1. Coordenada de simetría para el ciclopropeno (16).

Descripción	Coordenadas de Simetría
C=C <i>Stretching</i>	$S_1 = R_1$
C-C <i>Stretching</i> dentro del anillo simétrico	$S_2 = R_2 + R_3$
=C-H <i>Stretching</i> fuera del anillo simétrico	$S_3 = r_4 + r_5$
C-H <i>Stretching</i> fuera del anillo simétrico	$S_4 = r_6 + r_7$
C=C-H <i>Bending</i> fuera del anillo en el plano	$S_5 = \beta_1 + \beta_2$
C-C-H <i>Bending</i> fuera del anillo	$S_6 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4$
H-C-C=C <i>Wagging</i>	$S_7 = \epsilon_1 - \epsilon_2$
C-C-H <i>Bending</i> fuera del anillo	$S_8 = \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4$
C-C <i>Stretching</i> dentro del anillo antisimétrico	$S_9 = R_2 - R_3$
C-H <i>Stretching</i> fuera del anillo antisimétrico	$S_{10} = r_4 - r_5$
C=C-H <i>Bending</i> fuera del anillo en el plano	$S_{11} = \beta_1 - \beta_2$
C-C-H <i>Bending</i> fuera del anillo	$S_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4$
=C-H <i>Stretching</i> fuera del anillo antisimétrico	$S_{13} = r_6 - r_7$
H-C-C=C <i>Wagging</i>	$S_{14} = \epsilon_1 + \epsilon_2$
C-C-H <i>Bending</i> fuera del anillo	$S_{15} = \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4$

Tabla 2. Coordenadas de simetría asignadas por el paquete computacional Gaussian 03W.

Descripción	Coordenadas de simetría
C=C <i>Stretching</i>	S ₁ = R ₁
C-C <i>Stretching</i> dentro del anillo	S ₂ = R ₂
=C-H <i>Stretching</i> fuera del anillo	S ₃ = r ₄
=C-H <i>Stretching</i> fuera del anillo	S ₄ = r ₅
C-H <i>Stretching</i> fuera del anillo	S ₅ = r ₆
C-H <i>Stretching</i> fuera del anillo	S ₆ = r ₇
C-C-C <i>Bending</i> fuera del anillo	S ₇ = ö ₁
C=C-H <i>Bending</i> fuera del anillo en el plano	S ₈ = â ₁
C=C-H <i>Bending</i> fuera del anillo en el plano	S ₉ = â ₂
C-C-H <i>Bending</i> fuera del anillo	S ₁₀ = á ₁
C-C-H <i>Bending</i> fuera del anillo	S ₁₁ = á ₃
<i>Wagging</i>	S ₁₂ = ù ₁
<i>Wagging</i>	S ₁₃ = ù ₂
H-C-C=C <i>Torsion</i>	S ₁₄ = ô ₃
H-C-C=C <i>Torsion</i>	S ₁₅ = ô ₅

Química Cuántica Computacional

Para describir el estado de un sistema en mecánica cuántica, se postula la existencia de una función de onda o función de estado (ψ). Dicha función se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad [43]$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano y, E , es la energía.

La ecuación de Schrödinger para un átomo monoeléctrico tiene solución exacta. Sin embargo, a causa de los términos de repulsión interelectrónica del hamiltoniano, la ecuación de Schrödinger para átomos polielectrónicos y moléculas no es separable en ningún sistema de coordenadas, y no puede resolverse en forma exacta. Así pues, se deben usar métodos aproximados.

La química computacional, es una disciplina que se extiende más allá de los límites tradicionales que separan la química, la física, la biología y la ciencia de la computación, permitiendo la investigación de átomos, moléculas y macromoléculas mediante un sistema de ordenadores, cuando la investigación de laboratorio sea inapropiada, impracticable o imposible.

Los elementos de la matriz constante de fuerza F son totalmente desconocidos, por lo que, en este trabajo de investigación se hizo uso del paquete computacional Gaussian 03W, para evaluar los elementos matriciales de F , basados en la función de onda total de la molécula construida a través de funciones base 6-31g - 6-311g, funciones de polarización, funciones difusas, y bajo dos tipos de procedimientos mecano-cuánticos o métodos. De los métodos *ab initio* (del latín: desde sus inicios) se aplicaron el de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por siglas en inglés, Density Functional Theory) y la teoría de perturbaciones de Möller-Plesset. Los métodos *ab initio* realizan cálculos basados solo en las leyes cuánticas sin emplear datos experimentales y, donde cada movimiento electrónico está descrito por una función de una partícula, la cual no depende explícitamente de los movimientos instantáneos de otros. El método DFT, se fundamenta en la estructura electrónica del estado fundamental basada en la distribución de la densidad electrónica, donde esta densidad, representa la variable utilizada para obtener las diferentes energías del sistema, a través de funcionales cuya resolución se lleva a cabo por aproximaciones tanto de la energía cinética, intercambio y correlación electrónica. Mientras que, la teoría de perturbaciones Möller-Plesset es un método no variacional que permite obtener aproximaciones de los valores y funciones propias de un sistema, tomando como punto de partida a un sistema referencial, que preferentemente debe tener alguna semejanza con el sistema que se desea estudiar; el método consiste en identificar dentro del hamiltoniano perturbado qué parte de éste corresponde a un problema con solución conocida (hamiltoniano no perturbado en caso que su solución sea

analítica) y considerar el resto como un potencial que modifica al anterior hamiltoniano; dicha identificación permite escribir el hamiltoniano perturbado como una combinación lineal de los hamiltonianos sin perturbar y a las energías como las energías del problema sin perturbar más términos correctivos (18,19, 20).

Método Force

Como se dijo a través de la ecuación [35], cuánticamente las constantes de fuerza se estarán determinando como:

$$F_j = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad [44]$$

Matemáticamente existen tres métodos para llevar a cabo esta diferenciación:

- (A) Dos veces numéricamente.
- (B) Dos veces analíticamente.
- (C) Primero de forma analítica y luego numérica.

El método (A) consiste en calcular la energía en puntos de una malla de dos dimensiones para diferentes valores de q_i y q_j , para luego, generar una ecuación que represente a una superficie con esos puntos. Diferenciando esa ecuación de superficie se conduce a la configuración de equilibrio y a las constantes de fuerza. Según (26), el método (A) presenta serias desventajas en relación al gran aporte de tiempo computacional, debido al cálculo de la función de onda para numerosas configuraciones nucleares que a su vez incluye dos diferenciaciones numéricas para cada configuración. De aquí que surge la aplicación del método (B) en el cual se llevan a cabo solo dos diferenciaciones de forma analítica. Este método requiere la evaluación de

derivadas definidas en base a parámetros variacionales, energía del sistema y coordenadas nucleares. Sin embargo al llevar a cabo cálculos para diferentes coordenadas nucleares es necesaria la diferenciación numérica, es aquí donde la economía de este método desaparece. En el método (C) la energía es primeramente diferenciada de forma analítica, es decir la fuerza que actúa en dirección de q_i a través de la expresión:

$$f_i = \frac{\partial E}{\partial q_i}, \quad [45]$$

de esta forma, se determina la geometría de equilibrio cuando las coordenadas nucleares se relajan de tal forma que la fuerza neta [44] sobre los átomos se desvanezcan. Por su lado, las constantes de fuerza F_{ij} , se evalúan numéricamente al tomar la derivada negativa de la fuerza f_i en función de q_j , cerca de la configuración de equilibrio. Este método es más preciso que los anteriores ya que necesita solo una diferenciación numérica. Además, la dependencia de los parámetros variacionales con las coordenadas nucleares no se encuentra reflejada en las fórmulas utilizadas y es ventajoso ya que las constantes fuerzas F_{ij} se obtienen variando solo una de las coordenadas (q_j).

Dada una función de onda ψ asumida entonces la expresión para el método *Force* es la siguiente:

$$f_i = -\frac{dE}{dq_i} = -\left\langle \psi \left| \frac{\partial H}{\partial q_i} \right| \psi \right\rangle - 2 \left\langle \frac{\partial \psi}{\partial q_i} \left| H \right| \psi \right\rangle, \quad [46]$$

donde el primer termino es la fuerza de Hellmann-Feynman, el cual se calcula de forma sencilla por ser $\frac{\partial H}{\partial q_i}$ el operador de un electrón. El segundo termino se denomina la fuerza de la funcion de onda (ffo), y cuando se anula, la ecuacion [46] representa al teorema de Hellmann-Feynman. El termino ffo se anula en

[46] solo cuando se ha hecho una optimización geométrica, para el cálculo frecuencial (21,22).

Paquete computacional Gaussian 03W

Gaussian 03W es un sistema de programas conectados para ejecutar una variedad de cálculos de estructura electrónica. El nombre se origina de la utilización de orbitales gaussianos para acelerar los cálculos en comparación con aquellos que utilizan orbitales de tipo Slater, además de representar una opción para mejorar el rendimiento de las capacidades de computación de los medios actuales de hardware, luego de los cálculos Hartree-Fock.

Este software es capaz de predecir muchas propiedades moleculares y reacciones químicas, incluyendo: energías, estructuras moleculares, estructuras de estado de transición, frecuencias vibracionales, espectro infrarrojo y raman, propiedades termodinámicas, energías de reacción y de enlace, trayectorias de reacción, orbitales moleculares, cargas atómicas, apantallamiento en resonancia magnética nuclear y susceptibilidad magnética, afinidades electrónicas y potenciales de ionización, polarización e hiperpolarización, potenciales electrostáticos y densidades electrónicas. Está diseñado para estudiar sistemas en fase gaseosa y en solución, en el estado fundamental y estados excitados; lo que permite explorar áreas de interés químico como efectos del sustituyente, mecanismos de reacción, SEP, energías de excitación, etc.

Paquete computacional Molvib 7.0 y el método de Pulay

Molvib 7.0 es un programa usado para el cálculo de las constantes de fuerza. Este programa puede ser utilizado para la ampliación de campos de fuerza vibracionales mediante el tratamiento de los factores de escala como constantes de fuerza común.

Para resolver, la ecuación secular [25], $GFL=L\Lambda$, la matriz F es determinada teóricamente (a través de cálculos mecano-cuánticos), estos elementos contienen asociados algunos errores sistemáticos. Para eliminar dichos errores se propuso la siguiente transformación:

$$F' = S^{1/2} F S^{1/2}, \quad [47]$$

donde F' , es la matriz constante de fuerza en términos de las coordenadas internas escaladas, y S, es la matriz diagonal que contiene los factores de escala s_i . En la ecuación [47], si s_i y s_j son los factores de escala para F_{ii} y F_{jj} , respectivamente, entonces para calcular F_{ij} se determina $\sqrt{s_i s_j}$ de manera que los términos de acoplamiento no son escalados de manera independiente.

Los factores de escala son tratados como constantes de fuerzas ordinarias y se determinan a través del uso de Jacobianos por ajuste de mínimos cuadrados (método Gauss-Newton (29)). La expresión utilizada es la siguiente:

$$\Delta s = (J^T P J)^{-1} J^T P \Delta \Lambda, \quad [48]$$

donde $P = 1/\lambda_{\text{observada}}$, es la matriz diagonal de peso, $\Delta \Lambda$ es la diferencia entre las frecuencias observada y calculadas, y J son los Jacobianos que vienen determinados por:

$$J_{im} = \sum_k L_{ij} L_{ki} z_{jk}^m, \quad [49]$$

\underline{Z} es una matriz simetrizada que relaciona las posiciones de las constantes de fuerza dentro la matriz, y L es la matriz de vectores propios también en coordenadas de simetría.

Una contracción a lo largo de las coordenadas es equivalente al estiramiento de una función a lo largo de las coordenadas y viceversa, obviamente en la ecuación [47] significa que el vector desplazamiento de las coordenadas internas originales, $\ddot{A}R$, utilizados para la evaluación de la función de la energía potencial armónica, es transformado a través de:

$$\Delta R' = S^{-1/2} \Delta R, \quad [50]$$

donde $\ddot{A}R'$ es el vector de los desplazamiento de las coordenadas internas escaladas. Transformando a la ecuación secular [25] a:

$$GF'L' = L'\Lambda', \quad [51]$$

donde F' es la matriz constante de fuerza escalada, y G es la matriz inversa de la energía cinética en términos de las coordenadas internas originales. Las frecuencias fundamentales que resultan (determinadas por los elementos de la matriz Λ') son consideradas libres de errores sistemáticos de las constantes de fuerzas teóricas. El método de escalamiento de Pulay en términos generales es equivalente al estiramiento de la función energía potencial armónica a lo largo de las coordenadas internas (13, 23-25).

Debido a la inconveniencia en la transferibilidad entre constantes de fuerza (CF) de moléculas similares, se hace necesario realizar cálculos *ab initio* y, con ello, obtener una matriz CF. Sin embargo, factores como la anarmonicidad impiden que dicho cálculo se considere exacto. Por ello, se realiza un proceso de escalamiento de los elementos diagonales de matriz CF, pero manteniendo

como fijos los elementos fuera de diagonal y así, reproducir las frecuencias experimentales. Dichos factores de escala no han sido obtenidos para el caso de ciclopropano, con la consecuencia de que al calcular propiedades termodinámicas como la entropía o la capacidad calorífica se generan errores de consideración.

METODOLOGÍA

Optimización de la geometría

Para encontrar la geometría del mínimo de energía, se especificó primeramente una estructura inicial a través del software Gaussview, luego, fue seleccionado el método y conjunto base. Éstos resultados se almacenaron en un archivo de entrada para que fueran leídos por el programa Gaussian 03W y se procedió al cálculo de los diferentes mínimos a través de las derivadas de la energía potencial con respecto a las coordenadas nucleares. El cálculo se realizó, primeramente, en la geometría de partida, luego, las coordenadas para un subconjunto de átomos se cambiaron y se calculó un nuevo punto de energía aislado para determinar la energía de la nueva conformación. La primera o segunda derivada de la energía (según el método) con respecto a las coordenadas atómicas, determinó cuánto y en qué dirección se debió cambiar el siguiente incremento de geometría. Posteriormente, se realizó el cambio y determinó la energía y sus derivadas. El procedimiento fue llevado a cabo hasta que se alcanzó los diferentes mínimos de energía. En dicho mínimo, la estructura se encuentra lo suficientemente relajada, lo que permitió obtener una matriz constante de fuerza (o hessianas) y, con ello, sus frecuencias vibracionales. La obtención de valores “todos” positivos fue una indicación de que se ha alcanzado un mínimo global. Se realizó una minimización de la molécula de ciclopropano utilizando los métodos, DFT y MP2, y los conjuntos bases 6-31g, 6-31gd, 6-31gdp, 6-31g2dp, 6-31g2d2p, 6-31g++dp, 6-311g, 6-311gd y 6-311gdp.

Frecuencias vibracionales y constantes de fuerza

Los cálculos de optimización de energía y geometría ignoran las vibraciones moleculares del sistema. Gaussian 03W, es capaz de computar estas vibraciones en un estado basal o excitado, permitiendo predecir las frecuencias

y las intensidades de las líneas espectrales, es decir la dirección y la magnitud del desplazamiento nuclear que ocurre cuando un sistema absorbe un quantum de energía.

Para realizar los cálculos frecuenciales, fue necesario que las estructuras se encontraran previamente optimizadas bajo los mismos métodos y bases. Luego, partiendo de que la molécula de estudio posee un grupo puntual C_{2v} , se obtuvieron un conjunto de 15 frecuencias vibracionales pertenecientes a la región infrarroja del espectro electromagnético, las cuales, se clasificaron de acuerdo con su modo de vibración como: 6 de la especie A_1 , 2 de la especie A_2 , 4 de B_1 y 3 vibraciones de la especie B_2 , y a sus coordenadas de simetría presentadas en las tablas 1 y 2. Las constantes de fuerza resultantes de los cálculos *ab initio* fueron escaladas con la ayuda de Molvib 7.0, y así se pudo obtener los diferentes factores de escala. El procedimiento involucro un ajuste por mínimos cuadrados de las constantes de fuerza hasta que las frecuencias teóricas fueron casi iguales a las frecuencias experimentales.

Para llevar a cabo el ajuste de las constantes fuerza, se usaron las frecuencias vibracionales teóricas, así como también, las experimentales de la molécula de ciclopropeno incluyendo las sustituidas isotópicamente. Usando la matriz constantes de fuerza en coordenadas cartesianas proveniente de Gaussian 03W, y optimizada en diferentes conjuntos bases, como dato de entrada para Molvib 7.0 y las coordenadas de simetría, se escalaron las constantes de fuerza en Molvib 7.0 para los conjuntos bases 6-31g, 6-31gd, 6-31gdp, 6-31g2dp, 6-31g2d2p, 6-31g++dp, 6-311g, 6-311gd y 6-311gdp, obteniéndose de esta manera resultados distintos. Todas las simulaciones en Gaussian, se llevaron a cabo tomando en cuenta las condiciones de laboratorio de 1,00 atm de presión, 273,15 K y factor de corrección 1,00.

Cálculo de factores de escala en Molvib 7.0

Los factores de escala en Molvib, son tratados como constantes de fuerza ordinarias y se calculan con la ecuación [48], a través, de un procedimiento por mínimos cuadrados, al comparar las frecuencias vibracionales calculadas con las observadas.

Para realizar este cálculo, se introdujeron las coordenadas atómicas y las constantes de fuerza en coordenadas cartesianas provenientes de Gaussian 03w en un archivo de entrada para que fueran leídos por Molvib 7.0. Finalmente, el uso de un determinado conjunto de coordenadas internas agrupadas de acuerdo con su simetría, se obtuvieron las frecuencias vibracionales.

El cálculo para los factores de escala se puede realizar basado en el método de Pulay, donde las constantes de fuerza en coordenadas internas f_{ij} son transformadas de acuerdo con la ecuación [47] o la expresión:

$$f_{ij} = \sqrt{s_i s_j} f_i \quad [52]$$

Donde los factores s_i y s_j son usualmente menores que 1.

También existen otros métodos para determinar los diferentes factores de escala. El método más simple (SCALF=1) en el cual si el factor $\sqrt{s_i s_j}$ que aparece frente de las constantes de fuerza no diagonales durante el proceso iterativo es constante, significa que el cálculo tiene que ser repetido. Este proceso tiende a converger después de 4 o 5 procesos iterativos. El método (SCALF=2), donde los factores de escala de las constantes de fuerza no diagonales son actualizados durante cada iteración, y por último el método

(SCALF=3,) el cual usa factores de escala individuales para los elementos diagonales y no diagonales de la matriz constante de fuerza.

El método SCALF=2 fue el utilizado en este trabajo de investigación para el escalamiento de las constantes de fuerza de la molécula de ciclopropeno, asegurando la actualización de los factores de escala no diagonales durante cada ciclo de cálculo.

DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Se llevó a cabo una optimización de los parámetros geométricos de la molécula de ciclopropeno con el programa Gaussian 03W, bajo los métodos DFT y MP2, permitiendo localizar dentro de la superficie de energía potencial mínimos que generaron estructuras de equilibrio para el compuesto de ciclopropeno, utilizando como geometría de partida la generada por el software Gaussview. En las tablas 3 a 5, se comparan los valores de los parámetros estructurales obtenidos con la base 6-31g y 6-311gdp bajo los métodos B3LYP, PBEPBE y MP2 con los observados. Una base pequeña 6-31g, permite observar lo conveniente de aumentar el tamaño de la base a 6-311gdp, ya que se aprecia una convergencia de los resultados hacia los experimentales. Las longitudes de enlace C=C, C-C, C-H (vinil) y C-H (metileno) de la base 6-311gdp en B3LYP, dieron valores muy cercanos a los observados (16), indicando que los funcionales de intercambio de (B) y el funcional de correlación (LYP) describieron de mejor forma a estos parámetros estructurales del ciclopropeno, mientras que, el ángulo H-C-H presento mayor concordancia en el método no variacional MP2. El aumento del tamaño de la base también pone en evidencia la influencia de la correlación electrónica y su importancia para la correspondencia entre la teoría y el experimento.

Tabla 3. Parámetros de optimización del ciclopropeno para el método B3LYP y bases 6-31g y 6-311gdp.

Parámetros	$r_{C=C}$ (Å)	r_{C-C} (Å)	r_{C-H} (vinil) (Å)	r_{C-H} (metileno)(Å)	$\acute{a}_{C=C-H}$ (°)	\acute{a}_{H-C-H} (°)
6-31g	1,304	1,526	1,075	1,091	149,7	113,4
6-311gdp	1,290	1,509	1,076	1,091	149,8	113,6
Observado	1,296	1,509	1,070	1,087	149,9	114,7

Tabla 4. Parámetros de optimización del ciclopropeno para el método PBEPBE y bases 6-31g y 6-311gdp.

Parámetros	$r_{C=C}$ (Å)	r_{C-C} (Å)	r_{C-H} (vinil) (Å)	r_{C-H} (metileno) (Å)	$\acute{a}_{C=C-H}$ (°)	\acute{a}_{H-C-H} (°)
6-31g	1,315	1,531	1,084	1,100	149,8	113,4
6-311gdp	1,301	1,514	1,085	1,099	149,8	113,6
Observado	1,296	1,509	1,070	1,087	149,9	114,7

Tabla 5. Parámetros de optimización del ciclopropeno para el método MP2 y bases 6-31g y 6-311gdp.

Parámetros	$r_{C=C}$ (Å)	r_{C-C} (Å)	r_{C-H} (vinil) (Å)	r_{C-H} (metileno) (Å)	$\acute{a}_{C=C-H}$ (°)	\acute{a}_{H-C-H} (°)
6-31g	1,321	1,544	1,079	1,091	149,2	114,2
6-311gdp	1,304	1,513	1,077	1,090	150,0	114,3
Observado	1,296	1,509	1,070	1,087	149,9	114,7

Los cálculo *ab initio* de los campos de fuerza para el ciclopropeno, y su derivado de deuterio bajo la misma simetría C_{2v} , fue llevado a cabo bajo los mismos métodos utilizados en la optimización y los conjuntos bases 6-31g, 6-31g++dp, 6-311gd y 6-311gdp, generando las diferentes frecuencias fundamentales de vibración armónica.

En la tabla 6, se pueden observar los valores de las frecuencias vibracionales calculadas a través del método PBEPBE usando el programa Gaussian 03W. Para este método híbrido del DFT, se obtuvieron frecuencias más cercanas a

las observadas, indicando que la aproximación del gradiente, a través del funcional de correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof, describió de forma adecuada el sistema vibracional de estudio, por lo tanto, fue utilizado como referencia para llevar a cabo el análisis normal de coordenadas para la molécula de ciclopropeno.

En la tabla 7, se presentan las frecuencias calculadas por Gaussian para el derivado de deuterio de la molécula de ciclopropeno. El análisis vibracional de la molécula de ciclopropeno deuterada fue esencial para la determinación del campo de fuerza en su totalidad, debido, a que al sustituir los átomos de hidrógenos por átomos de deuterio, ocurre un cambio en la masa reducida de la molécula repercutiendo en una disminución de la frecuencias fundamentales sin alterar el campo de fuerza de la molécula original.

Como puede notarse, existen grandes diferencias entre los valores de las frecuencias calculadas con el programa Gaussian y los valores observados. Esto, a causa de que las coordenadas internas que utiliza Gaussian son determinadas a partir del momento de inercia y el centro de masa de la molécula, por lo tanto, no representa con gran exactitud los movimientos entorno a los enlaces y ángulos de la misma. De aquí, el interés de utilizar programas computacionales como Molvib, que permiten ajustar las constantes de fuerza provenientes del Gaussian, a coordenadas suministradas al programa que si se ajustan al movimiento de la molécula. La asignación de estas coordenadas, debe tener consistencia interna entre los campos de fuerza, distribución de la energía potencial y en general un ajuste con la frecuencia.

Los resultados provenientes del Gaussian 03W para el método PBEPBE, fue escalado con las frecuencias vibracionales observadas a través del programa Molvib 7.0 generando factores de escala que permitieron ajustar las constantes

de fuerza y frecuencias de vibración a las frecuencias observadas bajo el método de Pulay basado en el ajuste por mínimos cuadrados y empleando el comando SCALF=2.

Tabla 6. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas en cm^{-1} por el programa Gaussian 03W, para el método PBEPBE y los diferentes conjuntos bases para el ciclopropeno.

	Frecuencia observada	Frecuencia calculada 6-31g	Frecuencia calculada 6-31g++dp	Frecuencia calculada 6-311gd	Frecuencia calculada 6-311gdp
B₁	569,0	540,7	565,9	562,2	580,2
B₂	769,0	765,1	773,9	773,3	775,8
A₂	815,0	803,5	806,0	805,3	825,8
A₁	905,0	893,9	895,5	889,8	893,7
A₂	996,0	982,4	985,0	983,0	987,6
B₂	1011,0	1004,6	986,1	991,8	988,0
B₂	1043,0	1058,7	1036,1	1026,7	1029,2
B₁	1088,0	1086,0	1079,6	1086,2	1076,5
A₁	1105,0	1156,9	1139,0	1143,4	1139,4
A₁	1483,0	1515,5	1480,2	1485,0	1471,5
A₁	1653,0	1727,9	1691,1	1691,5	1689,6
A₁	2909,0	3093,7	2984,6	2966,0	2971,3
B₁	2995,0	3168,1	3049,3	3028,0	3034,4
B₂	3116,0	3313,7	3195,8	3168,0	3180,5
A₁	3152,0	3364,8	3240,0	3214,7	3226,7

Tabla 7. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas en cm^{-1} por el programa Gaussian 03W, para el método PBE/PBE y los diferentes conjuntos bases para el ciclopropeno deuterado.

	Frecuencia observada	Frecuencia calculada 6-31g	Frecuencia calculada 6-31g++dp	Frecuencia calculada 6-311gd	Frecuencia calculada 6-311gdp
B₂	424,0	446,1	420,6	418,0	431,1
B₁	637,0	632,2	628,1	624,2	627,3
A₁	639,0	653,0	634,9	635,7	646,5
A₂	640,0	666,3	649,3	645,0	647,8
A₂	749,0	756,9	740,9	743,7	746,7
B₁	863,0	859,1	824,5	816,1	821,8
B₂	863,0	863,7	842,8	847,6	840,5
B₁	885,0	887,7	884,0	888,2	886,9
A₁	1023,0	1044,0	1027,7	1030,8	1024,7
A₁	1147,0	1160,4	1154,0	1159,5	1151,8
A₁	1548,0	1564,7	1572,6	1570,2	1569,1
A₁	2142,0	2185,2	2159,7	2146,0	2149,5
B₂	2262,0	2299,7	2271,6	2256,3	2261,0
B₁	2313,0	2375,5	2348,1	2327,9	2337,0
A₁	2435,0	2511,8	2479,6	2463,9	2472,4

En las tablas 8 a 15, se pueden observar las frecuencias escaladas, los factores de escala con sus respectivas desviaciones, y el error en relación a las frecuencias observadas, para la molécula de ciclopropeno y su derivado de deuterio. A medida que se incrementa el conjunto base, se puede apreciar la mejora de las frecuencias escaladas, excepto en las frecuencias 11 y 12, donde una desviación, un poco más significativa se mantuvo, demostrando que estas frecuencias no se ven afectadas por la correlación electrónica asociada al

incremento de los conjuntos bases. Estas frecuencias corresponden a la especie simétrica A_1 , y asociada a los modos de vibración *bending* fuera del anillo C=C-H y C-C-H respectivamente. También, existe una diferencia notable en la frecuencia 4 y 13 para el conjunto base 6-31g, y en la frecuencia 9 para los conjuntos bases 6-31g++dp y 6-311gd, correspondientes al *stretching* fuera del anillo C-H para la especie A_1 , al *stretching* dentro del anillo =C-H para la especie B_1 y al *stretching* fuera del anillo C-C para la especie A_1 , respectivamente. Otra tendencia de los resultados, que puede ser apreciada, es como al agregar funciones polarizadas, la cantidad de desviaciones de mayor magnitud entre las frecuencias disminuía, quedando evidenciado, que el incremento del momento angular que se presenta en el estado basal de los átomos, aumentó la flexión de los conjuntos bases en la región de valencia. Este incremento, se produce al agregarles orbitales d a los átomos de carbono y, orbitales p a los átomos de hidrogeno en la construcción de los conjuntos bases, permitiendo obtener mayor ajuste entre las frecuencias escaladas.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se pudo demostrar como Molvib 7.0 logró ajustar las frecuencias obtenidas del Gaussian a las frecuencias fundamentales de vibración observadas. La matriz de peso jugó un papel muy importante a la hora de la mejora de los resultados, ya que para el comando WEIGHT=0, tablas 8 a 15, donde todos los valores propios (frecuencias) observados son igualmente ponderados, el ajuste entre las constantes de fuerza y frecuencias fue más exacto. La matriz de peso contiene las frecuencias observadas necesarias para el ajuste de las constantes de fuerza, es usualmente diagonal y la forma en que se evalúa en el programa varía de acuerdo al sistema que se esté estudiando. En el cálculo de los campos de fuerza para moléculas de mediano y gran tamaño, las frecuencias observadas son un dato requerido para la estimación de las frecuencias armónicas de aquí la importancia de esta matriz.

Tabla 8. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-31g, para el ciclopropeno.

N		Frecuencia calculadas (cm ⁻¹)	Factor de escala	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Error absoluto de Frecuencia
1	B ₂	570,1	(0,9262±0,0178)	569,0	1,1
2	B ₁	770,0	(0,9156±0,0470)	769,0	1,0
3	A ₂	814,9	(0,8781±0,0049)	815,0	0,1
4	A ₁	894,9	(0,8906±0,0053)	905,0	10,1
5	B ₁	994,4	(1,0194±0,0797)	996,0	1,6
6	A ₂	1012,0	(0,9634±0,0247)	1011,0	1,0
7	B ₁	1049,5	(1,0330±0,0788)	1043,0	6,5
8	B ₂	1093,8	(1,0186±0,0512)	1088,0	5,8
9	A ₁	1116,1	(1,0076±0,0875)	1105,0	11,1
10	A ₁	1486,1	(0,8881±0,0046)	1483,0	3,1
11	A ₁	1663,5	(1,0178±0,0591)	1653,0	10,5
12	A ₁	2919,5	(0,9747±0,0538)	2909,0	10,5
13	B ₂	3005,2	(0,9000±0,0051)	2995,0	10,2
14	B ₁	3122,8	(1,1042±0,1761)	3116,0	6,8
15	A ₁	3156,0	(0,9949±0,0425)	3152,0	4,0

Tabla 9. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-31g, para el ciclopropeno deuterado.

N		Frecuencia calculadas (cm ⁻¹)	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Error absoluto de Frecuencia
1	B ₂	423,0	424,0	1,0
2	B ₁	628,1	639,0	10,9
3	A ₁	636,4	637,0	0,6
4	A ₂	652,1	640,0	12,1
5	A ₂	752,9	749,0	3,9
6	B ₁	846,0	863,0	17,0
7	B ₂	854,7	863,0	8,3
8	B ₁	890,8	885,0	5,8
9	A ₁	1023,1	1023,0	0,1
10	A ₁	1134,1	1147,0	12,9
11	A ₁	1540,4	1548,0	7,6
12	A ₁	2114,5	2142,0	27,5
13	B ₂	2237,3	2262,0	24,7
14	B ₁	2295,9	2313,0	17,1
15	A ₁	2424,9	2435,0	10,1

Tabla 10. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-31g++dp, para el ciclopropeno.

N		Frecuencia calculadas (cm ⁻¹)	Factor de escala	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Error absoluto de Frecuencia
1	B ₂	569,8	(0,9662±0,0195)	569,0	0,8
2	B ₁	770,1	(0,9491±0,0501)	769,0	1,1
3	A ₂	813,4	(0,9496±0,0055)	815,0	1,6
4	A ₁	896,1	(0,9573±0,0060)	905,0	8,9
5	B ₁	1002,1	(1,0101±0,0815)	996,0	6,1
6	A ₂	1007,8	(1,0082±0,0275)	1011,0	3,2
7	B ₁	1050,1	(1,0191±0,0813)	1043,0	7,1
8	B ₂	1094,1	(1,0446±0,0539)	1088,0	6,1
9	A ₁	1115,1	(0,9866±0,0872)	1105,0	10,1
10	A ₁	1484,6	(0,9551±0,0052)	1483,0	1,6
11	A ₁	1663,4	(1,0386±0,0542)	1653,0	10,4
12	A ₁	2920,1	(1,0284±0,0522)	2909,0	11,1
13	B ₂	3004,6	(0,9708±0,0057)	2995,0	9,6
14	B ₁	3123,2	(1,0140±0,1687)	3116,0	7,2
15	A ₁	3158,0	(1,0277±0,0456)	3152,0	6,0

Tabla 11. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-31g++dp, para el ciclopropeno deuterado.

N		Frecuencia calculadas (cm ⁻¹)	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Error absoluto de Frecuencia
1	B ₂	423,6	424,0	0,4
2	B ₁	631,8	637,0	5,2
3	A ₁	641,5	639,0	2,5
4	A ₂	651,7	640,0	11,7
5	A ₂	756,4	749,0	7,4
6	B ₁	837,7	863,0	25,3
7	B ₂	853,9	863,0	9,1
8	B ₁	887,7	885,0	2,7
9	A ₁	1018,7	1023,0	4,3
10	A ₁	1140,8	1147,0	6,2
11	A ₁	1543,8	1548,0	4,2
12	A ₁	2112,8	2142,0	29,2
13	B ₂	2238,8	2262,0	23,2
14	B ₁	2294,9	2313,0	18,1
15	A ₁	2419,5	2435,0	15,5

Tabla 12. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-311gd, para el ciclopropeno.

N		Frecuencia calculadas (cm ⁻¹)	Factor de escala	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Error absoluto de Frecuencia
1	B ₂	569,8	(0,9660±0,0197)	569,0	0,8
2	B ₁	767,1	(0,9376±0,0503)	769,0	1,9
3	A ₂	813,1	(0,9651±0,0056)	815,0	1,9
4	A ₁	895,7	(0,9694±0,0061)	905,0	9,3
5	B ₁	1001,6	(1,0273±0,0840)	996,0	5,6
6	A ₂	1008,2	(1,0014±0,0276)	1011,0	2,8
7	B ₁	1050,5	(1,0208±0,0817)	1043,0	7,5
8	B ₂	1094,2	(1,0334±0,0536)	1088,0	6,2
9	A ₁	1115,2	(0,9781±0,0881)	1105,0	10,2
10	A ₁	1484,5	(0,9719±0,0053)	1483,0	1,5
11	A ₁	1663,6	(1,0431±0,0553)	1653,0	10,6
12	A ₁	2920,2	(1,0493±0,0532)	2909,0	11,2
13	B ₂	3004,5	(0,9844±0,0058)	2995,0	9,5
14	B ₁	3123,2	(1,0279±0,1717)	3116,0	7,2
15	A ₁	3157,9	(1,0147±0,0452)	3152,0	5,9

Tabla 13. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-311gd, para el ciclopropeno deuterado.

N		Frecuencia calculadas (cm ⁻¹)	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Error absoluto de Frecuencia
1	B ₂	423,7	424,0	0,3
2	B ₁	628,5	637,0	8,5
3	A ₁	642,4	639,0	3,4
4	A ₂	652,0	640,0	12,0
5	A ₂	755,5	749,0	6,5
6	B ₁	834,6	863,0	28,4
7	B ₂	853,8	863,0	9,2
8	B ₁	892,2	885,0	7,2
9	A ₁	1017,7	1023,0	5,3
10	A ₁	1141,3	1147,0	5,7
11	A ₁	1543,3	1548,0	4,7
12	A ₁	2112,5	2142,0	29,5
13	B ₂	2239,0	2262,0	23,0
14	B ₁	2294,9	2313,0	18,1
15	A ₁	2420,0	2435,0	15,0

Tabla 14. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-311gdp, para el ciclopropeno.

N		Frecuencia calculadas (cm ⁻¹)	Factor de escala	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Error absoluto de Frecuencia
1	B ₂	569,9	(0,9676±0,0196)	569,0	0,9
2	B ₁	769,2	(0,9468±0,0498)	769,0	0,2
3	A ₂	813,9	(0,9574±0,0056)	815,0	1,1
4	A ₁	896,2	(0,9660±0,0061)	905,0	8,8
5	B ₁	1002,1	(1,0161±0,0816)	996,0	6,1
6	A ₂	1007,0	(1,0207±0,0279)	1011,0	4,0
7	B ₁	1049,9	(0,9728±0,0773)	1043,0	6,9
8	B ₂	1094,2	(1,0397±0,0533)	1088,0	6,2
9	A ₁	1114,6	(0,9783±0,0865)	1105,0	9,6
10	A ₁	1484,4	(0,9643±0,0053)	1483,0	1,4
11	A ₁	1663,9	(1,0327±0,0536)	1653,0	10,9
12	A ₁	2920,3	(1,0429±0,0530)	2909,0	11,3
13	B ₂	3004,5	(0,9803±0,0058)	2995,0	9,5
14	B ₁	3123,2	(0,9641±0,1598)	3116,0	7,2
15	A ₁	3157,5	(1,0344±0,0458)	3152,0	5,5

Tabla 15. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas y las obtenidas por el programa Molvib 7.0, para el método PBEPBE y base 6-311gdp, para el ciclopropeno deuterado.

N		Frecuencia calculadas (cm ⁻¹)	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Error absoluto de Frecuencia
1	B ₂	423,6	424,0	0,4
2	B ₁	630,2	637,0	6,8
3	A ₁	640,0	639,0	1,0
4	A ₂	651,8	640,0	11,8
5	A ₂	758,3	749,0	9,3
6	B ₁	837,1	863,0	25,9
7	B ₂	853,7	863,0	9,3
8	B ₁	889,3	885,0	4,3
9	A ₁	1018,9	1023,0	4,1
10	A ₁	1140,8	1147,0	6,2
11	A ₁	1542,5	1548,0	5,5
12	A ₁	2112,3	2142,0	29,7
13	B ₂	2239,0	2262,0	23,0
14	B ₁	2294,9	2313,0	18,1
15	A ₁	2420,9	2435,0	14,1

A pesar, de que el método PBEPBE arrojo con mayor exactitud la matriz constante de fuerza en coordenadas cartesianas, a través del programa Gaussian, los métodos B3LYP y MP2 generaron también buenos resultados, cuya mejoría se obtuvo a medida que se incrementaba el conjunto base, quedando evidenciada la correlación electrónica. En las tablas 16 a 23, se presentan las frecuencias obtenidas por Gaussian y las frecuencias escaladas para los métodos B3LYP, MP2 y los diferentes conjuntos bases utilizados para el método PBEPBE.

Tabla 16. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método B3LYP y base 6-31g, para el ciclopropeno.

N		Frecuencia calculadas Molvib 7.0 (cm⁻¹)	Factor de escala	Frecuencia observadas (cm⁻¹)	Frecuencia calculadas Gaussian 03w (cm⁻¹)
1	B ₂	569,6	(0,92714±0,0175)	569,0	626,2
2	B ₁	769,9	(0,93604±0,0213)	769,0	766,7
3	A ₂	817,4	(0,88806±0,0153)	815,0	877,2
4	A ₁	889,3	(0,90561±0,0137)	905,0	940,6
5	B ₁	991,1	(0,88319±0,0158)	996,0	1027,8
6	A ₂	1014,6	(0,90992±0,0170)	1011,0	1066,7
7	B ₁	1055,2	(0,86959±0,0141)	1043,0	1117,6
8	B ₂	1097,3	(0,92934±0,0141)	1088,0	1130,2
9	A ₁	1113,1	(1,01288±0,0194)	1105,0	1157,4
10	A ₁	1491,5	(0,89877±0,0136)	1483,0	1562,6
11	A ₁	1661,9	(0,90255±0,0170)	1653,0	1728,4
12	A ₁	2933,0	(0,89019±0,0165)	2909,0	3082,1
13	B ₂	3016,1	(0,91564±0,0139)	2995,0	3151,9
14	B ₁	3130,8	(0,82617±0,0127)	3116,0	3302,3
15	A ₁	3162,2	(0,94415±0,0146)	3152,0	3352,9

Tabla 17. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método B3LYP y base 6-31g++dp, para el ciclopropeno.

N		Frecuencia calculadas Molvib 7.0 (cm ⁻¹)	Factor de escala	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Frecuencia calculadas Gaussian 03 (cm ⁻¹)
1	B ₂	569,7	(0,91224±0,0167)	569,0	591,9
2	B ₁	768,7	(0,92778±0,0203)	769,0	784,3
3	A ₂	815,9	(0,91567±0,0150)	815,0	850,5
4	A ₁	890,8	(0,92705±0,0135)	905,0	925,7
5	B ₁	992,6	(0,92610±0,0158)	996,0	1013,3
6	A ₂	1016,0	(0,95081±0,0175)	1011,0	1030,4
7	B ₁	1054,3	(0,92099±0,0143)	1043,0	1074,4
8	B ₂	1096,9	(0,95931±0,0140)	1088,0	1111,9
9	A ₁	1112,2	(0,96001±0,0175)	1105,0	1155,2
10	A ₁	1488,9	(0,92050±0,0134)	1483,0	1528,9
11	A ₁	1660,3	(0,97383±0,0167)	1653,0	1735,1
12	A ₁	2934,2	(0,96289±0,0170)	2909,0	3047,5
13	B ₂	3014,9	(0,93896±0,0138)	2995,0	3111,3
14	B ₁	3131,5	(0,92609±0,0138)	3116,0	3264,0
15	A ₁	3166,4	(0,97395±0,0146)	3152,0	3309,0

Tabla 18. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método B3LYP y base 6-311gd, para el ciclopropeno.

N		Frecuencia calculadas Molvib 7.0 (cm ⁻¹)	Factor de escala	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Frecuencia calculadas Gaussian 03 (cm ⁻¹)
1	B ₂	569,7	(0,91338±0,0184)	569,0	588,1
2	B ₁	767,7	(0,91980±0,0220)	769,0	784,3
3	A ₂	815,5	(0,92888±0,0167)	815,0	851,0
4	A ₁	890,3	(0,93720±0,0149)	905,0	919,6
5	B ₁	993,0	(0,94132±0,0176)	996,0	1018,6
6	A ₂	1015,3	(0,94559±0,0191)	1011,0	1028,6
7	B ₁	1054,8	(0,91954±0,0156)	1043,0	1065,4
8	B ₂	1097,0	(0,95021±0,0151)	1088,0	1118,6
9	A ₁	1112,6	(0,95640±0,0193)	1105,0	1158,0
10	A ₁	1488,7	(0,93529±0,0149)	1483,0	1532,8
11	A ₁	1660,9	(0,97647±0,0181)	1653,0	1734,7
12	A ₁	2934,3	(0,98115±0,0185)	2909,0	3031,1
13	B ₂	3014,7	(0,95025±0,0153)	2995,0	3092,5
14	B ₁	3131,6	(0,93821±0,0153)	3116,0	3238,1
15	A ₁	3165,8	(0,96187±0,0158)	3152,0	3285,7

Tabla 19. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método B3LYP y base 6-311gdp, para el ciclopropeno.

N		Frecuencia calculadas Molvib 7.0 (cm ⁻¹)	Factor de escala	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Frecuencia calculadas Gaussian 03 (cm ⁻¹)
1	B ₂	569,7	(0,91472±0,0177)	569,0	605,7
2	B ₁	768,6	(0,92888±0,0212)	769,0	786,4
3	A ₂	817,7	(0,92361±0,0160)	815,0	870,1
4	A ₁	890,2	(0,93665±0,0143)	905,0	923,2
5	B ₁	990,7	(0,93024±0,0165)	996,0	1014,9
6	A ₂	1015,9	(0,96120±0,0186)	1011,0	1031,9
7	B ₁	1054,0	(0,88457±0,0145)	1043,0	1068,7
8	B ₂	1097,1	(0,95239±0,0147)	1088,0	1110,2
9	A ₁	1111,9	(0,95401±0,0183)	1105,0	1153,8
10	A ₁	1488,5	(0,93031±0,0142)	1483,0	1520,8
11	A ₁	1661,4	(0,97085±0,0175)	1653,0	1733,2
12	A ₁	2934,6	(0,97347±0,0181)	2909,0	3032,2
13	B ₂	3014,7	(0,94870±0,0146)	2995,0	3095,1
14	B ₁	3131,6	(0,88380±0,0138)	3116,0	3246,8
15	A ₁	3165,2	(0,97761±0,0154)	3152,0	3293,9

Tabla 20. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método MP2 y base 6-31g, para el ciclopropeno.

N		Frecuencia calculadas Molvib 7.0 (cm ⁻¹)	Factor de escala	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Frecuencia calculadas Gaussian 03 (cm ⁻¹)
1	B ₂	569,2	(1,01880±0,0208)	569,0	560,0
2	B ₁	770,6	(0,96613±0,0243)	769,0	741,2
3	A ₂	808,4	(0,88419±0,0167)	815,0	804,7
4	A ₁	887,6	(0,87508±0,0145)	905,0	953,7
5	B ₁	1002,4	(0,82638±0,0165)	996,0	1043,8
6	A ₂	1014,4	(0,87523±0,0175)	1011,0	1104,3
7	B ₁	1057,7	(1,00996±0,0173)	1043,0	1146,6
8	B ₂	1098,5	(0,92164±0,0149)	1088,0	1148,3
9	A ₁	1114,8	(1,08593±0,0229)	1105,0	1158,2
10	A ₁	1493,2	(0,89554±0,0148)	1483,0	1580,5
11	A ₁	1661,1	(0,83845±0,0171)	1653,0	1670,2
12	A ₁	2932,6	(0,85253±0,0163)	2909,0	3134,8
13	B ₂	3015,4	(0,87870±0,0146)	2995,0	3216,7
14	B ₁	3129,7	(1,03408±0,0173)	3116,0	3306,8
15	A ₁	3161,1	(0,91442±0,0154)	3152,0	3354,0

Tabla 21. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método MP2 y base 6-31g++dp, para el ciclopropeno.

N		Frecuencia calculadas Molvib 7.0 (cm ⁻¹)	Factor de escala	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Frecuencia calculadas Gaussian 03 (cm ⁻¹)
1	B ₂	569,5	(0,95166±0,0178)	569,0	540,0
2	B ₁	769,7	(0,87255±0,0198)	769,0	805,7
3	A ₂	809,7	(0,87047±0,0149)	815,0	806,5
4	A ₁	890,3	(0,86541±0,0131)	905,0	953,8
5	B ₁	1000,1	(0,86827±0,0154)	996,0	1033,0
6	A ₂	1016,3	(0,89488±0,0169)	1011,0	1061,6
7	B ₁	1055,5	(1,00829±0,0159)	1043,0	1107,1
8	B ₂	1097,7	(0,93703±0,0139)	1088,0	1139,9
9	A ₁	1113,5	(0,91246±0,0172)	1105,0	1191,3
10	A ₁	1489,3	(0,87692±0,0133)	1483,0	1570,2
11	A ₁	1660,1	(0,91686±0,0165)	1653,0	1712,4
12	A ₁	2933,1	(0,90865±0,0163)	2909,0	3153,0
13	B ₂	3014,3	(0,86852±0,0132)	2995,0	3234,2
14	B ₁	3130,5	(1,11373±0,0171)	3116,0	3343,0
15	A ₁	3164,5	(0,92612±0,0143)	3152,0	3387,6

Tabla 22. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método MP2 y base 6-311gd, para el ciclopropeno.

N		Frecuencia calculadas Molvib 7.0 (cm ⁻¹)	Factor de escala	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Frecuencia calculadas Gaussian 03 (cm ⁻¹)
1	B ₂	569,4	(0,97973±0,0190)	569,0	568,7
2	B ₁	769,3	(0,88555±0,0205)	769,0	801,2
3	A ₂	808,6	(0,89605±0,0159)	815,0	820,2
4	A ₁	890,9	(0,89110±0,0139)	905,0	938,7
5	B ₁	1001,3	(0,90076±0,0163)	996,0	1031,2
6	A ₂	1016,2	(0,91820±0,0178)	1011,0	1037,2
7	B ₁	1055,9	(0,97228±0,0157)	1043,0	1079,1
8	B ₂	1098,1	(0,94255±0,0144)	1088,0	1126,6
9	A ₁	1113,1	(0,91959±0,0178)	1105,0	1179,6
10	A ₁	1488,6	(0,90500±0,0141)	1483,0	1548,9
11	A ₁	1661,5	(0,96170±0,0175)	1653,0	1690,3
12	A ₁	2933,3	(0,95793±0,0173)	2909,0	3107,4
13	B ₂	3013,7	(0,89307±0,0140)	2995,0	3188,9
14	B ₁	3130,7	(1,00294±0,0158)	3116,0	3290,9
15	A ₁	3162,4	(0,94968±0,0151)	3152,0	3336,4

Tabla 23. Comparación entre las frecuencias vibracionales observadas obtenidas por el programa Molvib 7.0 y Gaussian 03W, para el método MP2 y base 6-311gdp, para el ciclopropeno.

N		Frecuencia calculadas Molvib 7.0 (cm ⁻¹)	Factor de escala	Frecuencia observadas (cm ⁻¹)	Frecuencia calculadas Gaussian 03 (cm ⁻¹)
1	B ₂	569,5	(0,98130±0,0181)	569,0	587,1
2	B ₁	768,6	(0,88693±0,0194)	769,0	804,9
3	A ₂	811,1	(0,89106±0,0150)	815,0	839,3
4	A ₁	891,0	(0,89191±0,0132)	905,0	940,3
5	B ₁	999,5	(0,89712±0,0154)	996,0	1031,9
6	A ₂	1016,5	(0,92982±0,0172)	1011,0	1040,3
7	B ₁	1055,3	(0,93397±0,0144)	1043,0	1083,3
8	B ₂	1097,8	(0,93820±0,0136)	1088,0	1126,5
9	A ₁	1112,5	(0,90963±0,0166)	1105,0	1178,7
10	A ₁	1488,8	(0,90052±0,0133)	1483,0	1540,1
11	A ₁	1662,0	(0,95678±0,0165)	1653,0	1688,8
12	A ₁	2933,5	(0,94928±0,0165)	2909,0	3106,2
13	B ₂	3014,1	(0,89443±0,0133)	2995,0	3186,9
14	B ₁	3130,8	(0,94074±0,0141)	3116,0	3299,2
15	A ₁	3162,1	(0,94977±0,0143)	3152,0	3345,1

Existen trabajos anteriores, donde se obtuvieron diferentes factores de escala para la molécula de ciclopropeno a un nivel HF/6-311g* (16,26). Estos como pueden observarse en la tabla 24, se alejan significativamente del valor óptimo de escalamiento, en comparación con los factores de escala calculados a un nivel DFT presentados en las tablas 25 a 28, lo que significa, que a pesar de realizar cálculos con conjuntos bases de gran tamaño, pero a niveles cuánticos muy básicos, el efecto de correlación e intercambio electrónico permitió generar un ajuste más certero de las constantes de fuerza para la molécula de ciclopropeno.

Tabla 24. Coordenadas de simetría y factores de escala (26).

Descripción	Factor de escala
C=C	0,786
C-C	0,792
=C-H	0,786
=C-H	0,831
C-H	0,840
H-C-H	0,813
H-C-H	0,782
=C-H	0,707

Tabla 25. Coordenadas de simetría y factores de escala para el ciclopropeno para el PBEPBE (6-31g).

Descripción	Coordenadas de simetría	Factor de escala
C=C	$S_1 = R_1$	(0,9262±0,0178)
C-C	$S_2 = R_2 + R_3$	(0,9156±0,0470)
=C-H	$S_3 = r_4 + r_5$	(0,8781±0,0049)
C-H	$S_4 = r_6 + r_7$	(0,8906±0,0053)
C=C-H	$S_5 = \beta_1 + \beta_2$	(1,0194±0,0797)
C-C-H	$S_6 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4$	(0,9634±0,0247)
H-C-C=C	$S_7 = \epsilon_1 - \epsilon_2$	(1,0330±0,0788)
C-C-H	$S_8 = \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4$	(1,0186±0,0512)
C-C	$S_9 = R_2 - R_3$	(1,0076±0,0875)
C-H	$S_{10} = r_4 - r_5$	(0,8881±0,0046)
C=C-H	$S_{11} = \beta_1 - \beta_2$	(1,0178±0,0591)
C-C-H	$S_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4$	(0,9747±0,0538)
=C-H	$S_{13} = r_6 - r_7$	(0,9000±0,0051)
H-C-C=C	$S_{14} = \epsilon_1 + \epsilon_2$	(1,1042±0,1761)
C-C-H	$S_{15} = \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4$	(0,9949±0,0425)

Tabla 26. Coordenadas de simetría y factores de escala para el ciclopropeno para el PBEPBE (6-31g++dp).

Descripción	Coordenadas de simetría	Factor de escala
C=C	$S_1 = R_1$	(0,9662±0,0195)
C-C	$S_2 = R_2 + R_3$	(0,9491±0,0501)
=C-H	$S_3 = r_4 + r_5$	(0,9496±0,0055)
C-H	$S_4 = r_6 + r_7$	(0,9573±0,0060)
C=C-H	$S_5 = \beta_1 + \beta_2$	(1,0101±0,0815)
C-C-H	$S_6 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4$	(1,0082±0,0275)
H-C-C=C	$S_7 = \epsilon_1 - \epsilon_2$	(1,0191±0,0813)
C-C-H	$S_8 = \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4$	(1,0446±0,0539)
C-C	$S_9 = R_2 - R_3$	(0,9866±0,0872)
C-H	$S_{10} = r_4 - r_5$	(0,9551±0,0052)
C=C-H	$S_{11} = \beta_1 - \beta_2$	(1,0386±0,0542)
C-C-H	$S_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4$	(1,0284±0,0522)
=C-H	$S_{13} = r_6 - r_7$	(0,9708±0,0057)
H-C-C=C	$S_{14} = \epsilon_1 + \epsilon_2$	(1,0140±0,1687)
C-C-H	$S_{15} = \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4$	(1,0277±0,0456)

Tabla 27. Coordenadas de simetría y factores de escala para el ciclopropeno para el PBEPBE (6-311gd).

Descripción	Coordenadas de simetría	Factor de escala
C=C	$S_1 = R_1$	(0,9660±0,0197)
C-C	$S_2 = R_2 + R_3$	(0,9376±0,0503)
=C-H	$S_3 = r_4 + r_5$	(0,9651±0,0056)
C-H	$S_4 = r_6 + r_7$	(0,9694±0,0061)
C=C-H	$S_5 = \beta_1 + \beta_2$	(1,0273±0,0840)
C-C-H	$S_6 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4$	(1,0014±0,0276)
H-C-C=C	$S_7 = \epsilon_1 - \epsilon_2$	(1,0208±0,0817)
C-C-H	$S_8 = \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4$	(1,0334±0,0536)
C-C	$S_9 = R_2 - R_3$	(0,9781±0,0881)
C-H	$S_{10} = r_4 - r_5$	(0,9719±0,0053)
C=C-H	$S_{11} = \beta_1 - \beta_2$	(1,0431±0,0553)
C-C-H	$S_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4$	(1,0493±0,0532)
=C-H	$S_{13} = r_6 - r_7$	(0,9844±0,0058)
H-C-C=C	$S_{14} = \epsilon_1 + \epsilon_2$	(1,0279±0,1717)
C-C-H	$S_{15} = \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4$	(1,0147±0,0452)

Tabla 28. Coordenadas de simetría y factores de escala para el ciclopropeno para el PBEPBE (6-311gdp).

Descripción	Coordenadas de simetría	Factor de escala
C=C	$S_1 = R_1$	(0,9676±0,0196)
C-C	$S_2 = R_2 + R_3$	(0,9468±0,0498)
=C-H	$S_3 = r_4 + r_5$	(0,9574±0,0056)
C-H	$S_4 = r_6 + r_7$	(0,9660±0,0061)
C=C-H	$S_5 = \beta_1 + \beta_2$	(1,0161±0,0816)
C-C-H	$S_6 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4$	(1,0207±0,0279)
H-C-C=C	$S_7 = \epsilon_1 - \epsilon_2$	(0,9728±0,0773)
C-C-H	$S_8 = \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3 + \alpha_4$	(1,0397±0,0533)
C-C	$S_9 = R_2 - R_3$	(0,9783±0,0865)
C-H	$S_{10} = r_4 - r_5$	(0,9643±0,0053)
C=C-H	$S_{11} = \beta_1 - \beta_2$	(1,0327±0,0536)
C-C-H	$S_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4$	(1,0429±0,0530)
=C-H	$S_{13} = r_6 - r_7$	(0,9803±0,0058)
H-C-C=C	$S_{14} = \epsilon_1 + \epsilon_2$	(0,9641±0,1598)
C-C-H	$S_{15} = \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4$	(1,0344±0,0458)

En la tabla 29, se comparan las constantes de fuerzas obtenidas en (16), a través del programa de mínimos cuadrados Schachtschneider con Gaussian 70, a un nivel HF/431g, con los calculados a un nivel PBEPBE/6-311gdp y con las constantes de fuerzas observadas. Los campos de fuerza calculados al nivel PBEPBE, presentaron un mejor ajuste en comparación con los obtenidos al nivel Hartree Fock. Esto debido, a que las constantes en el segundo caso, se obtuvieron por variaciones tanto de los elementos diagonales como de interacción de la matriz campo de fuerza, donde solo 9 de las 15 constantes de interacción del bloque A_1 , fueron tomadas en cuenta, y las otras 6 por ser tan pequeñas se asumieron cero, mientras que, al nivel PBEPBE se mantuvieron fijas las constantes de fuerza de interacción, incluyendo las 15 del bloque A_1 en coordenadas cartesianas provenientes del Gaussian, y el escalamiento fue sólo de la diagonal principal, arrojando un único y mejorado campo de fuerza para todos los bloques de simetría.

Tabla 29. Constantes de fuerza observadas y calculadas a través de los métodos Hartree Fock y PBEPBE (mdina/Å).

Constantes de fuerza	Observadas	Calculadas HF/431g	Calculadas PBEPBE/6-311gdp
f_1 (C=C)	9,700	12,900	10,199
f_2 (C-C)	4,400	4,500	3,777
f_3 (=C-H)	4,900	6,600	5,324
f_4 (-C-H)	4,800	5,600	4,867
f_5 (C=C-H)	0,900	0,750	0,578
f_6 (C-C-H)	0,970	1,240	1,009
$f_{1,2}$	0,120	-0,430	-0,280
$f_{1,4}$	0,070	0,180	-0,205

En las tablas 30 a 33, se presentan las matrices constantes de fuerza escaladas, correspondientes, al método PBEPBE y a los cuatro conjuntos bases antes mencionados, expresadas en milidina por angstrom (mdina/Å), y cuyos elementos, se encuentran de acuerdo a los bloques de simetría A_1 , A_2 , B_1 y B_2 .

En las constantes de fuerza de la diagonal principal f_1 (C=C *stretching*), f_2 (C-C *stretching* simétrico dentro del anillo), f_3 (=C-H *stretching* simétrico fuera del anillo), f_4 (C-H *stretching* simétrico fuera del anillo), f_5 (C=C-H *bending* fuera del anillo en el plano), f_6 (C-C-H *bending* fuera del anillo), f_7 (H-C-C *wagging*), f_8 (C-C-H *bending* fuera del anillo), f_9 (C-C *stretching* antisimétrico dentro del anillo), f_{10} (C-H C-H *stretching* simétrico fuera del anillo), f_{11} (C=C-H *bending* fuera del anillo en el plano), f_{12} (C-C-H *bending* fuera del anillo), f_{13} (=C-H *stretching* antisimétrico fuera del anillo), f_{14} (H-C-C=C *wagging*) y f_{15} (C-C-H *bending* fuera del anillo), tomando como referencia el bloque de simetría A_1 , donde hubo la mayor variación en el cálculo de la frecuencia, se aprecia como los valores varían de mayor a menor en general a medida que aumenta el número de funciones bases.

Esta mayor discrepancia en el bloque de simetría A_1 , se debe a la interacción entre los modos *stretching* C=C, C-H (metileno) y C-C, generando diferentes campos de fuerza para este bloque de simetría, como puede verse en la tabla 34, donde el parámetro A representa grandes interacciones entre el *stretching* C=C y el *stretching* C-H del metileno, y B caracteriza interacciones relativamente pequeñas entre esos mismo modos de vibración.

En las tablas 35 a 42, se presenta la distribución de la energía potencial, la cual permitió verificar la concordancia en términos de porcentaje de los modos agrupados en términos de coordenadas simétricas suministradas al programa.

Tabla 30. Constantes de fuerza escaladas en coordenadas internas (mdina/Å) para el ciclopropeno en el método PBEPBE y base 6-31g.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
S1	10,231								
S2	-0,255	3,758	A ₁						
S3	0,009	-0,070	5,302						
S4	-0,194	0,264	-0,003	4,854					
S5	0,022	0,018	0,028	0,005	0,571				
S6	-0,028	0,328	-0,004	-0,178	0,021	0,994	A ₂		
S7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,325		B ₁
S8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,158	1,292	
S9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,225
S10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,167
S11	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,445
S12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,393
S13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
S14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
S15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	S10	S11	S12	S13	S14	S15			
S10	5,355								
S11	0,061	0,504							
S12	-0,008	-0,047	1,229	B ₂					
S13	0,000	0,000	0,000	4,815					
S14	0,000	0,000	0,000	0,023	0,195				
S15	0,000	0,000	0,000	0,088	-0,012	0,415			

Tabla 31. Constantes de fuerza escaladas en coordenadas internas (mdina/Å) para el ciclopropeno en el método PBEPBE y base 6-31g++dp.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
S1	10,202								
S2	-0,282	3,784	A ₁						
S3	0,076	-0,046	5,332						
S4	-0,193	0,326	-0,009	4,865					
S5	0,039	0,007	0,025	0,003	0,580				
S6	-0,025	0,309	-0,005	-0,186	0,020	1,013	A ₂		
S7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,333		
S8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,177	1,339	B ₁
S9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,205
S10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,208
S11	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,461
S12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,414
S13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
S14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
S15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	S10	S11	S12	S13	S14	S15			
S10	5,361								
S11	0,061	0,504							
S12	-0,008	-0,065	1,257	B ₂					
S13	0,000	0,000	0,000	4,804					
S14	0,000	0,000	0,000	0,023	0,198				
S15	0,000	0,000	0,000	0,068	-0,002	0,426			

Tabla 32. Constantes de fuerza escaladas en coordenadas internas (mdina/Å) para el ciclopropeno en el método PBEPBE y base 6-311gd.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
S1	10,188								
S2	-0,279	3,765	A ₁						
S3	0,065	-0,052	5,328						
S4	-0,201	0,338	-0,008	4,867					
S5	0,028	0,012	0,029	0,001	0,582				
S6	-0,029	0,303	-0,007	-0,184	0,021	1,010	A ₂		
S7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,333		
S8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,180	1,341	B ₁
S9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,191
S10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,206
S11	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,446
S12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,408
S13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
S14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
S15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	S10	S11	S12	S13	S14	S15			
S10	5,362								
S11	0,066	0,499							
S12	-0,009	-0,068	1,259	B ₂					
S13	0,000	0,000	0,000	4,802					
S14	0,000	0,000	0,000	0,023	0,197				
S15	0,000	0,000	0,000	0,062	-0,002	0,425			

Tabla 33. Constantes de fuerza escaladas en coordenadas internas (mdina/Å) para el ciclopropeno en el método PBEPBE y base 6-311gdp.

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
S1	10,199								
S2	-0,280	3,777	A ₁						
S3	0,056	-0,053	5,324						
S4	-0,205	0,329	-0,010	4,867					
S5	0,035	0,006	0,028	0,003	0,578				
S6	-0,034	0,310	-0,007	-0,192	0,020	1,009	A ₂		
S7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,331		
S8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,172	1,339	B ₁
S9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,210
S10	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,207
S11	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-0,460
S12	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,402
S13	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
S14	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
S15	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	S10	S11	S12	S13	S14	S15			
S10	5,362								
S11	0,064	0,501							
S12	-0,009	-0,064	1,256	B ₂					
S13	0,000	0,000	0,000	4,802					
S14	0,000	0,000	0,000	0,022	0,197				
S15	0,000	0,000	0,000	0,065	-0,002	0,424			

Tabla 34. Constantes de fuerza (mdina/Å) para los bloques A₁, A₂, B₁ y B₂ (16).

Constantes de fuerza	Bloques de simetría A ₂ , B ₁ ,B ₂	Constantes de fuerza	Bloque de simetría A ₁ (6A)	Bloque de simetría A ₁ (6B)
f _{7,7}	0,324	f _{1,1}	9,700	9,700
f _{8,8}	1,287	f _{2,2}	4,268	4,375
f _{9,9}	4,284	f _{3,3}	4,899	4,914
f _{10,10}	5,221	f _{4,4}	4,715	4,764
f _{11,11}	0,515	f _{5,5}	0,934	0,899
f _{12,12}	1,237	f _{6,6}	0,993	0,966
f _{13,13}	4,657	f _{1,2}	0,351	0,123
f _{14,14}	0,206	f _{1,4}	1,065	0,074
f _{15,15}	0,414	f _{1,5}	0,424	0,366
f _{7,8}	-0,165	f _{1,6}	-0,023	0,012
f _{9,10}	-0,168	f _{2,3}	-0,369	-0,515
f _{9,11}	-0,415	f _{2,4}	0,0	0,0
f _{9,12}	0,437	f _{2,5}	0,198	0,0
f _{13,14}	0,0	f _{2,6}	0,272	0,297
f _{13,15}	-0,175	f _{3,4}	0,117	-0,153
f _{10,11}	-0,267	f _{3,5}	-1,255	-1,195
f _{10,12}	0,0	f _{3,6}	0,0	0,0
f _{11,12}	-0,043	f _{4,5}	0,0	0,0
f _{14,15}	0,043	f _{5,6}	0,0	0,108

Las desviaciones más significativas se encuentran entorno a las frecuencias observadas 905, 1105,1653, 2909 y 2995 cm⁻¹, las cuales pueden estar asociadas a los acoplamientos de los modos de vibración simetrizados , como

puede verse en la distribución de energía potencial, correspondientes a cada conjunto base. Para la frecuencia de 905 cm^{-1} existen interacciones entre los modos S_5 (C=C-H) y S_2 (C-C), para 1105 cm^{-1} entre S_2 (C-C) y S_5 (C=C-H) y para 1653 cm^{-1} las interacciones se presentaron entre S_1 (C=C), S_6 (C-C-H) y S_2 (C-C). Sin embargo, las frecuencias 2909 y 2995 cm^{-1} tuvieron una correspondencia total a un solo modo simetrizado, lo que indica, que es posible que las constantes de interacción no modelaran con precisión estas frecuencias de mayor magnitud.

Como puede observarse, existen algunas frecuencias que tienen asociadas más de una coordenada de simetría, lo que implica un acoplamiento entre modos de vibración. La sustitución isotópica de todos los átomos de H de la molécula de ciclopropeno, por átomos de deuterios, permite identificar las interacciones entre coordenadas que no pueden ser determinadas en función solo del sistema original. La PEDs proporciono las medidas convenientes para la comparación de las propiedades vibracionales, y para evaluar el significado, ya sea de un conjunto de constantes de fuerza o un conjunto de asignación vibracional.

Un aumento en el tamaño de la molécula, a menudo, limita la cantidad de nuevos datos moleculares disponibles, para determinar un conjunto único de constantes de fuerza, es por esto, que la distribución de la energía potencial de una molécula probablemente será cada vez más pertinente para coordinar los tratamientos normales como sus aplicaciones más generalizadas.

En ciertos casos la PEDs puede aparecer con contribuciones de ciertas coordenadas vibracionales superiores a 100, sin embargo, los resultados obtenidos obedecieron la condición de que la suma de todas las contribuciones debe ser igual a 100.

Tabla 35. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno, a través del método PBEPBE y la base 6-31g.

Frecuencia (cm ⁻¹)				
570.	S14	(97)		
771.	S9	(97)		
815.	S7	(96)		
890.	S5	(81)	S2	(16)
993.	S8	(100)		
1014.	S11	(72)	S9	(19)
				S12 (9)
1055.	S12	(85)	S11	(14)
1096.	S15	(99)		
1112.	S2	(79)	S5	(18)
1492.	S6	(92)	S1	(6)
1662.	S1	(83)	S6	(7)
				S2 (6)
2933.	S4	(99)		
3016.	S13	(100)		
3131.	S10	(100)		
3162.	S3	(96)		

Tabla 36. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno deuterado, a través del método PBEPBE y la base 6-31g.

Frecuencia (cm ⁻¹)				
423.	S14	(96)		
629.	S9	(48)	S11	(28)
				S12 (23)
636.	S7	(92)	S8	(8)
648.	S5	(93)		
752.	S8	(80)	S7	(20)
849.	S12	(65)	S11	(35)
856.	S15	(97)		
892.	S9	(52)	S11	(36)
				S12 (12)
1023.	S2	(49)	S6	(43)
				S5 (6)
1136.	S6	(57)	S12	(42)
1539.	S1	(77)	S3	(17)
2124.	S4	(97)		
2245.	S13	(99)		
2302.	S10	(99)		
2428.	S3	(81)	S1	(16)

Tabla 37. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno, a través del método PBEPBE y la base 6-31g++dp.

Frecuencia (cm ⁻¹)				
570.	S14	(99)		
769.	S9	(98)		
813.	S7	(94)	S8	(6)
891.	S5	(83)	S2	(15)
1004.	S11	(85)	S9	(15)
1005.	S8	(100)		
1056.	S12	(94)	S9	(5)
1097.	S15	(99)		
1112.	S2	(81)	S5	(17)
1489.	S6	(92)	S1	(7)
1660.	S1	(82)	S6	(7)
				S2 (6)
2934.	S4	(100)		
3015.	S13	(100)		
3132.	S10	(100)		
3166.	S3	(96)		

Tabla 38. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno deuterado, a través del método PBEPBE y la base 6-31g++dp.

Frecuencia (cm ⁻¹)				
424.	S14	(97)		
633.	S9	(50)	S11 (28)	S12 (21)
641.	S7	(96)		
648.	S5	(94)		
754.	S8	(84)	S7 (16)	
841.	S12	(53)	S11 (47)	
856.	S15	(97)		
889.	S9	(52)	S11 (27)	S12 (21)
1019.	S2	(47)	S6 (46)	S5 (6)
1142.	S6	(53)	S2 (43)	
1542.	S1	(78)	S3 (16)	
2123.	S4	(97)		
2246.	S13	(99)		
2301.	S10	(99)		
2424.	S3	(81)	S1 (16)	

Tabla 39. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno, a través del método PBEPBE y la base 6-311gd.

Frecuencia (cm ⁻¹)				
570.	S14	(99)		
768.	S9	(98)		
812.	S7	(93)	S8	(7)
890.	S5	(82)	S2	(15)
1005.	S11	(86)	S9	(14)
1005.	S8	(100)		
1056.	S12	(93)	S9	(7)
1097.	S15	(99)		
1113.	S2	(80)	S5	(18)
1489.	S6	(91)	S1	(87)
1661.	S1	(82)	S6	(8)
			S2	(6)
2934.	S4	(100)		
3015.	S13	(100)		
3132.	S10	(100)		
3166.	S3	(96)		

Tabla 40. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno deuterado, a través del método PBEPBE y la base 6-311gd.

Frecuencia (cm ⁻¹)				
424.	S14	(97)		
630.	S9	(51)	S11	(29)
			S12	(20)
641.	S7	(97)		
648.	S5	(93)		
753.	S8	(84)	S7	(16)
839.	S12	(54)	S11	(45)
856.	S15	(97)		
895.	S9	(52)	S11	(28)
			S12	(20)
1018.	S2	(48)	S6	(45)
			S5	(6)
1143.	S6	(53)	S2	(43)
1541.	S1	(78)	S3	(16)
2123.	S4	(97)		
2247.	S13	(99)		
2301.	S10	(99)		
2424.	S3	(81)	S1	(16)

Tabla 41. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno, a través del método PBEPBE y la base 6-311gdp.

Frecuencia (cm ⁻¹)				
570.	S14	(99)		
769.	S9	(98)		
814.	S7	(95)	S8	(5)
891.	S5	(83)	S2	(15)
1002.	S11	(85)	S9	(14)
1005.	S8	(100)		
1055.	S12	(94)	S9	(6)
1097.	S15	(99)		
1112.	S2	(81)	S5	(17)
1489.	S6	(91)	S1	(7)
1661.	S1	(82)	S6	(8)
				S2 (6)
2934.	S4	(100)		
3015.	S13	(100)		
3132.	S10	(100)		
3165.	S3	(96)		

Tabla 42. Contribución (%) de las coordenadas de simetría asignadas, a la distribución de energía potencial del ciclopropeno deuterado, a través del método PBEPBE y la base 6-311gdp.

Frecuencia (cm ⁻¹)				
424.	S14	(97)		
631.	S9	(50)	S11	(28)
				S12 (22)
640.	S7	(95)		
648.	S5	(94)		
755.	S8	(83)	S7	(17)
841.	S12	(52)	S11	(48)
856.	S15	(97)		
891.	S9	(52)	S11	(27)
				S12 (21)
1019.	S2	(48)	S6	(45)
				S5 (6)
1142.	S6	(53)	S2	(43)
1540.	S1	(78)	S3	(17)
2122.	S4	(97)		
2247.	S13	(99)		
2301.	S10	(99)		
2425.	S3	(82)	S1	(16)

La vibración de una molécula implica el movimiento de todos sus átomos, sin embargo, el campo de fuerza de valencia desglosa esta vibración en movimientos individuales, permitiendo contemplar el valor correspondiente al movimiento entorno a un enlace o ángulo específico del sistema de estudio. En la tabla 43, se presenta el campo de fuerza de valencia para el método PBEPBE y el conjunto base 6-311gdp, obtenido por la multiplicación de la matriz de transformación de coordenadas internas a simétricas y el campo de fuerza escalado obtenido en Molvib, este producto luego es multiplicado por la transpuesta de la matriz transformación, generando el campo de fuerza de valencia a través de una matriz simétrica.

Tabla 43. Constantes de fuerzas del campo de valencia (mdina/Å) obtenidas por Molvib para el ciclopropeno en el método PBEPBE y base 6-311gdp.

	R ₁	R ₂	R ₃	r ₄	r ₅	r ₆	r ₇	â ₁	â ₂
R ₁	10,1990								
R ₂	-0,1960	3,9136							
R ₃	-0,1960	-0,2122	3,9136						
r ₄	0,0392	0,0755	-0,1274	5,2361					
r ₅	0,0392	-0,1274	0,0755	-0,0186	5,2361				
r ₆	0,0392	-0,0260	-0,0260	2,6088	2,6088	3,8093			
r ₇	0,0392	-0,0260	-0,0260	2,6088	2,6088	1,4083	3,8093		
â ₁	-0,1435	-0,0642	0,3866	0,0265	-0,0363	-0,0049	-0,0049	2,6303	
â ₂	-0,1435	0,3866	-0,0642	-0,0363	0,0265	-0,0049	-0,0049	2,1393	2,6303
á ₁	0,0175	0,1428	-0,1386	0,0066	0,0130	0,0153	0,0043	-0,0214	0,0234
á ₂	0,0175	-0,1386	0,1428	0,0130	0,0066	0,0153	0,0043	0,0234	-0,0214
á ₃	0,0175	-0,1386	0,1428	0,0130	0,0066	0,0043	0,0153	0,0234	-0,0214
á ₄	0,0175	-0,1386	0,1428	0,0130	0,0066	0,0043	0,0153	0,0234	-0,0214
a ₁	-0,0238	0,1519	0,1519	-0,0034	-0,0034	0,0193	-0,0262	-0,0941	-0,0941
a ₂	0,0238	-0,1519	-0,1519	0,0034	0,0034	0,0262	-0,0193	0,0941	0,0941
	á ₁	á ₂	á ₃	á ₄	a ₁	a ₂			
á ₁	0,5905								
á ₂	-0,2030	0,5905							
á ₃	0,3015	0,4920	0,5905						
á ₄	-0,1360	0,3265	0,4250	0,5905					
a ₁	0,0665	-0,0539	-0,0525	0,0679	1,3583				
a ₂	0,0525	-0,0679	-0,0665	0,0539	0,3695	1,3583			

CONCLUSIONES

La optimización previa a los cálculos frecuenciales permitió obtener los parámetros de ángulos y enlaces correspondientes a la geometría de equilibrio.

El método PBEPBE reprodujo con mayor exactitud en el programa Gaussian 03W las frecuencias observadas experimentalmente.

El uso de los métodos *ab initio* como DFT con software alternativo de escalamiento como Molvib generaron factores de escala muy cercanos al valor óptimo arrojando frecuencias con mayor exactitud.

Las coordenadas de simetría introducidas para el escalamiento de las constantes de fuerza tuvieron una gran concordancia de acuerdo a la distribución de la energía potencial.

Se observó una clara disminución en las desviaciones entre las frecuencias calculadas y observadas a medida que se incrementó el tamaño de los conjuntos bases bajo el método PBEPBE.

El uso combinado de los programa Gaussian 03W y Molvib 7.0, permitieron modelar de forma más exacta las constantes de fuerzas a través, la asignación de un conjunto de coordenadas de simetría y por ajuste de mínimos cuadrados.

BIBLIOGRAFÍA

1. Gordon, M. 2002. *Química física*. Editorial Reverté, S.A. Cuarta edición. España. V.1.
2. Cramer, C. 2004. *Essentials of computational chemistry*. Segunda edición. John Wiley & Sons Ltd. England.
3. Atkins, P. y De Paula, J. 2006. *Físicquímica*. Octava edición. Oxford University Press. UK.
4. Díaz, M. y Muntaner, A.1989. *Química física*. Primera edición. Alhambra, S.A. Madrid.
5. Woodward, L.1972. *Introduccion to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy*. Oxford, the Clarendon Press, London.
6. Pulay, P. 1970. *Ab initio* calculation of force constants and equilibrium geometries. II force constants of water. *Molecular Physical*. 18: 473-80.
7. Pulay, P. y Meyer, W. 1972. Force Constants and Dipole Moment Derivatives of Ammonia from Hartree-Fock Calculations. *Journal of Physical Chemistry*. 57: 3337-3347.
8. Pulay, P. y Meyer, W. 1971. *Ab Initio* calculation of the force field of Ethylene. *Journal of Molecular Spectroscopy*. 40: 59-70.
9. Pulay, P. Fogorasi, G. y Boggs, J. 1981. Force fields, dipole moment derivatives, and vibronic constants of benzene from a combination of experimental and *ab initio* quantum chemical information. *Journal of Physical Chemistry*.74: 3999-4014.
10. Sverdlov, L. y Kovner, M. 1974. Vibrational spectra of polyatomic molecules. John Wiley y Sons, New York.
11. Wilson, E.; Decius, J. y Cross, P. 1955. *Molecular vibrations*. McGraw-Hill. New York.
12. Gans, P. 1975. *Vibrating molecules*. Chapman Hall, London.
13. Daring, J.1975. *Vibrational spectra and structure*. Elsevier Scientific Publishing Company. New York. V.4.
14. Ochterski, J. 1999. "Vibrational Analysis in Gaussian". "Gaussian". <http://www.gaussian.com/g_whitepap/vib.htm#tabgrid> (17/08/2010).
15. Califano, S. 1976. Vibrational States. John Willey & Sons. England.
16. Wilberg, K. y Wendoloski, J. 1979. A normal coordinate analysis for cyclopropene. *Journal of Physical Chemistry*.83: 497-514.
17. Yum, T. y Eggers, D.1978. Infrared and Raman spectra of cyclopropene and of six deuterated derivatives. *Journal of Physical Chemistry*. 84: 501-520.
18. Levine, I. 2001. *Química cuántica*. Editorial Prentice Hall. Quinta edición, Madrid.
19. Frisch, M. J; Trucks, G. W.; Schegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Heeseman, J.R.; Zakrzewski, V.G.; Montgomery, J.A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.;

- Menucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowki, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Latham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andrés, J.; González, C.; Head-Gordon, M.; Repogle, E. S. y Pople, J. A. 2001. Gaussian 98, Gaussian, Inc. Pittsburg. 586 pp.
20. Ramachandran, K.; Deepa G. y Namboori, K. 2008. *Computational chemistry and molecular modeling: Principles and applications*. Springer. Berlin.
21. Pulay, P. 1969. *Ab initio* calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. *Molecular Physics*. 17:197-204.
22. Bernhard, H. 2000. Perspective on “*ab initio* calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. *Theoretical chemistry accounts*. 103: 294-296.
23. Sundius, T. 2002. Scaling of *ab initio* force fields by Molvib. *Vibrational Spectroscopy*. 29: 89.
24. Pupyshev, V.; Pachenco, Y.; Bock, C. y Pongor, G. 1991. Harmonic force field: an approximate relationship between the exact nonrelativistic and the Hartree-Fock limit values of the force constants. *Journal of Physical Chemistry*. 94:1247-1252.
25. Shimanouchi, T. y Suzuki, I. 1965. Gauss-Newton method. *Journal of Physical Chemistry*. 42:296.
26. Baird, M.; Spencer, K.; Krasnoshchiokov, S.; Pachenko, Yu.; Stepanov, N. y Maré, G. 1998. *Ab initio* vibrational analysis of cyclopropene, its fluoro derivatives, and their deuterium analogues. *Journal of Physical Chemistry*. 102:2363-2371.

Hoja de Metadatos

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	ANÁLISIS NORMAL DE COORDENADAS DEL CICLOPROPENO A TRAVÉS DE MÉTODOS AB INITIO CON ESCALAMIENTO
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
MAGO G. MARIANA M.	CVLAC	19.761.939
	e-mail	mariana.2489@hotmail.com
	e-mail	magomariana@gmail.com
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Constantes de fuerza
Frecuencias vibracionales
Modos normales de vibración
Oscilador armónico

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Loroño, Marcos	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	9.294.675
	e-mail	Loronom@hotmail.com
	e-mail	
Brusco, Dorys	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	4.026.248
	e-mail	dbruzco@yahoo.com
	e-mail	
Loroño, Daniel	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	9.298.555
	e-mail	Dlorono@sucre.udo.edu.ve
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2011	07	21

Lenguaje: SPA

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS-magog.DOC	Application/word

Alcance:

Espacial: NACIONAL (Opcional)

(Opcional) Temporal: TEMPORAL

Título o Grado asociado con el trabajo: Licenciada en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: LICENCIADA

Área de Estudio: Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

UNIVERSIDAD DE ORIENTE

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CU N° 0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.

UNIVERSIDAD DE ORIENTE
SISTEMA DE BIBLIOTECA

RECIBIDO POR *[Firma]*

FECHA 5/8/09 HORA 5:30

Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLAÑOS CUNDELO
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

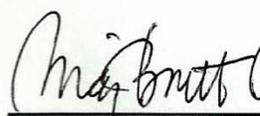
Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso- 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009) : “los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.


Mago G. Mariana M.
AUTOR


Loroño Marcos
TUTOR


POR LA COMISIÓN DE TRABAJO DE GRADO



REPUBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA
UNIVERSIDAD DE ORIENTE
FACULTAD DE CIENCIAS
COMISIÓN DE TRABAJO DE GRADO
REGLAMENTO DE TRABAJO DE GRADO
CON TRABAJO DE GRADO
NÚCLEO DE SUCCIÓN