



UNIVERSIDAD DE JAÉN
**FACULTAD DE CIENCIAS
EXPERIMENTALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FÍSICA Y ANALÍTICA**

TESIS DOCTORAL

**CAMPO DE FUERZAS CANÓNICO GENERAL
ANARMÓNICO DE MOLÉCULAS DEL TIPO
 $X Y_3(D_{3h})$, $X Y_4(T_d)$ y $X Y_3Z(C_{3v})$**

**PRESENTADA POR:
MARÍA CONSUELO ROSALES RÓDENAS**

**DIRIGIDA POR:
DR. D. JUAN JESÚS LÓPEZ GONZÁLEZ
DR. D. EMILIO MARTÍNEZ TORRES**

JAÉN, 12 DE FEBRERO DE 2016

ISBN 978-84-9159-012-5



Campo de Fuerzas Canónico General Anarmónico de Moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$, $XY_4(T_d)$ y $XY_3Z(C_{3v})$

Visado en Jaén, a 15 de diciembre de 2015

DIRECTORES

Dr. Juan Jesús López González
Profesor Titular de Universidad
Director de Tesis

Dr. Emilio Martínez Torres
Profesor Titular de Universidad
Director de Tesis

Tesis doctoral presentada por:

María Consuelo Rosales Ródenas

Jaén, 15 de diciembre de 2015

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA Y ANALÍTICA
FACULTAD DE CIENCIAS EXPERIMENTALES
UNIVERSIDAD DE JAÉN

A mi madre

«La armonía invisible es mayor que la armonía visible»

Heráclito

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer al Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Jaén la invitación y la oportunidad que me dieron de realizar en él los estudios de doctorado que concluyen con la presentación de esta tesis. Desde el primer día sentí el apoyo de todos y nunca escatimaron tiempo en responder a mis múltiples cuestiones sobre la disciplina en la que me adentraba, sin este apoyo me hubiera sido imposible avanzar en el campo de la Quimicafísica, conocer y participar en su investigación. Agradecer también al Departamento de Matemáticas de esta Universidad las facilidades que me han dado y los medios que han puesto a mi disposición para llevar a cabo este proceso de formación.

Quiero hacer un especial agradecimiento a mis directores de Tesis:

Al profesor *Dr. Juan Jesús López González* por confiar en mi y guiarme en todo momento en el desarrollo de esta tesis, por todo el tiempo y el trabajo que le ha dedicado a este proyecto que ya culmina, por su cercanía personal y su gran ayuda, poniendo a mi disposición su maestría, experiencia investigadora y profesional. Gracias Profesor por ser el alma de esta tesis.

Al profesor *Dr. Emilio Martínez Torres* por enseñarme y compartir conmigo su investigación, su trabajo intenso y su lucidez admirable. He conocido con él nuevas formas de desarrollar las Matemáticas en la frontera con la Quimicafísica y en su programación con Mathematica. Me ha acompañado y guiado con gran destreza en la realización de esta tesis. Gracias Profesor por la luz y la generosidad.

Gracias a la Dra. Juana Vázquez Quesada por su disposición y por su colaboración para calcular datos moleculares que han sido importantes en la aplicación de los resultados teóricos desarrollados en esta tesis.

No puedo dejar de agradecer al profesor Dr. José María Quesada Teruel del Departamento de Matemáticas de la Universidad de Jaén, al que hicimos partícipe de esta tesis, por ofrecer su ayuda, su conocimiento, su trabajo y su tiempo. Aportó enfoques teóricos que se han utilizado en la construcción de los elementos matemáticos que se utilizan en esta tesis. Las circunstancias que se me han presentado a lo largo de este trabajo, que se ha prolongado demasiado en el tiempo, dificultaron su participación como codirector de esta tesis.

Quiero también mencionar a mis compañeras del gran pasillo 002-017(B3) del Departamento de Matemáticas de la Universidad de Jaén, las Profesoras D^a Manuela Ortega Carpio, mi maestra en la profesión docente, D^a Carmen Ordóñez Cañada, D^a M^a Francisca Molina Alba y Dra. Cristina Rodríguez Montealegre, gracias por vuestro apoyo, es un honor ser vuestra compañera. Gracias Dra. Ana Lerma Fernández por toda tu ayuda, he entendido lo que significa tu frase "*He conocido el infinito*" y ahora la comparto contigo.

Gracias a mi familia, un recuerdo especial a mi padre que me enseñó a leer y a querer aprender, y, fundamentalmente, a mis hijos Enrique y Helena que me muestran siempre su apoyo, aunque esta tesis se haya colado en nuestro espacio y tiempo. Me gustaría que la conclusión de estos estudios de doctorado sirva para transmitirles la actitud de avanzar y la pasión por el conocimiento.

M^a Consuelo Rosales Ródenas
Jaén, diciembre de 2015.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	I
1. TEORÍA GENERAL	1
1.1. Descripción geométrica de las vibraciones de los átomos de moléculas poliatómicas. Coordenadas cartesianas	1
1.1.1. El campo de fuerzas molecular en términos de las coordenadas cartesianas	2
1.1.2. Sistema de coordenadas cartesianas ponderadas en masa.	3
1.1.3. Sistema de coordenadas normales	4
1.2. Coordenadas internas de valencia simples (CIVs)	5
1.2.1. Coordenadas internas rectilíneas (CIVRs) y curvilíneas (CIVCs)	6
1.2.2. Campo de fuerzas asociado a una molécula en términos de las coordenadas internas	7
1.2.3. Redundancias y ambigüedad del campo de fuerzas en coordenadas internas de valencia simples (CIVs).	8
1.2.4. Combinaciones de coordenadas internas: coordenadas de simetría independientes	9
1.2.5. Análisis del concepto de subvariedad vibracional pura en \mathbb{R}^m determinada por las relaciones de redundancia	10
1.3. Generalización del método para la obtención de campos de fuerza canónicos anarmónicos considerando aproximaciones no lineales de las relaciones de redundancia	11
1.3.1. Generalización del concepto de proyector ortogonal cuando se consideran relaciones de redundancia no lineales	12
1.3.2. Campo de fuerzas canónico	20
1.3.3. Propiedades del campo de fuerzas canónico	24
1.3.4. Relaciones entre los conjuntos de campos de fuerza en términos de CIVs, CSIs y CNLs	26
2. CAMPO DE FUERZAS CANÓNICO EN COORDENADAS INTERNAS DE VALENCIA SIMPLES CURVILÍNEAS PARA MOLÉCULAS DEL TIPO $X Y_3 (D_{3h})$	29
2.1. Coordenadas internas de valencia simples (CIVs) curvilíneas definidas para el análisis vibracional de las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$.	30
2.2. Relación de redundancia que liga a las coordenadas internas curvilíneas para moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$.	31
2.3. Proyección ortogonal del espacio \mathbb{R}^7 en la subvariedad vibracional pura \mathcal{V} para las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$	35
2.4. Determinación del campo de fuerzas canónico para las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$	36
2.4.1. Clasificación de las constantes de fuerza en CIVs de las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$	36
2.4.2. Expresiones del Campo de Fuerzas Canónico (CFC) correspondiente a las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$.	37

2.4.3.	Relaciones de la Regla de la Suma entre las constantes de fuerza canónicas correspondientes a las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$	38
2.5.	Determinación del campo de fuerzas canónico cuártico completo en CIVs para la molécula de Borano, BH_3	41
2.5.1.	Relaciones entre las constantes de fuerza en términos de CIVs y en términos de CNLs para las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$	41
2.5.2.	Relaciones entre las constantes de fuerza en términos de CIVs y en términos de CSIs para las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$	47
3.	CAMPO DE FUERZAS CANÓNICO EN COORDENADAS INTERNAS DE VALENCIA SIMPLES CURVILÍNEAS PARA LAS MOLÉCULAS DEL TIPO $X Y_4 (T_d)$	51
3.1.	Coordenadas internas de valencia simples (CIVs) curvilíneas definidas para el análisis vibracional de las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	52
3.2.	Relación de redundancia que liga a las CIVs definidas para las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$. . .	52
3.2.1.	Determinación geométrica de la relación de redundancia que liga a las diez CIVs	53
3.2.2.	Desarrollo polinómico cúbico de la relación de redundancia	54
3.3.	Proyección ortogonal del espacio \mathbb{R}^{10} en la subvariedad vibracional pura asociada a la molécula del tipo $X Y_4 (T_d)$	55
3.4.	Constantes de fuerza canónicas para las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	57
3.4.1.	Clasificación de las constantes de fuerza del mismo grado en CIVs para moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	57
3.4.2.	Expresiones del campo de fuerzas canónico correspondiente a las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	61
3.4.3.	Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza canónicas correspondientes a las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	64
3.5.	Cálculo del campo de fuerzas canónico en CIVs para las moléculas de metano (CH_4), silano (SiH_4) y estannano (SnH_4).	66
3.5.1.	Relaciones entre los campos de fuerza expresados en términos de coordenadas de simetría independientes y en términos de coordenadas internas de valencia simple	67
3.5.2.	Cálculo de valores numéricos del campo de fuerzas canónico para las moléculas de metano, silano y estannano	71
3.6.	Análisis de los valores numéricos calculados para el campo de fuerzas canónico de las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	74
3.6.1.	Análisis cualitativo de los valores calculados para las constantes de fuerza canónicas de las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4	74
3.6.2.	Análisis cuantitativo de los valores calculados para las constantes de fuerza canónicas de las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4 y estimación de los correspondientes valores para las moléculas PbH_4 y GeH_4	77
4.	CAMPO DE FUERZAS CANÓNICO EN COORDENADAS INTERNAS DE VALENCIA SIMPLES CURVILÍNEAS PARA MOLÉCULAS DEL TIPO $X Y_3 Z (C_{3v})$	83
4.1.	Coordenadas internas de valencia simples (CIVs) curvilíneas definidas para el análisis vibracional de las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$	84
4.2.	Relación de redundancia que liga a las coordenadas internas de valencia simples (CIVs) definidas para las moléculas ramificadas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$	86
4.3.	Proyección ortogonal del espacio \mathbb{R}^{10} en la subvariedad vibracional pura asociada a las moléculas ramificadas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$	89
4.3.1.	Expresión general de la subvariedad vibracional pura	89
4.3.2.	Expresiones generales de las componentes del proyector	89
4.4.	Campo de fuerzas canónico para las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$	93
4.4.1.	Clasificación de las constantes de fuerza del mismo grado en CIVs para moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$	93

4.4.2.	Expresiones del campo de fuerzas canónico correspondiente a las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$	96
4.4.3.	Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza canónicas correspondientes a las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$	98
4.5.	Campo de fuerzas canónico para las moléculas del grupo metil, silil, germil y estannil haluros	99
4.5.1.	Campos de fuerza expresados en términos de coordenadas de simetría independientes y en términos de coordenadas internas de valencia simple para las moléculas objeto de estudio	100
4.5.2.	Cálculo de valores numéricos del campo de fuerzas canónico para la serie de 16 moléculas $X H_3 Z$ ($X = C, Si, Ge, Sn$) y ($Z = F, Cl, Br, I$)	103
4.6.	Análisis de los valores numéricos calculados para el campo de fuerzas canónico de las moléculas del tipo $X H_3 Z (C_{3v})$	106
4.6.1.	Análisis cualitativo de la variación de algunas constantes de fuerza canónicas calculadas para la serie de moléculas del tipo $X H_3 Z$ estudiadas	109
4.6.2.	Análisis cuantitativo de la variación de los valores de algunas constantes de fuerza canónicas para la serie de moléculas del tipo $X H_3 Z$ estudiadas	116
4.6.3.	Aplicación del análisis cuantitativo para predecir los valores de algunas CFCs para las series de moléculas de los haluros de plumbilo y de los astaturos de metilo, sililo, germanilo y estannilo	133
5.	CONCLUSIONES	139
Apéndice A.	MECÁNICA VIBRACIONAL. COORDENADAS NORMALES.	141
A.1.	Mecánica de las vibraciones atómicas	141
A.1.1.	Expresión de la energía cinética en función de las coordenadas cartesianas	141
A.1.2.	Ecuaciones diferenciales de los movimientos atómicos en el sistema molecular	142
A.1.3.	Obtención del sistema de coordenadas normales. Resolución de la ecuación del movimiento	143
A.1.4.	Resolución de la ecuación del movimiento utilizando coordenadas normales	145
A.1.5.	Coordenadas normales adimensionales	146
A.1.6.	Expresión de las coordenadas internas en función de las coordenadas normales adimensionales.	147
A.2.	Relaciones entre el campo de fuerzas en términos de coordenadas internas y el correspondiente campo de fuerzas en términos de coordenadas normales adimensionales	149
A.2.1.	Expresión de los CF en términos de coordenadas internas rectilíneas en función de los CF en coordenadas normales	150
A.2.2.	Generalización de las expresiones de los CF en términos de coordenadas internas curvilíneas en función de los CF en coordenadas normales	150
Apéndice B.	SERIES DE MOLIEN	153
B.1.	Clasificación de las constantes de fuerza en base a la simetría molecular	153
B.2.	Teorema de Molien para determinar el número de clases de equivalencia entre las constantes de fuerza	154
B.3.	Aplicación del teorema de Molien para determinar el número de constantes de fuerza asociadas a las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$	156
B.3.1.	Grupo de simetría D_{3h}	156
B.3.2.	Numero de clases de equivalencia entre las constantes de fuerza asociadas a las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$ referidas a coordenadas internas de valencia simples	157
B.3.3.	Clasificación de las constantes de fuerza referidas a coordenadas de simetría, asociadas a las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$	158
B.4.	Aplicación del teorema de Molien para determinar el número de constantes de fuerza asociadas a las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	158
B.4.1.	Operaciones de simetría correspondientes al grupo de simetría T_d	159

B.4.2.	Número de clases de equivalencia entre las constantes de fuerza asociadas a las moléculas del tipo $X Y_4(T_d)$ referidas al sistema de coordenadas internas de valencia simples (CIVs).	159
B.4.3.	Cálculo del número de clases de equivalencia que se establecen en los conjunto de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas referidas al sistema de coordenadas de simetría independientes (CSIs).	160
B.5.	Aplicación del teorema de Molien para determinar el número de constantes de fuerza asociadas a las moléculas del tipo $X Y_3 Z(C_{3v})$	161
B.5.1.	Operaciones de simetría correspondientes al grupo C_{3v}	161
B.5.2.	Clasificación de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas asociadas a las moléculas del tipo $X Y_3 Z(C_{3v})$ referidas al sistema de coordenadas internas de valencia simples (CIVs).	162
B.5.3.	Clasificación de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas asociadas a las moléculas del tipo $X Y_3 Z(C_{3v})$ referidas a coordenadas de simetría independientes (CSIs)	163
	Lista de figuras	167
	Lista de tablas	171
	BIBLIOGRAFÍA	175

INTRODUCCIÓN

Esta tesis se ha realizado en el Departamento de Química Física de la Universidad de Jaén como conclusión de mi formación dentro del programa de doctorado Metodología y Técnicas de Investigación en Química Fundamental y Aplicada al que accedí desde mi formación como licenciada en Ciencias Matemáticas.

La investigación se enmarca en el ámbito de la Química Teórica. Mi formación en matemáticas, junto con la valiosa orientación teórica e investigadora de los directores de esta tesis, me han permitido desarrollar este trabajo para el que ha sido necesario formular matemáticamente ciertos conceptos de la química teórica, relacionarlos, implementar algoritmos para su desarrollo y programarlos con un software adecuado que, en nuestro caso, ha sido el paquete de programas *Mathematica* [1, 2]. Dichos conceptos, relativos al análisis vibracional molecular y, más globalmente, a la espectroscopía vibracional de sistemas moleculares poliatómicos están relacionados con la teoría de grupos, con la geometría algebraica, con la teoría de invariantes algebraicos, con el análisis de funciones multivariantes y con la teoría de optimización y aproximación matemática y han sido desarrollados utilizando herramientas propias de dichas disciplinas.

El problema fundamental que se ha abordado en esta tesis ha sido el de la ambigüedad de los campos de fuerzas (CFs) moleculares que se definen para analizar las vibraciones de los átomos de una molécula (ó vibraciones moleculares), referidas a un sistema de coordenadas no lineales, en general, llamadas coordenadas internas de valencia simples (CIVs) [3–5]. El uso de este sistema de coordenadas presenta importantes ventajas desde el punto de vista de la interpretación fisicoquímica de las denominadas constantes de fuerzas [6, 7], parámetros que definen a los campos de fuerzas moleculares, y ofrecen la posibilidad de correlacionarlas, compararlas y transferirlas entre moléculas semejantes [8, 9]. Sin embargo, su uso plantea el importante problema de que los CFs, expresados en términos de dicho sistema de coordenadas, pueden resultar ambiguos. Para solucionar dicho problema de ambigüedad y poder conseguir así que los parámetros de los campos de fuerzas moleculares puedan mejorar las antes referidas propiedades de comparación, correlación y transferencia entre moléculas similares, K. Kuczera planteó una propuesta (a mediados de la década de los años 80 del pasado siglo) basada en el uso de la que el mismo denominó como forma canónica [10] ó vibracional pura [11] para el caso en que la función de energía potencial vibracional molecular se aproximase por medio de una forma cuadrática, es decir, mediante la denominada aproximación armónica.

En esta tesis se ha pretendido formular una propuesta de generalización, más allá de la aproximación armónica, del concepto de Campo de Fuerzas Canónico para moléculas poliatómicas, extendiéndolo al caso de la consideración de términos cúbicos y cuárticos en la función potencial molecular. Se ha partido para ello de la propuesta inicial antes referida hecha por K. Kuczera para los campos de fuerzas armónicos y del desarrollo, aplicación y generalización que de la misma ha venido realizándose, desde comienzos de los años 90, en el Grupo de Investigación "Química Física Teórica y Experimental" (FQM-173), del que es Investigador Responsable uno de los directores de esta tesis (el Prof. J. J. López González), en colaboración con el otro director de la misma, esto es, con el Prof. E. Martínez Torres [12–24].

De esta forma, con el trabajo de la Memoria de Iniciación a la Investigación de la doctoranda [25], llevado a

cabo hace unos años, se inició la extensión del concepto y tratamiento de los campos de fuerzas canónicos de moléculas poliatómicas con términos anarmónicos (cúbicos y cuárticos) en la función de energía potencial de las moléculas de tipo $XY_3(D_{3h})$, con su aplicación concreta a la molécula de borano (BH_3), y la limitación de considerar CIVs y relaciones de redundancias sólo lineales. Con el trabajo posteriormente desarrollado por el Dr. Martínez Torres [26, 27] y paralelamente en esta tesis doctoral se ha llevado a cabo una completa formulación y generalización del concepto y tratamiento de los campos de fuerzas canónicos de moléculas poliatómicas en la aproximación anarmónica, considerando CIVs, en general, curvilíneas y redundancias no lineales y aplicándolos al tratamiento de los campos de fuerza cúbicos y cuárticos de moléculas ramificadas del tipo $XY_3(D_{3h})$, $XY_4(T_d)$ y $XY_3Z(C_{3v})$.

1

TEORÍA GENERAL

En el análisis teórico de los espectros vibracionales de moléculas poliatómicas es necesario considerar las diversas formas de vibrar de los átomos que las componen alrededor de sus respectivas posiciones de equilibrio. Para describir las vibraciones de una molécula se debe definir un sistema de coordenadas que describa los desplazamientos de sus átomos con respecto a sus posiciones de equilibrio, según se tensionen los enlaces o se flexionen los ángulos entre dichos enlaces. El tipo de coordenadas que se defina va a influir de manera importante en la forma de abordar el estudio de los movimientos vibracionales.

En el estudio teórico del problema vibracional molecular es de interés, no sólo llevar a cabo una buena asignación de sus espectros registrados (IR, Raman, VCD, INS, etc), sino también poder determinar parámetros moleculares relacionados con la estructura de las moléculas que puedan ayudar a interpretar correctamente tales espectros y pueden dar una información fisicoquímica de interés acerca de dichas especies moleculares [3–9, 28]. Unos de tales parámetros lo constituyen los valores de las sucesivas derivadas de la función potencial molecular en la posición de equilibrio. A estas se les denomina *Constantes de Fuerza moleculares*, CFs, y dependen del tipo de sistema de coordenadas que se utilice para llevar a cabo el citado análisis vibracional de la molécula estudiada.

1.1. Descripción geométrica de las vibraciones de los átomos de moléculas poliatómicas. Coordenadas cartesianas

Para una adecuada descripción de los movimientos vibracionales de los átomos de una molécula se puede definir un sistema de coordenadas cartesianas, con origen en el centro de masas de la molécula, que sirva para determinar la posición concreta que, en cada instante, ocupa cada átomo en sus desplazamientos desde su posición de equilibrio. Así, para cada átomo, se consideran tres coordenadas cartesianas que describen su posición en el espacio físico tridimensional. Por lo tanto, para una molécula compuesta por N átomos, la posición de dichos átomos en un cierto instante de tiempo t , P_t , vendrá descrita por $3N$ de tales coordenadas cartesianas:

$$P_t = (X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2, \dots, X_N, Y_N, Z_N)$$

de manera que la posición de equilibrio de los átomos en la molécula vendrá descrita a su vez por las coordenadas:

$$P_0 = (X_{01}, Y_{01}, Z_{01}, X_{02}, Y_{02}, Z_{02}, \dots, X_{0N}, Y_{0N}, Z_{0N})$$

Teniendo en cuenta lo anterior:

Definición 1.1.1. Se define como coordenadas cartesianas de desplazamientos atómicos, CCs, a las $3N$ componentes del vector x que representa el desplazamiento desde la posición de equilibrio, esto es:

$$x = (X_1 - X_{01}, Y_1 - Y_{01}, Z_1 - Z_{01}, X_2 - X_{02}, \dots, Z_N - Z_{0N})$$

Estas coordenadas describen el movimiento vibracional molecular y se van a representar por x_i ($i = 1, 2, \dots, 3N$).

Como se ha dicho anteriormente, este sistema de ejes tendrá su origen en el centro de masas de la molécula y rota solidariamente con ella; de esta manera, se cumplen las condiciones de Sayvetz-Eckart [4] y se consigue separar a los movimientos vibratoriales de los átomos respecto de los tres movimientos de traslación y los tres de rotación (dos, si la molécula es lineal) como un todo. Dado que la energía potencial de una molécula aislada no depende de la localización global de la misma en el espacio ni de su orientación respecto al sistema de referencia, el número de grados de libertad vibratoriales, así, se reducirá a $n = 3N - 6$ o $n = 3N - 5$, si la molécula es lineal.

El uso de coordenadas cartesianas (CCs) para describir los movimientos vibratoriales de los átomos de una molécula resulta útil para la determinación y visualización gráfica de los desplazamientos atómicos [5, 29].

1.1.1. El campo de fuerzas molecular en términos de las coordenadas cartesianas

El desarrollo en serie de potencias de hasta grado cuatro ¹ de la función energía potencial, V , en función de los desplazamientos de los átomos de dicha molécula alrededor de la posición de equilibrio, ($x = 0$), expresados en términos de las CCs, $x = (x_1, x_2, \dots, x_{3N})$, tiene la expresión formal ²

$$(1.1) \quad V(x) = \frac{1}{2!} G^{ij} x_i x_j + \frac{1}{3!} G^{ijk} x_i x_j x_k + \frac{1}{4!} G^{ijkl} x_i x_j x_k x_l \quad (i, j, k, l = 1, 2, \dots, 3N)$$

Teniendo en cuenta que:

- Este desarrollo no tendrá términos lineales, ya que, en la configuración de equilibrio, la energía potencial presenta un mínimo y, por tanto:

$$(1.2) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_{x=0} = 0 \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, 3N$$

¹ A lo largo de este trabajo se van a considerar como máximo los sumandos de hasta grado cuatro de los desarrollos en serie de potencias del potencial vibracional molecular, ya que nuestro objetivo ha sido analizar los campos de fuerza moleculares cuárticos, como máximo. Esto no supone una pérdida de generalidad, puesto que el proceso teórico para estudiar los campos de fuerza más allá del grado cuatro sería el mismo que el propuesto en este trabajo; sin embargo, el proceso computacional y de cálculo aumentaría considerablemente en complejidad, sin que las necesidades teórico-experimentales, tanto del campo de la espectroscopía vibracional (incluida la de alta resolución) como de otros campos científicos afines, justifiquen hoy, en general, sus posibles aplicaciones.

² En esta expresión y en todas las que siguen a lo largo de esta tesis en la que deberían aparecer sumatorias en uno o más índices se ha abreviado la notación usando el convenio de Einstein para las sumatorias: dada una expresión en la que aparezcan sumatorias con respecto a uno o varios índices, la expresión abreviada se obtiene eliminando los signos de sumatoria y entendiendo que los índices repetidos en la expresión resultante indican suma sobre todos los posibles valores del índice correspondiente. Análogamente, dada una expresión abreviada (con notación de Einstein) la expresión convencional se logra añadiendo un signo de sumatoria para cada índice repetido que aparezca en la expresión abreviada, explicitando el valor inicial y final para dicho índice.

1.1. Descripción geométrica de las vibraciones de los átomos de moléculas poliatómicas.

Coordenadas cartesianas

3

- Sin pérdida de generalidad, se va a fijar por conveniencia como nulo el valor de la energía potencial del sistema en la posición de equilibrio, esto es, se tomará el valor constante de $V_0 = 0$ por conveniencia.³
- Los coeficientes del desarrollo en serie de potencias de V alrededor de la posición de equilibrio, $x = 0$, que aparecen en dicha ecuación 1.1, quedarán expresados, por tanto, en la forma:

$$(1.3) \quad G^{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{x=0}; \quad G^{ijk} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k} \right)_{x=0}; \quad G^{ijkl} = \left(\frac{\partial^4 V}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k \partial x_l} \right)_{x=0}$$

Definición 1.1.2 (Constantes de fuerza y campo de fuerzas). A los coeficientes del desarrollo en serie de potencias de V en función de las coordenadas cartesianas, determinados por las ecuaciones 1.3, se les denomina constantes de fuerzas cuadráticas (armónicas), cúbicas, cuárticas,...etc (anarmónicas) de la molécula en términos de las coordenadas cartesianas. El conjunto de constantes de fuerzas de una molécula componen el denominado Campo de Fuerzas (CF) de la misma, en este caso, en términos de coordenadas cartesianas

1.1.2. Sistema de coordenadas cartesianas ponderadas en masa.

1.1.2.1. Definición del sistema de coordenadas de desplazamientos cartesianos ponderadas en masa

En el análisis vibracional de una molécula poliatómica se deben establecer las ecuaciones diferenciales del movimiento del sistema atómico que la compone. Dichas ecuaciones se expresan en función de la energía cinética, T , y potencial, V , asociadas a dicho sistema. La energía cinética depende de la masa de cada uno de los átomos que componen la molécula y las ante referidas ecuaciones del movimiento se expresan en términos de las llamadas *coordenadas cartesianas ponderadas en masa*. El papel de dichas coordenadas en el análisis de las vibraciones atómicas de una molécula y la justificación de su uso, desde el punto de vista físico, se analiza en el Apéndice A.

Definición 1.1.3 (Coordenadas cartesianas ponderadas en masa).

Si se considera el vector $x = (x_1, x_2, \dots, x_{3N})$, expresado en términos de coordenadas cartesianas, para describir los desplazamientos de los átomos de una molécula, representando cada componente, x_i , el desplazamiento con respecto a uno de los tres ejes cartesianos de un determinado átomo i , y m_i representa la masa del átomo al que corresponde la coordenada x_i , se define el vector q de los desplazamientos cartesianos ponderados en masa de la siguiente forma:

$$(1.4) \quad q = (q_1, q_2, \dots, q_{3N}), \quad \text{siendo } q_i = \sqrt{m_i} x_i \quad (i = 1, 2, \dots, 3N)$$

El vector representado por q corresponde a las coordenadas cartesianas de desplazamientos ponderadas en masa que describen la posición de cada uno de los átomos de la molécula en un determinado instante de tiempo.

³A lo largo de este trabajo, en todos los desarrollos en serie de potencias en torno a la posición de equilibrio de la función potencial, V , de la molécula, en la que la misma venga descrita por distintos conjuntos de coordenadas, se ha tenido en cuenta que:

- Los coeficientes lineales, derivadas primeras de la función V , se anulan en la posición de equilibrio
- $V(0) = 0$ sin pérdida de generalidad, ya que se va a fijar por conveniencia como nulo el valor de la energía potencial del sistema en la posición de equilibrio.

1.1.2.2. Campo de fuerzas en términos de las coordenadas cartesianas ponderadas en masa.

El desarrollo polinómico de grado cuatro del potencial V en función de las coordenadas de desplazamientos cartesianas ponderadas en masa se expresa alrededor de la posición de equilibrio, $q = 0$, en la forma:

$$(1.5) \quad V(q) = \frac{1}{2!} g^{ij} q_i q_j + \frac{1}{3!} g^{ijk} q_i q_j q_k + \frac{1}{4!} g^{ijkl} q_i q_j q_k q_l \quad (i, j, k, l = 1, 2, \dots, 3N)$$

siendo $q = (q_1, q_2, \dots, q_{3N})$

Definición 1.1.4 (Campo de fuerzas en términos de las coordenadas cartesianas ponderadas en masa).

Los coeficientes del desarrollo polinómico del potencial, en términos de las coordenadas de desplazamiento cartesianas ponderadas en masa, establecido en la ecuación 1.5, se denominan constantes de fuerza, respectivamente, cuadráticas, cúbicas y cuárticas de la molécula en términos de dichas coordenadas:

$$(1.6) \quad g^{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q=0}; \quad g^{ijk} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k} \right)_{q=0}; \quad g^{ijkl} = \left(\frac{\partial^4 V}{\partial q_i \partial q_j \partial q_k \partial q_l} \right)_{q=0}$$

La aproximación armónica (en la que se consideran sólo los sumandos cuadráticos de la ecuación 1.5) del potencial, V , en términos de cualquier sistema de coordenadas siempre se puede considerar matemáticamente como una forma cuadrática.

En particular, si se considera dicha aproximación armónica del potencial en términos del sistema de coordenadas cartesianas de desplazamientos ponderadas en masa, que tiene la expresión:

$$(1.7) \quad V = \frac{1}{2} g_{ij} q_i q_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 3N)$$

la misma se puede escribir también como una forma cuadrática:

$$(1.8) \quad V = \frac{1}{2} q \mathbf{g} q^T \quad (i, j = 1, 2, \dots, 3N)$$

siendo \mathbf{g} la matriz simétrica de dimensión $3N \times 3N$ que está compuesta por las constantes de fuerza armónicas, en este caso en términos de coordenadas de desplazamientos cartesianos ponderadas en masa.

En el Apéndice A, donde se analiza el sistema de ecuaciones diferenciales de orden dos que describe al movimiento del sistema molecular, ecuación A.9, se muestra cómo, para la resolución de dicho sistema de ecuaciones diferenciales, es necesario diagonalizar la matriz \mathbf{g} , constituida por las constantes de fuerza armónicas en términos de coordenadas cartesianas ponderadas en masa, que determina la forma cuadrática de la ecuación 1.8. Esta cuestión, derivada de una necesidad de cálculo, sugiere la conveniencia de definir un nuevo sistema de coordenadas, llamadas *coordenadas normales*, aplicando la correspondiente transformación lineal al sistema general de coordenadas cartesianas ponderadas en masa. Dicha transformación viene determinada por los vectores propios de la matriz \mathbf{g} y permite expresar a la matriz de las constantes de fuerza armónicas, en términos del nuevo sistema de coordenadas, en forma diagonal.

1.1.3. Sistema de coordenadas normales

En el apartado A.1.2 del Apéndice A se analiza cómo la matriz \mathbf{g} , definida en la ecuación 1.8, determina al sistema de ecuaciones diferenciales lineales de orden dos asociadas al movimiento vibracional de los átomos de una molécula. La resolución de dicho sistema lleva implícita la diagonalización de la matriz \mathbf{g} . El proceso, descrito en el apartado A.1.3 de dicho Apéndice, lleva consigo el cálculo de los valores propios, λ_i , y de los vectores propios asociados a dicha matriz. Tal como se describe en dicho apartado, 6 de dichos valores pro-

pios (o 5 si la molécula es lineal) son nulos. Considerando sólo los $3N - 6$ ($3N - 5$, si la molécula es lineal) vectores propios, normalizados, asociados a los valores propios no nulos (número que debe coincidir con el de grados de libertad vibracionales de la molécula) se obtiene una matriz de paso a partir de la cual se define el nuevo sistema de coordenadas llamadas *coordenadas normales* (CNs).

Definición 1.1.5 (Coordenadas normales). A partir del sistema de coordenadas cartesianas ponderadas en masa, que se ha definido en 1.1.3, las coordenadas normales $Q = (Q_1, Q_2, \dots, Q_n)$ que determinan la posición de los átomos de una molécula se definen como:

$$(1.9) \quad Q = \mathcal{L}_{n \times 3N} q$$

siendo \mathcal{L} la submatriz de la matriz de paso, P , transpuesta, constituida, por columnas, por los n vectores propios normalizados asociados a los n valores propios no nulos de la matriz de las constantes de fuerza armónicas en función del sistema de coordenadas de desplazamientos cartesianos ponderadas en masa, q_i .

Los programas mecanocuánticos utilizados para analizar las vibraciones moleculares [29–32] proporcionan los valores de los vectores propios normalizados que, por columnas, constituyen la matriz llamada \mathcal{L} .

El uso de las CNs permite expresar la ecuación diferencial del movimiento vibracional del sistema atómico, en el que intervienen de forma conjunta $3N$ coordenadas cartesianas ponderadas en masa, como una suma de n términos separables en los que, en cada uno de ellos, interviene una única coordenada normal tal como se describe en el apéndice A.

1.2. Coordenadas internas de valencia simples (CIVs)

El uso de coordenadas de desplazamiento cartesianas (CCs) para describir los movimientos vibracionales de los átomos de una molécula es decir, basado en la posición concreta que ocupa cada átomo en su movimiento de desplazamiento, resulta útil para la determinación y visualización gráfica de los desplazamientos atómicos. Su uso, sin embargo, presenta el inconveniente de que las constantes de fuerza en términos de dichas coordenadas, además de depender del sistema de ejes elegido, carecen de cualquier significado físico-químico y no resultan comparables ni transferibles entre moléculas similares [3–5].

Para poder obtener información físicamente significativa relativa a la estructura y propiedades moleculares a partir de datos vibracionales, como pueden ser las constantes de fuerza, Wilson definió las denominadas *coordenadas internas de valencia simples* (CIVs) [3]. La posición de los átomos de la molécula en un determinado instante de tiempo se describe, usando este sistema de coordenadas, por un vector de la forma $r = (r_1, r_2, \dots, r_m)$, siendo m el número de coordenadas internas necesarias para describir los movimientos de los N átomos de una molécula poliatómica a lo largo de sus diferentes grados de libertad vibracionales. El número de CIVs a definir en cada caso depende del tipo de estructura molecular de la que se trate en cada caso, así como de la conveniencia de que se trate de conjuntos completos de coordenadas, en el sentido de Decius [33], que permitan aprovechar adecuadamente las propiedades de simetría de las geometrías moleculares de las que se trate. Eso, generalmente, suele conllevar el uso de un número de tales coordenadas igual o generalmente mayor que el número de grados de libertad vibracionales de la molécula en cuestión.

Para definir este conjunto de coordenadas internas [3,4] se consideran vectores de desplazamiento interno que se corresponden con las variaciones que sufren las longitudes y ángulos de enlace en la vibración molecular. Los tipos de CIVs más comúnmente usadas son:

- Coordenadas de tensión de enlace (bond stretching coordinates), esto es, variación de la longitud de un enlace durante la vibración molecular.
- Coordenadas de deformación de ángulos interenlace (angle bending coordinates), esto es, variación

del ángulo de dos enlaces con un átomo en común.

- Coordenadas de deformación de un ángulo de enlace fuera del plano (wagging coordinates), esto es, deformación del ángulo formado por un enlace y el plano formado por dos enlaces adyacentes.
- Coordenadas de torsión de enlace (torsion coordinates), esto es, deformación del ángulo diedro formado por dos planos definidos cada uno por dos enlaces, uno de ellos común a ambos planos.

El uso de este tipo de coordenadas presenta la ventaja de que las constantes de fuerza expresadas como función de estas coordenadas, tienen un mayor significado fisicoquímico que si se expresan en cualquier otro tipo de coordenadas de las propuestas hasta ahora en la bibliografía, esto es, cartesianas, ponderadas o no en masa [3–5], internas de simetría [34,35], internas naturales, [28,36,37], etc., así como una mayor capacidad de comparación y transferencia entre las correspondientes a moléculas similares, una mejor correlación entre los valores de una misma constante en diferentes moléculas similares, una mayor utilidad de aplicación en problemas de dinámica molecular, etc.

1.2.1. Coordenadas internas rectilíneas (CIVRs) y curvilíneas (CIVCs)

Debido a las ventajas que, desde el punto de vista matemático, presenta el uso de coordenadas cartesianas para describir los desplazamientos de los átomos y para calcular las constantes de fuerza asociadas a dichos desplazamientos y las ventajas que, desde el punto de vista químico, presenta el uso de coordenadas de valencia simples (CIVs), en el análisis vibracional es importante establecer la forma de las relaciones entre ambos conjuntos de coordenadas. Dichas relaciones se formulan considerando los desarrollos en serie de potencias de las funciones que, geoméricamente, permiten expresar las CIVs en términos de las Coordenadas de desplazamientos cartesianas [3–5]:

$$(1.10) \quad r_i = B_i^a x_a + \frac{1}{2!} B_i^{ab} x_a x_b + \dots \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, m; \quad a, b = 1, 2, \dots, 3N;$$

Los coeficientes B_i^a , B_i^{ab} , etc, están determinados, para cada una de las CIVs que se definan, por la geometría de cada tipo de molécula objeto de estudio.

Definición 1.2.1 (Coordenadas internas rectilíneas y curvilíneas). *Si se considera sólo la aproximación lineal de la relación establecida en la ecuación 1.10 se dice que se están usando **coordenadas internas de valencia simples rectilíneas**. En el caso más general, en el que pudieran existir sumandos cuadráticos o de mayor grado no nulos, como se analiza en la bibliografía [37–39], se hablará de **coordenadas internas de valencia simple curvilíneas**.*

Cuando se definen coordenadas internas rectilíneas, la ecuación 1.10, que determina la relación lineal de estas coordenadas con las coordenadas cartesianas, se puede expresar matricialmente de la forma:

$$(1.11) \quad r = B \cdot x,$$

siendo B la matriz de dimensión $m \times 3N$ determinada por los coeficientes lineales B_i^a ($a = 1, 2, \dots, 3N$) ($i = 1, 2, \dots, m$).

El significado físico del concepto de coordenada interna curvilínea es que, mientras que las rectilíneas describen un movimiento rectilíneo de los átomos, las curvilíneas contemplan que los átomos, al vibrar, describen trayectorias no necesariamente lineales (excepto en el caso de deformación de enlaces que coincide en ambos casos).

En general, cuando en el desarrollo en serie de potencias de la función V , definido en la ecuación 1.12, se consideren términos superiores al cuadrático, se debe trabajar con coordenadas internas curvilíneas. La

justificación de este hecho se basa en que los monomios cuadráticos de V están compuestos por productos de la forma $f^{ij} r_i r_j$, por tanto, sólo los términos lineales de las aproximaciones de las coordenadas internas, r_i y r_j , en función de las coordenadas cartesianas que se han establecido en la ecuación 1.10 se pueden tener en cuenta si se limita a dos el grado de dicho sumando cuadrático del V . Esta limitación se supera para los sumandos cúbicos y posteriores de la aproximación polinómica de V que, por tanto, pueden contener aproximaciones no lineales de las coordenadas r_i (coordenadas internas curvilíneas).

La aproximación funcional que proporciona el desarrollo en serie de potencias de V , definido en la ecuación 1.12, presenta mejor convergencia cuanto mayor es el grado del polinomio aproximante. Así, al considerar el desarrollo en serie de potencias, descrito en la ecuación 1.10, de grado superior a uno (coordenadas curvilíneas), la convergencia de las aproximaciones que se están considerando es mejor tal como se analiza en la bibliografía [39].

Otra ventaja que presenta el uso de coordenadas curvilíneas está relacionada con esta propiedad de mejor aproximación alrededor del punto de equilibrio. Así, en el desarrollo en serie de potencias del potencial 1.12 expresado en términos de coordenadas internas curvilíneas, los coeficientes cuadráticos correspondientes a variables distintas son menores en valor absoluto que los correspondientes en coordenadas internas lineales.

El significado geométrico de que una deformación de un ángulo interenlace se represente por una coordenada interna lineal es que se está considerando que los átomos se mueven en línea recta. Como consecuencia, los enlaces han de variar al mismo tiempo que el ángulo se deforma. Al considerar coordenadas curvilíneas, la variación del ángulo no implica variación de la longitud de enlace, esto hace que en el caso de las coordenadas rectilíneas, la derivada de la energía potencial respecto del ángulo tenga una fuerte dependencia de las longitudes de enlace y viceversa, hecho que no ocurre cuando se consideran coordenadas curvilíneas.

Según Mills [39] un inconveniente que presenta el uso de coordenadas internas rectilíneas es que estas son dependientes de las masas atómicas, situación que es evitada con el uso de coordenadas internas curvilíneas, que no se ven afectadas por esas masas y sólo dependen de la geometría de la molécula. Esto hace que sobre ellas no influya el hecho de que en la molécula se sustituya, por ejemplo, un isótopo por otro.

1.2.2. Campo de fuerzas asociado a una molécula en términos de las coordenadas internas

Para una molécula, la expresión de la energía potencial como desarrollo en serie de potencias en función de las coordenadas internas alrededor de su posición de equilibrio tendrá la forma general:

$$(1.12) \quad V(r) = \frac{1}{2!} f^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} f^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} f^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \quad (i, j, k, l = 1, 2, \dots, m)$$

Definición 1.2.2 (Campo de fuerzas en términos de las coordenadas internas). Se define el campo de fuerzas en términos de las coordenadas internas como el conjunto, clasificado por grados, de los coeficientes de este desarrollo polinómico llamados constantes de fuerza:

$$(1.13) \quad f^{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{r=0}; f^{ijk} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k} \right)_{r=0}; f^{ijkl} = \left(\frac{\partial^4 V}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k \partial r_l} \right)_{r=0}, \quad (i, j, k, l = 1, 2, \dots, m),$$

siendo $r = (r_1, r_2, \dots, r_m)$.

El número de constantes de fuerza asociado a una molécula determinada se ve reducido aplicando la condición de que la expresión polinómica 1.12 debe ser invariante ante operaciones del grupo puntual al que pertenezca dicha molécula [40]. Este hecho permite reducir el proceso de cálculo de los campos de fuerzas canónicos de las moléculas que se van a estudiar en este trabajo.

El uso de CIVs, aunque presenta la ventaja de que las constantes de fuerza expresadas en función de ellas son comparables para moléculas semejantes, presenta el inconveniente de que como, normalmente, no van a ser independientes, dichas constantes de fuerza no estarán unívocamente determinadas.

1.2.3. Redundancias y ambigüedad del campo de fuerzas en coordenadas internas de valencia simples (CIVs).

Para poder hacer uso de las herramientas que proporcionan la simetría y la teoría de grupos en el análisis de las vibraciones de los átomos de una molécula, es necesario utilizar un conjunto completo de CIVs, esto es, un conjunto de CIVs que permita describir cualquier movimiento vibracional de la molécula [33]. Matemáticamente, un sistema de coordenadas internas es completo si la matriz B , definida en 1.11 tiene rango $3N-5$ o $3N-6$ (dependiendo de si la molécula es lineal o no). Este requisito, conlleva, en muchos casos, que haya que definir un número de coordenadas internas superior al de grados de libertad vibracionales de la molécula, lo que implica que tales coordenadas no serán independientes, existiendo relaciones de dependencia entre ellas.

Definición 1.2.3 (Relaciones de redundancia). Si el número m de coordenadas internas que se definen para describir los desplazamientos de los átomos de una molécula es superior al número n de grados de libertad vibracionales de dicha molécula, se definen las relaciones de redundancia como las $m-n$ relaciones de dependencia que se establecen entre el conjunto de las m coordenadas internas. Las expresiones concretas de dichas relaciones de redundancia se determinan en función de la geometría molecular y su expresión general se puede escribir de la forma:

$$(1.14) \quad \varphi_s(r) = 0, \quad (s = 1, 2, \dots, m - n)$$

siendo $r = (r_1, r_2, \dots, r_m)$.

El conjunto de relaciones de redundancia definidas en 1.14 determina, en el espacio \mathbb{R}^m generado por las m coordenadas internas que se hayan considerado para describir los desplazamientos atómicos correspondientes a las diferentes vibraciones de la molécula considerada, un subconjunto, al que se va a llamar \mathcal{V} y estará definido como:

Definición 1.2.4 (Subvariedad vibracional pura).

$$(1.15) \quad \mathcal{V} = \{r \in \mathbb{R}^m : \varphi_s(r) = 0, (s = 1, 2, \dots, m - n)\}$$

Este subconjunto, desde el punto de vista geométrico es una subvariedad⁴. Desde el punto de vista físico representará el subconjunto de \mathbb{R}^m donde pueden variar las coordenadas internas para describir desplazamientos de los átomos que correspondan a vibraciones moleculares, es decir, será el dominio de la función potencial vibracional V .

1.2.3.1. Problema de la ambigüedad del campo de fuerzas en coordenadas internas

Si se considera un punto r del espacio vectorial generado por el conjunto de CIVs, $r = (r_1, r_2, \dots, r_m)$, que verifica la geometría de la molécula, esto es, $r \in \mathcal{V} \subset \mathbb{R}^m$, siendo \mathcal{V} la subvariedad definida en 1.2.4. La conse-

⁴Subvariedad es un término topológico y geométrico que generaliza, a cualquier número de dimensiones, el concepto de curva y de superficie. Así, en \mathbb{R}^3 una subvariedad de dimensión 1 es una curva, de dimensión 2 es una superficie. En \mathbb{R}^m , \mathcal{V} será una subvariedad de dimensión n .

cuencia de que las coordenadas r_i sean redundantes, es decir, no independientes, es que los coeficientes f^{ij} , f^{ijk} , f^{ijkl} del desarrollo 1.12 no están unívocamente determinados.

Esta afirmación se puede probar fácilmente, ya que un punto $r \in \mathcal{V}$ verifica las $n - m$ relaciones de redundancia, es decir, $\varphi_s(r) = 0$ para $s = 1, 2, \dots, n - m$. Si consideramos cualquier expresión polinómica de las funciones φ_s de la forma:

$$(1.16) \quad G = A_s \varphi_s + A_{st} \varphi_s \varphi_t + A_{stuv} \varphi_s \varphi_t \varphi_u + \dots, \text{ siendo } A_s, A_{st}, A_{stuv}, \dots \text{ constantes cualesquiera}$$

se verificará que $G(r) = 0$, para cualquier $r \in \mathcal{V}$. Por lo tanto:

$$(1.17) \quad V(r) = V(r) + G(r) \text{ si } r \in \mathcal{V}$$

De aquí se deduce que los coeficientes f^{ij} , f^{ijk} , f^{ijkl} , del desarrollo de la ecuación 1.57 de la función $V(r)$ cuando $r \in \mathcal{V}$, es decir, cuando r verifica las relaciones de redundancia, no son únicos y, por tanto, el CF en términos de coordenadas internas redundantes no está unívocamente determinado.

El problema de la ambigüedad de los campos de fuerza constituye un grave inconveniente para el uso de CIVs en el análisis vibracional [41–44].

Ante esta situación pueden seguirse dos procedimientos para evitar dicho problema de ambigüedad:

1. La aplicación de algún método de eliminación de coordenadas internas redundantes. Por ejemplo, usando sistemas de coordenadas independientes formadas por combinaciones lineales de CIVs que tienen en cuenta la simetría molecular, bien de una manera completa o solo parcial, definiendo tantas como número de grados de libertad vibracionales. Las primeras se denominan coordenadas de simetría independientes (CSIs) [4, 5, 18, 20, 22, 23], y las segundas coordenadas naturales (CNA) que fueron propuestas por Pulay y cols [28, 36, 37, 45].
2. La retención del conjunto completo de coordenadas internas y el uso de una aproximación que permita dar una solución al problema de la ambigüedad de las constantes de fuerza. Este procedimiento es el que se va a desarrollar en este trabajo aplicando una generalización [17, 19, 24] del tratamiento de la aproximación del campo canónico de Kuczera [10, 11] para el caso armónico, generalizado y extendido posteriormente al caso de desarrollos polinómicos de V de grado mayor que dos [25–27]. En la teoría de Kuczera el campo canónico proviene de definir el potencial, V , en la intersección de hiperplanos determinados por las relaciones de redundancia lineales que es el subespacio donde las coordenadas internas tienen sentido físico. La idea consistía en proyectar de forma ortogonal el espacio de configuración de las coordenadas internas sobre el subespacio en donde se cumplen las relaciones de redundancia, que se consideran lineales. La linealidad de dicho subespacio hace que dicha proyección se pueda determinar fácilmente. Sin embargo, en el tratamiento general, las relaciones de redundancia no son lineales y la proyección se realiza mediante trayectorias no lineales que, en cada punto, sean ortogonales a la subvariedad determinada por la intersección de las relaciones de redundancia.

1.2.4. Combinaciones de coordenadas internas: coordenadas de simetría independientes

Para cada estructura molecular, las llamadas *coordenadas de simetría*, CSs, se obtienen adaptando en simetría el conjunto inicial de coordenadas internas de valencia simples (CIVs) con las herramientas propias de la teoría de grupos [3–5]. El conjunto de coordenadas así obtenido puede contener algunas coordenadas redundantes que, a veces, pueden eliminarse por simple y cuidadosa inspección o bien por métodos generales algebraicos ya establecidos [4, 46, 47]. De esta manera, se determinará un subconjunto de n coordenadas

de simetría (tantas como grados de libertad vibracionales) llamadas *coordenadas de simetría independientes* (CSIs) y notadas como s_a .

La expresión del desarrollo en serie de potencias de la energía potencial vibracional en función de las CSIs alrededor de la posición de equilibrio será de la forma:

$$(1.18) \quad V(s) = \frac{1}{2!} F^{ab} s_a s_b + \frac{1}{3!} F^{abc} s_a s_b s_c + \frac{1}{4!} F^{abcd} s_a s_b s_c s_d + \dots, \quad (a, b, c, d = 1, 2, \dots, n),$$

siendo $s = (s_1, s_2, \dots, s_n)$ el conjunto de coordenadas de simetría asociadas a los desplazamientos atómicos de las vibraciones de la molécula poliatómica considerada, en un instante de tiempo determinado y siendo los coeficientes de dicho desarrollo las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas, etc, referidas a este sistema de CSIs que se expresan de la forma:

$$(1.19) \quad F^{ab} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial s_a \partial s_b} \right)_{s=0}; \quad F^{abc} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial s_a \partial s_b \partial s_c} \right)_{s=0}; \quad F^{abcd} = \left(\frac{\partial^4 V}{\partial s_a \partial s_b \partial s_c \partial s_d} \right)_{s=0}; \quad \text{etc}$$

$(a, b, c, d = 1, 2, \dots, n)$

Estas constantes de fuerza sí están unívocamente determinadas, puesto que dicho sistema de referencia es independiente.

El uso de conjuntos de CSIs presenta algunas ventajas. Por un lado, reduce el número de parámetros a determinar en la solución del problema inverso [3–5] y es una solución inambigua. Por otro, simplifica notablemente la resolución de la ecuación secular en la aproximación armónica, ya que esta queda diagonalizada en bloques, de acuerdo con las especies de simetría a las que pertenecen los diferentes movimientos vibracionales de las moléculas. La primera de estas ventajas se dará también en el tratamiento canónico en coordenadas internas (redundantes en general) que se va a abordar en este trabajo. Por el contrario, un inconveniente asociado al uso de coordenadas de simetría es que las constantes de fuerza moleculares asociadas a ellas no tienen, por lo general, una interpretación fisicoquímica tan clara como la que corresponde a coordenadas internas de valencia simples. Otro inconveniente se puede presentar cuando las relaciones de redundancia no son lineales, ya que, en este caso, las coordenadas de simetría difícilmente podrán asociarse de manera precisa con los modos normales vibracionales de las moléculas. Estos inconvenientes se presentan también en el caso de las CNAs definidas por Pulay y cols [28, 36, 36, 45].

1.2.5. Análisis del concepto de subvariedad vibracional pura en \mathbb{R}^m determinada por las relaciones de redundancia

En la formulación matemática del problema vibracional [3–5, 26] se considerará, de forma general, una molécula con n grados de libertad vibracionales, cuyos desplazamientos atómicos con respecto sus posiciones de equilibrio durante esas vibraciones vienen expresadas por medio de m coordenadas internas de valencia simples (CIVs), r_i , siendo $n \leq m$.

La geometría de la molécula, en un instante de tiempo determinado, estará definida por un punto $r \in \mathbb{R}^m$, determinado por el valor de sus coordenadas internas, $r = (r_1, r_2, \dots, r_m)$. Estas coordenadas internas tendrán una expresión no necesariamente lineal con respecto a las coordenadas cartesianas del espacio físico que describen los desplazamientos atómicos.

Si $n < m$, los puntos $r \in \mathbb{R}^m$ de coordenadas (r_1, r_2, \dots, r_m) que describan deformaciones de la molécula a lo largo de los desplazamientos de sus átomos durante sus movimientos vibracionales verificarán $m - n$ relaciones de redundancia, definidas en la forma expresada en la ecuación 1.14. Las funciones que definen dichas relaciones de redundancia, φ_s , están determinadas por la geometría de la molécula. Los puntos $r \in \mathbb{R}^m$ que satisfacen dichas relaciones de redundancia corresponden a configuraciones físicas posibles de los átomos de la molécula.

Las $m - n$ relaciones de redundancia, que corresponden con $m - n$ restricciones para las posibles vibraciones de los átomos de la molécula, determinan una subvariedad en \mathbb{R}^m que se ha definido en 1.2.4, se ha llamado *subvariedad vibracional pura* y se ha representado mediante el símbolo \mathcal{V} . Geométricamente, cada una de las relaciones $\varphi_s(r) = 0$ define una hipersuperficie en \mathbb{R}^m . La intersección de las $m - n$ hipersuperficies determina la subvariedad vibracional pura.

Esta subvariedad es el dominio de la función potencial vibracional V cuando se describen los desplazamientos atómicos de las vibraciones moleculares usando CIVs.

La subvariedad tendrá dimensión n ya que está determinada por $m - n$ relaciones independientes en \mathbb{R}^m y sus puntos podrían ser determinados a partir de un conjunto de n coordenadas. Como las relaciones de redundancia, φ_s , que determinan a la subvariedad no son necesariamente lineales, las expresiones de esas n coordenadas en función de las CIVs no serán necesariamente lineales y se podrán aproximar utilizando series de potencias. El objetivo de este trabajo está en determinar esas funciones, cuando no lo hayan sido (al menos, de manera completa) con anterioridad en la bibliografía, y tener en cuenta a las mismas para poder expresar de forma inambigua los CFs en función de las coordenadas internas $r_i (i = 1, 2, \dots, m)$.

Para el posterior tratamiento matemático de nuestra propuesta de generalización de la idea de campo de fuerzas canónico, habrá que considerar los desarrollos en serie de potencias alrededor de la posición de equilibrio, $r = 0$, de las funciones $\varphi_s(r) (s = 1, 2, \dots, m - n)$, que determinan las relaciones de redundancia, desarrollos que se expresarán de forma general como:

$$(1.20) \quad \varphi_s(r) = M_s^i r_i + \frac{1}{2!} M_s^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} M_s^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} M_s^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots$$

siendo $M_s^i = \left(\frac{\partial \varphi_s}{\partial r_i} \right)_{r=0}$; $M_s^{ij} = \left(\frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{r=0}$; $M_s^{ijk} = \left(\frac{\partial^3 \varphi_s}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k} \right)_{r=0}$; *etc*

En la notación que se va a seguir a lo largo del trabajo se identificarán a las funciones $\varphi_s(r)$ con su desarrollo polinómico alrededor de la posición de equilibrio, indicando su grado en cada caso.

1.3. Generalización del método para la obtención de campos de fuerza canónicos anarmónicos considerando aproximaciones no lineales de las relaciones de redundancia

En la línea de solucionar el problema de la ambigüedad a la hora de poder expresar los campos de fuerzas (CFs) de moléculas poliatómicas en coordenadas internas de valencia simples (CIVs), surgió el concepto de campo de fuerzas canónico (vibracional puro), introducido inicialmente por Kuczera, como ha sido dicho con anterioridad, el cual cumple con este objetivo. En este apartado, tras analizar las soluciones que se han ido aportando con este fin en la bibliografía, se hace una propuesta de generalización de dicho concepto para campos de fuerza moleculares no necesariamente armónicos y considerando aproximaciones de las relaciones de redundancia no necesariamente lineales. La relevancia que, para el análisis vibracional, presenta el uso de campos de fuerzas cuárticos como una vía efectiva para el cálculo de frecuencias vibracionales para moléculas pequeñas y para una mejor descripción de la superficie de energía potencial alrededor de la posición de equilibrio [48–50], justifica el proceso que se ha llevado a cabo en este trabajo para formular esta propuesta de generalización del concepto de campo canónico, que nos ha permitido obtener expresiones para calcular dichos campos de fuerzas canónicos anarmónicos (hasta cuárticos) en términos de CIVs.

Soluciones dadas al problema de la ambigüedad del campo de fuerzas en términos de coordenadas internas considerando aproximaciones lineales de las relaciones de redundancia Una solución para el problema de ambigüedad de los CFs armónicos fue propuesta por Kuczera, [10, 11], en la década

de los 80, para sistemas de CIVs ligadas por relaciones de redundancia lineales. El método propuesto y generalizado por Martínez y cols [17, 19, 24] consiste en aplicar una proyección ortogonal desde el espacio generado por el conjunto de coordenadas internas redundantes, de dimensión m , al subespacio vectorial determinado por las $m - n$ ecuaciones lineales de redundancia entre dichas coordenadas. Al definir el potencial, V , sobre dicho subespacio de dimensión n , que coincide con el número de grados de libertad vibracionales, las constantes de fuerza asociadas son unívocas y se evita el problema de ambigüedad que había generado el hecho de definir un sistema de coordenadas redundantes.

El campo de fuerzas molecular que se obtiene en función de las CIVs proyectadas se llama *campo de fuerzas canónico* (CFC) o campo de fuerzas vibracional puro, es único y contiene el mismo número de parámetros que el de un CF obtenido en términos de CSIs, CNAs e incluso de Coordenadas Normales (CNs).

Desde el punto de vista operativo, la linealidad del subespacio generado por las relaciones de redundancia hace que la referida proyección se realice siguiendo una trayectoria lineal y, por tanto, es muy fácil de determinar de forma unívoca. Matemáticamente, esta idea de proyección ortogonal está relacionada con los conceptos de mejor aproximación y optimización [51], ya que la proyección ortogonal verifica que la distancia desde un punto a su proyectado sea mínima. Desde el punto de vista fisicoquímico, estudios posteriores han mostrado que el CFC es transferible entre moléculas semejantes y proporciona una forma de expresar los CF vibracionales, en términos de coordenadas internas redundantes, físicamente significativa y con un número de parámetros a determinar igual al CF en términos de CSIs.

Desde principio de los años 90, el Grupo de Investigación al que pertenecen los directores de esta tesis ha trabajado en la aplicación [12–16, 18, 20–23] y generalización [17, 19, 24] de las ideas de Kuczera al análisis de los Campos de Fuerza Vibracionales Armónicos (CFVAR) de moléculas ramificadas $X Y_n$ [12–16, 21] y no ramificadas [18, 20, 22, 23].

1.3.1. Generalización del concepto de proyector ortogonal cuando se consideran relaciones de redundancia no lineales

En la línea marcada por los trabajos de investigación desarrollados por los directores de esta tesis, y como un reto ciertamente ambicioso, se ha planteado la cuestión de generalizar el concepto de CFC para moléculas poliatómicas más allá de la aproximación armónica, esto es, al caso de los campos de fuerza vibracionales anarmónicos (CFVAN) de tales moléculas, considerando los sumandos de grados tres y cuatro del desarrollo de la función V . Para ello, una primera cuestión a tener en cuenta es que las CIVs a emplear ya no serán rectilíneas sino curvilíneas y que, en consecuencia, las relaciones de redundancia existentes entre ellas habrán, asimismo, de considerarse en forma no lineal. Estos hechos complican considerablemente el estudio y los posteriores cálculos de aplicación a moléculas concretas.

En la propuesta de generalización de la teoría del campo de fuerzas canónico para moléculas poliatómicas el estudio se extiende a campos de fuerza anarmónicos (se analizarán los cúbicos y cuárticos), en términos de CIVs curvilíneas redundantes y considerando aproximaciones no lineales de las relaciones de redundancia que ligan a dichas CIVs.

De forma resumida, la propuesta de generalización consiste en definir una extensión a todo \mathbb{R}^m de la función potencial vibracional, V , que sólo estaba definida en la subvariedad $\mathcal{V} \subset \mathbb{R}^m$ que verifica la geometría de la molécula. A esta extensión se le llamará *potencial canónico*, se denotará por V^* y coincidirá con V en la subvariedad vibracional pura \mathcal{V} . Al estar definida la función V^* en todo \mathbb{R}^m , las variables (coordenadas internas) de las que depende serán independientes entre sí, es decir, no estarán ligadas por ninguna relación de redundancia. Por tanto, los coeficientes de su desarrollo en serie de potencias, que determinan al CF de la molécula, estarán unívocamente determinados. Esta extensión se hará mediante la definición de un proyector que aplicará \mathbb{R}^m en \mathcal{V} en dirección ortogonal a dicha subvariedad.

1.3.1.1. Forma general del proyector ortogonal

En el estudio de los campos de fuerza anarmónicos se consideran expresiones polinómicas del potencial de grado mayor que dos.

Cuando se consideran campos de fuerza armónicos se está considerando el potencial como una forma bilineal simétrica:

$$(1.21) \quad V = \frac{1}{2} f^{ij} r_i r_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, m)$$

Así, aunque se consideren CIVs curvilíneas, sólo su parte lineal formará parte de este sumando cuadrático. Sin embargo, si se quieren analizar los CF de grados superiores a dos, será necesario considerar las aproximaciones polinómicas de grados dos, tres, etc de las CIVs, como consecuencia será necesario considerar también las aproximaciones de grados superiores a uno de las funciones que determinan a las relaciones de redundancia entre dichas CIVs. Como consecuencia la subvariedad vibracional pura, \mathcal{V} , no es un subespacio vectorial sino una subvariedad (intersección de hipersuperficies) en \mathbb{R}^m y, como consecuencia, para hacer una mejor aproximación de los CF será necesario considerar formas polinómicas de grados mayor que uno del proyector.

Se define el proyector ortogonal como una función vectorial polinómica de la forma:

Definición 1.3.1 (Proyector ortogonal).

$$(1.22) \quad \begin{aligned} \mathbf{p} : \mathbb{R}^m &\longrightarrow \mathcal{V} \\ r &\mapsto \mathbf{p}(r) = (p_1(r), p_2(r), \dots, p_m(r)) = \mathbf{p} \end{aligned}$$

siendo:

$$(1.23) \quad \begin{aligned} p_a(r) &= C_a^i r_i + \frac{1}{2!} C_a^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_a^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_a^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \\ &(a = 1, 2, \dots, m) \quad (i, j, k, l = 1, 2, \dots, m) \end{aligned}$$

verificando las tres siguientes condiciones:

1. \mathcal{V} permanece invariante por \mathbf{p} , esto es:

$$(1.24) \quad \mathbf{p}(\mathbf{p}(r)) = \mathbf{p}(r), \quad \forall r \in \mathbb{R}^m$$

2. La imagen por \mathbf{p} de \mathbb{R}^m es \mathcal{V} . Por lo tanto, se debe verificar que:

$$(1.25) \quad \varphi_s(\mathbf{p}(r)) = 0, \quad (s = 1, 2, \dots, n - m) \text{ y } \forall r \in \mathbb{R}^m$$

3. La proyección se ha de hacer en dirección ortogonal a la subvariedad \mathcal{V} . Por lo tanto, se impone la condición de que:

$$(1.26) \quad \langle \nabla p_a, \nabla \varphi_s(\mathbf{p}) \rangle = 0, \quad (a = 1, 2, \dots, m), \quad (s = 1, 2, \dots, m - n)$$

siendo $p_a(r)$ la componente a -ésima de la proyección $\mathbf{p}(r)$.

Esta última ecuación, derivada de imponer la condición de ortogonalidad, se puede escribir también como:

$$(1.27) \quad \frac{\partial p_a}{\partial r_i} \frac{\partial \varphi_s}{\partial r_i} = 0, \quad (s = 1, 2, \dots, q), (a, i = 1, 2, \dots, m)$$

La primera condición es la propiedad idempotente que todo proyector debe verificar para serlo, la segunda condición se impone para exigir que la imagen del proyector \mathbf{P} esté en \mathcal{V} y la tercera impone que la trayectoria en \mathbb{R}^m que sigue la proyección sea ortogonal a la subvariedad \mathcal{V} .

1.3.1.2. Determinación de la forma general del proyector ortogonal.

Se trata de determinar los coeficientes C_a^i, C_a^{ij} , etc, de la ecuación 1.23 que establece la forma polinómica del proyector, el proceso de determinación se ha establecido obteniendo primero el conjunto de ecuaciones derivadas de imponer que se verifiquen las condiciones C1, C2, C3 de la definición 1.3.1 de dicho proyector.

Cada una de las tres condiciones determinará un conjunto de ecuaciones que habrán de verificar dichos coeficientes y que los determinarán.

1. Ecuaciones que se derivan de la aplicación de la primera condición que define al proyector

Considerando la condición, expresada en la ecuación 1.24, que exige la idempotencia del proyector, para cada componente, $p_a(r)$, de la función vectorial \mathbf{p} se verificará que:

$$(1.28) \quad p_a(r) = p_a(\mathbf{p}(r)) \text{ siendo } r \in \mathbb{R}^m, (a = 1, 2, \dots, m)$$

Teniendo en cuenta la forma general del desarrollo en serie de potencias de cada componente del proyector, formalizado en la ecuación 1.23, se debe verificar que:

$$(1.29) \quad p_a(r) = C_a^b p_b(r) + \frac{1}{2!} C_a^{bc} p_b(r) p_c(r) + \frac{1}{3!} C_a^{bcd} p_b(r) p_c(r) p_d(r) + \dots (a = 1, 2, \dots, n)$$

En esta ecuación se sustituyen cada uno de las componentes, p_a, p_b, p_c, \dots , por su expresión general, dada en la ecuación 1.23, en función de las coordenadas internas r_i . Así, la ecuación 1.29 se transformará en una igualdad de polinomios cuyas variables son las coordenadas internas r_i . Analizando la ecuación polinómica resultante e identificando los coeficientes de los polinomios de los dos miembros de la igualdad, se deducen las siguientes relaciones entre dichos coeficientes:

$$(1.30) \quad \begin{aligned} C_a^i &= C_a^b C_b^i \\ C_a^{ij} &= C_a^{bc} C_b^i C_c^j + C_a^b C_b^{ij} \\ C_a^{ijk} &= C_a^{bcd} C_b^i C_c^j C_d^k + C_a^{bc} (C_b^{ij} C_c^k + C_b^{ik} C_c^j + C_b^{jk} C_c^i) + C_a^b C_b^{ijk} \\ C_a^{ijkl} &= C_a^{bcde} C_b^i C_c^j C_d^k C_e^l + C_a^{bcd} (C_b^{ij} C_c^k C_d^l + C_b^{ik} C_c^j C_d^l + C_b^{il} C_c^j C_d^k + C_b^{jk} C_c^i C_d^l + C_b^{jl} C_c^i C_d^k + C_b^{kl} C_c^i C_d^j) \\ &\quad + C_a^{bc} (C_b^{ijk} C_c^l + C_b^{ijl} C_c^k + C_b^{ikl} C_c^j) + C_a^b (C_b^{ij} C_c^{kl} + C_b^{ik} C_c^{jl} + C_b^{il} C_c^{jk}) + C_a^b C_b^{ijkl} \end{aligned}$$

Estas relaciones también se pueden obtener calculando las derivadas sucesivas con respecto a las coordenadas internas r_i de la expresión 1.29, en la que se sustituyen las componentes p_i por su expresión general, en función de las coordenadas internas, dada en la ecuación 1.23.

2. Ecuaciones que se derivan de la aplicación de la segunda condición que define al proyector.

La segunda condición que define al proyector (ecuación 1.25) impone que la imagen del proyector \mathbf{p} debe estar incluida en la subvariedad \mathcal{V} que está determinada por cada una de las relaciones de redundancia (ecuación 1.2.4). Considerando los desarrollos en serie de potencias, ecuación 1.20, de cada una de las funciones φ_s que determinan a dichas relaciones de redundancia y aplicándolas a cualquier punto $\mathbf{p} \in \mathbf{p}(\mathbb{R}^m)$, proyectado de un punto $r \in \mathbb{R}^m$, esto es, $\mathbf{p} \equiv \mathbf{p}(r)$, la condición $\varphi_s(\mathbf{p}) = 0$ implica que:

$$(1.31) \quad M_s^a p_a + \frac{1}{2!} M_s^{ab} p_a p_b + \frac{1}{3!} M_s^{abc} p_a p_b p_c + \frac{1}{4!} M_s^{abcd} p_a p_b p_c p_d + \dots = 0$$

Sustituyendo las componentes p_a, p_b , etc, de $\mathbf{p}(r)$ por las expresiones de sus respectivos desarrollos en serie de potencias en función de las CIVs formulados en la ecuación 1.29, se obtiene la siguiente expresión polinómica, que está en función de las m coordenadas internas, r_i , y que debe anularse para cualquier valor de dichas variables:

$$(1.32) \quad \begin{aligned} & M_s^a \left(C_a^i r_i + \frac{1}{2!} C_a^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_a^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_a^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right) + \\ & + M_s^{ab} \left(C_a^i r_i + \frac{1}{2!} C_a^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_a^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_a^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right) \cdot \\ & \cdot \left(C_b^i r_i + \frac{1}{2!} C_b^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_b^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_b^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right) + \\ & + M_s^{abc} \left(C_a^i r_i + \frac{1}{2!} C_a^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_a^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_a^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right) \cdot \\ & \cdot \left(C_b^i r_i + \frac{1}{2!} C_b^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_b^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_b^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right) \cdot \\ & \cdot \left(C_c^i r_i + \frac{1}{2!} C_c^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_c^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_c^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right) + \\ & + M_s^{abcd} \left(C_a^i r_i + \frac{1}{2!} C_a^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_a^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_a^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right) \cdot \\ & \cdot \left(C_b^i r_i + \frac{1}{2!} C_b^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_b^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_b^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right) \cdot \\ & \cdot \left(C_c^i r_i + \frac{1}{2!} C_c^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_c^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_c^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right) \cdot \\ & \cdot \left(C_d^i r_i + \frac{1}{2!} C_d^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_d^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_d^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right) + \dots = 0 \end{aligned}$$

La consecuencia de que todos los coeficientes de este desarrollo polinómico deban ser nulos da lugar a $m - n$ grupos de ecuaciones, uno por cada relación de redundancia, $\varphi_s(p) = 0$ ($s = 1, 2, \dots, m - n$).

Estos grupos de ecuaciones estarán determinados, para cada una de las $m - n$ relaciones de redundancia, por los respectivos coeficientes, $M_s^a, M_s^{ab}, M_s^{abc}, M_s^{abcd}$ del desarrollo en serie de las funciones φ_s que las determinan, definidos en la ecuación 1.20. Dichos grupos de ecuaciones se obtienen considerando que:

- Los coeficientes de los monomios de grado uno en las variables r_i deben anularse:

$$(1.33) \quad M_s^a C_a^i = 0 \quad (s = 1, 2, \dots, m - n), \quad (i = 1, 2, \dots, m)$$

- Los coeficientes de los monomios de grado dos en las variables $r_i r_j$ deben anularse:

$$(1.34) \quad M_s^{ab} C_a^i C_b^j + M_s^a C_a^{ij} = 0 \quad (s = 1, 2, \dots, m - n), \quad (i, j = 1, 2, \dots, m)$$

- Los coeficientes de los monomios de grado tres en las variables $r_i r_j r_k$ deben anularse:

$$(1.35) \quad M_s^{abc} C_a^i C_b^j C_c^k + M_s^{ab} \left(C_a^{ij} C_b^k + C_a^{ik} C_b^j + C_a^{jk} C_b^i \right) + M_s^a C_a^{ijk} = 0$$

$(s = 1, 2, \dots, m - n), \quad (i, j, k = 1, 2, \dots, m)$

- Los coeficientes de los monomios de grado cuatro en las variables $r_i r_j r_k r_l$ deben anularse:

(1.36)

$$M_s^{abcd} C_a^i C_b^j C_c^k C_d^l + M_s^{abca} (C_a^{ij} C_b^k C_c^l + C_a^{ik} C_b^j C_c^l + C_a^{il} C_b^j C_c^k + C_a^{jk} C_b^i C_c^l + C_a^{jl} C_b^i C_c^k + C_a^{kl} C_b^i C_c^j) \\ + M_s^{ab} (C_a^{ijk} C_b^l + C_a^{ijl} C_b^k + C_a^{ikl} C_b^j + C_a^{jkl} C_b^i) + M_s^{ab} (C_a^{ij} C_b^{kl} + C_a^{ik} C_b^{jl} + C_a^{il} C_b^{jk}) + M_s^a C_a^{ijkl} = 0 \\ (s = 1, 2, \dots, m-n), (i, j, k, l = 1, 2, \dots, m)$$

Estas ecuaciones también se pueden obtener calculando las derivadas sucesivas en el origen con respecto a las variables r_i, r_j , etc del miembro de la izquierda de la ecuación 2 e igualándolas a cero.

3. **Ecuaciones que se derivan de la aplicación de la tercera condición que define al proyector.** La tercera condición que define al proyector, ecuación 1.26, exige que dicho proyector sea ortogonal a la subvariedad determinada por las relaciones de redundancia. Esta condición, expresada también con la ecuación 1.27, se desarrolla calculando primero el gradiente de cada una de las componentes del proyector, definidas en la ecuación 1.23, y el gradiente de las relaciones de redundancia, definidas en la forma dada por la ecuación 1.20. Las expresiones correspondientes a dichos gradientes serán de la forma:

$$(1.37) \quad \nabla p_a = \left\langle \frac{\partial p_a}{\partial r_1}, \frac{\partial p_a}{\partial r_2}, \dots, \frac{\partial p_a}{\partial r_m} \right\rangle, (a = 1, 2, \dots, m), \\ \nabla \varphi_s = \left\langle \frac{\partial \varphi_s}{\partial r_1}, \frac{\partial \varphi_s}{\partial r_2}, \dots, \frac{\partial \varphi_s}{\partial r_m} \right\rangle, (s = 1, 2, \dots, m-n),$$

siendo:

$$(1.38) \quad \frac{\partial p_a}{\partial r_i} = C_a^i + \frac{1}{2!} C_a^{ij} r_j + \frac{1}{3!} C_a^{ijk} r_j r_k + \frac{1}{4!} C_a^{ijkl} r_j r_k r_l + \dots, (a = 1, 2, \dots, m) \\ \frac{\partial \varphi_s}{\partial r_i} = M_s^i + \frac{1}{2!} M_s^{ij} r_j + \frac{1}{3!} M_s^{ijk} r_j r_k + \frac{1}{4!} M_s^{ijkl} r_j r_k r_l + \dots, (s = 1, 2, \dots, m-n)$$

La condición de ortogonalidad, por tanto, implica que las $m \times (m-n)$ expresiones polinómicas resultantes de calcular los correspondientes productos escalares $\langle \nabla p_a, \nabla \varphi_s \rangle$ ($a = 1, 2, \dots, m$) y ($s = 1, 2, \dots, m-n$) sean nulas. Por lo tanto, los coeficientes de dichos polinomios deben anularse y, de esta forma, se obtiene el siguiente grupo de ecuaciones:

$$(1.39) \quad C_a^i M_s^i = 0 \\ C_a^{ij} M_s^i + C_a^i M_s^{ij} = 0 \\ C_a^{ijk} M_s^i + C_a^{ij} M_s^{ik} + C_a^{ik} M_s^{ij} + C_a^i M_s^{ijk} = 0 \\ C_a^{ijkl} M_s^i + C_a^{ijk} M_s^{il} + C_a^{ijl} M_s^{ik} + C_a^{ikl} M_s^{ij} + C_a^{ij} M_s^{ikl} + C_a^{il} M_s^{ijk} + C_a^i M_s^{ijkl} = 0$$

Uniendo todos los conjuntos de ecuaciones obtenidos, 1.30, 2, 1.33, 1.34, 1.35, 1.36 y 1.39, que se deducen de imponer las tres condiciones que definen al proyector, se obtiene un sistema de ecuaciones, cuyas incógnitas serán los coeficientes C_a^i, C_a^{ij}, \dots . Resolviendo dicho sistema de ecuaciones se determina la forma polinómica de cada componente p_a del proyector, definida de forma general en la ecuación 1.23.

1.3.1.3. Caso particular: proyección ortogonal lineal en la subvariedad vibracional generada por la parte lineal de las relaciones de redundancia

En el caso de que sólo se considere el desarrollo lineal de la relación de redundancia, la subvariedad vibracional pura \mathcal{V} , definida en el apartado 1.2.5, sería una intersección de hiperplanos y, por tanto, un subespacio vectorial de \mathbb{R}^m . En este caso el proyector seguiría una trayectoria lineal perpendicular a dichos hiperplanos.

Se va a exponer una forma alternativa de obtener dicho proyector ortogonal lineal teniendo en cuenta que:

- Si se considera sólo la parte lineal de los desarrollos polinómicos asociados a las funciones φ_s que determinan a las relaciones de redundancia, estas se podrán expresar de la forma:

$$(1.40) \quad M \cdot r = 0$$

siendo M la matriz formada, por filas, por los gradientes de las $m - n$ relaciones de redundancia lineales, esto es, por los vectores perpendiculares a los hiperplanos determinados por dichas relaciones.

$$(1.41) \quad M = \left(\frac{\partial \phi_s}{\partial r_i} \right), \quad (s = 1, 2, \dots, m - n), \quad (i = 1, 2, \dots, m)$$

- La subvariedad vibracional pura se expresa de la forma:

$$(1.42) \quad \mathcal{V} = \{r \in \mathbb{R}^m : M \cdot r = 0\}$$

La dimensión de dicha subvariedad es igual a $q = m - n$, puesto que las relaciones de redundancia están determinadas por q funciones independientes entre sí, y, por tanto, sus gradientes, que componen por filas la matriz M , tal como se ha definido en la ecuación 1.41, son linealmente independientes.

Método para calcular la proyección ortogonal lineal en el subespacio lineal generado por la forma lineal de la redundancia Para este caso particular se va a establecer una formulación matemática para determinar el proyector lineal ortogonal a un subespacio vectorial $\mathcal{V} \subset \mathbb{R}^m$ que esté determinado de la forma:

$$(1.43) \quad \mathcal{V} = \{r \in \mathbb{R}^m : M \cdot r = 0\}$$

siendo $M \in \mathcal{M}_{q \times m}(\mathbb{R})$ la matriz real de dimensión $q \times m$, $q < m$ con $\text{rango}(A) = q$.

Este es el caso de la subvariedad vibracional que se define cuando se considera sólo la parte lineal de las $q = m - n$ relaciones de redundancia que deben ser linealmente independientes entre sí.

En esta aproximación lineal del problema de la proyección ortogonal se va a proponer una forma sencilla de obtener el proyector ortogonal basado en el siguiente resultado:

Teorema 1.3.2. Sean $m, q \in \mathbb{N}$, $M \in \mathcal{M}_{q \times m}(\mathbb{R})$ tal que $\text{rango}(M) = q$, entonces la proyección lineal ortogonal⁵ $P : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathcal{V}$ viene determinada por la aplicación lineal cuya matriz asociada $P_{m \times m}$, está definida de la forma:

$$(1.44) \quad P = I_{m \times m} - M^T \cdot (MM^T)^{-1} \cdot M$$

Demostración. La matriz P y, por tanto, la proyección, están bien definidas, puesto que $\text{rango}(M) = q$ y, como consecuencia, MM^T es regular.

⁵ Proyección lineal que verifica las tres condiciones definidas en el capítulo relativo a la teoría general.

Se comprueba que la aplicación lineal \mathbf{p} así definida verifica las tres condiciones que definen al proyector ortogonal, esto es, (1) ortogonalidad con respecto a la subvariedad \mathcal{V} , (2) la imagen de \mathbf{p} verifica las relaciones de redundancia y (3) \mathbf{p} es idempotente:

(1) El gradiente de cada una de las componentes del proyector \mathbf{p} , que coincide, respectivamente, con cada una de las filas de la matriz P debe ser ortogonal al gradiente de cada una de las q relaciones de redundancia: La demostración es sencilla ya que:

$$(1.45) \quad P \cdot M^T = (I - M^T \cdot (MM^T)^{-1} \cdot M) \cdot M^T = M^T - M^T = 0,$$

y, por tanto, cada una de las filas de la matriz P es ortogonal a cada una de las filas de M .

(2) Considerando que:

$$(1.46) \quad M \cdot P = M - M \cdot (M^T \cdot (MM^T)^{-1} \cdot M) = M - M = 0$$

se demuestra que, para cualquier $r \in \mathbb{R}^m$, su imagen, esto es, $p(r) = P \cdot r$, verifica cada una de las q relaciones de redundancia determinadas, respectivamente, por cada una de las filas de la matriz M .

(3) La condición de idempotencia del proyector, esto es, $p(p(r)) = p(r)$ se verifica puesto que la matriz P asociada a la aplicación lineal es idempotente como se muestra a continuación:

$$(1.47) \quad \begin{aligned} P \cdot P &= (I - M^T \cdot (MM^T)^{-1} \cdot M) \cdot (I - M^T \cdot (MM^T)^{-1} \cdot M) = \\ &= I - 2M^T \cdot (MM^T)^{-1} \cdot M + (M^T \cdot (MM^T)^{-1} \cdot M)(M^T \cdot (MM^T)^{-1} \cdot M) = \\ &= I - 2M^T \cdot (MM^T)^{-1} \cdot M + M^T \cdot (MM^T)^{-1} \cdot M = I - M^T \cdot (MM^T)^{-1} \cdot M = P \end{aligned}$$

□

Por tanto, como antes se ha afirmado, esta aplicación lineal \mathbf{p} cuya matriz asociada es P verifica las tres condiciones impuestas en la definición del proyector ortogonal 1.3.1 y, por tanto, coincide con la parte lineal de dicho proyector ortogonal.

1.3.1.4. Método alternativo para calcular los sumandos cuadráticos y cúbicos del proyector ortogonal

Las dificultades que nos hemos encontrado, en el aspecto computacional, para determinar los coeficientes cúbicos del proyector ortogonal para las moléculas del tipo $X Y_3 Z(C_{3v})$, coeficientes necesarios para poder calcular las expresiones de constantes de fuerza cuárticas correspondientes a ese tipo de moléculas, nos ha impedido aplicar la metodología expuesta en este capítulo para obtener la referidas expresiones del campo de fuerzas canónico cuártico asociado a ese tipo de moléculas.

La razón de esta dificultad está en que este tipo de moléculas están compuestas por tres tipos de átomos distintos y, por tanto, no presentan tan alta simetría como las moléculas con estructura del tipo $X Y_3(D_{3h})$ y $X Y_4(T_d)$ que han sido las que le han precedido en la aplicación de la metodología para obtener el campo canónico que se está desarrollando en este capítulo. La dificultad para plantear y resolver las ecuaciones, 2, 1.33-1.35 y 1.39, que determinan a los coeficientes del proyector ortogonal, está relacionada con el número de constantes, incógnitas, a determinar. Este número aumenta exponencialmente al aumentar el número de coordenadas internas que se consideren. Por otro lado, este número se ve reducido si la molécula presenta alta simetría, ya que la simetría molecular implica que algunas componentes del proyector se puedan obtener a partir de otras aplicando convenientemente operaciones de simetría del grupo al que pertenezca la molécula. Además, una parte de los coeficientes del proyector a determinar deben ser equivalentes entre sí, debido a que cada componente del proyector debe ser invariante ante las operaciones de simetría que generen al correspondiente grupo puntual de simetría molecular. Como consecuencia, para este tipo de moléculas $X Y_3 Z(C_{3v})$, con más átomos que las del tipo $X Y_3(D_{3h})$ y con menos simetría que las del tipo $X Y_4(T_d)$,

el cálculo de los coeficientes que determinan al proyector ortogonal se complica considerablemente.

Por tanto, ante el problema que esta situación nos planteaba cuando se abordó, en último lugar, el estudio del campo canónico para esta estructura molecular, $X Y_3 Z$ (C_{3v}), nos llevó a proponer una forma alternativa para determinar un proyector que siguiese una dirección ortogonal a la subvariedad vibracional pura.

Se consideró la idea desarrollada por Pupyshev y cols. [52, 53] sobre el modelo matricial para obtener la forma lineal del proyector. Así, considerando la ecuación 1.44, la forma del proyector ortogonal para el caso lineal:

$$(1.48) \quad \mathbf{p}(r) = P \cdot r, \quad \text{siendo } P = I - M^T \cdot (M M^T)^{-1} \cdot M$$

se podía expresar como:

$$(1.49) \quad \mathbf{p}(r) = r - M^T U(r), \quad \text{para } U(r) = (M M^T)^{-1} \cdot M \cdot r$$

siendo M la matriz formada, por filas, por los gradientes (coeficientes en este caso) de las $q = m - n$ relaciones de redundancia lineales.

La propuesta surge como una generalización de la forma alternativa (y equivalente a la expuesta en el apartado 1.3.1.1 del capítulo sobre teoría general) de calcular la parte lineal del proyector, dada en la ecuación 1.49. Si en dicha expresión $U(r)$ es una forma lineal compuesta por $m - n$ componentes, $u_a(r)$, que son combinaciones lineales de las coordenadas internas representadas por el vector r , ahora se van a generalizar como una forma polinómica, esto es:

$$(1.50) \quad u_a(r) = u_a^i r_i + u_a^{ij} r_i r_j + u_a^{ijk} r_i r_j r_k \quad (a = 1, 2, \dots, m - n), \quad (i, j = 1, 2, \dots, m)$$

Esta forma de considerar a las expresiones $u_a(r)$ dará lugar a a expresiones polinómicas del proyector de grados mayores que uno.

Si se busca determinar la expresión polinómica cuadrática del proyector habría que considerar:

- El desarrollo cuadrático de cada una de las funciones φ_s ($s = 1, 2, \dots, m - n$) que determinan a las relaciones de redundancia (cuyos gradientes, por tanto, están compuestos por sumandos de grados cero y uno)
- Los factores $u_a(r)$ como expresiones polinómicas de grado dos:

$$(1.51) \quad u_a(r) = u_a^i r_i + u_a^{ij} r_i r_j \quad (a = 1, 2, \dots, m - n), \quad (i, j = 1, 2, \dots, m)$$

Si se busca determinar la expresión polinómica cúbica del proyector, por el mismo razonamiento anterior, habría que considerar desarrollos cúbicos de las funciones φ_s y formas generales cúbicas de los factores $u_a(r)$:

$$(1.52) \quad u_a(r) = u_a^i r_i + u_a^{ij} r_i r_j + u_a^{ijk} r_i r_j r_k \quad (a = 1, 2, \dots, m - n), \quad (i, j, k = 1, 2, \dots, m)$$

Una vez establecida esta forma del proyector, se trataría de determinar a los coeficientes u_a^i, u_a^{ij}, \dots . Esto se haría imponiendo que la proyección resultante, establecida en la ecuación 1.49, verificase las tres condiciones que se han impuesto para definir al proyector ortogonal, dadas en el apartado 1.3.1.1. Previamente, para simplificar los cálculos, se impondría que las expresiones polinómicas generales de las componentes $u_a(r)$ ($a = 1, 2, \dots, q$) estuviesen adaptadas a la geometría propia de la molécula objeto de estudio, es decir, que fuesen invariantes ante las operaciones de simetría que definiesen al grupo de simetría al que perteneciese la molécula. Esta imposición reduciría el número de coeficientes u_a^i, u_a^{ij}, \dots a determinar, ya que algunos de ellos deben ser equivalentes por dichas propiedades de simetría molecular.

1.3.2. Campo de fuerzas canónico

Matemáticamente, la energía potencial, V , de la molécula expresada en términos de sus coordenadas internas, r_i ($i = 1, 2, \dots, m$), es una función de la forma:

$$(1.53) \quad \begin{aligned} V : \mathbb{R}^m &\rightarrow \mathbb{R} \\ r = (r_1, r_2, \dots, r_m) &\mapsto V(r) \end{aligned}$$

Su desarrollo en serie de potencias alrededor del punto de equilibrio, $r = 0$, establecido en la ecuación 1.12, está determinado por las sucesivas derivadas de dicho potencial, representadas por f^{ij} , f^{ijk} , f^{ijkl} , etc. Estos coeficientes son, respectivamente, las llamadas *constantes de fuerza cuadráticas (armónicas)*, *cúbicas*, *cuárticas*, etc, que componen el *campo de fuerzas* (CF) de la molécula. Estas constantes de fuerza presentaban el grave problema de que no estaban unívocamente determinadas, por el hecho de estar definidas en función de coordenadas no independientes, cuestión que se ha analizado en el apartado 1.2.3.1.

Este inconveniente no se presentaría si la expresión polinómica del potencial estuviese definida en todo el espacio \mathbb{R}^m donde las m coordenadas (variables de la serie polinómica) son independientes.

En este apartado se define la extensión de la forma polinómica del potencial a todo \mathbb{R}^m y, sobre esa extensión, se introduce el concepto de campo de fuerzas canónico referido al sistema de coordenadas internas que se defina para describir los desplazamientos de los átomos en el análisis vibracional de una determinada molécula.

1.3.2.1. Definición del campo de fuerzas canónico en términos de las CIVs

Para extender el potencial, V , a todo \mathbb{R}^m , se considera la función vectorial proyector ortogonal, $\mathbf{p} : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathcal{V}$, definido en el apartado 1.3.1.1 que, aplicado a cualquier punto $r \in \mathbb{R}^m$ lo proyecta en un punto $p = \mathbf{p}(r) \in \mathcal{V}$. Como este punto proyectado p está en \mathcal{V} ya sí verifica la geometría de la molécula y se podrá aplicar en él la función potencial vibracional.

Definición 1.3.3 (Potencial canónico). Se define la extensión V^* en \mathbb{R}^m como:

$$(1.54) \quad V^*(r) = V(\mathbf{p}(r))$$

A esta extensión del potencial se le va a denominar **Potencial canónico**.

Esta nueva función V^* , que extiende la función V a todo \mathbb{R}^m , se expresará en serie de potencias en un entorno de la posición de equilibrio, $r = 0$, de la forma general:

$$(1.55) \quad V^*(r) = \frac{1}{2!} f^{*ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} f^{*ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} f^{*ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \quad (i, j, k, l = 1, 2, \dots, m)$$

Definición 1.3.4 (Campo de fuerzas canónico). Los coeficientes f^{*ij} , f^{*ijk} , f^{*ijkl} , etc, del desarrollo en serie de potencias de la función V^* , definido en 1.55 se van a denominar **constantes de fuerza canónicas**. Serán las sucesivas derivadas del potencial canónico, definido en la ecuación 1.54, con respecto a las coordenadas internas en la posición de equilibrio de la molécula, esto es:

$$(1.56) \quad \begin{aligned} f^{*ij} &= \left(\frac{\partial^2 V^*}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{r=0} ; \quad f^{*ijk} = \left(\frac{\partial^3 V^*}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k} \right)_{r=0} ; \quad f^{*ijkl} = \left(\frac{\partial^4 V^*}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k \partial r_l} \right)_{r=0} ; \text{ etc.}; \\ &\text{para } r = (r_1, r_2, \dots, r_m) \text{ y } (i, j, k, l = 1, 2, \dots, m) \end{aligned}$$

El desarrollo en serie de potencias de V^* , definido en la ecuación 1.55, está expresado en función de las coordenadas internas, r_i , que sí son libres en el espacio \mathbb{R}^m . Por tanto, los coeficientes de dicho desarrollo, que son las respectivas constantes de fuerza definidas en la ecuación 1.56, ahora llamadas canónicas, están unívocamente determinadas.

1.3.2.2. Expresiones de las constantes de fuerza canónicas como combinaciones lineales de las constantes de fuerza en términos de CIVs redundantes

Las constantes de fuerza canónicas se han definido como los coeficientes del desarrollo en serie de potencias del potencial, V^* , que está definido en todo el espacio \mathbb{R}^m de la forma $V^*(r) = V(\mathbf{p}(r))$. Para calcular las expresiones de las llamadas constantes de fuerza canónicas que se han definido como los coeficientes del desarrollo en serie de potencias de V^* , se va a obtener, primero, la forma polinómica general de la composición de funciones $V(\mathbf{p}(r))$. Para ello, se va a considerar la expresión del desarrollo en serie de potencias de la función V (EPV restringida a la subvariedad \mathcal{V} que verifica la geometría de la molécula) definido en la ecuación 1.12 y se van a sustituir en dicho desarrollo las expresiones polinómicas correspondientes a cada una de las componentes, $p_a(r)$, del proyector, dadas en las ecuaciones 1.23. Esta sustitución dará como resultado la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 (1.57) \quad V^*(r) = V(\mathbf{p}(r)) &= \frac{1}{2!} f^{ab} p_a(r) p_b(r) + \frac{1}{3!} f^{abc} p_a(r) p_b(r) p_c(r) + \frac{1}{4!} f^{abcd} p_a(r) p_b(r) p_c(r) p_d(r) + \dots = \\
 &= \frac{1}{2!} f^{ab} \underbrace{\left(C_a^i r_i + \frac{1}{2!} C_a^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_a^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_a^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right)}_{p_a(r)} \\
 &\quad \cdot \underbrace{\left(C_b^i r_i + \frac{1}{2!} C_b^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_b^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_b^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right)}_{p_b(r)} + \\
 &+ \frac{1}{3!} f^{abc} \underbrace{\left(C_a^i r_i + \frac{1}{2!} C_a^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_a^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_a^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right)}_{p_a(r)} \\
 &\quad \cdot \underbrace{\left(C_b^i r_i + \frac{1}{2!} C_b^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_b^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_b^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right)}_{p_b(r)} \\
 &\quad \cdot \underbrace{\left(C_c^i r_i + \frac{1}{2!} C_c^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_c^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_c^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right)}_{p_c(r)} + \\
 &+ \frac{1}{4!} f^{abcd} \underbrace{\left(C_a^i r_i + \frac{1}{2!} C_a^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_a^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_a^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right)}_{p_a(r)} \\
 &\quad \cdot \underbrace{\left(C_b^i r_i + \frac{1}{2!} C_b^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_b^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_b^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right)}_{p_b(r)} \\
 &\quad \cdot \underbrace{\left(C_c^i r_i + \frac{1}{2!} C_c^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_c^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_c^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right)}_{p_c(r)} \\
 &\quad \cdot \underbrace{\left(C_d^i r_i + \frac{1}{2!} C_d^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} C_d^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} C_d^{ijkl} r_i r_j r_k r_l + \dots \right)}_{p_d(r)} + \dots
 \end{aligned}$$

A partir de esta forma polinómica se deducen las expresiones de las constantes de fuerza canónicas, que estarán en función de las constantes de fuerza en coordenadas internas y de los coeficientes del proyector ortogonal. Para ello se identificarán dos series polinómicas:

- La forma general de $V^*(r)$, definida en la ecuación 1.55, cuyos coeficientes son las constantes de fuerza canónicas.
- La serie polinómica que se obtiene después de operar y agrupar los términos de la ecuación 1.57.

Como ambas series han de ser equivalentes, se identifican los coeficientes y se obtienen las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
 f^{*ij} &= f^{ab} C_a^i C_b^j \\
 f^{*ijk} &= f^{abc} C_a^i C_b^j C_c^k + f^{ab} (C_a^{ij} C_b^k + C_a^{ik} C_b^j + C_a^{jk} C_b^i) \\
 (1.58) \quad f^{*ijkl} &= f^{abcd} C_a^i C_b^j C_c^k C_d^l + \\
 &+ f^{abc} (C_a^{ij} C_b^k C_c^l + C_a^{ik} C_b^j C_c^l + C_a^{il} C_b^j C_c^k + C_a^{jk} C_b^i C_c^l + C_a^{jl} C_b^i C_c^k + C_a^{kl} C_b^i C_c^j) + \\
 &+ f^{ab} (C_a^{ijk} C_b^l + C_a^{ijl} C_b^k + C_a^{ikl} C_b^j + C_a^{kjl} C_b^i) + f^{ab} (C_a^{ij} C_b^{kl} + C_a^{ik} C_b^{jl} + C_a^{il} C_b^{jk})
 \end{aligned}$$

De esta forma, se determinan las constantes de fuerza canónicas en función de las constantes de fuerza en coordenadas internas y de los coeficientes del proyector ortogonal. Se puede comprobar cómo, desde el punto de vista formal, estas expresiones son similares a las obtenidas en las ecuaciones 1.30 (al imponer la condición de idempotencia al proyector \mathbf{p}) si en estas últimas se sustituyeran los coeficientes $C_a^{ij\cdots}$ de los miembros de la izquierda por $f^{*ij\cdots}$ y los coeficientes $C_a^{b\cdots}$ de los miembros de la derecha por $f^{ab\cdots}$.

1.3.2.3. Relaciones entre las constantes de fuerza canónicas

1. Si se tiene en cuenta que las constantes de fuerza canónicas son también constantes de fuerza en términos de coordenadas internas, se pueden sustituir, en el segundo miembro de las igualdades 1.58, las constantes $f^{*ij\cdots}$ en el lugar de las constantes $f^{ij\cdots}$. De esta forma, se obtiene un conjunto de relaciones lineales que, necesariamente, deben verificar las constantes de fuerza canónicas entre sí:

$$\begin{aligned}
 f^{*ij} &= f^{*ab} C_a^i C_b^j \\
 f^{*ijk} &= f^{*abc} C_a^i C_b^j C_c^k + f^{*ab} (C_a^{ij} C_b^k + C_a^{ik} C_b^j + C_a^{jk} C_b^i) \\
 (1.59) \quad f^{*ijkl} &= f^{*abcd} C_a^i C_b^j C_c^k C_d^l + \\
 &+ f^{*abc} (C_a^{ij} C_b^k C_c^l + C_a^{ik} C_b^j C_c^l + C_a^{il} C_b^j C_c^k + C_a^{jk} C_b^i C_c^l + C_a^{jl} C_b^i C_c^k + C_a^{kl} C_b^i C_c^j) + \\
 &+ f^{*ab} (C_a^{ijk} C_b^l + C_a^{ijl} C_b^k + C_a^{ikl} C_b^j + C_a^{kjl} C_b^i) + f^{*ab} (C_a^{ij} C_b^{kl} + C_a^{ik} C_b^{jl} + C_a^{il} C_b^{jk})
 \end{aligned}$$

2. Se van a establecer una serie de relaciones que se denominan **Relaciones de la regla de la suma** entre las constantes de fuerza canónicas como consecuencia de aplicar la siguiente propiedad que verifica el potencial canónico:

Proposición 1.3.5. Se considera la expresión del potencial canónico definido en 1.54 como $V^*(r) = V(\mathbf{p}(r))$ y el conjunto de las $m - n$ relaciones de redundancia $\varphi_s(r) = 0$ que verifican las coordenadas internas para una determinada estructura molecular. Se va a verificar que:

$$(1.60) \quad \langle \nabla V^*(r), \nabla \varphi_s(r) \rangle = 0, \quad s = 1, 2, \dots, m - n$$

Demostración. La demostración de esta propiedad está basada en la derivación de la composición de funciones que define al potencial canónico, $V^* = V(\mathbf{p}(r))$. Por lo tanto, aplicando la regla de la cadena, el gradiente de V^* será el vector determinado por las m derivadas parciales que tendrán la forma:

$$(1.61) \quad \frac{\partial V^*(r)}{\partial r_i} = \frac{\partial V(\mathbf{p})}{\partial p_a} \frac{\partial p_a}{\partial r_i}$$

Por otro lado, aplicando la condición de ortogonalidad, expresada en la ecuación 1.26, que debe verificar el proyector, se tiene que:

$$(1.62) \quad \langle \nabla p_a(r), \nabla \varphi_s(r) \rangle = \frac{\partial p_a(r)}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial \varphi_s}{\partial r_i} = 0, (a = 1, 2, \dots, m), (s = 1, 2, \dots, m - n)$$

De esta manera, la expresión del producto escalar $\langle \nabla V^*(r), \nabla \varphi_s(r) \rangle$ se puede desarrollar como sigue:

$$(1.63) \quad \begin{aligned} \langle \nabla V^*(r), \nabla \varphi_s(r) \rangle &= \frac{\partial V(\mathbf{p})}{\partial p_a} \frac{\partial p_a}{\partial r_i} \cdot \frac{\partial \varphi_s(r)}{\partial r_i} = \left(\frac{\partial V(\mathbf{p})}{\partial p_a} \frac{\partial p_a}{\partial r_i} \right) \frac{\partial \varphi_s(r)}{\partial r_i} = \frac{\partial V(\mathbf{p})}{\partial p_a} \left(\frac{\partial p_a}{\partial r_i} \frac{\partial \varphi_s(r)}{\partial r_i} \right) = \\ &= \frac{\partial V(\mathbf{p})}{\partial p_a} \langle \nabla p_a(r), \nabla \varphi_s \rangle = 0 \quad \text{para } s = 1, 2, \dots, m - n \end{aligned}$$

□

Aplicando esta propiedad y desarrollando la ecuación 1.60 en forma de sumatorio se deduce que:

$$(1.64) \quad \frac{\partial V^*(r)}{\partial r_i} \frac{\partial \varphi_s(r)}{\partial r_i} = 0 \quad \text{para } s = 1, 2, \dots, m - n,$$

y sustituyendo en estas $m - n$ ecuaciones la expresión general del desarrollo del potencial canónico V^* , dada en la ecuación 1.55, y las expresiones polinómicas correspondientes a las funciones que determinan las relaciones de redundancia, φ_s , definidas en la ecuación 1.20, se obtiene un conjunto de $m - n$ expresiones polinómicas en r_i que deben anularse. Como consecuencia, los coeficientes de grados uno, dos, tres, cuatro, etc, de cada una de estas expresiones polinómicas deben ser nulos.

Esta condición va a proporcionar un conjunto de relaciones entre las constantes canónicas f^{*ij} y los coeficientes de las relaciones de redundancia $M_s^{i..}$ llamadas *relaciones de la regla de la suma*. Estas relaciones, que, en definitiva, son consecuencia de la condición de ortogonalidad, que se ha impuesto en la definición de proyector, son relaciones que deben verificar las constantes de fuerza canónicas en coordenadas internas y se expresarán en la forma:

$$(1.65) \quad \begin{aligned} f^{*ij} M_s^i &= 0 \\ f^{*ijk} M_s^i + f^{*ij} M_s^{ik} + f^{*ik} M_s^{ij} &= 0 \\ f^{*ijkl} M_s^i + f^{*ijk} M_s^{il} + f^{*ijl} M_s^{ik} + f^{*ikl} M_s^{ij} + f^{*ij} M_s^{ikl} + f^{*ik} M_s^{ijl} + M_s^{il} M_s^{ijk} &= 0 \end{aligned}$$

Observaciones:

- Se observa cómo, formalmente, las expresiones de las ecuaciones 1.65 se podrían escribir a partir de las ecuaciones 1.39 (grupo de ecuaciones deducido de imponer la condición de ortogonalidad al proyector y que forma parte del conjunto de ecuaciones que determinan a los coeficientes de dicho proyector ortogonal) sustituyendo en estas últimas los coeficientes que determinan al proyector, $C_a^i, C_a^{ij}, C_a^{ijk}, \dots$ por las constantes de fuerza canónicas, f^{*ij}, f^{*ijk}, \dots respectivamente y considerando que los correspondientes coeficientes f^{*i} son coeficientes nulos puesto que el potencial presenta un mínimo en la posición de equilibrio.

Esta coincidencia se explica por la similitud que presenta la condición de ortogonalidad con respecto a la subvariedad generada por las relaciones de redundancia que se ha impuesto para definir al proyector ortogonal, esto es, $\langle \nabla p_a(r), \nabla \varphi_s(\mathbf{p}) \rangle = 0$, reflejada en la ecuación 1.26,

con la propiedad que se ha deducido que verifica la extensión, $V^*(r)$, del potencial, esto es, $\langle \nabla V^*(r), \nabla \varphi_s(r) \rangle = 0$.

- Conceptualmente, las relaciones de la regla de la suma son consecuencia de que el campo canónico es independiente de las relaciones de redundancia. Supongamos una molécula con una redundancia, $\varphi = 0$. Supongamos, además, que se define una transformación del conjunto de las coordenadas internas $\{r_1, r_2, \dots, r_m\}$ en otro conjunto de coordenadas $\{s_1, s_2, \dots, s_m\}$, imponiendo que $s_1 = \varphi$ y, que al resto de las $m - 1$ coordenadas, s_2, s_3, \dots, s_m tengan gradientes ortogonales a φ . Las relaciones de la regla de la suma hacen que la energía potencial en el espacio \mathbb{R}^m no varíe cuando varía la coordenada s_1 , manteniendo las restantes coordenadas.

La energía potencial sólo tiene sentido físico en el espacio geométrico de la molécula, esto es, en $\mathcal{V} = \{r \in \mathbb{R}^m : \varphi(x) = 0\}$ (que tiene dimensión $n = m - 1$). Al definir el campo canónico como una extensión, V^* , del potencial, V , a todo \mathbb{R}^m , matemáticamente este potencial tiene sentido en \mathbb{R}^m y físicamente tiene sentido con la condición de que la energía potencial no dependa de la relación de redundancia. Esto es, la redundancia actuaría como una coordenada que se puede modificar sin necesidad de usar ninguna fuerza ni de emplear energía.

1.3.3. Propiedades del campo de fuerzas canónico

1. Las constantes de fuerza canónicas proporcionan un mínimo de las expresiones :

$$(1.66) \quad \Phi_1 = \sum_i (f^i)^2 ; \Phi_2 = \sum_{ij} (f^{ij})^2 ; \Phi_3 = \sum_{ijk} (f^{ijk})^2 ; \Phi_4 = \sum_{ijkl} (f^{ijkl})^2$$

El caso de Φ_1 es evidente ya que $f^i = 0$ puesto que las constantes de fuerza lineales, que representan a las derivadas parciales de la función potencial en el punto de equilibrio, son nulas ya que en dicho punto el potencial presenta un mínimo de energía. En los demás casos, $f^{ij}, f^{ijk}, f^{ijkl}$ son los valores de los conjuntos de constantes de fuerza en términos de coordenadas internas redundantes ($i, j, k, l = 1, 2, \dots, n$).

Para demostrar el caso de Φ_2 se utiliza el método de optimización de los multiplicadores de Lagrange [54]. Con este fin se consideran las ecuaciones 2.31 que determinan a las constantes de fuerza canónica como restricciones y se construye una función auxiliar:

$$(1.67) \quad \Psi_2 = \sum_{ij} (f^{ij})^2 + \lambda_{ij} (f^{ab} C_a^i C_b^j - f^{*ij}) + \lambda_{ijk} (f^{abc} C_a^i C_b^j C_c^k + f^{ab} (C_a^{ij} C_b^k + C_a^{ik} C_b^j + C_a^{jk} C_b^i) - f^{*ijk}),$$

donde λ_{ij} y λ_{ijk} son los multiplicadores de Lagrange.

Según el método de Lagrange de optimización, la condición de mínimo es que, para la variable genérica f^{ab} , se verifique:

$$(1.68) \quad \frac{\partial \Psi_2}{\partial f^{ab}} = 0;$$

Es fácil deducir que:

$$(1.69) \quad \frac{\partial \Psi_2}{\partial f^{ab}} = 2f^{ab} + \lambda_{ij} C_i^a C_j^b + \lambda_{ijk} (C_a^{ij} C_b^k + C_a^{ik} C_b^j + C_a^{jk} C_b^i)$$

Si se multiplica esta ecuación 1.69 por el coeficiente lineal, M_s^b , del desarrollo en serie de la función φ_s , dado en la ecuación 1.20, que determina a una relación de redundancia:

$$(1.70) \quad 2f^{ab}M_s^b + \lambda_{ij}C_i^aC_j^bM_s^b + \lambda_{ijk}\left(C_a^{ij}C_b^kM_s^b + C_a^{ik}C_b^jM_s^b + C_a^{jk}C_b^iM_s^b\right),$$

y se tiene en cuenta la primera ecuación del grupo de ecuaciones 1.39, se observa cómo todos los sumandos de la ecuación 1.70 son nulos excepto el primero. Así, se deduce que las constantes de fuerza cuadráticas que hacen mínima la expresión Φ_2 deben verificar que $f^{ab}M_s^b = 0$. Teniendo en cuenta que las constantes de fuerza canónicas verifican las relaciones de la regla de la suma, establecidas en la ecuación 1.65, estas constantes proporcionan un mínimo de la función Ψ_2 .

Se concluye que las constantes de fuerza canónicas proporcionan el mínimo valor de la suma de los cuadrados de cualquier conjunto de constantes de fuerza cuadráticas de una molécula asociadas al potencial vibracional expresado en coordenadas internas.

De forma similar se puede demostrar que las constantes de fuerza canónicas cúbicas y cuárticas, que son las que se han contemplado en este trabajo, proporcionan mínimos en las expresiones Φ_3 y Φ_4 respectivamente.

2. Transferibilidad de las constantes de fuerza canónicas entre moléculas con la misma geometría.

Si se consideran dos moléculas, \mathcal{M}_1 y \mathcal{M}_2 , con la misma estructura geométrica y, por lo tanto, con las mismas coordenadas internas que describen sus vibraciones moleculares y se conocen los valores de las constantes de fuerza canónicas de una de ellas, supongamos que las correspondientes a \mathcal{M}_1 , notadas como $f_1^{*ij..}$, entonces las constantes de fuerza canónicas correspondientes a \mathcal{M}_2 , notadas como $f_2^{*ij..}$ proporcionarían los valores mínimos de las expresiones:

$$(1.71) \quad \psi_1 = \sum_i (f_1^{*i} - f_2^i)^2; \quad \psi_2 = \sum_{ij} (f_1^{*ij} - f_2^{ij})^2; \quad \psi_3 = \sum_i (f_1^{*ijk} - f_2^{ijk})^2; \quad \psi_4 = \sum_i (f_1^{*ijkl} - f_2^{ijkl})^2$$

La demostración es técnicamente similar a la hecha para verificar la propiedad I, utilizando multiplicadores de Lagrange y las igualdades derivadas de la condición de ortogonalidad del proyector, ecuaciones 1.26, y de las ecuaciones 1.65, que establecen las relaciones de la regla de la suma.

Así, para demostrar que las constantes de fuerza canónicas, f_2^{*ij} , proporcionan un mínimo de la suma de las diferencias al cuadrado, representada por ψ_2 , entre las constantes de fuerza de las dos moléculas se construye una función auxiliar:

$$(1.72) \quad \Psi_2 = \sum_{ij} (f_1^{*ij} - f_2^{ij})^2 + \lambda_{ij}(f_2^{ab}C_a^iC_b^j - f_2^{*ij}) + \lambda_{ijk}(f_2^{abc}C_a^iC_b^jC_c^k + f_2^{ab}(C_a^{ij}C_b^k + C_a^{ik}C_b^j + C_a^{jk}C_b^i) - f_2^{*ijk}),$$

donde λ_{ij} y λ_{ijk} son los multiplicadores de Lagrange.

La condición de mínimo es que, para la variable genérica f_2^{ab} , se verifique:

$$(1.73) \quad \frac{\partial \Psi_2}{\partial f_2^{ab}} = 0;$$

Derivando la expresión 1.72 con respecto a la variable genérica f_2^{ab} se obtiene que:

$$(1.74) \quad \frac{\partial \Psi_2}{\partial f_2^{ab}} = 2f_2^{ab} + \lambda_{ij}C_i^aC_j^b + \lambda_{ijk}\left(C_a^{ij}C_b^k + C_a^{ik}C_b^j + C_a^{jk}C_b^i\right)$$

Como en el caso de la expresión Φ_2 , si se multiplica 1.74 por el coeficiente lineal M_s^b de la aproximación de la función φ_s , que determina a una relación de redundancia y se tiene en cuenta la primera ecuación de 1.39 se observa cómo todos los sumandos de 1.70 son todos nulos excepto el primero.

Así, se deduce que las constantes de fuerza cuadráticas que hacen mínima la expresión Φ_2 deben verificar que $f_2^{ab}M_s^b = 0$, y, según las relaciones de la regla de la suma, ecuación 1.65, para la molécula \mathcal{M}_2 , las constantes de fuerza canónicas asociadas a esa molécula verifican esas relaciones y, por tanto, estas

constantes proporcionan un mínimo de la función Ψ_2 . Se concluye que las constantes de fuerza canónicas asociadas a la molécula \mathcal{M}_2 proporcionan el mínimo valor de la suma de los cuadrados de las diferencias entre cualquier conjunto de constantes de fuerza cuadráticas de una \mathcal{M}_2 y las constantes de fuerza canónicas cuadráticas de la molécula \mathcal{M}_1 .

De forma similar se puede demostrar que las constantes de fuerza canónicas cúbicas y cuárticas, que han sido contempladas también en este trabajo, proporcionan mínimos en las expresiones Φ_3 y Φ_4 respectivamente. Estas demostraciones se harían, de la misma forma que se ha hecho para las constantes de orden dos en Φ_2 , utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange y los grupos de ecuaciones 1.39, deducidos al imponer la condición de ortogonalidad del proyector, y las ecuaciones 1.65 que definen las relaciones de la regla de la suma.

Esta propiedad de las constantes de fuerza canónicas pone de manifiesto el interés de su uso desde la perspectiva de la transferibilidad de resultados del análisis vibracional entre moléculas semejantes, si se utilizan los mismos conjuntos de coordenadas internas para describir los respectivos desplazamientos atómicos.

1.3.4. Relaciones entre los conjuntos de campos de fuerza en términos de CIVs, CSIs y CNLs

Un objetivo fundamental de este trabajo es la aplicación práctica de las formulaciones teóricas desarrolladas sobre el CFC y determinar valores numéricos concretos de dicho campo para moléculas concretas de la tipologías estudiadas: $X Y_3(D_{3h})$, $X Y_4(T_d)$ y $X Y_3 Z(C_{3v})$.

En el caso de las moléculas del tipo $X Y_3(D_{3h})$ se va a considerar como ejemplo concreto la molécula de borano, BH_3 , que es quizás la más simple de este tipo de moléculas. Se van a utilizar los datos numéricos de campos de fuerza cuárticos completos publicados en las ref. [55,56], que están expresados en bases de CSIs y y obtenidos a un alto nivel de teoría (coupled cluster). Con el objetivo de contrastar los resultados numéricos obtenidos para el campo de fuerzas canónico cuártico completo se ha llevado a cabo una colaboración con la doctora Vázquez Quesada para obtener otro conjunto de valores numéricos de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas, expresadas esta vez en coordenadas normales adimensionales lineales al mismo nivel de cálculo químico cuántico.

En el caso de las moléculas del tipo $X Y_4(T_d)$ se considerarán como ejemplos concretos las moléculas de metano, CH_4 , silano, SiH_4 y estannano, SnH_4 . Se van a utilizar los conjuntos de datos numéricos de las refs. [57–59], respectivamente, relativos a campos de fuerza cuárticos completos, expresados en bases de CSIs y obtenidos a un alto nivel de teoría (coupled cluster).

En el caso de las moléculas del tipo $X Y_3 Z(T_d)$ se han considerado las moléculas de los mono-haluros de los elementos del grupo IVB(14) de la tabla periódica, esto es, los compuestos con fórmulas $X H_3 Z$ (con $X=C, Si, Ge, Sn$ y $Z=F, Cl, B$ e I), para los cuales existen datos ab initio calculados a nivel HF SCF acerca de sus CF cúbicos en bases de CSIs en las referencias [60,61].

Para poder realizar estos procesos de cálculo se precisará analizar las relaciones entre los conjuntos de coordenadas CIVs, CSIs y CNLs. Esas relaciones serán necesarias para obtener las expresiones de las constantes de fuerza canónicas en coordenadas internas en función, por un lado, de las constantes de fuerza en CSIs y, por otro, de las constantes de fuerza en CNLs.

1.3.4.1. Relaciones entre las constantes de fuerza en términos de CIVs y en términos de CSIs

De forma general, se considera un conjunto de coordenadas de simetría independientes (CSIs), representadas por s_a ($a = 1, 2, \dots, n$), que se obtienen a partir de una transformación lineal ortonormal, \mathcal{S} , del conjunto de coordenadas internas de valencia simples (CIVs), representadas por r_i ($i = 1, 2, \dots, m$). El conjunto

1.3. Generalización del método para la obtención de campos de fuerza canónicos anarmónicos considerando aproximaciones no lineales de las relaciones de redundancia 27

de coordenadas internas que se consideren deben pertenecer a la subvariedad que verifica la geometría de la molécula, $\mathcal{V} \subset \mathbb{R}^m$. Siendo la dimensión de \mathcal{V} igual al número de grados de libertad, n . Esto es:

$$(1.75) \quad \begin{aligned} \mathcal{S} : \mathcal{V} &\longrightarrow \mathbb{R}^n \\ r = (r_1, r_2, \dots, r_m) &\mapsto \mathcal{S}(r) = (s_1(r), s_2(r), \dots, s_n(r)) \end{aligned}$$

Como \mathcal{S} es una transformación lineal ortonormal, esta tiene asociada una matriz ortonormal, U , que, por filas, está constituida por los coeficientes de cada coordenada de simetría, definida como una combinación lineal del sistema de CIVs que se representa por $s_a(r)$. Así se establece

$$(1.76) \quad \begin{aligned} U_{n \times m} &= (s_a^i) \quad (i = 1, 2, \dots, m), (a = 1, 2, \dots, n) \\ \text{siendo } s_a(r) &= s_a^i r_i \quad \text{y verificando que } s_a^i s_b^i = \delta_{ab} \quad (\text{Delta de Kronecker}) \end{aligned}$$

Para obtener las relaciones entre las constantes de fuerza canónicas, en términos de CIVs, y las correspondientes constantes de fuerza en términos de CSIs se consideran las formas generales de los desarrollos en serie de potencias de V definidos en la ecuación 1.12 y en términos de CSIs, definido en la ecuación 1.18. Se debe tener en cuenta que V está definido en la subvariedad vibracional pura, \mathcal{V}

Considerando que la expresión del potencial en términos de las constantes de fuerza canónicas (inambiguas), $V^*(r)$, se obtiene como la composición:

$$(1.77) \quad \underbrace{\mathbb{R}^m \xrightarrow{P} \mathcal{V} \xrightarrow{V} \mathbb{R}}_{V^*(r)}$$

Al aplicar la transformación \mathcal{S} en \mathcal{V} se obtiene la expresión de los puntos $p(r) \in \mathcal{V}$ en coordenadas de simetría. Sobre estos elementos de \mathcal{V} expresados en coordenadas de simetría, se aplica el desarrollo polinómico de V dado en la ecuación 1.18, que está dado en términos de las coordenadas de simetría. El esquema del proceso de aplicaciones es:

$$(1.78) \quad \mathbb{R}^m \xrightarrow{P} \mathcal{V} \xrightarrow{\mathcal{S}} \mathbb{R}^n \xrightarrow{V} \mathbb{R}$$

Las constantes de fuerza asociadas al potencial V que se ha aplicado en este proceso serán las notadas por $F^{ab}, F^{abc}, F^{abcd}, \dots$ que están definidas en términos de las coordenadas de simetría

Como el desarrollo de la función energía potencial sobre todo el espacio \mathbb{R}^m es único, se debe verificar que:

$$(1.79) \quad \begin{aligned} V(\mathbf{P}(r)) &= V(\mathcal{S}(\mathbf{P}(r))), \forall r \in \mathbb{R}^m, \text{ por tanto,} \\ V^*(r) &= V(\mathcal{S}(\mathbf{P}(r))), \forall r \in \mathbb{R}^m \end{aligned}$$

De esta forma se obtienen las expresiones que relacionan a las constantes de fuerza canónicas cuadráticas, cúbicas y cuárticas (que son las sucesivas derivadas en el punto de equilibrio de la función EPV) en términos de CIVs tal como se ha desarrollado en la bibliografía [26]:

$$(1.80) \quad \begin{aligned} f^{*ij} &= \left(\frac{\partial^2 V(\mathcal{S}(\mathbf{P}(r)))}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{r=0} ; f^{*ijk} = \left(\frac{\partial^3 V(\mathcal{S}(\mathbf{P}(r)))}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k} \right)_{r=0} ; f^{*ijkl} = \left(\frac{\partial^4 V(\mathcal{S}(\mathbf{P}(r)))}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k \partial r_l} \right)_{r=0} \\ &(i, j, k, l = 1, 2, \dots, n) \end{aligned}$$

Calculando estas derivadas se llega a las expresiones de las constantes de fuerza canónicas en función de las

constantes de fuerza en coordenadas de simetría que quedan de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
 f^{*ij} &= F^{ab} s_a^p s_b^q C_p^i C_q^j \\
 f^{*ijk} &= F^{abc} s_a^p s_b^q s_c^r C_p^i C_q^j C_r^k + F^{ab} s_a^p D_b^q \left(C_p^{ij} C_q^k + C_p^{ik} C_q^j + C_p^{jk} C_q^i \right) \\
 (1.81) \quad f^{*ijkl} &= F^{abcd} s_a^p s_b^q s_c^r s_d^s C_p^i C_q^j C_r^k C_s^l + \\
 &+ F^{abc} s_a^p s_b^q s_c^r \left(C_p^{ij} C_q^k C_r^l + C_p^{ik} C_q^j C_r^l + C_p^{il} C_q^j C_r^k + C_p^{il} C_q^j C_r^k + C_p^{jk} C_q^i C_r^l + C_p^{jl} C_q^i C_r^k + C_p^{kl} C_q^i C_r^j \right) + \\
 &+ F^{ab} s_a^p s_b^q \left(C_p^{ijk} C_q^l + C_p^{ijl} C_q^k + C_p^{ikl} C_q^k + C_p^{ikl} C_q^j + C_p^{jkl} C_q^i + C_p^{ij} C_q^{kl} + C_p^{ik} C_q^{jl} + C_p^{il} C_q^{jk} \right)
 \end{aligned}$$

donde $C_p^i, C_p^{ij}, C_p^{ijk}, C_p^{ijkl}$ son los coeficientes cuadráticos, cúbicos y cuárticos respectivamente de la componente p -ésima del proyector ortogonal, $\mathbf{P}(r)$, definidos en la ecuación 1.23 y determinados en en la ecuación 1.3.1.2

Estas expresiones se van a aplicar para calcular valores numéricos concretos de los campos de fuerza canónicos para las moléculas representativas de los modelos moleculares $X Y_3(D_{3h})$, $X Y_4(T_d)$ y $X Y_3Z(C_{3v})$, que se han considerado en este trabajo y para las que están publicados sus campos de fuerza cuárticos completos en términos de coordenadas de simetría en los dos primeros casos y cúbicos en el tercer caso.

1.3.4.2. Relaciones entre las constantes de fuerza en términos de coordenadas internas y en términos de coordenadas normales adimensionales

Estas relaciones, que han sido estudiadas en la referencia [39], se han desarrollado de forma general en el apéndice A

Las expresiones que relacionan los CFs en términos de coordenadas internas con los CFs en términos de coordenadas normales adimensionales, se aplican para calcular valores numéricos concretos del campo de fuerzas canónico cuártico completo de la molécula de B_3H , que corresponde al tipo $X Y_3(D_{3h})$ estudiado en esta tesis, para la que se han obtenido en este trabajo datos de su CF en términos de coordenadas normales adimensionales.

2

CAMPO DE FUERZAS CANÓNICO EN COORDENADAS INTERNAS DE VALENCIA SIMPLES CURVILÍNEAS PARA MOLÉCULAS DEL TIPO $XY_3 (D_{3h})$

En este Capítulo se aplica la Teoría General, expuesta en el Capítulo 1, para obtener las expresiones de las Constantes de Fuerza Canónicas (CFCs) armónicas y anarmónicas hasta grado cuatro para moléculas planas del tipo XY_3 con simetría D_{3h} . Estas son las moléculas poliatómicas más sencillas que presentan relaciones de redundancia entre las coordenadas internas de valencia simple (CIVs) necesarias para describir las vibraciones de sus átomos constituyentes. Para ilustrar la teoría expuesta y calcular valores numéricos correspondientes a las expresiones de las CFCs obtenidas, se ha considerado la molécula de borano, BH_3 . La elección de esta molécula, de entre todas las del grupo con estructura $XY_3 (D_{3h})$, se justifica por varios motivos: por su simplicidad, porque existen bastantes estudios teóricos y experimentales que analizan sus vibraciones moleculares, esto es, tanto sus espectros vibracionales como su superficie de energía potencial y porque existen datos numéricos obtenidos a un alto nivel de teoría (coupled cluster) relativos a sus constantes de fuerza en coordenadas internas de simetría independientes (CSIs) [55, 56]. Además, a estos datos se han añadido otros nuevos, calculados en coordenadas normales (CNs) lineales al mismo nivel de cálculo químico cuántico, obtenidos expresamente para este trabajo en una colaboración con la doctora D^a Juana Vázquez Quesada.

Al abordar la aplicación del método propuesto en la Teoría General para calcular el Campo de Fuerzas Canónico (CFC) de hasta orden cuatro, cuyas expresiones están determinadas por los coeficientes de hasta orden tres de la relación de redundancia, ha sido necesario considerar la forma no lineal de esta relación entre las distintas coordenadas internas de valencia simples (CIVs) definidas para de este tipo de moléculas. Como consecuencia, y a diferencia de lo hecho en su día por la doctoranda en su Memoria de Iniciación a la Investigación (MMI-DEA) del programa de doctorado cursado [25], estas CIVs se han debido considerar en sus formas generales curvilíneas y, por lo tanto, no planares. Al analizar la situación, después de buscar en la bibliografía formas de obtener esta relación no lineal, ha sido necesario desarrollar un nuevo procedimiento para obtenerla a partir de las relaciones geométricas aplicables al caso [63].

2.1. Coordenadas internas de valencia simples (CIVs) curvilíneas definidas para el análisis vibracional de las moléculas del tipo $XY_3 (D_{3h})$.

La estructura molecular en el equilibrio de los compuestos tetraatómicos ramificados del tipo XY_3 con simetría D_{3h} [62] es planar, formando sus enlaces ángulos de $2\pi/3$ radianes, como se muestra en la figura 2.1.

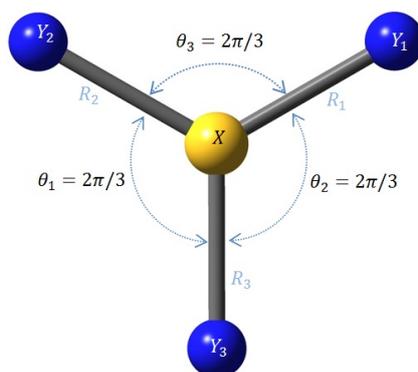


Figura 2.1: Parámetros geométricos correspondientes a las moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$ en el equilibrio ($R_1 = R_2 = R_3$).

El número de grados de libertad vibracionales ($n = 3N - 6$) para este tipo de moléculas no lineales, compuestas por cuatro átomos ($N = 4$), es de seis y, por tanto, este será el mínimo número de coordenadas internas de valencia simples (CIVs) necesario para describir sus movimientos vibracionales.

Si se representa como R_i las respectivas longitudes actuales (en un determinado instante) de los enlaces $X - Y_i$, como R_0 la longitud común de los tres enlaces en equilibrio y como θ_i los respectivos ángulos interenlaces opuestos a cada enlace $X - Y_i$, el conjunto de seis CIVs que se define a continuación sería suficiente para definir los movimientos vibracionales de este tipo de moléculas en el plano molecular. Estas CIVs serían:

$$(2.1) \quad \begin{aligned} r_i &= \Delta R_i = R_i - R_0 \quad (i = 1, 2, 3) \\ r_{i+3} &= \Delta \theta_i = \theta_i - \theta_0 \quad (i = 1, 2, 3), \end{aligned}$$

siendo, $\theta_0 = \frac{2\pi}{3}$.

Por tanto, la suma de los tres ángulos interenlaces será igual al que corresponde a una vuelta de circunferencia, esto es: $\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 = 2\pi$, y, en consecuencia, la suma de las tres últimas coordenadas internas de valencia simples de la ecuación 2.1, correspondientes a los desplazamientos atómicos de los átomos de la molécula que constituyen dichas CIVs, deberá ser igual a cero, es decir:

$$(2.2) \quad r_4 + r_5 + r_6 = 2\pi$$

Sin embargo, estas seis CIVs por ellas mismas no permitirían describir los desplazamientos de los átomos X e Y de esta molécula relacionados con el grado de libertad fuera del plano que la misma posee. Por lo tanto, es necesario definir una séptima CIVs para este tipo de moléculas, la cual (de alguna forma) se asemejará a las de tipo wagging y servirá para la descripción de dicho grado de libertad fuera del plano en este tipo de moléculas. Como consecuencia, la relación de redundancia, que, en principio, pudiera considerarse establecida con la ecuación 2.2, se debe modificar para que, en ella, entre a formar parte esa nueva coordenada angular tipo wagging. Dicha modificación dependerá de la forma en que se defina a esta nueva coordenada interna.

A lo largo del tiempo se han usado varias formas de definir a esta séptima coordenada, por ejemplo, en la

referencia [55] se define como el producto mixto de la forma:

$$(2.3) \quad r_7 = R_{123} = \vec{v}_1 \cdot (\vec{v}_2 \times \vec{v}_3)$$

siendo \vec{v}_i ($i, 1, 2, 3$) los respectivos vectores unitarios en la dirección del enlace $X - Y_i$.

Otra forma de considerar esa coordenada aparece en la referencia [56], que la define como:

$$(2.4) \quad r_7 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3)$$

siendo los ángulos γ_i los determinados por el vector director de la recta determinada por el enlace $X - Y_i$ y el plano determinado por los dos enlaces adyacentes $X - Y_j$ ($j \neq i$), como se muestra en la figura 2.2

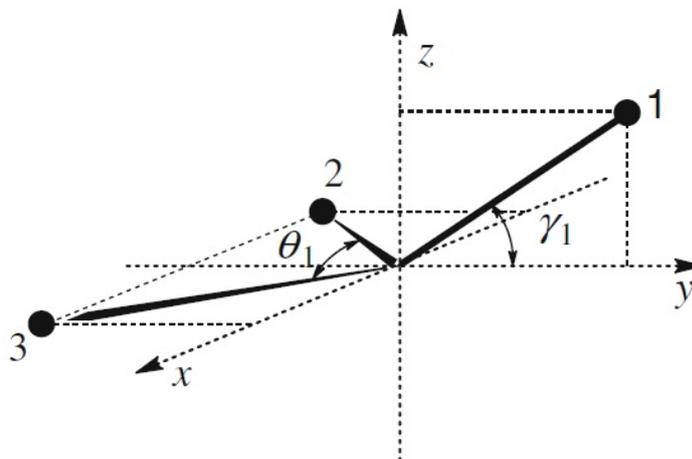


Figura 2.2: Parámetros angulares considerados en el análisis geométrico de las vibraciones de los átomos de las moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$.

Esta última propuesta tiene una interpretación geométrica más intuitiva y es la que se va a utilizar en este trabajo.

La deducción de la relación de redundancia es más compleja con esta elección que si se hubiese elegido como séptima coordenada la propuesta por Martin y cols en [55], descrita en la ecuación 2.3, que define a r_7 y, a la vez, describe a la relación de redundancia entre las siete coordenadas internas.

2.2. Relación de redundancia que liga a las coordenadas internas curvilíneas para moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$.

Se va a exponer a continuación el proceso desarrollado en la ref. [63] para obtener la relación de redundancia entre las 7 CIVs consideradas en este trabajo. Para ello, se va a plantear la relación geométrica que se establece entre las cuatro coordenadas internas curvilíneas (CIVs), r_i ($i = 4, 5, 6, 7$), definidas en las ecuaciones 2.1 y 2.4 para describir las deformaciones angulares en los movimientos vibracionales de los átomos que componen este tipo de moléculas (XY_3 con simetría D_{3h}).

Se considera un sistema de ejes coordenados con el átomo X como origen, con los enlaces $X - Y_2$ y $X - Y_3$ determinando el plano xy y con el enlace $X - Y_1$ determinando el plano yz , tal como se muestra en la figura 2.2. En función de dicho sistema de coordenadas, los vectores unitarios \vec{v}_i , en la dirección de los enlaces

$X - Y_i$ ($i = 1, 2, 3$), respectivamente, se pueden expresar de la forma:

$$(2.5) \quad \begin{aligned} \vec{v}_1 &= (0, \cos\gamma_1, \sin\gamma_1) \\ \vec{v}_2 &= (-\sin\phi_3, \cos\phi_3, 0) \\ \vec{v}_3 &= (\sin\phi_2, \cos\phi_2, 0), \end{aligned}$$

siendo ϕ_2 y ϕ_3 los ángulos que, respectivamente, forman los vectores unitarios \vec{v}_3 y \vec{v}_2 con el eje y . Siendo, asimismo, el ángulo γ_1 el utilizado en la ecuación 2.4 para la definición de la coordenada r_7 .

Para obtener una relación que ligue a las cuatro CIVs definidas en función de deformaciones angulares, se parte de la igualdad:

$$(2.6) \quad \theta_1 + \phi_2 + \phi_3 = 2\pi,$$

puesto que los enlaces $X - Y_2$ y $X - Y_3$ son coplanares con el eje y , y estos, a su vez, forman un ángulo que se ha definido por θ_1 en la ecuación 2.1.

Se busca transformar la ecuación 2.6 en una relación entre las CIVs relativas a las deformaciones angulares, $r_{i+3} = \Delta\theta_i$ ($i = 1, 2, 3$), definidas en la ecuación 2.1. Para ello, se sustituyen en la ecuación 2.6 los ángulos ϕ_1 y ϕ_2 por expresiones que los definan en función de los ángulos interenlaces θ_i . Posteriormente, una vez obtenida la relación entre θ_1 , θ_2 y θ_3 , se deberá incluir la coordenada r_7 (definida en la ecuación 2.4) en dicha relación.

Para expresar los ángulos ϕ_2 y ϕ_3 en función de los ángulos interenlaces θ_2 (ángulo entre los vectores unitarios \vec{v}_1 y \vec{v}_3), y θ_3 (ángulo entre los vectores unitarios \vec{v}_1 y \vec{v}_2) se tiene en cuenta que:

$$(2.7) \quad \begin{aligned} \cos\theta_2 &= \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_3 = \cos\gamma_1 \cos\phi_2 \\ \cos\theta_3 &= \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 = \cos\gamma_1 \cos\phi_3, \end{aligned}$$

las segundas igualdades se obtienen sustituyendo las coordenadas de \vec{v}_1 , \vec{v}_2 y \vec{v}_3 por las dadas en la ecuación 2.5.

Así, se pueden despejar los ángulos ϕ_2 y ϕ_3 y expresarlos en la forma:

$$(2.8) \quad \begin{aligned} \phi_2 &= \arccos\left(\frac{\cos\theta_2}{\cos\gamma_1}\right) \\ \phi_3 &= \arccos\left(\frac{\cos\theta_3}{\cos\gamma_1}\right) \end{aligned}$$

Sustituyendo las expresiones de esta última ecuación en la ecuación 2.6 se obtiene que:

$$(2.9) \quad \theta_1 + \arccos\left(\frac{\cos\theta_2}{\cos\gamma_1}\right) + \arccos\left(\frac{\cos\theta_3}{\cos\gamma_1}\right) = 2\pi$$

Como la relación de redundancia que se busca obtener debe estar adaptada en simetría de acuerdo con la representación irreducible trivial A'_1 del grupo puntual de simetría molecular D_{3h} [62], se debe verificar también que:

$$(2.10) \quad \begin{aligned} \theta_2 + \phi_1 + \phi_3 &= 2\pi \\ \theta_3 + \phi_1 + \phi_2 &= 2\pi \end{aligned}$$

Siguiendo el mismo razonamiento que se ha usado para obtener la ecuación 2.9, se obtienen las relaciones:

$$(2.11) \quad \begin{aligned} v_2 + \arccos\left(\frac{\cos\theta_1}{\cos\gamma_2}\right) + \arccos\left(\frac{\cos\theta_3}{\cos\gamma_2}\right) &= 2\pi \\ v_3 + \arccos\left(\frac{\cos\theta_1}{\cos\gamma_3}\right) + \arccos\left(\frac{\cos\theta_2}{\cos\gamma_3}\right) &= 2\pi \end{aligned}$$

Sumando las tres expresiones, ecuaciones 2.9 y 2.11, se obtiene, finalmente, la siguiente relación adaptada en simetría:

$$(2.12) \quad \begin{aligned} \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \arccos\left(\frac{\cos\theta_1}{\cos\gamma_2}\right) + \arccos\left(\frac{\cos\theta_1}{\cos\gamma_3}\right) + \arccos\left(\frac{\cos\theta_2}{\cos\gamma_1}\right) + \\ + \arccos\left(\frac{\cos\theta_2}{\cos\gamma_3}\right) + \arccos\left(\frac{\cos\theta_3}{\cos\gamma_1}\right) + \arccos\left(\frac{\cos\theta_3}{\cos\gamma_2}\right) &= 6\pi \end{aligned}$$

Para facilitar el posterior desarrollo de los cálculos se multiplica por el factor $\frac{1}{3}$ esta última ecuación.

Si se representa por φ el miembro de la izquierda de la ecuación 2.12, esta se expresará de la forma:

$$(2.13) \quad \varphi = 2\pi$$

Para transformar la ecuación 2.13 en otra que se exprese en términos de las CIVs r_i ($i = 4, 5, 6, 7$), es necesario sustituir los ángulos γ_i en términos de dichas CIVs. Con ese objetivo se consideran los siguientes triples productos de los vectores unitarios \vec{v}_i introducidos en la ecuación 2.5:

$$(2.14) \quad R_{ijk} = \vec{v}_i \cdot (\vec{v}_j \times \vec{v}_k), \quad (i, j, k = 1, 2, 3) \text{ y } (i, j, k) \in A_3(1, 2, 3),$$

siendo $A_3(1, 2, 3)$ el subgrupo de las permutaciones pares del grupo de permutaciones $S_3 = \text{Perm}(1, 2, 3)$.

Teniendo en cuenta las ecuaciones 2.7, estos triples productos se expresan de la forma:

$$(2.15) \quad \begin{aligned} R_{123} &= \text{sen}\gamma_1 \text{ sen}\theta_1 \\ R_{231} &= \text{sen}\gamma_2 \text{ sen}\theta_2 \\ R_{312} &= \text{sen}\gamma_3 \text{ sen}\theta_3 \end{aligned}$$

Como estos triples productos son iguales, ya que se obtienen con permutaciones pares entre sus factores, se deduce que:

$$(2.16) \quad \text{sen}\gamma_1 \text{ sen}\theta_1 = \text{sen}\gamma_2 \text{ sen}\theta_2 = \text{sen}\gamma_3 \text{ sen}\theta_3$$

De esta manera, se deduce que:

$$(2.17) \quad \gamma_i = \arcsen\left(\frac{R_{123}}{\text{sen}\theta_i}\right) = \arcsen\left(\frac{R_{123}}{\text{sen}\left(r_{i+3} + \frac{2\pi}{3}\right)}\right) \quad (i = 1, 2, 3)$$

Sustituyendo las expresiones de γ_i en la ecuación 2.12 y desarrollando la expresión resultante para la función φ en serie de potencias de las coordenadas internas r_i ($i = 4, 5, 6$) alrededor de la posición de equilibrio, se obtiene la siguiente expresión: que, en principio depende explícitamente sólo de las CIVs r_4 , r_5 y r_6 :

$$(2.18) \quad \varphi = r_4 + r_5 + r_6 + \left(\frac{4}{\sqrt{27}}\right) R_{123}^2 + \left(\frac{8}{9}\right) (r_4 + r_5 + r_6) R_{123}^2 + \dots$$

Esta expresión depende explícitamente sólo de las CIVs r_4 , r_5 y r_6 .

Para deducir la relación de redundancia que incluya a la coordenada interna r_7 se utiliza su definición en la expresión 2.4 y unas adecuadas transformaciones del desarrollo en serie de potencias del triple producto

R_{123} . El proceso desarrollado se detalla a continuación:

1. Se considera la forma polinómica general correspondiente al desarrollo en serie de potencias alrededor de la posición de equilibrio, en función de las coordenadas r_4, r_5, r_6 y r_7 , del triple producto R_{123} :

$$(2.19) \quad R_{123} = N_i r_i + \left(\frac{1}{2}\right) N_{ij} r_i r_j + \left(\frac{1}{6}\right) N_{ijk} r_i r_j r_k \quad (i, j, k = 4, 5, 6, 7)$$

Se trata de deducir los valores de los coeficientes N_i, N_{ij} y N_{ijk} .

2. Para deducir dichos valores se utiliza la expresión matemática de la séptima coordenada dada en la ecuación 2.4 ($r_7 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3)$) y se sustituyen en ella las expresiones de los ángulos γ_i de la ecuación 2.17. La expresión obtenida es la siguiente:

$$(2.20) \quad r_7 = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\arcsen \left(\frac{R_{123}}{\sen \left(r_4 + \frac{2\pi}{3} \right)} \right) + \arcsen \left(\frac{R_{123}}{\sen \left(r_5 + \frac{2\pi}{3} \right)} \right) + \arcsen \left(\frac{R_{123}}{\sen \left(r_6 + \frac{2\pi}{3} \right)} \right) \right)$$

3. Se desarrolla el segundo miembro de la ecuación 2.20 en serie de potencias y se obtiene la expresión polinómica:

$$(2.21) \quad r_7 = 2R_{123} + \left(\frac{2}{\sqrt{27}}\right)(r_4 + r_5 + r_6)R_{123} + \left(\frac{5}{9}\right)(r_4^2 + r_5^2 + r_6^2)R_{123} + \dots$$

4. Se reemplaza en la ecuación 2.21 la expresión general de la aproximación polinómica del triple producto R_{123} (ecuación 2.19). Se obtiene una equivalencia entre polinomios, lo que implica que los coeficientes que corresponden al mismo producto de variables deben ser iguales. Así, dicha equivalencia da lugar a un conjunto de ecuaciones lineales en las que los coeficientes N_i, N_{ij} y N_{ijk} serán las incógnitas a determinar.
5. Se resuelven dichas ecuaciones, determinado así los coeficientes del desarrollo polinómico hasta grado tres de R_{123} el cual toma en consecuencia la expresión:

$$(2.22) \quad R_{123} = \frac{1}{2} r_7 - \frac{1}{6\sqrt{3}} (r_4 + r_5 + r_6) r_7 - \frac{13}{48} (r_4^2 + r_5^2 + r_6^2) r_7 + \frac{1}{27} (r_4 r_5 + r_4 r_6 + r_5 r_6) r_7 - \frac{1}{36} r_7^3$$

Finalmente, el desarrollo en serie de potencias de φ de la ecuación 2.18, en función de las variables r_4, r_5, r_6 y r_7 , quedará determinado al sustituir en la misma la expresión de R_{123} dada en la ecuación 2.22. La función φ es la que determina en la ecuación 2.13 la relación de redundancia entre las antes referidas cuatro CIVs. Se han realizado los cálculos correspondientes utilizando el programa *Mathematica* [2] adjuntándose el fichero de estos cálculos en el anexo *Redundancia XY3(D3h)* y dando como resultado una expresión polinómica de la función φ (que determina, como antes se ha dicho, la relación de redundancia entre las CIVs correspondientes a las arriba referidas deformaciones angulares, esto es, r_4, r_5, r_6 y r_7 , definidas para este tipo de moléculas $XY_3(D_{3h})$) que, truncada en su término cúbico, es la siguiente:

$$(2.23) \quad \varphi \approx r_4 + r_5 + r_6 + \frac{1}{3\sqrt{3}} r_7^2 + \frac{4}{27} (r_4 + r_5 + r_6) r_7^2$$

verificándose, según se estableció en la ecuación 2.6, que $\varphi = 2\pi$.

En este trabajo se va a considerar, por lo tanto, la siguiente forma polinómica cúbica de la relación de redundancia:

$$(2.24) \quad r_4 + r_5 + r_6 + \frac{1}{3\sqrt{3}} r_7^2 + \frac{4}{27} (r_4 + r_5 + r_6) r_7^2 = 2\pi$$

2.3. Proyección ortogonal del espacio \mathbb{R}^7 en la subvariedad vibracional pura \mathcal{V} para las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$

El conjunto de siete coordenadas internas de valencia simples (CIVs), definidas en la ecuación 2.1 para describir los movimientos vibracionales de los átomos de las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$, varían en el espacio euclídeo \mathbb{R}^7 y satisfacen en él la relación de redundancia $\varphi = 2\pi$. En este trabajo se va a considerar la expresión polinómica de dicha relación dada en la ecuación 2.24. Esta relación de redundancia determinará a la subvariedad vibracional pura para este tipo de moléculas, la cual se representa por \mathcal{V} , tiene dimensión 6 y está incluida en \mathbb{R}^7 .

Aplicando la Teoría General desarrollada en el Capítulo 1 para calcular las expresiones generales del Campo de Fuerzas Canónico (CFC) asociado a este tipo de moléculas, se va a determinar, en primer lugar, el proyector ortogonal definido en el apartado 1.3.1.1 del Capítulo 1. Para ello, se va a seguir el método expuesto en el apartado 1.3.1.2 de dicho capítulo.

El proyector ortogonal se define como la siguiente función vectorial:

$$(2.25) \quad \begin{aligned} \mathbf{P} : \mathbb{R}^7 &\rightarrow \mathcal{V} \\ r &\mapsto \mathbf{P}(r) = (p_1(r), p_2(r), \dots, p_7(r)) \end{aligned}$$

La forma general del desarrollo en serie de potencias de cada componente p_i ($i = 1, 2, \dots, 7$) se expresa como sigue:

$$(2.26) \quad p_i(r) = C_i^j r_j + C_i^{jk} r_j r_k + C_i^{jkl} r_j r_k r_l + \dots$$

Para determinar los coeficientes C_i^j, C_i^{jk}, \dots se utilizan los grupos de ecuaciones 1.30, 1.33, 1.34, 1.35 y 1.39 obtenidos, de forma general, en el apartado 3 del Capítulo 1.

Los coeficientes M_i que determinan la relación de redundancia existente entre las siete CIVs definidas para este tipo de moléculas, calculada en el apartado 2.2, son:

$$(2.27) \quad \begin{aligned} M_i &= 0, \quad (i = 1, 2, 3, 7), \quad M_i = 1, \quad (i = 4, 5, 6) \\ M_{ij} &= 0 \quad \text{si } i, j \neq 7 \text{ y } M_{77} = \frac{1}{3\sqrt{3}} \\ M_{ijk} &= \frac{4}{27} \quad \text{si } (i, j, k) \in \text{Perm}(\{n, 7, 7\}) \quad (n = 4, 5, 6) \\ M_{ijk} &= 0 \quad \text{en cualquier otro caso,} \end{aligned}$$

siendo $\text{Perm}(\{n, 7, 7\})$ el conjunto de todas las permutaciones de los subíndices $\{n, 7, 7\}$.

En este estudio sólo se consideran los coeficientes de grado tres de la relación de redundancia de la ecuación 2.23, puesto que únicamente se van a calcular las Constantes de Fuerza Canónicas (CFCs) hasta grado cuatro¹ y, para ello, sólo será necesario obtener los desarrollos hasta grado tres de las componentes del proyector. Estas componentes están determinadas, mediante las ecuaciones que se han deducido en el apartado 1.3.1.2 del Capítulo 1, por los coeficientes de hasta grado tres de la relación de redundancia indicados en la ecuación 2.24.

¹ Según la teoría general expuesta en 1.3.2, las Constantes de Fuerza Canónicas son los coeficientes del desarrollo en serie de potencias de la composición $V(\mathbf{P}(r))$ a la que se ha denominado potencial canónico y se ha representado por V^* . Por su condicionamiento físico, el desarrollo en serie de potencias de la función potencial, V , no tiene sumandos lineales. Como consecuencia, los sumandos cuárticos del desarrollo polinómico del proyector $\mathbf{P}(r)$ generarían, al aplicarle la forma polinómica del potencial V , sumandos de grado mayor o igual a cinco en la forma polinómica del potencial canónico

Para llevar a cabo lo referido en el párrafo anterior, se han aplicado los algoritmos desarrollados en el apartado 1.3.2 y se han implementado en el fichero que figura como Anexo "Proyector para las moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$ ", utilizando el software *Mathematica* [1,2]. Las expresiones polinómicas cúbicas obtenidas para las siete componentes del proyector son las que siguen:

$$(2.28) \quad \begin{aligned} p_i(r) &= r_i \quad (i = 1, 2, 3) \\ p_4(r) &= \frac{2}{3}r_4 - \frac{1}{3}(r_5 + r_6) - \left(\frac{1}{\sqrt{243}}\right)r_7^2 + \left(\frac{4}{243}\right)(r_4 + r_5 + r_6)r_7^2 \\ p_5(r) &= (4 \ 5 \ 6) p_4(r) \\ p_6(r) &= (4 \ 6 \ 5) p_4(r) \\ p_7(r) &= r_7 - \left(\frac{2}{\sqrt{243}}\right)(r_4 + r_5 + r_6)r_7 - \left(\frac{10}{243}\right)(r_4 + r_5 + r_6)^2 r_7 - \frac{2}{81}r_7^3, \end{aligned}$$

representando la expresión $(i \ j \ k)$ la permutación que sustituye r_i en lugar de r_j , r_j en el de r_k y r_k en el de r_i .

El proyector dejará invariante a las tres CIVs r_1, r_2 y r_3 correspondientes a las tensiones (stretching) de los enlaces por ser independientes, ya que no participan en la relación de redundancia.

2.4. Determinación del campo de fuerzas canónico para las moléculas del tipo $XY_3 (D_{3h})$

La expresión del desarrollo en serie de potencias alrededor de la posición de equilibrio de la energía potencial, V , en función de las CIVs definidas para este tipo de moléculas se expresa en la forma:

$$(2.29) \quad \begin{aligned} V(r) &= \frac{1}{2!}f^{ij}r_i r_j + \frac{1}{3!}f^{ijk}r_i r_j r_k + \frac{1}{4!}f^{ijkl}r_i r_j r_k r_l + \dots \quad r = (r_1, r_2, \dots, r_7) \\ \text{siendo } f^{ij} &= \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r_i \partial r_j}\right)_{r=0}; \quad f^{ijk} = \left(\frac{\partial^3 V}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k}\right)_{r=0}; \quad f^{ijkl} = \left(\frac{\partial^4 V}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k \partial r_l}\right)_{r=0} \end{aligned}$$

Para determinar las expresiones del Campo de Fuerzas Canónico para este tipo de moléculas es necesario, previamente, determinar qué constantes de fuerza en términos de CIVs son equivalentes debido a la simetría molecular D_{3h} que presenta este tipo de moléculas.

2.4.1. Clasificación de las constantes de fuerza en CIVs de las moléculas del tipo $XY_3 (D_{3h})$

Las equivalencias entre las constantes de fuerza hasta de grado cuatro, esto es, entre los coeficientes f_{ij} , f_{ijk} , f_{ijkl} , debidas a la simetría molecular (D_{3h}) que presenta este tipo de moléculas, se han obtenido utilizando el software *Mathematica* [1,2] y el fichero de cálculos correspondiente se adjunta en el Anexo "Campo de fuerzas en coordenadas internas de las moléculas $XY_3(D_{3h})$ ".

Las clases de equivalencia obtenidas se detallan en la tabla 2.1. Así, para esta geometría molecular, existen un total de 7 constantes de fuerza cuadráticas distintas entre sí, 16 cúbicas y 35 cuárticas. Estos números coinciden con los calculados en el apartado B.3.3 del Apéndice B.

Tabla 2.1: Equivalencias, debidas a la simetría molecular, entre las constantes de fuerza en términos de CIVs de las moléculas $XY_3 (D_{3h})$.

$f^{11} = f^{22} = f^{33}$ $f^{12} = f^{13} = f^{23}$ $f^{14} = f^{25} = f^{36}$ $f^{15} = f^{16} = f^{24} = f^{26} = f^{34} = f^{35}$ $f^{44} = f^{55} = f^{66}$ $f^{45} = f^{46} = f^{56}$ f^{77} $f^{111} = f^{222} = f^{333}$ $f^{112} = f^{113} = f^{122} = f^{133} = f^{223} = f^{233}$ $f^{114} = f^{225} = f^{336}$ $f^{115} = f^{116} = f^{224} = f^{226} = f^{334} = f^{335}$ f^{123} $f^{124} = f^{125} = f^{134} = f^{136} = f^{235} = f^{236}$ $f^{126} = f^{135} = f^{234}$ $f^{144} = f^{255} = f^{366}$ $f^{145} = f^{146} = f^{245} = f^{256} = f^{346} = f^{356}$ $f^{156} = f^{246} = f^{345}$ $f^{155} = f^{166} = f^{244} = f^{266} = f^{344} = f^{355}$ $f^{177} = f^{277} = f^{377}$ $f^{444} = f^{555} = f^{666}$ $f^{445} = f^{446} = f^{455} = f^{466} = f^{556} = f^{566}$ f^{456} $f^{477} = f^{577} = f^{677}$ $f^{1111} = f^{2222} = f^{3333}$ $f^{1112} = f^{1113} = f^{1222} = f^{1333} = f^{2223} = f^{2333}$ $f^{1122} = f^{1133} = f^{2233}$ $f^{1123} = f^{1223} = f^{1233}$ $f^{1114} = f^{2225} = f^{3336}$ $f^{1115} = f^{1116} = f^{2224} = f^{2226} = f^{3334} = f^{3335}$	$f^{1124} = f^{1134} = f^{1225} = f^{1336} = f^{2235} = f^{2336}$ $f^{1125} = f^{1136} = f^{1224} = f^{1334} = f^{2236} = f^{2335}$ $f^{1144} = f^{2255} = f^{3366}$ $f^{1126} = f^{1135} = f^{1226} = f^{1335} = f^{2234} = f^{2334}$ $f^{1155} = f^{1166} = f^{2244} = f^{2266} = f^{3344} = f^{3355}$ $f^{1145} = f^{1146} = f^{2245} = f^{2256} = f^{3346} = f^{3356}$ $f^{1156} = f^{2246} = f^{3345}$ $f^{1166} = f^{1266} = f^{1355} = f^{2344}$ $f^{1177} = f^{2277} = f^{3377}$ $f^{1234} = f^{1235} = f^{1236}$ $f^{1244} = f^{1255} = f^{1344} = f^{1366} = f^{2355} = f^{2366}$ $f^{1245} = f^{1346} = f^{2356}$ $f^{1246} = f^{1256} = f^{1345} = f^{2356}$ $f^{1277} = f^{1377} = f^{2377}$ $f^{1444} = f^{2555} = f^{3666}$ $f^{1445} = f^{1446} = f^{2445} = f^{2556} = f^{3466} = f^{3566}$ $f^{1456} = f^{2456} = f^{3456}$ $f^{1477} = f^{2577} = f^{3677}$ $f^{1455} = f^{1466} = f^{2445} = f^{2566} = f^{3446} = f^{3556}$ $f^{1555} = f^{1666} = f^{2444} = f^{2666} = f^{3444} = f^{3555}$ $f^{1556} = f^{1566} = f^{2446} = f^{2466} = f^{3445} = f^{3455}$ $f^{1577} = f^{1677} = f^{2477} = f^{2677} = f^{3477} = f^{3577}$ $f^{4444} = f^{5555} = f^{6666}$ $f^{4445} = f^{4446} = f^{4555} = f^{4666} = f^{5556} = f^{5666}$ $f^{4455} = f^{4466} = f^{5566}$ $f^{4456} = f^{4556} = f^{4566}$ $f^{4477} = f^{5577} = f^{6677}$ $f^{4577} = f^{4677} = f^{5677}$ f^{7777}
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

2.4.2. Expresiones del Campo de Fuerzas Canónico (CFC) correspondientes a las moléculas del tipo $XY_3 (D_{3h})$

Una vez determinadas:

- La forma del potencial V en términos de CIVs para este tipo de moléculas, teniendo en cuenta las equivalencias entre las constantes de fuerza en términos de CIVs, debido a la simetría molecular (D_{3h}), recogidas en la tabla 2.1.
- La forma polinómica cúbica, ecuación 2.28, de cada una de las componentes de la función proyector ortogonal, $\mathbf{P}(r)$,

se define el potencial canónico, V^* , según se ha establecido en el apartado 1.54 del Capítulo 1, de la forma:

$$(2.30) \quad V^*(r) = V(\mathbf{P}(r)), \quad r = (r_1, r_2, \dots, r_7)$$

Las expresiones algebraicas generales de las constantes de fuerza canónicas, que se han representado por $f^{*ij}, f^{*ijk}, f^{*ijkl}$ ($i, j, k, l = 1, 2, \dots, 7$), en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para este tipo de moléculas, se deducen a partir de las derivadas parciales de V^* de la forma que sigue:

$$(2.31) \quad f^{*ij} = \left(\frac{\partial^2 V(\mathbf{P}(r))}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{r=0}; \quad f^{*ijk} = \left(\frac{\partial^3 V(\mathbf{P}(r))}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k} \right)_{r=0}; \quad f^{*ijkl} = \left(\frac{\partial^4 V(\mathbf{P}(r))}{\partial r_i \partial r_j \partial r_k \partial r_l} \right)_{r=0}$$

El cálculo de dichas expresiones generales de las constantes de fuerza canónicas se ha realizado con ayuda del programa *Mathematica* [1, 2]. El fichero con los cálculos correspondientes se adjunta en el Anexo “*Campo Canónico moléculas $XY_3(D_{3h})$* ”.

Las expresiones algebraicas generales obtenidas para las constantes de fuerzas canónicas están contenidas en las tablas 2.2, 2.3 y 2.4.

Tabla 2.2: Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $XY_3 (D_{3h})$

$f^{*11} = f^{11}$	$f^{*12} = f^{12}$	$f^{*14} = \frac{2}{3}f^{14} - \frac{1}{3}f^{16}$	$f^{*16} = -\frac{1}{3}f^{14} + \frac{2}{3}f^{16}$
$f^{*44} = \frac{11}{9}f^{44} - \frac{10}{9}f^{45}$	$f^{*45} = -\frac{1}{9}f^{44} + \frac{2}{9}f^{45}$	$f^{*77} = f^{77}$	

Tabla 2.3: Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cúbicas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $XY_3 (D_{3h})$.

$f^{*111} = f^{111}$	$f^{*112} = f^{112}$
$f^{*114} = \frac{2}{3}f^{114} - \frac{1}{3}f^{116}$	$f^{*116} = -\frac{1}{3}f^{114} + \frac{2}{3}f^{116}$
$f^{*123} = f^{123}$	$f^{*124} = f^{124} - \frac{2}{3}f^{125}$
$f^{*125} = \frac{1}{3}f^{125}$	$f^{*144} = \frac{10}{9}f^{144} - \frac{2}{3}f^{145} - \frac{4}{9}f^{146} + \frac{1}{9}f^{166}$
$f^{*145} = -\frac{2}{9}f^{144} + \frac{2}{3}f^{145} - \frac{4}{9}f^{146} + \frac{1}{9}f^{166}$	$f^{*146} = \frac{1}{9}f^{144} - \frac{1}{3}f^{145} + \frac{5}{9}f^{146} - \frac{2}{9}f^{166}$
$f^{*166} = \frac{1}{9}f^{144} - \frac{4}{3}f^{146} + \frac{4}{9}f^{166}$	$f^{*177} = -\frac{2}{9\sqrt{3}}f^{14} - \frac{2}{9\sqrt{3}}f^{16} + f^{177}$
$f^{*444} = \frac{25}{27}f^{444} - \frac{14}{9}f^{445} + \frac{2}{3}f^{456}$	$f^{*445} = \frac{1}{27}f^{444} + \frac{2}{9}f^{445} - \frac{2}{9}f^{456}$
$f^{*456} = \frac{4}{27}f^{444} - \frac{2}{3}f^{445} + \frac{5}{9}f^{456}$	$f^{*477} = \frac{4}{27\sqrt{3}}f^{44} - \frac{8}{27\sqrt{3}}f^{45} - \frac{4}{9\sqrt{3}}f^{77} + \frac{1}{3}f^{477}$

2.4.3. Relaciones de la Regla de la Suma entre las constantes de fuerza canónicas correspondientes a las moléculas del tipo $XY_3 (D_{3h})$

Sustituyendo en las ecuaciones 1.65, correspondientes a las relaciones de la regla de la suma que se han deducido de forma general en el apartado 1.3.2.3, los valores de los coeficientes de la relación de redundancia,

Tabla 2.4: Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuárticas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $XY_3 (D_{3h})$.

$f^{*1111} = f^{1111}$	$f^{*1112} = f^{1112}$	$f^{*1122} = f^{1122}$	$f^{*1123} = f^{1123}$	$f^{*1234} = f^{1234}$
$f^{*1114} = \frac{2}{3}f^{1114} - \frac{1}{3}f^{1116}$	$f^{*1116} = -\frac{1}{3}f^{1114} + \frac{2}{3}f^{1116}$			
$f^{*1124} = f^{1124} - \frac{1}{3}f^{1125} - \frac{1}{3}f^{1126}$	$f^{*1125} = \frac{2}{3}f^{1125} - \frac{1}{3}f^{1126}$	$f^{*1126} = -\frac{1}{3}f^{1125} + \frac{2}{3}f^{1126}$		
$f^{*1144} = \frac{10}{9}f^{1144} - \frac{2}{3}f^{1145} - \frac{4}{9}f^{1146} + \frac{1}{9}f^{1166}$	$f^{*1145} = -\frac{2}{9}f^{1144} + \frac{2}{3}f^{1145} - \frac{4}{9}f^{1146} + \frac{1}{9}f^{1166}$			
$f^{*1146} = \frac{1}{9}f^{1144} - \frac{1}{3}f^{1145} + \frac{5}{9}f^{1146} - \frac{2}{9}f^{1166}$	$f^{*1166} = \frac{1}{9}f^{1144} - \frac{4}{9}f^{1146} + \frac{4}{9}f^{1166}$			
$f^{*1177} = -\frac{2}{9\sqrt{3}}f^{114} - \frac{2}{9\sqrt{3}}f^{116} + f^{1177}$				
$f^{*1244} = f^{1244} - \frac{4}{3}f^{1245} + \frac{2}{9}f^{1255} + \frac{2}{9}f^{1256}$	$f^{*1245} = \frac{1}{3}f^{1245} - \frac{1}{9}f^{1255} - \frac{1}{9}f^{1256}$			
$f^{*1255} = \frac{5}{9}f^{1255} - \frac{4}{9}f^{1256}$	$f^{*1256} = -\frac{4}{9}f^{1255} + \frac{5}{9}f^{1256}$			
$f^{*1277} = -\frac{4}{9\sqrt{3}}f^{125} + f^{1277}$				
$f^{*1444} = \frac{26}{27}f^{1444} - \frac{2}{3}f^{1445} - \frac{10}{9}f^{1446} - \frac{10}{9}f^{1456} + \frac{2}{9}f^{1466} - \frac{1}{27}f^{1666}$	$f^{*1445} = \frac{2}{27}f^{1444} + \frac{2}{9}f^{1445} - \frac{2}{9}f^{1446} + \frac{2}{3}f^{1456} + \frac{2}{9}f^{1466} - \frac{1}{27}f^{1666}$			
$f^{*1446} = -\frac{1}{27}f^{1444} - \frac{1}{9}f^{1445} + \frac{2}{3}f^{1446} - \frac{2}{9}f^{1456} - \frac{1}{3}f^{1466} + \frac{2}{27}f^{1666}$	$f^{*1456} = \frac{2}{27}f^{1444} - \frac{2}{9}f^{1445} - \frac{1}{9}f^{1446} + \frac{5}{9}f^{1456} - \frac{1}{3}f^{1466} + \frac{2}{27}f^{1666}$			
$f^{*1466} = -\frac{1}{27}f^{1444} + \frac{1}{9}f^{1445} + \frac{1}{9}f^{1446} - \frac{4}{9}f^{1456} + \frac{4}{9}f^{1466} - \frac{4}{27}f^{1666}$	$f^{*1666} = -\frac{1}{27}f^{1444} + \frac{2}{9}f^{1446} - \frac{4}{9}f^{1466} + \frac{8}{27}f^{1666}$			
$f^{*1477} = \frac{8}{243}f^{14} + \frac{8}{243}f^{16} + \frac{2}{27\sqrt{3}}f^{144} - \frac{2}{9\sqrt{3}}f^{145} - \frac{2}{27\sqrt{3}}f^{146} + \frac{2}{27\sqrt{3}}f^{166} - \frac{4}{9\sqrt{3}}f^{177} + \frac{2}{3}f^{1477} - \frac{1}{3}f^{1677}$	$f^{*1677} = \frac{8}{243}f^{14} + \frac{8}{243}f^{16} + \frac{2}{27\sqrt{3}}f^{144} - \frac{2}{27\sqrt{3}}f^{146} - \frac{4}{27\sqrt{3}}f^{166} - \frac{4}{9\sqrt{3}}f^{177} - \frac{1}{3}f^{1477} + \frac{2}{3}f^{1677}$			
$f^{*4444} = \frac{83}{81}f^{4444} - \frac{232}{81}f^{4445} + \frac{38}{27}f^{4455} + \frac{4}{9}f^{4456}$	$f^{*4445} = -\frac{1}{81}f^{4444} + \frac{32}{81}f^{4445} - \frac{10}{27}f^{4455}$			
$f^{*4455} = \frac{5}{81}f^{4444} - \frac{28}{81}f^{4445} + \frac{14}{27}f^{4455} - \frac{2}{9}f^{4456}$	$f^{*4456} = -\frac{4}{81}f^{4444} + \frac{26}{81}f^{4445} - \frac{10}{27}f^{4455} + \frac{1}{9}f^{4456}$			
$f^{*4477} = -\frac{32}{729}f^{44} + \frac{64}{729}f^{45} - \frac{32}{243}f^{77} - \frac{4}{81\sqrt{3}}f^{444} - \frac{8}{27\sqrt{3}}f^{445} + \frac{8}{27\sqrt{3}}f^{456} - \frac{8}{27\sqrt{3}}f^{477} + \frac{11}{9}f^{4477} - \frac{10}{9}f^{4577}$	$f^{*4577} = -\frac{8}{729}f^{44} + \frac{40}{729}f^{45} - \frac{32}{243}f^{77} + \frac{2}{81\sqrt{3}}f^{444} - \frac{2}{27\sqrt{3}}f^{456} - \frac{8}{27\sqrt{3}}f^{477} - \frac{1}{9}f^{4477} + \frac{2}{9}f^{4577}$			
$f^{*7777} = \frac{8}{81}f^{44} + \frac{8}{81}f^{45} - \frac{16}{27}f^{77} - \frac{8}{27\sqrt{3}}f^{477} + f^{7777}$				

ecuación 2.22, que se ha calculado para este tipo de moléculas, se obtienen las relaciones de la regla de la suma que deben verificar entre sí las constantes de fuerza canónicas asociadas a las CIVS para ellas.

El proceso de cálculo de estas relaciones se ha desarrollado utilizando el programa *Mathematica* [1, 2], el fichero de cálculos se adjunta en el Anexo “Relaciones de la regla de la suma XY3”. Las relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza canónicas obtenidas se muestran en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5: Relaciones de la Regla de la Suma entre las constantes de fuerza canónicas correspondientes a las moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$

$f^{*14} + 2f^{*15} = 0$
$f^{*44} + 2f^{*45} = 0$

$2f^{*124} + f^{*126} = 0$
$f^{*114} + 2f^{*115} = 0$
$f^{*145} + f^{*155} + f^{*156} = 0$
$f^{*144} + 2f^{*155} = 0$
$2f^{*445} + 2f^{*456} = 0$
$f^{*444} + 2f^{*445} = 0$
$27f^{*447} + 4\sqrt{3}f^{*77} = 0$

$8f^{*14} + 16f^{*15} + 12\sqrt{3}f^{*177} + 27f^{1477} + 54f^{*1577} = 0$
$8f^{*44} + 16f^{*45} + 16f^{*77} + 12\sqrt{3}f^{477} + 27f^{*4477} + 54f^{*4577} = 0$
$f^{*1234} = 0$
$f^{*1124} + f^{*1125} + f^{*1126} = 0$
$2f^{*1246} + f^{*1266} = 0$
$f^{*1244} + f^{*1245} + f^{*1246} = 0$
$f^{*1114} + 2f^{*1115} = 0$
$f^{*1145} + f^{*1155} + f^{*1156} = 0$
$f^{*1144} + 2f^{*1145} = 0$
$f^{*1456} + 2f^{*1556} = 0$
$f^{*1445} + f^{*1455} + f^{*1456} = 0$
$f^{*1455} + f^{*1555} + f^{*1556} = 0$
$f^{*1444} + 2f^{*1445} = 0$
$f^{*4445} + f^{*4455} + f^{*4456} = 0$
$f^{*4444} + 2f^{*4445} = 0$
$f^{*4456} = 0$

Se han deducido 2 relaciones entre las 7 constantes de fuerza canónicas cuadráticas, 7 relaciones entre las 16 cúbicas y las cuadráticas y 16 relaciones entre las 35 cuárticas, las cúbicas y las cuadráticas. Por tanto, teniendo en cuenta el número de clases de constantes de fuerza en términos de CIVs que se han obtenido para este tipo de moléculas (tabla 2.1), se concluye que el número de constantes de fuerza canónicas independientes para este tipo de moléculas es de 5 cuadráticas, 9 cúbicas y 19 cuárticas. En base a las ideas de la teoría de grupos de simetría se ha constatado [64] que esos números coinciden con aquellos correspondientes a los campos de fuerzas expresados en un conjunto de coordenadas independientes para estas moléculas [65], tales como el conjunto de coordenadas de este tipo usadas en las refs. [55, 56] o un adecuado conjunto de coordenadas naturales de Pulay y cols para ellas [28, 36]. Asimismo, dichos números coinciden con los calculados en el apartado B.3.3.2 del Apéndice B en el que se he hecho uso del teorema de Molien sobre la teoría de invariantes geométricos.

2.5. Determinación del campo de fuerzas canónico cuártico completo en CIVs para la molécula de Borano, BH_3

Un objetivo fundamental de este trabajo es la aplicación práctica de las formulaciones teóricas desarrolladas sobre el Campo de Fuerzas Canónico (CFC) y obtener valores numéricos concretos para dichos campos relativos a moléculas concretas de la tipología estudiada. Para el caso de las moléculas XY_3 (D_{3h}) se ha considerado la molécula de borano, BH_3 , que es quizás la más simple de este tipo de moléculas. Esta molécula ha sido objeto de numerosos estudios teóricos y experimentales acerca de su estructura y de sus espectros vibracionales bajo diferentes aproximaciones [66–71]. Como se ha referido anteriormente, se van a utilizar los datos numéricos de los campos de fuerza cuárticos completos publicados para la molécula de borano en las refs. [55, 56], expresados en bases de CSIs y obtenidos a un alto nivel de teoría (coupled cluster). Con el objetivo de contrastar los resultados numéricos así obtenidos, se han calculado expresamente para este trabajo otro conjunto de valores numéricos de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas expresadas, esta vez, en coordenadas normales lineales (CNLs) al mismo nivel de cálculo químico cuántico de las refs. [55, 56]

Para poder realizar estos procesos de cálculo de valores numéricos del CFC a partir de los datos correspondientes al CF en términos de coordenadas de simetría y, posteriormente, a partir de los datos obtenidos en términos de coordenadas normales, se han debido establecer, previamente, las relaciones necesarias para obtener las expresiones de las constantes de fuerza canónicas en CIVs en función, por un lado, de las constantes de fuerza en CSIs y, por otro, de las constantes de fuerza en CNLs.

2.5.1. Relaciones entre las constantes de fuerza en términos de CIVs y en términos de CNLs para las moléculas del tipo XY_3 (D_{3h}).

Para realizar este estudio, se han obtenido, previamente, las expresiones polinómicas de cada una de las CIVs curvilíneas en función de las coordenadas de desplazamiento cartesianas para este tipo de moléculas. Posteriormente, se han determinado las relaciones entre los conjuntos de CIVs y los conjuntos de coordenadas normales, coordenadas estas últimas en función de las que se ha hecho el cálculo quimicuántico coupled-cluster para el CF de la molécula de borano en este trabajo.

2.5.1.1. Relaciones entre CIVs y las coordenadas de desplazamiento cartesianas para las moléculas del tipo XY_3 (D_{3h}).

Como el sistema de coordenadas normales utilizado para el cálculo quimicuántico antes referido ha sido lineal (respecto a las coordenadas cartesianas), solo ha sido necesario calcular las expresiones lineales de las CIVs en función de las CCs.

Para este tipo de moléculas se han definido siete coordenadas internas, tres relativas a las variaciones de la longitud de cada enlace, otras tres relativas a las deformaciones angulares entre cada dos enlaces y una séptima coordenada relativa a la deformación de un enlace fuera del plano determinado por los otros dos, tal como se detalla en el apartado 2.1.

Las 12 coordenadas de desplazamiento cartesianas que determinan la posición actual de cada uno de los 4 átomos que configuran la molécula se definen como:

$$(2.32) \quad x_i = x_{0i} + \Delta x_i, \quad y_i = y_{0i} + \Delta y_i, \quad z_i = z_{0i} + \Delta z_i, \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

siendo (x_{0i}, y_{0i}, z_{0i}) las coordenadas cartesianas que determinan la posición de equilibrio de cada átomo i ($i = 1, 2, 3, 4$).

Se elige como origen del sistema de referencia en el espacio afín real tridimensional al átomo X en el equilibrio y se elige como plano xy al determinado por los átomos X , $Y(2)$ e $Y(3)$. Se llama r_0 a la longitud común de cada uno de los tres enlaces en el equilibrio y θ_0 al ángulo interenlace común en el equilibrio (su valor es $2\pi/3$), la posición actual de cada uno de los cuatro átomos que componen la molécula estará definida por el conjunto de coordenadas de desplazamiento cartesianas como sigue:

1. Átomo X , corresponde al punto R_0 de coordenadas:

$$(2.33) \quad (x_1, y_1, z_1)$$

2. Átomo $Y(1)$, corresponde al punto R_1 de coordenadas²:

$$(2.34) \quad (x_2, r_0 \cos \gamma_1 + y_2, r_0 \operatorname{sen} \gamma_1 + z_2)$$

3. Átomo $Y(2)$, corresponde al punto R_2 de coordenadas:

$$(2.35) \quad \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} r_0 + x_3, -\frac{1}{2} r_0 + y_3, z_3\right)$$

4. Átomo $Y(3)$, corresponde al punto R_3 de coordenadas:

$$(2.36) \quad \left(\frac{\sqrt{3}}{2} r_0 + x_4, -\frac{1}{2} r_0 + y_4, z_4\right)$$

Para expresar las CIVs en función de este sistema de coordenadas de desplazamiento cartesianas se definen tres vectores, en la dirección de cada uno de los tres enlaces $X - Y(i)$ y con módulo la longitud respectiva de cada enlace, que son los vectores de posición de los átomos $Y(1)$, $Y(2)$, $Y(3)$, esto es:

$$(2.37) \quad \vec{R}_{0i} = R_i - R_0, (i = 1, 2, 3)$$

- Para obtener las expresiones de las coordenadas internas r_1, r_2, r_3 (que describen las deformaciones de los enlaces $X - Y(i)$) en función de las CCs, se consideran los vectores de posición definidos en la ecuación 2.37. Así, se determina que:

$$(2.38) \quad \begin{aligned} r_1 &= |\vec{R}_{01}| - r_0 = \sqrt{R_1 - R_0} - r_0 \\ r_2 &= |\vec{R}_{02}| - r_0 = \sqrt{R_2 - R_0} - r_0 \\ r_3 &= |\vec{R}_{03}| - r_0 = \sqrt{R_3 - R_0} - r_0 \end{aligned}$$

Sustituyendo en 2.38 las coordenadas cartesianas correspondientes a cada punto $R_i (i = 1, 2, 3)$, establecidas en las ecuaciones 2.33, 2.34, 2.35 y 2.36, se obtienen las expresiones de las CIVs relativas a deformaciones de enlaces en términos de coordenadas cartesianas.

- Para obtener las expresiones de las CIVs r_4, r_5, r_6 (que describen las deformaciones angulares) en función de las CCs, se consideran, de nuevo, los vectores de posición \vec{R}_{0i} definidos en la ecuación 2.37. Se

²En la posición de equilibrio $\gamma_1 = 0$

determina que:

$$(2.39) \quad \begin{aligned} r_4 &= \theta_1 - \theta_0 = \arccos\left(\frac{\vec{R}_{01} \cdot \vec{R}_{02}}{|\vec{R}_{01}| \cdot |\vec{R}_{02}|}\right) - 2\pi/3 \\ r_5 &= \theta_2 - \theta_0 = \arccos\left(\frac{\vec{R}_{01} \cdot \vec{R}_{03}}{|\vec{R}_{01}| \cdot |\vec{R}_{03}|}\right) - 2\pi/3 \\ r_6 &= \theta_3 - \theta_0 = \arccos\left(\frac{\vec{R}_{02} \cdot \vec{R}_{03}}{|\vec{R}_{02}| \cdot |\vec{R}_{03}|}\right) - 2\pi/3 \end{aligned}$$

Sustituyendo en 2.39 los valores de los vectores \vec{R}_{0i} definidos en la ecuación 2.37, se obtiene:

$$(2.40) \quad \begin{aligned} r_4 &= \arccos\left(\frac{R_1 - R_0}{\sqrt{R_1 - R_0}} \cdot \frac{R_2 - R_0}{\sqrt{R_2 - R_0}}\right) - 2\pi/3 \\ r_5 &= \arccos\left(\frac{R_1 - R_0}{\sqrt{R_1 - R_0}} \cdot \frac{R_3 - R_0}{\sqrt{R_3 - R_0}}\right) - 2\pi/3 \\ r_6 &= \arccos\left(\frac{R_2 - R_0}{\sqrt{R_2 - R_0}} \cdot \frac{R_3 - R_0}{\sqrt{R_3 - R_0}}\right) - 2\pi/3 \end{aligned}$$

Finalmente, sustituyendo las coordenadas cartesianas correspondientes a cada punto R_i , ($i = 1, 2, 3$), establecidas en las ecuaciones 2.33, 2.34, 2.35 y 2.36, se obtienen las expresiones de las CIVs r_4, r_5, r_6 en términos de coordenadas cartesianas.

- Para obtener la expresión de la coordenada interna r_7 definida en la ecuación 2.4 (que describe la deformación fuera del plano), se estudia la forma de expresar cada uno de los ángulos γ_i que la definen en función de los vectores \vec{R}_{0i} (definidos en la ecuación 2.37). Cada uno de los tres ángulos γ_i está determinado por el vector \vec{R}_{0i} , que corresponde al enlace X y Y_i y el plano que conforman los otros dos enlaces adyacentes (ver imagen 2.2). La relación de estos ángulos γ_i con los vectores \vec{R}_{0i} se establece a través de tres vectores auxiliares, \vec{v}_{ij} , perpendiculares a cada uno de los tres planos que determinan, dos a dos, los tres enlaces de la molécula. Esto es:

$$(2.41) \quad \begin{aligned} \vec{v}_{12} &= \vec{R}_{01} \wedge \vec{R}_{02} \text{ vector perpendicular al plano } Y(1) - X - Y(2) \\ \vec{v}_{13} &= \vec{R}_{01} \wedge \vec{R}_{03} \text{ vector perpendicular al plano } Y(1) - X - Y(3) \\ \vec{v}_{23} &= \vec{R}_{02} \wedge \vec{R}_{03} \text{ vector perpendicular al plano } Y(2) - X - Y(3), \end{aligned}$$

se ha notado como \wedge el producto vectorial en \mathbb{R}^3 .

Teniendo en cuenta la forma en la que está definido cada uno de los tres ángulos γ_i , se deduce que:

$$(2.42) \quad \begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{\pi}{2} - \arccos\left(\frac{\vec{v}_{23} \cdot \vec{R}_{01}}{|\vec{v}_{23}| \cdot |\vec{R}_{01}|}\right) \\ \gamma_2 &= \frac{\pi}{2} - \arccos\left(\frac{\vec{v}_{13} \cdot \vec{R}_{02}}{|\vec{v}_{13}| \cdot |\vec{R}_{02}|}\right) \\ \gamma_3 &= \frac{\pi}{2} - \arccos\left(\frac{\vec{v}_{12} \cdot \vec{R}_{03}}{|\vec{v}_{12}| \cdot |\vec{R}_{03}|}\right) \end{aligned}$$

Sustituyendo en las ecuaciones 2.42 las expresiones de los tres vectores \vec{R}_{0i} ($i = 1, 2, 3$), dadas en la ecuación 2.37, y, a su vez, sustituyendo las coordenadas cartesianas que corresponden a cada uno de los 4 puntos R_i ($i = 0, 1, 2, 3$), dadas en las ecuaciones 2.33, 2.34, 2.35 y 2.36, se obtiene la expresión de r_7 , definida en la ecuación 2.4, en términos de coordenadas cartesianas.

El desarrollo lineal, en función de las CCs, de las expresiones correspondientes a las ecuaciones 2.38, 2.39

y 2.42 (que determinan a las siete CIVs en términos de CCs) tendrá una expresión general en la forma:

$$(2.43) \quad r_i = B_i^a x_a,$$

siendo x_a una variable cartesiana genérica.

La determinación de estas expresiones lineales se ha hecho utilizando *Mathematica* [1, 2] (el fichero de cálculo con los resultados se adjunta en el Anexo “CIVs en función de CCs” y se muestran a continuación:

$$(2.44) \quad \begin{aligned} r_1 &= -y_1 + y_2 \\ r_2 &= \frac{1}{2}\sqrt{3}x_1 - \frac{1}{2}\sqrt{3}x_3 + \frac{y_1}{2} - \frac{y_3}{2} \\ r_3 &= -\frac{1}{2}\sqrt{3}x_1 + \frac{1}{2}\sqrt{3}x_4 + \frac{y_1}{2} - \frac{y_4}{2} \\ r_4 &= -\frac{\sqrt{3}x_1}{r_0} + \frac{\sqrt{3}x_2}{2r_0} - \frac{x_3}{2r_0} + \frac{x_4}{2r_0} + \frac{\sqrt{3}z_1}{2r_0} \\ r_5 &= \frac{3x_1}{2r_0} + \frac{\sqrt{3}x_1}{2r_0} - \frac{x_2}{r_0} - \frac{\sqrt{3}x_2}{2r_0} - \frac{x_4}{2r_0} \\ r_6 &= -\frac{3x_1}{2r_0} + \frac{\sqrt{3}x_1}{2r_0} + \frac{x_2}{r_0} + \frac{x_3}{2r_0} - \frac{\sqrt{3}z_1}{2r_0} \\ r_7 &= \frac{\sqrt{3}x_1}{2r_0} - \frac{3x_1}{2r_0} + \frac{x_2}{r_0} + \frac{x_3}{2r_0} - \frac{\sqrt{3}z_1}{2r_0} \end{aligned}$$

2.5.1.2. Relaciones entre los sistemas de coordenadas internas y los de coordenadas normales definidos para las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$.

Una vez determinadas las expresiones lineales de las CIVs en función de las CCs para las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$, con el objetivo de obtener las relaciones entre los campos de fuerza en términos de CIVs con los correspondientes en términos de CNLs que se han aportado para la realización de este trabajo, se ha seguido el proceso desarrollado en el apartado A.2 del Apéndice A. Para ello se han introducido los datos correspondientes a los coeficientes B_i de la ecuación 2.44 y la matriz \mathcal{L} . Esta matriz \mathcal{L} , de dimensión 12×6 , se ha determinado a niveles de teoría (CCSD(T))/cc-pVTZ, que son los mismos que los utilizados en la referencia [55], y a niveles de teoría (CCSD(T))/cc-pCVQZ, que son los utilizados en la referencia [56]. Los valores de ambas matrices se muestran en la tabla 2.6.

Finalmente, se ha introducido los dos conjuntos valores de las constantes de fuerza hasta grado cuatro en términos de CNLs calculados a nivel de teoría CCSD(T)/cc-pVTZ y CCSD(T)/cc-pCVQZ, valores que se han incluido en la tabla 2.7.

El proceso de cálculo de los CFCs hasta de grado cuatro a partir de los datos proporcionados en términos de CNLs se ha realizado con *Mathematica* [1, 2]. El fichero con los cálculos y los resultados se adjunta en el Anexo “CFC del BH3 (CCSD(T)-cc-pCVQZ)”.

Los datos relativos al CFC cuártico completo calculado a partir de los datos proporcionados en términos de CNLs se incluyen en la tabla 2.9

Tabla 2.6: Matrices de autovectores de la molécula BH_3 calculadas a dos niveles de teoría distintos

Matriz de autovectores \mathcal{L} determinada a niveles de teoría CCSD(T)/cc-pVTZ								
$\mathcal{L} =$	(0.000000	0.000000	0.341753	0.000000	0.314106	0.000000	
		0.000000	0.464174	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
		0.000000	0.000000	0.000000	0.341753	0.000000	0.314106	
		0.500000	0.000000	-0.571858	-0.338349	-0.133513	0.368130	
		0.000000	-0.511384	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
		0.288675	0.000000	-0.338349	-1.181165	0.368130	-0.558593	
		0.000000	0.000000	0.014180	0.000000	-0.77113	0.000000	
		0.000000	-0.511384	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
		-0.577350	0.000000	0.000000	-0.767204	0.000000	0.079027	
		-0.500000	0.000000	-0.571858	0.338349	-0.133513	-0.368130	
		0.000000	-0.511384	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
		0.288675	0.000000	0.338349	-0.181165	-0.368130	-0.558593)
Matriz de autovectores \mathcal{L} determinada a niveles de teoría CCSD(T)/cc-pCVQZ								
$\mathcal{L} =$	(0.000000	0.000000	0.341997	0.000000	0.313839	0.000000	
		0.000000	0.464174	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
		0.000000	0.000000	0.000000	0.341997	0.000000	0.313839	
		0.500000	0.000000	-0.571961	-0.338062	-0.133067	0.368393	
		0.000000	-0.511384	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
		0.288675	0.000000	-0.338062	-1.181600	0.368393	-0.558451	
		0.000000	0.000000	0.013579	0.000000	-0.771143	0.000000	
		0.000000	-0.511384	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
		-0.577350	0.000000	0.000000	-0.767142	0.000000	0.079624	
		-0.500000	0.000000	-0.571961	0.338062	-0.133067	-0.368393	
		0.000000	-0.511384	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	
		0.288675	0.000000	0.338062	-0.181601	-0.368393	-0.558451)

Tabla 2.7: Valores de las constantes de fuerza en términos de coordenadas normales para la molécula BH_3 calculadas a los niveles de teoría CCSD(T)/cc-pVTZ y CCSD(T)/cc-pCVQZ (las unidades son cm^{-1})^(a,b)

Constante de fuerza	CCSD(T)/cc-pVTZ ^(c)	CCSD(T)/cc-pCVQZ ^(d)
Φ_{11}	2564.663	2575.47
Φ_{22}	1160.1295	1159.9584
$\Phi_{33} = \Phi_{44}$	2697.4974	2708.1449
$\Phi_{55} = \Phi_{66}$	122.7482	1222.4720
Φ_{111}	-824.106	-822.6152
Φ_{122}	229.039	232.5129
$\Phi_{133} = \Phi_{144}$	-903.7728	-904.0259
$\Phi_{135} = \Phi_{146}$	1.7721	1.4886
$\Phi_{155} = \Phi_{166}$	141.7764	144.6376
$\Phi_{334} = -\Phi_{444}$	684.7476	685.5064
$\Phi_{336} = \Phi_{345} = -\Phi_{446}$	78.8287	78.2042
$\Phi_{356} = \Phi_{455} = -\Phi_{466}$	131.9383	134.1769
$\Phi_{556} = \Phi_{666}$	107.4060	102.8837
Φ_{1111}	235.6925	233.8584
Φ_{1122}	-144.7779	-145.765
$\Phi_{1133} = \Phi_{1144}$	270.0139	268.6219
$\Phi_{1135} = \Phi_{1146}$	0.4313	0.0991
$\Phi_{1155} = \Phi_{1166}$	-110.0585	-110.0545
$\Phi_{1334} = -\Phi_{1444}$	-204.6355	-204.5823
$\Phi_{1336} = \Phi_{1345} = -\Phi_{1446}$	-22.9204	-22.8506
$\Phi_{1356} = \Phi_{1355} = -\Phi_{1466}$	-86.7581	-87.3849
$\Phi_{1556} = -\Phi_{1666}$	-29.941	-29.6429
Φ_{2222}	74.6111	76.255
$\Phi_{2233} = \Phi_{2244}$	175.2284	-176.607
$\Phi_{2235} = \Phi_{2246}$	-5.5026	-5.2030
$\Phi_{2255} = \Phi_{2266}$	15.7890	13.9855
$\Phi_{3333} = \Phi_{4444} = -\Phi_{3344}$	448.834	448.8378
$\Phi_{3335} = 3\Phi_{3346} = 3\Phi_{3445} = \Phi_{4446}$	-1.3606	-2.060
$\Phi_{3355} = \Phi_{4466}$	-68.9304	-69.736
$\Phi_{3366} = \Phi_{4455}$	-220.85	-222.737
Φ_{3456}	75.9658	76.507
$\Phi_{3555} = 3\Phi_{3566} = 3\Phi_{4556} = \Phi_{4666}$	-14.3347	-13.394
$\Phi_{5555} = 3\Phi_{5566} = \Phi_{6666}$	42.1357	41.5408

(a) Los datos están estimados con una precisión de $\pm 10^{-2} cm^{-1}$

(b) Se considera la masa de los átomos B y H : $m_B = 11.00931u$, $m_H = 1.00783u$

(c) Se considera la distancia de los enlaces, en la posición de equilibrio, $R_0(B-H) = 1.19102371 \text{ \AA}$

2.5.2. Relaciones entre las constantes de fuerza en términos de CIVs y en términos de CSIs para las moléculas del tipo $XY_3 (D_{3h})$

Para obtener la expresión de las constantes de fuerza canónicas f^{*ij} , f^{*ijk} y f^{*ijkl} , en términos de CIVs, en función de las constantes de fuerza F^{ab} , F^{abc} y F^{abcd} , en términos de CSIs publicadas en la bibliografía [55, 56] se han considerado las relaciones obtenidas en el apartado 1.3.4.1 del Capítulo 1, ecuación 1.81. Para aplicar dichas ecuaciones, se ha considerado el conjunto de de CSIs utilizado en dichas refs. [55, 56]. Estas coordenadas de simetría se han definido en la forma:

$$(2.45) \quad \begin{aligned} s_1 &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)(r_1 + r_2 + r_3) \\ s_2 &= r_7 \\ s_3 &= \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)(2r_1 - r_2 - r_3) \\ s_4 &= \left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)(2r_4 - r_5 - r_6) \\ s_5 &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(r_2 - r_3) \\ s_6 &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)(r_5 - r_6) \end{aligned}$$

La definición de este conjunto de coordenadas, (s_1, s_2, \dots, s_6) , está asociada a una transformación lineal ortogonal del conjunto de CIVs, transformación determinada por la matriz $U_{6 \times 7}$ en la forma:

$$(2.46) \quad \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ s_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ r_7 \end{pmatrix}$$

Los elementos de la matriz U , que son los coeficientes s_a^i ($a = 1, 2, \dots, 6$) ($i = 1, 2, \dots, 7$), se sustituyen en la ecuación 1.81, junto con los coeficientes del proyector ortogonal calculado, ecuación 2.28, para obtener las expresiones de las constantes de fuerza canónicas (en términos de CIVs) en función de las constantes de fuerza en términos de las CSIs. Dichas expresiones se incluyen en la tabla 2.8.

Sustituyendo los valores correspondientes obtenidos de la referencias [55, 56], se han calculado los CFC cuárticos que están incluidos en la tabla 2.9.

Tabla 2.8: Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas en CIVs en función de las constantes de fuerza en CSIs correspondientes a las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$

$f^{*11} = \frac{1}{3}(F^{11} + 2F^{33})$ $f^{*14} = \frac{2}{3}F^{34}$ $f^{*44} = \frac{2}{3}F^{44}$ $f^{*77} = F^{22}$	$f^{*12} = \frac{1}{3}(F^{11} - F^{33})$ $f^{*15} = -\frac{1}{3}F^{34}$ $f^{*45} = -\frac{1}{3}F^{44}$
$f^{*111} = \frac{1}{\sqrt{27}}(F^{111} + 6F^{133} + \sqrt{8}F^{333})$ $f^{*114} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{27}}(\sqrt{2}F^{134} + F^{334})$ $f^{*123} = \frac{1}{\sqrt{27}}(F^{111} - 3F^{133} + \sqrt{8}F^{333})$ $f^{*126} = \frac{2}{\sqrt{27}}(-F^{134} + \sqrt{2}F^{334})$ $f^{*145} = -\frac{1}{\sqrt{27}}F^{144}$ $f^{*166} = \frac{1}{\sqrt{108}}(4F^{144} - \sqrt{18}F^{344})$ $f^{*444} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{27}}F^{444}$ $f^{*456} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{27}}F^{444}$	$f^{*112} = \frac{1}{\sqrt{27}}(F^{111} - \sqrt{2}F^{333})$ $f^{*115} = \frac{\sqrt{8}}{\sqrt{27}}(-\sqrt{2}F^{134} - F^{334})$ $f^{*124} = \frac{1}{\sqrt{27}}(F^{134} - \sqrt{2}F^{334})$ $f^{*144} = \frac{2}{\sqrt{27}}F^{144}$ $f^{*156} = \frac{1}{\sqrt{108}}(-2F^{144} + \sqrt{18}F^{344})$ $f^{*177} = \frac{1}{\sqrt{3}}F^{122}$ $f^{*445} = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{27}}F^{444}$ $f^{*477} = -\frac{4}{\sqrt{243}}F^{22}$
$f^{*1111} = 1/9(F^{1111} + 2F^{1133} + \sqrt{128}F^{1333} + 4F^{3333})$ $f^{*1114} = 2/9(3F^{11334} + \sqrt{18}F^{1334} + 2F^{3334})$ $f^{*1122} = 1/9(F^{1111} - \sqrt{32}F^{1333} + 2F^{3333})$ $f^{*1124} = 1/9(F^{1134} - 2F^{3334})$ $f^{*1126} = 1/3(-F^{1134} + \sqrt{2}F^{1334})$ $f^{*1145} = 1/9(-F^{1144} - \sqrt{8}F^{1344} - 2F^{3344})$ $f^{*1156} = 1/9(-F^{1144} + \sqrt{32}F^{1344} + F^{3344} - 3F^{4455})$ $f^{*1177} = 1/3(F^{1122} + 2F^{2233})$ $f^{*1245} = 1/9(-F^{1144} - \sqrt{8}F^{1344} + 3F^{4455})$ $f^{*1277} = 1/3(F^{1122} - F^{2233})$ $f^{*1445} = 1/9(-\sqrt{2}F^{1444} + 2F^{3444})$ $f^{*1456} = \sqrt{8}/9F^{1444}$ $f^{*1555} = 2/9(\sqrt{2}F^{1444} - F^{3444})$ $f^{*1577} = 1/27(-4F^{122} - 9F^{2234})$ $f^{*4445} = -2/9F^{4444}$ $f^{*4477} = 2/243(-16F^{22} + 81F^{2244})$ $f^{*7777} = 1/243(-16F^{22} + 27F^{2244})$	$f^{*1112} = 1/9(F^{1111} + 3F^{1133} - \sqrt{2}F^{1333} - 2F^{3333})$ $f^{*1115} = 1/9(-3F^{1134} - \sqrt{18}F^{1334} - 2F^{3334})$ $f^{*1123} = 2/9(F^{1111} - 3F^{1133} + \sqrt{8}F^{1333})$ $f^{*1125} = 1/9(-\sqrt{18}F^{1344} + 2F^{3334})$ $f^{*1144} = 2/9(F^{1144} + \sqrt{8}F^{1344} + 2F^{3344})$ $f^{*1155} = 1/9(2F^{1144} - \sqrt{8}F^{1344} + F^{3344} + 3F^{4455})$ $f^{*1166} = 1/9(2F^{1144} - \sqrt{8}F^{1344} + F^{3344} + 3F^{4455})$ $f^{*1244} = 1/9(2F^{1144} + \sqrt{2}F^{1344} - 2F^{3344})$ $f^{*1266} = 1/9(-F^{1144} + \sqrt{2}F^{1344} + F^{3344} - 3F^{4455})$ $f^{*1244} = 2/9(\sqrt{2}F^{1444} + 2F^{3444})$ $f^{*1455} = 1/9(-\sqrt{2}F^{1444} - 2F^{3444})$ $f^{*1477} = 2/27(-2F^{122} + 9F^{2234})$ $f^{*1556} = -\sqrt{2}/9F^{1444}$ $f^{*4444} = 4/9F^{4444}$ $f^{*4455} = 2/9F^{4444}$ $f^{*4577} = 1/243(-32F^{22} - 81F^{2244})$

Tabla 2.9: Valores de las constantes de fuerza canónicas calculadas para la molécula BH_3 en términos de CIVs.

f^{*ij} {ij}	CCSD(T)/cc- pVTZ	CCSD(T)/cc- pCVQZ ^(b)	Martin y cols ^(c)	Schurman y cols ^(d)	f^{*ijkl} {ijkl}	CCSD(T)/cc- pVTZ	CCSD(T)/cc- pCVQZ ^(b)	Martin y cols ^(c)	Schurman y cols ^(d)
11	3.881	3.850	3.851	3.884	1122	-0.162	-0.143	-0.143	-0.165
12	0.028	0.027	0.027	0.027	1123	-0.053	-0.076	-0.076	-0.043
14	-0.068	-0.069	-0.069	-0.069	1124	-0.019	-0.017	-0.017	-0.017
15	0.034	0.035	0.035	0.034	1125	0.015	0.018	0.018	0.019
44	0.248	0.250	0.250	0.247	1126	0.004	-0.001	-0.001	-0.002
45	-0.124	-0.125	-0.125	-0.124	1144	.0045	-0.044	-0.045	-0.045
77	0.098	0.099	0.099	0.098	1145	0.022	0.022	0.022	0.023
f^{*ijk} {ijk}					1155	-0.127	-0.128	-0.129	-0.127
111	-19.502	-19.384	-19.385	-19.529	1156	0.104	0.106	0.106	0.104
112	0.067	0.062	0.062	0.067	1177	-0.030	-0.029	-0.117	-0.035
114	-0.061	-0.055	-0.071	-0.061	1244	0.023	0.018	0.018	0.027
115	0.030	0.027	0.035	0.030	1245	0.026	0.029	0.029	0.028
123	-0.010	-0.010	-0.010	-0.011	1246	-0.049	-0.047	-0.047	-0.055
124	0.052	0.054	0.050	0.052	1266	0.099	0.094	0.095	0.107
126	-0.104	-0.107	-0.099	-0.104	1277	0.006	0.006	0.006	0.009
144	-0.033	-0.032	-0.034	-0.034	1444	-0.030	-0.035	-0.034	-0.029
145	0.016	0.016	0.017	0.017	1445	0.015	0.017	0.017	0.014
156	0.055	0.056	0.054	0.057	1455	-0.037	-0.039	-0.039	-0.034
155	-0.072	-0.072	-0.071	-0.073	1456	0.022	0.022	0.022	0.019
177	-0.018	-0.018	-0.018	-0.0188	1477	-0.007	-0.008	-0.007	-0.008
444	-0.087	-0.091	-0.091	-0.086	1555	0.049	0.050	0.049	0.043
445	0.043	0.045	0.045	0.043	1556	-0.011	-0.011	-0.011	-0.010
456	-0.087	-0.090	-0.091	-0.086	1577	0.011	0.011	0.011	0.011
477	-0.025	-0.025	-0.025	-0.025	4444	0.015	0.021	0.021	0.011
456	-0.087	-0.090	-0.091	-0.086	1577	0.011	0.011	0.011	0.011
477	-0.025	-0.025	-0.025	-0.025	4444	0.015	0.021	0.021	0.011
f^{*ijkl} {ijkl}					4455	-0.007	-0.010	-0.011	-0.005
1111	88.906	88.430	88.443	89.044	4455	0.007	0.010	0.008	0.005
1112	-0.588	-0.514	-0.514	-0.552	4477	0.025	0.027	-0.045	0.024
1114	0.290	0.286	0.290	0.303	4577	-0.032	-0.033	0.003	-0.031
1115	-0.145	-0.143	-0.145	-0.152	7777	0.003	0.003	-0.043	0.003

(a) Las unidades son en $a J \text{Å}^{-n} \text{rad}^{-m}$, siendo n el número de CIVs relativas a las tensiones de enlace que intervienen en la CFC y m el número de CIVs tipo deformación de ángulos interenlace que intervienen, asimismo, en la CFC en cuestión.

(b) Los datos presentados están estimados con una precisión de $\pm 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$.

(c) Valores obtenidos a partir de constantes de fuerza en CSIs publicadas en la quinta columna de la Tabla 1 de la referencia [55].

(d) Valores obtenidos a partir de constantes de fuerza en CSIs publicadas en la cuarta columna de la Tabla 1 de la referencia [56].

3

CAMPO DE FUERZAS CANÓNICO EN COORDENADAS INTERNAS DE VALENCIA SIMPLES CURVILÍNEAS PARA LAS MOLÉCULAS DEL TIPO $XY_4 (T_d)$

En la tarea de aplicación de la metodología del campo de fuerzas canónico generalizado, se ha abordado, en el Capítulo 2, el estudio de las moléculas ramificadas planas tetra-atómicas con un átomo central, X , trivalente, asociado a tres átomos, Y , iguales, esto es, moléculas del tipo XY_3 con simetría D_{3h} . Ahora se plantea el estudio de moléculas ramificadas XY_4 , donde X es el átomo central, con simetría tetraédrica (T_d).

Este trabajo de aplicación va más allá del que se hizo en las referencias [26,27] en los que sólo se abordó el estudio del Campo de Fuerzas Canónico (CFC) armónico y cúbico para este tipo de moléculas, contemplando ahora, además, el estudio del campo del CFC cuártico.

Posteriormente, las expresiones obtenidas para los CFCs cuadrático, cúbico y cuártico se aplican a las moléculas de metano, CH_4 , de silano, SiH_4 , y de estannano, SnH_4 . Se han utilizado los datos de sus campos de fuerza (CF) cuárticos completos en términos de coordenadas de simetría independientes (CSIs) publicados en las referencias [57] para el metano, en [58] para el silano y en [59] para el estannano de sus campos de fuerza (CF) cuárticos completos en términos de coordenadas de simetría independientes (CSIs) calculados al mismo alto nivel de cálculo con métodos couple cluster. Dado que los tres conjuntos de valores numéricos del campo de fuerzas que se han utilizado están expresados en términos de CSIs, ha sido necesario obtener las relaciones que nos han permitido calcular los valores de las constantes de fuerza canónicas, referidas a coordenadas internas, en términos de las constantes de fuerza referidas a CSIs.

Como conclusión del estudio se analizan y comparan los tres CFCs correspondientes, respectivamente, a cada una de las tres moléculas consideradas.

3.1. Coordenadas internas de valencia simples (CIVs) curvilíneas definidas para el análisis vibracional de las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$.

Este tipo de moléculas penta-atómicas ramificadas con estructura tetraédrica presenta nueve grados de libertad vibracionales ($n = 3 \times N - 6$, siendo $N = 5$). Contienen cuatro enlaces equivalentes, los cuales conforman, a su vez, seis ángulos equivalentes entre ellos. Para describir las vibraciones de sus cinco átomos se utilizan diez coordenadas internas de valencia simples (CIVs). Como este número supera en uno al número de grados de libertad vibracionales, existirá una relación de redundancia que liga a las diez coordenadas internas definidas más adelante, como suele hacerse usualmente para este tipo de moléculas [15]. Algunas formas alternativas se han presentado en la bibliografía para el tratamiento del problema de la redundancia en el estudio de los CFs para este tipo de moléculas [72,73].

Se han definido diez CIVs, siguiendo la notación establecida en el apartado 2.1 para las moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$, de la siguiente forma:

- Cuatro CIVs relativas a las respectivas tensiones de los cuatro enlaces que presenta esta geometría molecular:

$$(3.1) \quad r_i = R_i - R_0 \quad (i = 1, 2, 3, 4),$$

siendo R_0 la longitud común de los cuatro enlaces en equilibrio y R_i ($i = 1, 2, 3, 4$) las respectivas longitudes actuales de dichos enlaces.

- Seis CIVs relativas a las respectivas deformaciones de los seis ángulos interenlaces que presenta esta geometría molecular, que tal como se muestra en la figura 3.1, se definen como:

$$(3.2) \quad \begin{aligned} r_5 &= \theta_{12} - \theta_0; & r_6 &= \theta_{13} - \theta_0; & r_7 &= \theta_{14} - \theta_0 \\ r_8 &= \theta_{23} - \theta_0; & r_9 &= \theta_{24} - \theta_0; & r_{10} &= \theta_{34} - \theta_0 \end{aligned}$$

siendo θ_0 el ángulo tetraédrico de la molécula en equilibrio ($\cos \theta_0 = -\frac{1}{3}$) y θ_{ij} el ángulo actual entre dos enlaces distintos del tipo $X - Y$, $i < j$, ($i, j = 1, 2, 3, 4$).

3.2. Relación de redundancia que liga a las CIVs definidas para las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$

En este trabajo se ha determinado la expresión polinómica cúbica de la relación de redundancia con el objetivo de poder calcular las expresiones polinómicas cuárticas del proyector ortogonal. Esto ha sido así porque, para determinar los coeficientes cúbicos de dicho proyector, se consideran las ecuaciones 1.30, 2 y 1.39 en las que intervienen los coeficientes cúbicos de la aproximación polinómica de la relación de redundancia. A su vez, la necesidad de obtener el desarrollo polinómico hasta grado tres del proyector se justifica por nuestro objetivo de calcular las expresiones hasta de los términos cuárticos del campo de fuerzas canónico de este tipo de moléculas en CIVs. Estos términos cuárticos de dicho campo de fuerzas se determinan a partir de las ecuaciones 2.31 de las que forman parte los coeficientes cúbicos, C_a^{ijk} , del proyector definido en la ecuación 1.23.

3.2. Relación de redundancia que liga a las CIVs definidas para las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$ 53

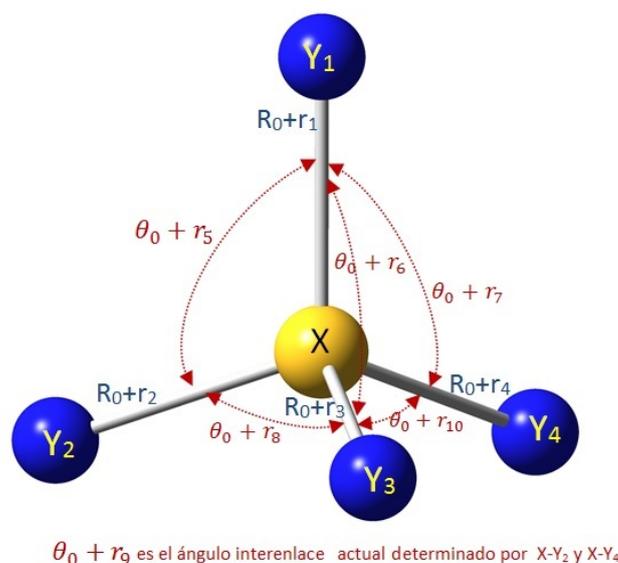


Figura 3.1: Coordenadas internas de valencia simples (CIVs) referidas a las deformaciones de los ángulos interenlaces definidas para las moléculas del tipo $X Y_4(T_d)$

3.2.1. Determinación geométrica de la relación de redundancia que liga a las diez CIVs

Para establecer dicha relación de redundancia se sigue la metodología establecida en las refs. [4, 74, 75]. Así, una molécula del tipo $X Y_4 (T_d)$ se considera como una estructura geométrica en el espacio afín \mathbb{R}^3 . En dicho espacio, se definen cuatro vectores unitarios, \vec{v}_i ($i = 1, 2, 3, 4$), que siguen las direcciones, respectivamente, de los cuatro enlaces $X - Y(i)$ de este tipo de moléculas. Necesariamente estos cuatro vectores unitarios son linealmente dependientes en \mathbb{R}^3 y, por lo tanto, existen coeficientes c_1, c_2, \dots, c_4 , no todos nulos, verificando que:

$$(3.3) \quad c_1 \vec{v}_1 + c_2 \vec{v}_2 + c_3 \vec{v}_3 + c_4 \vec{v}_4 = 0, \quad c_i \in \mathbb{R}$$

Estos coeficientes, determinados por la geometría de la molécula, se pueden considerar como las soluciones de un sistema lineal homogéneo de cuatro ecuaciones que se obtienen multiplicando, sucesivamente, la ecuación 3.3 por cada uno de los cuatro vectores unitarios \vec{v}_i . Como consecuencia, el determinante de la matriz de los coeficientes de dicho sistema lineal homogéneo de cuatro ecuaciones debe anularse, esto es:

$$(3.4) \quad \begin{vmatrix} \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_1 & \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 & \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_3 & \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_4 \\ \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_1 & \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_2 & \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_3 & \vec{v}_2 \cdot \vec{v}_4 \\ \vec{v}_3 \cdot \vec{v}_1 & \vec{v}_3 \cdot \vec{v}_2 & \vec{v}_3 \cdot \vec{v}_3 & \vec{v}_3 \cdot \vec{v}_4 \\ \vec{v}_4 \cdot \vec{v}_1 & \vec{v}_4 \cdot \vec{v}_2 & \vec{v}_4 \cdot \vec{v}_3 & \vec{v}_4 \cdot \vec{v}_4 \end{vmatrix} = 0$$

Por otro lado, considerando que los cuatro vectores \vec{v}_i son unitarios y se han definido siguiendo la dirección de los cuatro enlaces, notados como $X - Y(i)$, respectivamente, se verifica que:

$$(3.5) \quad \begin{aligned} \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i &= 1 \\ \vec{v}_j \cdot \vec{v}_i &= \vec{v}_i \cdot \vec{v}_j = \cos \theta_{ij}, \text{ si } i \neq j, i < j, \end{aligned}$$

siendo θ_{ij} el ángulo entre los enlaces $X - Y(i)$ y $X - Y(j)$.

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación homogénea de la expresión 3.4, se obtiene que:

$$(3.6) \quad \begin{vmatrix} 1 & \cos \theta_{12} & \cos \theta_{13} & \cos \theta_{14} \\ \cos \theta_{12} & 1 & \cos \theta_{23} & \cos \theta_{24} \\ \cos \theta_{13} & \cos \theta_{23} & 1 & \cos \theta_{34} \\ \cos \theta_{14} & \cos \theta_{24} & \cos \theta_{34} & 1 \end{vmatrix} = 0$$

Teniendo en cuenta la definición de las CIVs relativas a las deformaciones de los ángulos interenlaces, descrita en la ecuación 3.2, la ecuación 3.6 se expresa de la forma:

$$(3.7) \quad \begin{vmatrix} 1 & \cos(r_5 + \theta_0) & \cos(r_6 + \theta_0) & \cos(r_7 + \theta_0) \\ \cos(r_5 + \theta_0) & 1 & \cos(r_8 + \theta_0) & \cos(r_9 + \theta_0) \\ \cos(r_6 + \theta_0) & \cos(r_8 + \theta_0) & 1 & \cos(r_{10} + \theta_0) \\ \cos(r_7 + \theta_0) & \cos(r_9 + \theta_0) & \cos(r_{10} + \theta_0) & 1 \end{vmatrix} = 0,$$

siendo las variables r_i , ($i = 5, 6, \dots, 10$), las seis CIVs relativas a las deformaciones de los ángulos interenlaces y θ_0 el ángulo tetraédrico de la molécula XY_4 en equilibrio, y, por lo tanto:

$$(3.8) \quad \cos \theta_0 = -\frac{1}{3} \quad \text{y} \quad \text{sen} \theta_0 = \frac{2\sqrt{2}}{3}$$

La ecuación 3.7 determina la relación de redundancia entre las CIVs definidas para este tipo de moléculas. En dicha relación sólo intervienen las seis coordenadas relativas a las deformaciones angulares, definidas en 3.2. Este hecho implicará que, en la posterior definición del proyector ortogonal para determinar el campo de fuerzas canónico, sólo intervendrán dichas seis coordenadas internas.

3.2.2. Desarrollo polinómico cúbico de la relación de redundancia

El objetivo de este trabajo es el cálculo de el CFC cuártico completo asociado a este tipo de moléculas. Por lo tanto, será necesario obtener la expresión polinómica de grado tres correspondiente al desarrollo en serie de potencias en un entorno de la posición de equilibrio de la molécula ($r = 0$). Para obtener dicha aproximación polinómica se desarrolla el determinante de la ecuación 3.7, se sustituyen los valores correspondientes a $\cos \theta_0$ y $\text{sen} \theta_0$, establecidos en la ecuación 3.8, y se calcula el polinomio de Taylor de grado tres centrado en $r = 0$.

El cálculo explícito de dicho polinomio se ha realizado utilizando el software *Mathematica* y se adjunta en el anexo *Relación de redundancia para las moléculas $XY_4(T_d)$* . La relación obtenida, una vez simplificada, se expresa como sigue:

$$(3.9) \quad r_5 + r_6 + r_7 + r_8 + r_9 + r_{10} + \frac{3}{\sqrt{32}}(r_5^2 + r_6^2 + r_7^2 + r_8^2 + r_{10}^2) + \frac{1}{\sqrt{2}}[(r_6 + r_9)(r_7 + r_8) + (r_7 + r_8)(r_5 + r_{10}) + (r_5 + r_{10})(r_6 + r_9)] - \frac{5}{12}[(r_5^3 + r_6^3 + r_7^3 + r_8^3 + r_{10}^3)] - \frac{1}{8}[(r_5^2 + r_{10}^2 - 4r_5 r_{10})(r_6 + r_7 + r_8 + r_9) + (r_5 + r_7 + r_8 + r_{10})(r_7^2 + r_8^2 - 4r_7 r_8)(r_5 + r_6 + r_9 + r_{10})] - \frac{1}{2}[r_5 r_{10}(r_5 + r_{10}) + r_6 r_9(r_6 + r_9) + r_7 r_8(r_7 + r_8)] = 0$$

Esta expresión coincide, en su parte lineal y cuadrática, con la obtenida por Simanouchi en 1949 [76] para este tipo de moléculas y aparece también recogida en las refs. [4, 26].

En lo que sigue, se considerará esta forma polinómica cuando se haga referencia a la relación de redundancia

cia para este tipo de moléculas, esto es, la relación de redundancia para ellas se notará en la forma general:

$$(3.10) \quad \varphi(r) = 0,$$

siendo $\varphi(r)$ el polinomio de la ecuación 3.9.

Esta relación de redundancia determina a la subvariedad vibracional pura asociada a este tipo de moléculas en la forma que se ha definido en la ecuación 1.2.4, esto es:

$$(3.11) \quad \mathcal{V} = \{r \in \mathbb{R}^{10}; \varphi(r) = 0\}$$

Los coeficientes del desarrollo polinómico $\varphi(r)$, representados por M_i, M_{ij}, M_{ijk} , según la notación establecida en la ecuación 1.20, se incluyen en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Coeficientes de la aproximación hasta cúbica de la relación de redundancia para las moléculas del tipo $X Y_4(T_d)$.

$M_i = 0$ ($i = 1, 2, 3, 4$), $M_i = 1$ ($i = 5, 6, \dots, 10$)
$M_{ij} = 0$, ($i = 1, 2, 3, 4$), ($j = 1, 2, \dots, 10$)
$M_{ii} = \frac{3}{\sqrt{32}}$, ($i = 5, 6, \dots, 10$)
$M_{56} = M_{57} = M_{58} = M_{59} = M_{67} = M_{68} = M_{610} = M_{79} =$
$M_{710} = M_{89} = M_{810} = M_{910} = \frac{1}{\sqrt{2}}$
$M_{510} = M_{69} = M_{78} = 0$
$M_{ijk} = 0$, ($i = 1, 2, 3, 4$), ($j = 1, 2, \dots, 10$)
$M_{iii} = -\frac{5}{12}$, ($i = 5, 6, \dots, 10$)
$M_{556} = M_{557} = M_{558} = M_{559} = M_{10106} = M_{10107} = M_{10108} =$
$M_{10109} = M_{566} = M_{599} = -\frac{1}{8}$
$M_{569} = M_{5610} = M_{578} = M_{5710} = M_{5810} = M_{5910} = M_{678} = M_{679} =$
$M_{689} = M_{6910} = M_{789} = M_{7810} = \frac{1}{2}$
$M_{5510} = M_{51010} = M_{669} = M_{699} = M_{778} = M_{788} = -\frac{1}{2}$

Los valores correspondientes a M_{ij} y M_{ijk} son equivalentes para permutaciones de los subíndices.

3.3. Proyección ortogonal del espacio \mathbb{R}^{10} en la subvariedad vibracional pura asociada a la molécula del tipo $X Y_4(T_d)$

Una vez determinados los coeficientes M_i, M_{ij} y M_{ijk} asociados al desarrollo polinómico de grado tres de la relación de redundancia que liga a las diez CIVs, se pasa a obtener las expresiones polinómicas cúbicas de cada una de las componentes del proyector, \mathbf{p} , según lo establecido en el apartado 1.3.1.1. En este caso, el proyector se expresa de forma general como:

$$(3.12) \quad \begin{aligned} \mathbf{p} : \mathbb{R}^{10} &\longrightarrow \mathcal{V} \\ r &\mapsto \mathbf{p}(r) = (p_1(r), p_2(r), \dots, p_{10}(r)) \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que la relación de redundancia se establece sólo entre las seis CIVs relativas a deformaciones de los ángulos interenlaces, esto es, r_5, r_6, \dots, r_{10} , el proyector dejará invariantes a las cuatro CIVs

relativas a las tensiones de enlaces, esto es, entre r_1, r_2, r_3 y r_4 . Por lo tanto, se establece que:

$$(3.13) \quad \begin{aligned} p_a(r_i) &= \delta_{ai} r_i \text{ siendo } \delta_{ai} \text{ la delta de Kronecker } (a = 1, 2, 3, 4) (i = 1, 2, \dots, 10), \\ p_a(r_i) &= 0, (a = 5, 6, \dots, 10), (i = 1, 2, 3, 4), \end{aligned}$$

δ_{ai} toma el valor 1, cuando los subíndices a e i tienen el mismo valor, y 0, cuando esos subíndices tienen valores diferentes.

Se trata de calcular, por lo tanto, para cada una de las seis componentes p_a ($a = 5, 6, \dots, 10$) los coeficientes C_i^a, C_{ij}^a y C_{ijk}^a , establecidos en el apartado 1.23, que determinan a su expresión como un polinomio de grado tres, en este caso, sólo como función de las variables r_5, r_6, \dots, r_{10} . La forma general de dichas componentes, establecida en la ecuación 1.23 es como sigue en este caso:

$$(3.14) \quad p_a(r) = C_a^i r_i + C_a^{ij} r_i r_j + C_a^{ijk} r_i r_j r_k \quad (i, j, k = 5, 6, \dots, 10), (a = 5, 6, \dots, 10)$$

Para simplificar el cálculo de esas seis formas polinómicas cúbicas se hace uso de las propiedades de la simetría, T_d , que tienen este tipo de moléculas [62]. Esta simplificación consiste en:

- definir unas componentes a partir de otras aplicando las operaciones de simetría del grupo T_d adecuadas
- considerar que cada componente del proyector debe ser invariante ante las operaciones de simetría que generan al grupo T_d . Al aplicar esta condición se obtienen una serie de conjuntos (clases de equivalencia) de coeficientes cuadráticos (C_a^{ij}) y de cúbicos (C_a^{ijk}) que deben identificarse.

De esta forma se reduce sensiblemente el número de coeficientes a determinar. Estas moléculas, al tener alta simetría, presentan esa ventaja, desde el punto de vista computacional, en el desarrollo de los algoritmos establecidos en el Capítulo 1.

Con esa idea de utilizar las propiedades de simetría para la simplificación de los cálculos, se ha tenido en cuenta que:

La componente p_6 se obtiene a partir de la componente p_5 aplicando una reflexión, σ_1 , con respecto al plano determinado por los átomos $X, Y(1)$ e $Y(4)$. Esta reflexión transforma a las seis CIVs relativas a las deformaciones angulares como sigue:

$$(3.15) \quad \sigma_1(r_5) = r_6, \quad \sigma_1(r_6) = r_5, \quad \sigma_1(r_9) = r_{10} \text{ y } \sigma_1(r_{10}) = r_9$$

La componente p_7 se obtiene a partir de la componente p_5 aplicando una reflexión, σ_2 , con respecto al plano determinado por los átomos $X, Y(1)$ e $Y(3)$. Esta reflexión transforma a las seis CIVs relativas a las deformaciones angulares como sigue:

$$(3.16) \quad \sigma_2(r_5) = r_7, \quad \sigma_2(r_7) = r_5, \quad \sigma_2(r_8) = r_{10} \text{ y } \sigma_2(r_{10}) = r_8$$

La componente p_8 se obtiene a partir de la componente p_5 aplicando la reflexión σ_3 con respecto al plano determinado por los átomos $X, Y(2)$ e $Y(4)$. Esta reflexión transforma a las seis CIVs relativas a las deformaciones angulares como sigue:

$$(3.17) \quad \sigma_3(r_5) = r_8, \quad \sigma_3(r_8) = r_5, \quad \sigma_3(r_7) = r_{10} \text{ y } \sigma_3(r_{10}) = r_7$$

La componente p_9 se obtiene a partir de la componente p_5 aplicando la reflexión σ_4 con respecto al plano determinado por los átomos $X, Y(2)$ e $Y(3)$. Esta reflexión transforma a las seis CIVs relativas a las deformaciones angulares como sigue:

$$(3.18) \quad \sigma_4(r_5) = r_9, \quad \sigma_4(r_9) = r_5, \quad \sigma_4(r_6) = r_{10} \text{ y } \sigma_4(r_{10}) = r_6$$

La componente p_{10} se obtiene a partir de la componente p_5 aplicando una rotación ρ de eje tipo C_2 . Esta rotación transforma a las seis CIVs relativas a las deformaciones angulares como sigue:

$$(3.19) \quad \rho(r_5) = r_{10}, \quad \rho(r_{10}) = r_5, \quad \rho(r_6) = r_9 \text{ y } \rho(r_9) = r_6$$

Por lo tanto, a partir de la expresión general de la componente p_5 del proyector, se definen las expresiones generales del resto de las componentes de la siguiente forma:

$$(3.20) \quad \begin{aligned} p_6(r) &= \sigma_1(p_5(r)); & p_7(r) &= \sigma_2(p_5(r)) & p_8(r) &= \sigma_3(p_5(r)); & p_9(r) &= \sigma_4(p_5(r)); \\ p_{10}(r) &= \rho(p_5(r)) \end{aligned}$$

De esta manera, los coeficientes a determinar serán solamente C_5^i, C_5^{ij} y C_9^{ijk} que son los que corresponden a la componentes p_5 del proyector ortogonal. El resto de coeficientes se determinan una vez aplicadas las transformaciones de simetría tal como se describe en la ecuación 3.20

El proceso de cálculo se ha desarrollado utilizando el programa *Mathematica* [1,2] y se adjunta en el anexo "Proyector $XY_4 (T_d)$ ".

Expresión polinómica cúbica de la componente p_5 del proyector ortogonal para las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$.

(3.21)

$$\begin{aligned} p_5(r) &= \frac{5}{6}r_5 - \frac{1}{6}r_6 - \frac{1}{6}r_7 - \frac{1}{6}r_8 - \frac{1}{6}r_9 - \frac{1}{6}r_{10} - \frac{1}{48\sqrt{2}}[(7r_5^2 + 3r_6^2 + 3r_7^2 + 3r_8^2 + 3r_9^2 - 5r_{10}^2) + \\ & 2r_5(3r_6 + 3r_7 + 3r_9 - 5r_{10}) + 2r_6(r_7 + r_8 - 3r_9 - 3r_{10}) - 2r_7(3r_8 - r_9 + 3r_{10}) + 2r_8(r_9 - 3r_{10}) - 6r_9r_{10}] + \\ & \frac{1}{1038}[1141r_5^3 - 29(r_6^3 + r_7^3 + r_8^3 + r_9^3) + 115r_{10}^3 + r_5^2(2001(r_6 + r_7 + r_8 + r_9) + 2505r_{10}) + \\ & + r_6^2(957r_7 - 1635r_8 - 627r_9 - 411r_{10}) - r_7^2(627r_8 + 1635r_9 + 411r_{10}) + r_8^2(957r_9 - 411r_{10}) \\ & - 411r_9^2r_{10} + r_5r_6(4002r_7 - 1182r_8 + 1338r_9 + 762r_{10}) + r_5r_7(1338r_8 - 1182r_9 + 762r_{10}) + \\ & + r_5r_8(4002r_9 + 762r_{10}) + 762r_5r_9r_{10} - 1218r_6r_7(r_8 + r_9) - 1290r_6r_7r_{10} - r_6r_8(1218r_9 + 1290r_{10}) \\ & - 2658r_6r_9r_{10} - r_7r_8(1218r_9 + 2658r_{10}) - 1290(r_7r_9r_{10} + r_8r_9r_{10})] \end{aligned}$$

El resto de las componentes del proyector se obtienen aplicando las transformaciones de simetría que se indican en la ecuación 3.20 y considerando que las cuatro primeras componentes están definidas tal como se establece en la ecuación 3.13.

3.4. Constantes de fuerza canónicas para las moléculas del tipo $XY_4 (T_d)$

Para calcular el Campo de Fuerzas Canónico (CFC) cuártico completo correspondiente a este tipo de moléculas será necesario, previamente, obtener la clasificación, determinada por la simetría molecular T_d , de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas en términos de CIVs.

3.4.1. Clasificación de las constantes de fuerza del mismo grado en CIVs para moléculas del tipo $XY_4 (T_d)$

Las constantes de fuerza en términos de las CIVs son los coeficientes del desarrollo en serie de potencias de la función potencial vibracional de la ecuación 1.12. Debido a la simetría molecular, correspondiente al grupo puntual T_d , existiran diferentes conjuntos de constantes de fuerza del mismo orden equivalentes entre sí. El número de clases de equivalencia entre las constantes de fuerza cuadráticas, las cúbicas y las cuárticas se ha calculado aplicando el teorema de Molien sobre invariantes geométricos, detallado en el apartado

B.4.2.2 del Apéndice 2. Se ha determinado que existen 7 clases de equivalencia entre las constantes de fuerza cuadráticas, esto es, 7 constantes cuadráticas diferentes, 20 entre las cúbicas, esto es, 20 constantes cúbicas diferentes y 53 entre las cuárticas, esto es, 53 constantes de fuerza cuárticas diferentes.

Para determinar los elementos (constantes de fuerzas) que corresponden a cada una de las clases de equivalencia se ha implementado en *Mathematica* el siguiente algoritmo: se han considerado, de forma independiente, los sumandos cuadráticos, cúbicos y cuárticos del potencial en términos de CIVs; para cada uno de dichos sumandos del potencial, se ha impuesto la condición de invarianza ante cada una de las operaciones de simetría que generan al grupo T_d ; esta condición de invarianza ha dado lugar, para cada operación considerada, a un conjunto de identificaciones entre las constantes de fuerza correspondientes a cada sumando; por último, se han formado los distintos conjuntos correspondientes a las constantes de fuerza equivalentes entre sí. El fichero en el que se han realizado los cálculos con *Mathematica* [1, 2] se adjunta en el Anexo "*Campo de fuerzas en coordenadas internas para las moléculas del tipo XY_4 . Clasificación*".

Las clases de equivalencia correspondientes al campo de fuerzas cuadrático y al cúbico se han detallado en la tabla 3.2 y las correspondientes al campo de fuerzas cuártico en la tabla 3.3.

Tabla 3.2: Clasificación, debida a la simetría molecular, entre las constantes de fuerza cuadráticas y cúbicas en términos de CIVs de las moléculas XY_4 (T_d).

① $f^{11} = f^{22} = f^{33} = f^{44}$
② $f^{12} = f^{13} = f^{14} = f^{23} = f^{24} = f^{34}$
③ $f^{15} = f^{16} = f^{17} = f^{25} = f^{28} = f^{29} = f^{36} = f^{38} = f^{310} = f^{47} = f^{49} = f^{410}$
④ $f^{18} = f^{19} = f^{110} = f^{26} = f^{27} = f^{210} = f^{35} = f^{37} = f^{39} = f^{45} = f^{46} = f^{48}$
⑤ $f^{55} = f^{66} = f^{77} = f^{88} = f^{99} = f^{1010}$
⑥ $f^{56} = f^{57} = f^{58} = f^{59} = f^{67} = f^{68} = f^{610} = f^{57} = f^{79} = f^{710} = f^{89} = f^{810} = f^{910}$
⑦ $f^{78} = f^{69} = f^{510}$
① $f^{111} = f^{222} = f^{333} = f^{444}$
② $f^{112} = f^{113} = f^{114} = f^{122} = f^{133} = f^{144} = f^{223} = f^{224} = f^{233} = f^{244} = f^{334} = f^{344}$
③ $f^{115} = f^{116} = f^{117} = f^{225} = f^{228} = f^{229} = f^{336} = f^{338} = f^{3310} = f^{448} = f^{449} = f^{4410}$
④ $f^{118} = f^{119} = f^{1110} = f^{226} = f^{227} = f^{2210} = f^{335} = f^{337} = f^{339} = f^{445} = f^{446} = f^{448}$
⑤ $f^{123} = f^{124} = f^{134} = f^{234}$
⑥ $f^{125} = f^{136} = f^{147} = f^{238} = f^{249} = f^{3410}$
⑦ $f^{126} = f^{127} = f^{128} = f^{129} = f^{135} = f^{137} = f^{138} = f^{1310} = f^{145} = f^{146} = f^{149} = f^{1410} =$ $= f^{235} = f^{236} = f^{239} = f^{2310} = f^{245} = f^{247} = f^{248} = f^{2410} = f^{346} = f^{347} = f^{348} = f^{349}$
⑧ $f^{1210} = f^{139} = f^{148} = f^{237} = f^{246} = f^{345}$
⑨ $f^{155} = f^{166} = f^{177} = f^{255} = f^{288} = f^{299} = f^{366} = f^{388} = f^{31010} = f^{499} = f^{41010}$
⑩ $f^{156} = f^{157} = f^{167} = f^{258} = f^{259} = f^{289} = f^{368} = f^{3610} = f^{3810} = f^{479} = f^{4710} = f^{4910}$
⑪ $f^{158} = f^{159} = f^{168} = f^{1610} = f^{179} = f^{1710} = f^{256} = f^{257} = f^{259} = f^{268} = f^{279} = f^{2810} =$ $= f^{2910} = f^{356} = f^{358} = f^{367} = f^{389} = f^{3910} = f^{457} = f^{459} = f^{467} = f^{4610} = f^{489} =$ $= f^{4810}$
⑫ $f^{1510} = f^{169} = f^{178} = f^{2510} = f^{269} = f^{278} = f^{3510} = f^{369} = f^{378} = f^{4510} = f^{469} = f^{478}$
⑬ $f^{188} = f^{199} = f^{11010} = f^{266} = f^{277} = f^{21010} = f^{355} = f^{377} = f^{399} = f^{455} = f^{466} = f^{488}$
⑭ $f^{189} = f^{1810} = f^{1910} = f^{267} = f^{2610} = f^{2710} = f^{357} = f^{359} = f^{379} = f^{456} = f^{458} = f^{468}$
⑮ $f^{555} = f^{666} = f^{777} = f^{888} = f^{999} = f^{101010}$
⑯ $f^{556} = f^{557} = f^{558} = f^{559} = f^{566} = f^{577} = f^{588} = f^{599} = f^{667} = f^{668} = f^{6610} = f^{677} =$ $= f^{688} = f^{61010} = f^{779} = f^{7710} = f^{799} = f^{71010} = f^{8810} = f^{899} = f^{81010} = f^{9910} =$ $= f^{91010}$
⑰ $f^{5510} = f^{51010} = f^{669} = f^{699} = f^{778} = f^{788}$
⑱ $f^{567} = f^{589} = f^{6810} = f^{7910}$
⑲ $f^{568} = f^{579} = f^{6710} = f^{8910}$
⑳ $f^{569} = f^{5610} = f^{578} = f^{5710} = f^{5810} = f^{5910} = f^{678} = f^{679} = f^{689} = f^{6910} = f^{789} = f^{7810}$

Son iguales todas las constantes de fuerza que corresponden a permutaciones entre sus subíndices.

Tabla 3.3: Clasificación de las constantes de fuerza cuárticas en términos de CIVs de las moléculas $XY_4(T_d)$

f^{ijkl}	Cuaternos de superíndices de las constantes de fuerza en términos de CIVs equivalentes a f^{ijkl}
f^{1111}	{1,1,1,1},{2,2,2,2},{3,3,3,3},{4,4,4,4}
f^{1112}	{1,1,1,2},{1,1,1,3},{1,1,1,4},{1,2,2,2},{1,3,3,3},{1,4,4,4},{2,2,2,3},{2,2,2,4},{2,3,3,3},{2,4,4,4},{3,3,3,4},{3,4,4,4}
f^{1115}	{{1,1,1,5},{1,1,1,6},{1,1,1,7},{2,2,2,5},{2,2,2,8},{2,2,2,9},{3,3,3,6},{3,3,3,8},{3,3,3,10},{4,4,4,7},{4,4,4,9},{4,4,4,10}}
f^{1118}	{{1,1,1,8},{1,1,1,9},{1,1,1,10},{2,2,2,6},{2,2,2,7},{2,2,2,10},{3,3,3,5},{3,3,3,7},{3,3,3,9},{4,4,4,5},{4,4,4,6},{4,4,4,8}}
f^{1122}	{1,1,2,2},{1,1,3,3},{1,1,4,4},{2,2,3,3},{2,2,4,4},{3,3,4,4}
f^{1123}	{1,1,2,3},{1,1,2,4},{1,1,3,4},{1,2,2,3},{1,2,2,4},{1,2,3,3},{1,2,4,4},{1,3,3,4},{1,3,4,4},{2,2,3,4},{2,3,3,4},{2,3,4,4}
f^{1125}	{1,1,2,5},{1,1,3,6},{1,1,4,7},{1,2,2,5},{1,3,3,6},{1,4,4,7},{2,2,3,8},{2,2,4,9},{2,3,3,8},{2,4,4,9},{3,3,4,10},{3,4,4,10}
f^{1126}	{1,1,2,6},{1,1,2,7},{1,1,3,5},{1,1,3,7},{1,1,4,5},{1,1,4,6},{1,2,2,8},{1,2,2,9},{1,3,3,8},{1,3,3,10},{1,4,4,9},{1,4,4,10},{2,2,3,5},{2,2,3,9},{2,2,4,5},{2,2,4,8},{2,3,3,6},{2,3,3,10},{2,4,4,7},{2,4,4,10},{3,3,4,6},{3,3,4,8},{3,4,4,7},{3,4,4,9}
f^{1128}	{1,1,2,8},{1,1,2,9},{1,1,3,8},{1,1,3,10},{1,1,4,9},{1,1,4,10},{1,2,2,6},{1,2,2,7},{1,3,3,5},{1,3,3,7},{1,4,4,5},{1,4,4,6},{2,2,3,6},{2,2,3,10},{2,2,4,7},{2,2,4,10},{2,3,3,5},{2,3,3,9},{2,4,4,5},{2,4,4,8},{3,3,4,7},{3,3,4,9},{3,4,4,6},{3,4,4,8}
f^{11210}	{{1,1,2,10},{1,1,3,9},{1,1,4,8},{1,2,2,10},{1,3,3,9},{1,4,4,8},{2,2,3,7},{2,2,4,6},{2,3,3,7},{2,4,4,6},{3,3,4,5},{3,4,4,5}}
f^{1155}	{1,1,5,5},{1,1,6,6},{1,1,7,7},{2,2,5,5},{2,2,8,8},{2,2,9,9},{3,3,6,6},{3,3,8,8},{3,3,10,10},{4,4,7,7},{4,4,9,9},{4,4,10,10}
f^{1156}	{1,1,5,6},{1,1,5,7},{1,1,6,7},{2,2,5,8},{2,2,5,9},{2,2,8,9},{3,3,6,8},{3,3,6,10},{3,3,8,10},{4,4,7,9},{4,4,7,10},{4,4,9,10}
f^{1158}	{1,1,5,8},{1,1,5,9},{1,1,6,8},{1,1,6,10},{1,1,7,9},{1,1,7,10},{2,2,5,6},{2,2,5,7},{2,2,6,8},{2,2,6,9},{2,2,8,10},{2,2,9,10},{3,3,5,6},{3,3,5,8},{3,3,6,7},{3,3,7,10},{3,3,8,9},{3,3,9,10},{4,4,5,7},{4,4,5,9},{4,4,6,7},{4,4,6,10},{4,4,8,9},{4,4,8,10}
f^{11510}	{1,1,5,10},{1,1,6,9},{1,1,7,8},{2,2,5,10},{2,2,6,9},{2,2,7,8},{3,3,5,10},{3,3,6,9},{3,3,7,8},{4,4,5,10},{4,4,6,9},{4,4,7,8}
f^{1188}	{1,1,8,8},{1,1,9,9},{1,1,10,10},{2,2,6,6},{2,2,7,7},{2,2,10,10},{3,3,5,5},{3,3,7,7},{3,3,9,9},{4,4,5,5},{4,4,6,6},{4,4,8,8}
f^{1189}	{1,1,8,9},{1,1,8,10},{1,1,9,10},{2,2,6,7},{2,2,6,10},{2,2,7,10},{3,3,5,7},{3,3,5,9},{3,3,7,9},{4,4,5,6},{4,4,5,8},{4,4,6,8}
f^{1234}	{{1,2,3,4}}
f^{1235}	{{1,2,3,5},{1,2,3,6},{1,2,3,8},{1,2,4,5},{1,2,4,7},{1,2,4,9},{1,3,4,6},{1,3,4,7},{1,3,4,10},{2,3,4,8},{2,3,4,9},{2,3,4,10}}
f^{1237}	{{1,2,3,7},{1,2,3,9},{1,2,3,10},{1,2,4,6},{1,2,4,8},{1,2,4,10},{1,3,4,5},{1,3,4,8},{1,3,4,9},{2,3,4,5},{2,3,4,6},{2,3,4,7}}
f^{1255}	{{1,2,5,5},{1,3,6,6},{1,4,7,7},{2,3,8,8},{2,4,9,9},{3,4,10,10}}
f^{1256}	{{1,2,5,6},{1,2,5,7},{1,2,5,8},{1,2,5,9},{1,3,5,6},{1,3,5,7},{1,3,5,8},{1,3,5,9},{1,4,5,7},{1,4,5,8},{1,4,5,9},{1,4,6,7},{1,4,6,8},{1,4,6,9},{1,4,7,7},{1,4,7,8},{1,4,7,9},{1,4,7,10},{2,3,5,8},{2,3,5,9},{2,3,6,8},{2,3,6,9},{2,3,8,10},{2,4,5,9},{2,4,7,9},{2,4,8,9},{2,4,9,10},{3,4,6,10},{3,4,7,10},{3,4,8,10},{3,4,9,10}}
f^{12510}	{1,2,5,10},{1,3,6,9},{1,4,7,8},{2,3,7,8},{2,4,6,9},{3,4,5,10}
f^{1266}	{1,2,6,6},{1,2,7,7},{1,2,8,8},{1,2,9,9},{1,3,5,5},{1,3,7,7},{1,3,8,8},{1,3,10,10},{1,4,5,5},{1,4,6,6},{1,4,9,9},{1,4,10,10},{2,3,5,5},{2,3,6,6},{2,3,9,9},{2,3,10,10},{2,4,5,5},{2,4,7,7},{2,4,8,8},{2,4,10,10},{3,4,6,6},{3,4,7,7},{3,4,8,8},{3,4,9,9}
f^{1267}	{1,2,6,7},{1,2,8,9},{1,3,5,7},{1,3,8,10},{1,4,5,6},{1,4,9,10},{2,3,5,9},{2,3,6,10},{2,4,5,8},{2,4,7,10},{3,4,6,8},{3,4,7,9}
f^{1268}	{1,2,6,8},{1,2,7,9},{1,3,5,8},{1,3,7,10},{1,4,5,9},{1,4,6,10},{2,3,5,6},{2,3,9,10},{2,4,5,7},{2,4,8,10},{3,4,6,7},{3,4,8,9}
f^{1269}	{{1,2,6,9},{1,2,7,8},{1,3,5,10},{1,3,7,8},{1,4,5,10},{1,4,6,9},{2,3,5,10},{2,3,6,9},{2,4,5,10},{2,4,7,8},{3,4,6,9},{3,4,7,8}}
f^{12610}	{{1,2,6,10},{1,2,7,10},{1,2,8,10},{1,2,9,10},{1,3,5,9},{1,3,7,9},{1,3,8,9},{1,3,9,10},{1,4,5,8},{1,4,6,8},{1,4,8,9},{1,4,8,10},{2,3,5,7},{2,3,6,7},{2,3,7,9},{2,3,7,10},{2,4,5,6},{2,4,6,7},{2,4,6,8},{2,4,6,10},{3,4,5,6},{3,4,5,7},{3,4,5,8},{3,4,5,9}}
f^{121010}	{{1,2,10,10},{1,3,9,9},{1,4,8,8},{2,3,7,7},{2,4,6,6},{3,4,5,5}}
f^{1555}	{{1,5,5,5},{1,6,6,6},{1,7,7,7},{2,5,5,5},{2,8,8,8},{2,9,9,9},{3,6,6,6},{3,8,8,8},{3,10,10,10},{4,7,7,7},{4,9,9,9},{4,10,10,10}}
f^{1556}	{{1,5,5,6},{1,5,5,7},{1,5,6,6},{1,5,7,7},{1,6,6,7},{1,6,7,7},{2,5,5,8},{2,5,5,9},{2,5,8,8},{2,5,9,9},{2,8,8,9},{2,8,9,9},{3,6,6,8},{3,6,6,10},{3,6,8,8},{3,6,10,10},{3,8,8,10},{3,8,10,10},{4,7,7,9},{4,7,7,10},{4,7,9,9},{4,7,10,10},{4,9,9,10},{4,9,10,10}}
f^{1558}	{{1,5,5,8},{1,5,5,9},{1,6,6,8},{1,6,6,10},{1,7,7,9},{1,7,7,10},{2,5,5,6},{2,5,5,7},{2,6,6,8},{2,7,7,9},{2,8,8,10},{2,9,9,10},{3,5,6,6},{3,5,8,8},{3,6,6,7},{3,7,10,10},{3,8,8,9},{3,9,10,10},{4,5,7,7},{4,5,9,9},{4,6,7,7},{4,6,10,10},{4,8,9,9},{4,8,10,10}}
f^{15510}	{1,5,5,10},{1,6,6,9},{1,7,7,8},{2,5,5,10},{2,6,9,9},{2,7,8,8},{3,5,10,10},{3,6,6,9},{3,7,8,8},{4,5,10,10},{4,6,9,9},{4,7,7,8}
f^{1567}	{1,5,6,7},{2,5,8,9},{3,6,8,10},{4,7,9,10}
f^{1568}	{1,5,6,8},{1,5,7,9},{1,6,7,10},{2,5,6,8},{2,5,7,9},{2,8,9,10},{3,5,6,8},{3,6,7,10},{3,8,9,10},{4,5,7,9},{4,6,7,10},{4,8,9,10}
f^{1569}	{1,5,6,9},{1,5,6,10},{1,5,7,8},{1,5,7,10},{1,6,7,8},{1,6,7,9},{2,5,6,9},{2,5,7,8},{2,5,8,10},{2,5,9,10},{2,6,8,9},{2,7,8,9},{3,5,6,10},{3,5,8,10},{3,6,7,8},{3,6,8,9},{3,6,9,10},{3,7,8,10},{4,5,7,10},{4,5,9,10},{4,6,7,9},{4,6,9,10},{4,7,8,9},{4,7,8,10}
f^{1588}	{1,5,8,8},{1,5,9,9},{1,6,8,8},{1,6,10,10},{1,7,9,9},{1,7,10,10},{2,5,6,6},{2,5,7,7},{2,6,6,8},{2,7,7,9},{2,8,10,10},{2,9,10,10},{3,5,5,6},{3,5,5,8},{3,6,7,7},{3,7,7,10},{3,8,9,9},{3,9,9,10},{4,5,5,7},{4,5,5,9},{4,6,6,7},{4,6,6,10},{4,8,8,9},{4,8,8,10}
f^{1589}	{1,5,8,9},{1,6,8,10},{1,7,9,10},{2,5,6,7},{2,6,8,10},{2,7,9,10},{3,5,6,7},{3,5,8,9},{3,7,9,10},{4,5,6,7},{4,5,8,9},{4,6,8,10}
f^{15810}	{1,5,8,10},{1,5,9,10},{1,6,8,9},{1,6,9,10},{1,6,9,10},{1,7,8,9},{1,7,8,10},{2,5,6,10},{2,5,7,10},{2,6,7,8},{2,6,7,9},{2,6,9,10},{3,5,6,9},{3,5,7,8},{3,5,7,10},{3,5,9,10},{3,6,7,9},{3,7,8,9},{4,5,6,9},{4,5,6,10},{4,5,7,8},{4,5,8,10},{4,6,7,8},{4,6,8,9}
f^{151010}	{{1,5,10,10},{1,6,9,9},{1,7,8,8},{2,5,10,10},{2,6,6,9},{2,7,7,8},{3,5,5,10},{3,6,9,9},{3,7,7,8},{4,5,5,10},{4,6,6,9},{4,7,8,8}}
f^{1888}	{1,8,8,8},{1,9,9,9},{1,10,10,10},{2,6,6,6},{2,7,7,7},{2,10,10,10},{3,5,5,5},{3,7,7,7},{3,9,9,9},{4,5,5,5},{4,6,6,6},{4,8,8,8}}
f^{1889}	{{1,8,8,9},{1,8,8,10},{1,8,9,9},{1,8,10,10},{1,9,9,10},{1,9,10,10},{2,6,6,7},{2,6,6,10},{2,6,7,7},{2,6,10,10},{2,7,7,10},{2,7,10,10},{3,5,5,7},{3,5,5,9},{3,5,7,7},{3,5,9,9},{3,7,7,9},{3,7,9,9},{4,5,5,6},{4,5,5,8},{4,5,6,6},{4,5,8,8},{4,6,6,8},{4,6,8,8}}
f^{18910}	{1,8,9,10},{2,6,7,10},{3,5,7,9},{4,5,6,8}}
f^{5555}	{5,5,5,5},{6,6,6,6},{7,7,7,7},{8,8,8,8},{9,9,9,9},{10,10,10,10}}
f^{5556}	{5,5,5,6},{5,5,5,7},{5,5,5,8},{5,5,5,9},{5,6,6,6},{5,7,7,7},{5,8,8,8},{5,9,9,9},{6,6,6,7},{6,6,6,8},{6,6,6,10},{6,7,7,7},{6,8,8,8},{6,9,9,9}}
f^{55510}	{5,5,5,10},{5,10,10,10},{6,6,6,9},{6,9,9,9},{7,7,7,8},{7,8,8,8}}
f^{5566}	{5,5,6,6},{5,5,7,7},{5,5,8,8},{5,5,9,9},{6,6,7,7},{6,6,8,8},{6,6,10,10},{7,7,9,9},{7,7,10,10},{8,8,9,9},{8,8,10,10},{9,9,10,10}}
f^{5567}	{5,5,6,7},{5,5,8,9},{5,6,6,7},{5,6,7,7},{5,8,8,9},{5,8,9,9},{6,6,8,10},{6,8,8,10},{6,8,10,10},{7,7,9,10},{7,9,9,10},{7,9,10,10}}
f^{5568}	{{5,5,6,8},{5,5,7,9},{5,6,6,8},{5,6,8,8},{5,7,7,9},{5,7,9,9},{6,6,7,10},{6,7,7,10},{6,7,10,10},{8,8,9,10},{8,9,9,10},{8,9,10,10}}
f^{5569}	{5,5,6,9},{5,5,7,8},{5,6,6,10},{5,7,7,10},{5,8,8,10},{5,9,9,10},{6,6,7,8},{6,6,7,9},{6,8,8,9},{6,9,10,10},{7,8,9,9},{7,8,10,10}}
f^{55610}	{5,5,6,10},{5,5,7,10},{5,5,8,10},{5,5,9,10},{5,6,6,9},{5,6,9,9},{5,6,10,10},{5,7,7,8},{5,7,8,8},{5,7,10,10},{5,8,10,10},{5,9,10,10},{6,6,7,9},{6,6,8,9},{6,6,9,10},{6,7,7,8},{6,7,8,8},{6,7,9,9},{6,8,9,9},{6,9,9,10},{7,7,8,9},{7,7,8,10},{7,8,8,9},{7,8,8,10}}
f^{551010}	{5,5,10,10},{6,6,9,9},{7,7,8,8}
f^{5678}	{5,6,7,8},{5,6,7,9},{5,6,7,10},{5,6,8,9},{5,6,8,10},{5,7,8,9},{5,7,9,10},{5,8,9,10},{6,7,8,10},{6,7,9,10},{6,8,9,10},{7,8,9,10}}
f^{56910}	{5,6,9,10},{5,7,8,10},{6,7,8,9}

(a) En la columna de la izquierda aparece la constante de fuerza cuártica que, debido a la simetría molecular T_d , es equivalente a las correspondientes constantes de fuerza cuárticas asociadas a las cuaternos de superíndices reflejados en la columna de la derecha. (b) Se considera que son iguales todas las constantes de fuerza que correspondan a permutaciones de sus cuatro superíndices.

3.4.2. Expresiones del campo de fuerzas canónico correspondiente a las moléculas del tipo $XY_4 (T_d)$

Aplicando la metodología desarrollada en el apartado 1.3.2, la definición general del potencial canónico, dada en la ecuación 1.54, y la función vectorial proyector ortogonal, de la ecuación 3.21, calculada para este tipo de moléculas, se obtienen las expresiones de las constantes de fuerza canónicas en función de las constantes de fuerza en CIVs. Los cálculos se han realizado con el programa *Mathematica* [2] y se adjunta en el Anexo "*Campo Canónico $XY_4(T_d)$* ". Las expresiones obtenidas se incluyen en las tablas 3.4 (las correspondientes a las constantes de fuerza canónicas cuadráticas), 3.5 (las correspondientes a las constantes de fuerza canónicas cúbicas) y 3.6 (las correspondientes a las constantes de fuerza canónicas cuárticas).

Tabla 3.4: Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $XY_4 (T_d)$.

$$\begin{aligned}
 f^{*11} &= f^{11} \\
 f^{*12} &= f^{12} \\
 f^{*15} &= \frac{1}{2}(f^{15} - f^{18}) \\
 f^{*18} &= \frac{1}{2}(-f^{15} + f^{18}) \\
 f^{*55} &= \frac{1}{2}\left(\frac{5}{3}f^{55} - \frac{4}{3}f^{56} - \frac{1}{3}f^{510}\right) \\
 f^{56} &= \frac{1}{2}\left(-\frac{1}{3}f^{55} + \frac{2}{3}f^{56} - \frac{1}{3}f^{510}\right) \\
 f^{*510} &= \frac{1}{2}\left(-\frac{1}{3}f^{55} - \frac{4}{3}f^{56} + \frac{5}{3}f^{510}\right)
 \end{aligned}$$

Tabla 3.5: Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cúbicas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $XY_4 (T_d)$.

$$\begin{aligned}
 f^{*111} &= f^{111} \\
 f^{*112} &= f^{112} \\
 f^{*115} &= \frac{1}{2}f^{115} - \frac{1}{2}f^{118} \\
 f^{*118} &= -\frac{1}{2}f^{115} + \frac{1}{2}f^{118} \\
 f^{*123} &= f^{123} \\
 f^{*125} &= \frac{5}{6}f^{125} - \frac{2}{3}f^{126} - \frac{1}{6}f^{1210} \\
 f^{*126} &= -\frac{1}{6}f^{125} + \frac{1}{3}f^{126} - \frac{1}{6}f^{1210} \\
 f^{*1210} &= -\frac{1}{6}f^{125} - \frac{2}{3}f^{126} + \frac{5}{6}f^{1210} \\
 f^{*155} &= -\frac{13}{24\sqrt{2}}f^{15} - \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{18} + \frac{3}{4}f^{155} - \frac{1}{2}f^{156} - \frac{1}{3}f^{158} - \frac{1}{6}f^{1510} + \frac{1}{12}f^{188} + \frac{1}{6}f^{189} \\
 f^{156} &= -\frac{7}{24\sqrt{2}}f^{15} + \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{18} - \frac{1}{4}f^{155} + \frac{1}{2}f^{156} - \frac{1}{3}f^{158} - \frac{1}{6}f^{1510} + \frac{1}{12}f^{188} + \frac{1}{6}f^{189} \\
 f^{*158} &= -\frac{1}{24\sqrt{2}}f^{15} - \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{18} - \frac{1}{12}f^{155} - \frac{1}{6}f^{156} + \frac{2}{3}f^{158} - \frac{1}{6}f^{1510} - \frac{1}{12}f^{188} - \frac{1}{6}f^{189} \\
 f^{*1510} &= \frac{11}{24\sqrt{2}}f^{15} + \frac{11}{24\sqrt{2}}f^{18} - \frac{1}{12}f^{155} - \frac{1}{6}f^{156} - \frac{1}{3}f^{158} + \frac{5}{6}f^{1510} - \frac{1}{12}f^{188} - \frac{1}{6}f^{189} \\
 f^{*188} &= -\frac{1}{24\sqrt{2}}f^{15} - \frac{13}{24\sqrt{2}}f^{18} + \frac{1}{12}f^{155} + \frac{1}{6}f^{156} - \frac{1}{3}f^{158} - \frac{1}{6}f^{1510} + \frac{3}{4}f^{188} - \frac{1}{2}f^{189} \\
 f^{*189} &= \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{15} - \frac{7}{24\sqrt{2}}f^{18} + \frac{1}{12}f^{155} + \frac{1}{6}f^{156} - \frac{1}{3}f^{158} - \frac{1}{6}f^{1510} - \frac{1}{4}f^{188} + \frac{1}{2}f^{189} \\
 f^{*555} &= -\frac{12\sqrt{2}}{7}f^{55} - \frac{1}{3\sqrt{2}}f^{56} + \frac{11}{9}f^{510} + \frac{5}{9}f^{555} - \frac{4}{3}f^{556} - \frac{1}{3}f^{5510} + \frac{2}{9}f^{567} + \frac{2}{9}f^{568} + \frac{2}{3}f^{569} \\
 f^{*556} &= -\frac{1}{4\sqrt{2}}f^{55} + \frac{1}{4\sqrt{2}}f^{510} - \frac{12\sqrt{2}}{9}f^{555} + \frac{1}{3}f^{556} - \frac{1}{9}f^{567} - \frac{1}{9}f^{568} \\
 f^{*5510} &= \frac{5}{12\sqrt{2}}f^{55} - \frac{1}{3\sqrt{2}}f^{56} - \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{510} - \frac{1}{9}f^{555} + \frac{1}{3}f^{5510} + \frac{2}{9}f^{567} + \frac{2}{9}f^{568} - \frac{2}{3}f^{569} \\
 f^{*567} &= -\frac{1}{12\sqrt{2}}f^{55} + \frac{1}{6\sqrt{2}}f^{56} - \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{510} + \frac{1}{18}f^{555} - \frac{1}{3}f^{556} + \frac{1}{6}f^{5510} + \frac{13}{18}f^{567} - \frac{5}{18}f^{568} - \frac{1}{3}f^{569} \\
 f^{*568} &= -\frac{1}{12\sqrt{2}}f^{55} + \frac{1}{6\sqrt{2}}f^{56} - \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{510} + \frac{1}{18}f^{555} - \frac{1}{3}f^{556} + \frac{1}{6}f^{5510} - \frac{5}{18}f^{567} + \frac{13}{18}f^{568} - \frac{1}{3}f^{569} \\
 f^{*569} &= \frac{1}{4\sqrt{2}}f^{55} - \frac{1}{4\sqrt{2}}f^{510} + \frac{1}{18}f^{555} - \frac{1}{6}f^{5510} - \frac{1}{9}f^{567} - \frac{1}{9}f^{568} + \frac{1}{3}f^{569}
 \end{aligned}$$

Son iguales todas las constantes de fuerza que correspondan a permutaciones de sus superíndices.

Tabla 3.6: Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuárticas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $XY_4(T_d)$

$$\begin{aligned}
 f^{*1111} &= f^{1111} \\
 f^{*1112} &= f^{1112} \\
 f^{*1115} &= \frac{1}{2}f^{1115} - \frac{1}{2}f^{1118} \\
 f^{*1118} &= -\frac{1}{2}f^{1115} + \frac{1}{2}f^{1118} \\
 f^{*1122} &= f^{1122} \\
 f^{*1123} &= f^{1123} \\
 f^{1125} &= \frac{5}{6}f^{1125} - \frac{1}{3}f^{1126} - \frac{1}{3}f^{1128} - \frac{1}{6}f^{11210} \\
 f^{*1126} &= -\frac{1}{6}f^{1125} + \frac{2}{3}f^{1126} - \frac{1}{3}f^{1128} - \frac{1}{6}f^{11210} \\
 f^{*1128} &= -\frac{1}{6}f^{1125} - \frac{1}{3}f^{1126} + \frac{2}{3}f^{1128} - \frac{1}{6}f^{11210} \\
 f^{*11210} &= -\frac{1}{6}f^{1125} - \frac{1}{3}f^{1126} - \frac{1}{3}f^{1128} + \frac{5}{6}f^{11210} \\
 f^{*1155} &= -\frac{13}{24\sqrt{2}}f^{115} - \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{118} + \frac{3}{4}f^{1155} - \frac{1}{2}f^{1156} - \frac{1}{3}f^{1158} - \frac{1}{6}f^{11510} + \frac{1}{12}f^{1188} + \frac{1}{6}f^{1189} \\
 f^{*1156} &= -\frac{7}{24\sqrt{2}}f^{115} + \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{118} - \frac{1}{4}f^{1155} + \frac{1}{2}f^{1156} - \frac{1}{3}f^{1158} - \frac{1}{6}f^{11510} + \frac{1}{12}f^{1188} + \frac{1}{6}f^{1189} \\
 f^{*1158} &= -\frac{1}{24\sqrt{2}}f^{115} - \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{118} - \frac{1}{12}f^{1155} - \frac{1}{6}f^{1156} + \frac{2}{3}f^{1158} - \frac{1}{6}f^{11510} - \frac{1}{12}f^{1188} - \frac{1}{6}f^{1189} \\
 f^{*11510} &= \frac{11}{24\sqrt{2}}f^{115} + \frac{11}{24\sqrt{2}}f^{118} - \frac{1}{12}f^{1155} - \frac{1}{6}f^{1156} - \frac{1}{3}f^{1158} + \frac{5}{6}f^{11510} - \frac{1}{12}f^{1188} - \frac{1}{6}f^{1189} \\
 f^{*1188} &= -\frac{1}{24\sqrt{2}}f^{115} - \frac{13}{24\sqrt{2}}f^{118} + \frac{1}{12}f^{1155} + \frac{1}{6}f^{1156} - \frac{1}{3}f^{1158} - \frac{1}{6}f^{11510} + \frac{3}{4}f^{1188} - \frac{1}{2}f^{1189} \\
 f^{*1189} &= \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{115} - \frac{7}{24\sqrt{2}}f^{118} + \frac{1}{12}f^{1155} + \frac{1}{6}f^{1156} - \frac{1}{3}f^{1158} - \frac{1}{6}f^{11510} - \frac{1}{4}f^{1188} + \frac{1}{2}f^{1189} \\
 f^{*1234} &= f^{1234} \\
 f^{*1235} &= \frac{1}{2}f^{1235} - \frac{1}{2}f^{1237} \\
 f^{*1237} &= -\frac{1}{2}f^{1235} + \frac{1}{2}f^{1237} \\
 f^{*1255} &= -\frac{7}{24\sqrt{2}}f^{125} - \frac{1}{2\sqrt{2}}f^{126} + \frac{5}{24\sqrt{2}} + \frac{25}{36}f^{1255} - \frac{10}{9}f^{1256} - \frac{5}{18}f^{12510} + \frac{1}{9}f^{1266} + \frac{1}{9}f^{1267} + \frac{1}{9}f^{1268} + \frac{1}{9}f^{1269} + \frac{2}{9}f^{12610} + \\
 &\quad \frac{1}{36}f^{121010} \\
 f^{*1256} &= -\frac{1}{8\sqrt{2}}f^{125} - \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{126} + \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{1210} - \frac{5}{36}f^{1255} + \frac{7}{18}f^{1256} - \frac{1}{9}f^{12510} - \frac{1}{18}f^{1266} - \frac{1}{18}f^{1267} - \frac{1}{18}f^{1268} - \frac{1}{18}f^{1269} + \\
 &\quad \frac{1}{18}f^{12610} + \frac{1}{36}f^{121010} \\
 f^{*12510} &= \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{125} + \frac{1}{2\sqrt{2}}f^{126} + \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{1210} - \frac{5}{36}f^{1255} - \frac{4}{9}f^{1256} + \frac{13}{18}f^{12510} + \frac{1}{9}f^{1266} + \frac{1}{9}f^{1267} + \frac{1}{9}f^{1268} + \frac{1}{9}f^{1269} - \frac{4}{9}f^{12610} - \\
 &\quad \frac{5}{36}f^{121010} \\
 f^{*1266} &= -\frac{1}{8\sqrt{2}}f^{125} - \frac{1}{3\sqrt{2}}f^{126} - \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{1210} + \frac{1}{36}f^{1255} - \frac{1}{9}f^{1256} + \frac{1}{18}f^{12510} + \frac{7}{9}f^{1266} - \frac{2}{9}f^{1267} - \frac{2}{9}f^{1268} - \frac{2}{9}f^{1269} - \frac{1}{9}f^{12610} + \\
 &\quad \frac{1}{36}f^{121010} \\
 f^{*1267} &= -\frac{1}{24\sqrt{2}}f^{125} - \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{1210} + \frac{1}{36}f^{1255} - \frac{1}{9}f^{1256} + \frac{1}{18}f^{12510} - \frac{2}{9}f^{1266} + \frac{7}{9}f^{1267} - \frac{2}{9}f^{1268} - \frac{2}{9}f^{1269} - \frac{1}{9}f^{12610} + \frac{1}{36}f^{121010} \\
 f^{*1268} &= \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{125} - \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{1210} + \frac{1}{36}f^{1255} - \frac{1}{9}f^{1256} + \frac{1}{18}f^{12510} - \frac{2}{9}f^{1266} - \frac{2}{9}f^{1267} + \frac{7}{9}f^{1268} - \frac{2}{9}f^{1269} - \frac{1}{9}f^{12610} + \frac{1}{36}f^{121010} \\
 f^{*1269} &= \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{125} + \frac{1}{3}\sqrt{2}f^{126} + \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{1210} + \frac{1}{36}f^{1255} - \frac{1}{9}f^{1256} + \frac{1}{18}f^{12510} - \frac{2}{9}f^{1266} - \frac{2}{9}f^{1267} - \frac{2}{9}f^{1268} + \frac{7}{9}f^{1269} - \frac{1}{9}f^{12610} + \\
 &\quad \frac{1}{36}f^{121010} \\
 f^{*12610} &= \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{125} - \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{126} - \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{1210} + \frac{1}{36}f^{1255} + \frac{1}{18}f^{1256} - \frac{1}{9}f^{12510} - \frac{1}{18}f^{1266} - \frac{1}{18}f^{1267} - \frac{1}{18}f^{1268} - \frac{1}{18}f^{1269} + \frac{7}{18}f^{12610} - \\
 &\quad \frac{5}{36}f^{121010} \\
 f^{*121010} &= \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{125} - \frac{1}{2\sqrt{2}}f^{126} - \frac{7}{24\sqrt{2}}f^{1210} + \frac{1}{36}f^{1255} + \frac{2}{9}f^{1256} - \frac{5}{18}f^{12510} + \frac{1}{9}f^{1266} + \frac{1}{9}f^{1267} + \frac{1}{9}f^{1268} + \frac{1}{9}f^{1269} - \frac{10}{9}f^{12610} + \\
 &\quad \frac{25}{36}f^{121010}
 \end{aligned}$$

Continuación de las expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuárticas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $XY_4(T_d)$

$$f^{*1555} = \frac{361}{576}f^{15} + \frac{19}{576}f^{18} - \frac{29}{48\sqrt{2}}f^{155} - \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{156} - \frac{1}{6\sqrt{2}}f^{158} + \frac{11}{12\sqrt{2}}f^{1510} + \frac{1}{48\sqrt{2}}f^{188} + \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{189} + \frac{41}{72}f^{1555} - \frac{7}{12}f^{1556} - \frac{3}{4}f^{1558} - \frac{3}{8}f^{15510} + \frac{5}{36}f^{1567} + \frac{1}{4}f^{1568} + \frac{1}{2}f^{1569} + \frac{1}{12}f^{1588} + \frac{1}{12}f^{1589} + \frac{1}{6}f^{15810} + \frac{1}{24}f^{151010} - \frac{1}{72}f^{1888} - \frac{1}{12}f^{1889} - \frac{1}{36}f^{18910}$$

$$f^{*1556} = \frac{397}{576}f^{15} - \frac{305}{576}f^{18} - \frac{3}{16\sqrt{2}}f^{155} - \frac{3}{8\sqrt{2}}f^{156} + \frac{1}{2\sqrt{2}}f^{158} + \frac{1}{4\sqrt{2}}f^{1510} - \frac{1}{16\sqrt{2}}f^{188} - \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{189} - \frac{7}{72}f^{1555} + \frac{5}{12}f^{1556} - \frac{1}{12}f^{1558} - \frac{1}{24}f^{15510} - \frac{7}{36}f^{1567} - \frac{1}{12}f^{1568} - \frac{1}{6}f^{1569} + \frac{1}{12}f^{1588} + \frac{1}{12}f^{1589} + \frac{1}{6}f^{15810} + \frac{1}{24}f^{151010} - \frac{1}{72}f^{1888} - \frac{1}{12}f^{1889} - \frac{1}{36}f^{18910}$$

$$f^{*1558} = -\frac{5}{576}f^{15} + \frac{97}{576}f^{18} - \frac{7}{48\sqrt{2}}f^{155} + \frac{3}{8\sqrt{2}}f^{156} - \frac{1}{2\sqrt{2}}f^{158} + \frac{1}{4\sqrt{2}}f^{1510} - \frac{5}{48\sqrt{2}}f^{188} + \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{189} - \frac{1}{8}f^{1555} - \frac{1}{12}f^{1556} + \frac{19}{36}f^{1558} - \frac{5}{72}f^{15510} + \frac{7}{12}f^{1567} - \frac{5}{36}f^{1568} + \frac{1}{18}f^{1569} - \frac{7}{36}f^{1588} - \frac{7}{36}f^{1589} - \frac{7}{18}f^{15810} + \frac{5}{72}f^{151010} + \frac{1}{72}f^{1888} + \frac{1}{12}f^{1889} + \frac{1}{36}f^{18910}$$

$$f^{*15510} = \frac{139}{576}f^{15} - \frac{191}{576}f^{18} + \frac{17}{48\sqrt{2}}f^{155} + \frac{3}{8\sqrt{2}}f^{156} - \frac{1}{6\sqrt{2}}f^{158} - \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{1510} + \frac{1}{16\sqrt{2}}f^{188} - \frac{13}{24\sqrt{2}}f^{189} - \frac{1}{8}f^{1555} - \frac{1}{12}f^{1556} - \frac{5}{36}f^{1558} + \frac{43}{72}f^{15510} + \frac{7}{12}f^{1567} + \frac{5}{36}f^{1568} - \frac{5}{18}f^{1569} + \frac{5}{36}f^{1588} + \frac{5}{36}f^{1589} - \frac{7}{18}f^{15810} - \frac{19}{72}f^{151010} + \frac{1}{72}f^{1888} + \frac{1}{12}f^{1889} + \frac{1}{36}f^{18910}$$

$$f^{*1567} = \frac{667}{576}f^{15} - \frac{215}{576}f^{18} + \frac{1}{48\sqrt{2}}f^{155} - \frac{11}{24\sqrt{2}}f^{156} + \frac{5}{6\sqrt{2}}f^{158} - \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{1510} - \frac{5}{48\sqrt{2}}f^{188} - \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{189} + \frac{5}{72}f^{1555} - \frac{7}{12}f^{1556} + \frac{1}{4}f^{1558} + \frac{1}{8}f^{15510} + \frac{23}{36}f^{1567} - \frac{1}{4}f^{1568} - \frac{1}{2}f^{1569} + \frac{1}{12}f^{1588} + \frac{1}{12}f^{1589} + \frac{1}{6}f^{15810} + \frac{1}{24}f^{151010} - \frac{1}{72}f^{1888} - \frac{1}{12}f^{1889} - \frac{1}{36}f^{18910}$$

$$f^{*1568} = -\frac{203}{576}f^{15} - \frac{209}{576}f^{18} - \frac{1}{48\sqrt{2}}f^{155} + \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{156} - \frac{1}{6\sqrt{2}}f^{158} - \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{1510} - \frac{1}{16\sqrt{2}}f^{188} + \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{189} + \frac{1}{24}f^{1555} - \frac{1}{12}f^{1556} - \frac{5}{36}f^{1558} + \frac{7}{72}f^{15510} - \frac{1}{12}f^{1567} + \frac{25}{36}f^{1568} - \frac{5}{18}f^{1569} - \frac{7}{36}f^{1588} - \frac{7}{36}f^{1589} - \frac{7}{18}f^{15810} + \frac{5}{72}f^{151010} + \frac{1}{72}f^{1888} + \frac{1}{12}f^{1889} + \frac{1}{36}f^{18910}$$

$$f^{*1569} = \frac{49}{576}f^{15} - \frac{173}{576}f^{18} + \frac{11}{48\sqrt{2}}f^{155} + \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{156} - \frac{1}{4\sqrt{2}}f^{158} + \frac{1}{48\sqrt{2}}f^{188} - \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{189} + \frac{1}{24}f^{1555} - \frac{1}{12}f^{1556} + \frac{1}{36}f^{1558} - \frac{5}{72}f^{15510} - \frac{1}{12}f^{1567} - \frac{5}{36}f^{1568} + \frac{5}{9}f^{1569} - \frac{1}{36}f^{1588} - \frac{1}{36}f^{1589} - \frac{2}{9}f^{15810} - \frac{7}{72}f^{151010} + \frac{1}{72}f^{1888} + \frac{1}{12}f^{1889} + \frac{1}{36}f^{18910}$$

$$f^{*1588} = -\frac{191}{576}f^{15} + \frac{283}{576}f^{18} - \frac{5}{48\sqrt{2}}f^{155} + \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{156} - \frac{1}{2\sqrt{2}}f^{158} + \frac{1}{4\sqrt{2}}f^{1510} - \frac{7}{48\sqrt{2}}f^{188} + \frac{3}{8\sqrt{2}}f^{189} + \frac{1}{72}f^{1555} + \frac{1}{12}f^{1556} - \frac{7}{36}f^{1558} + \frac{5}{72}f^{15510} + \frac{1}{36}f^{1567} - \frac{7}{36}f^{1568} - \frac{1}{18}f^{1569} + \frac{19}{36}f^{1588} - \frac{5}{36}f^{1589} + \frac{1}{18}f^{15810} - \frac{5}{72}f^{151010} - \frac{1}{8}f^{1888} - \frac{1}{12}f^{1889} + \frac{1}{12}f^{18910}$$

$$f^{*1589} = \frac{79}{576}f^{15} + \frac{373}{576}f^{18} - \frac{1}{16\sqrt{2}}f^{155} + \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{156} - \frac{1}{6\sqrt{2}}f^{158} - \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{1510} - \frac{1}{48\sqrt{2}}f^{188} + \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{189} + \frac{1}{72}f^{1555} + \frac{1}{12}f^{1556} - \frac{7}{36}f^{1558} + \frac{5}{72}f^{15510} + \frac{1}{36}f^{1567} - \frac{7}{36}f^{1568} - \frac{1}{18}f^{1569} - \frac{5}{36}f^{1588} + \frac{25}{36}f^{1589} - \frac{5}{18}f^{15810} + \frac{7}{72}f^{151010} + \frac{1}{24}f^{1888} - \frac{1}{12}f^{1889} - \frac{1}{12}f^{18910}$$

$$f^{*15810} = -\frac{173}{576}f^{15} + \frac{49}{576}f^{18} + \frac{1}{48\sqrt{2}}f^{155} - \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{156} - \frac{1}{4\sqrt{2}}f^{158} + \frac{11}{48\sqrt{2}}f^{188} + \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{189} + \frac{1}{72}f^{1555} + \frac{1}{12}f^{1556} - \frac{1}{36}f^{1558} - \frac{7}{72}f^{15510} + \frac{1}{36}f^{1567} - \frac{1}{36}f^{1568} - \frac{2}{9}f^{1569} + \frac{1}{36}f^{1588} - \frac{5}{36}f^{1589} + \frac{5}{9}f^{15810} - \frac{5}{72}f^{151010} + \frac{1}{24}f^{1888} - \frac{1}{12}f^{1889} - \frac{1}{12}f^{18910}$$

$$f^{*151010} = -\frac{191}{576}f^{15} + \frac{139}{576}f^{18} + \frac{1}{16\sqrt{2}}f^{155} - \frac{13}{24\sqrt{2}}f^{156} - \frac{1}{6\sqrt{2}}f^{158} - \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{1510} + \frac{17}{48\sqrt{2}}f^{188} + \frac{3}{8\sqrt{2}}f^{189} + \frac{1}{72}f^{1555} + \frac{1}{12}f^{1556} + \frac{5}{36}f^{1558} - \frac{19}{72}f^{15510} + \frac{1}{36}f^{1567} + \frac{5}{36}f^{1568} - \frac{7}{18}f^{1569} - \frac{5}{36}f^{1588} + \frac{7}{36}f^{1589} - \frac{5}{18}f^{15810} + \frac{43}{72}f^{151010} - \frac{1}{8}f^{1888} - \frac{1}{12}f^{1889} + \frac{1}{12}f^{18910}$$

$$f^{*1888} = \frac{19}{576}f^{15} + \frac{361}{576}f^{18} + \frac{1}{48\sqrt{2}}f^{155} + \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{156} - \frac{1}{6\sqrt{2}}f^{158} + \frac{11}{12\sqrt{2}}f^{1510} - \frac{29}{48\sqrt{2}}f^{188} - \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{189} - \frac{1}{72}f^{1555} - \frac{1}{12}f^{1556} + \frac{1}{12}f^{1558} + \frac{1}{24}f^{15510} - \frac{1}{36}f^{1567} + \frac{1}{12}f^{1568} + \frac{1}{6}f^{1569} - \frac{3}{4}f^{1588} + \frac{1}{4}f^{1589} + \frac{1}{2}f^{15810} - \frac{3}{8}f^{11010} + \frac{41}{72}f^{1888} - \frac{7}{12}f^{1889} + \frac{5}{36}f^{18910}$$

$$f^{*1889} = -\frac{17}{576}f^{15} + \frac{109}{576}f^{18} - \frac{1}{16\sqrt{2}}f^{155} - \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{156} + \frac{1}{2\sqrt{2}}f^{158} + \frac{1}{4\sqrt{2}}f^{1510} - \frac{3}{16\sqrt{2}}f^{188} - \frac{3}{8\sqrt{2}}f^{189} - \frac{1}{72}f^{1555} - \frac{1}{12}f^{1556} + \frac{1}{12}f^{1558} + \frac{1}{24}f^{15510} - \frac{1}{36}f^{1567} + \frac{1}{12}f^{1568} + \frac{1}{6}f^{1569} - \frac{1}{12}f^{1588} - \frac{1}{12}f^{1589} - \frac{1}{6}f^{15810} - \frac{1}{24}f^{151010} - \frac{7}{72}f^{151010} + \frac{5}{12}f^{1889} - \frac{7}{36}f^{18910}$$

Continuación de las expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuárticas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $XY_4(T_d)$

$$\begin{aligned}
 f^{*18910} &= -\frac{215}{576}f^{15} - \frac{197}{576}f^{18} - \frac{5}{48\sqrt{2}}f^{155} - \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{156} + \frac{5}{6\sqrt{2}}f^{158} - \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{1510} + \frac{1}{48\sqrt{2}}f^{188} - \frac{11}{24\sqrt{2}}f^{189} - \frac{1}{72}f^{1555} - \frac{1}{12}f^{1556} + \\
 &\quad \frac{1}{12}f^{1558} + \frac{1}{24}f^{15510} - \frac{1}{36}f^{1567} + \frac{1}{12}f^{1568} + \frac{1}{6}f^{1569} + \frac{1}{4}f^{1588} - \frac{1}{4}f^{1589} - \frac{1}{2}f^{15810} + \frac{1}{8}f^{151010} + \frac{5}{72}f^{1888} - \frac{7}{12}f^{1889} + \\
 &\quad \frac{23}{36}f^{18910} \\
 f^{*5555} &= \frac{1433}{576}f^{55} - \frac{247}{144}f^{56} - \frac{151}{576}f^{510} - \frac{91}{72\sqrt{2}}f^{555} + \frac{1}{6\sqrt{2}}f^{556} + \frac{17}{24\sqrt{2}}f^{5510} + \frac{11}{18\sqrt{2}}f^{567} + \frac{11}{18\sqrt{2}}f^{568} - \frac{5}{6\sqrt{2}}f^{569} + \frac{35}{72}f^{5555} - \\
 &\quad \frac{14}{9}f^{5556} - \frac{7}{18}f^{55510} + \frac{1}{2}f^{5566} + \frac{1}{3}f^{5567} + \frac{1}{3}f^{5568} + \frac{1}{3}f^{5569} + \frac{2}{3}f^{55610} + \frac{1}{8}f^{551010} - \frac{2}{3}f^{5678} - \frac{1}{6}f^{56910} \\
 f^{*5556} &= \frac{611}{576}f^{55} - \frac{43}{144}f^{56} - \frac{397}{576}f^{510} - \frac{7}{72\sqrt{2}}f^{555} + \frac{1}{6\sqrt{2}}f^{556} + \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{5510} - \frac{7}{72\sqrt{2}}f^{567} - \frac{7}{72\sqrt{2}}f^{568} - \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{569} - \frac{7}{72}f^{5555} + \\
 &\quad \frac{4}{9}f^{5556} - \frac{1}{18}f^{55510} - \frac{1}{6}f^{5566} - \frac{1}{12}f^{5567} - \frac{1}{12}f^{5568} - \frac{1}{6}f^{5569} + \frac{1}{24}f^{551010} + \frac{1}{6}f^{5678} \\
 f^{*55510} &= \frac{767}{576}f^{55} - \frac{337}{144}f^{56} + \frac{119}{576}f^{510} + \frac{35}{72\sqrt{2}}f^{555} + \frac{7}{6\sqrt{2}}f^{556} - \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{5510} + \frac{1}{9\sqrt{2}}f^{567} + \frac{1}{9\sqrt{2}}f^{568} - \frac{11}{6\sqrt{2}}f^{569} - \frac{7}{72}f^{5555} - \frac{2}{9}f^{5556} + \\
 &\quad \frac{11}{18}f^{55510} + \frac{1}{6}f^{5566} + \frac{1}{3}f^{5569} - \frac{2}{3}f^{55610} - \frac{7}{24}f^{551010} + \frac{1}{6}f^{56910} \\
 f^{*5566} &= \frac{265}{576}f^{55} + \frac{25}{144}f^{56} - \frac{263}{576}f^{510} - \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{555} - \frac{1}{2\sqrt{2}}f^{556} - \frac{7}{24\sqrt{2}}f^{5510} + \frac{5}{6\sqrt{2}}f^{569} + \frac{1}{24}f^{5555} - \frac{2}{9}f^{5556} + \frac{1}{18}f^{55510} + \frac{11}{18}f^{5566} - \\
 &\quad \frac{2}{9}f^{5567} - \frac{2}{9}f^{5568} - \frac{1}{3}f^{5569} - \frac{2}{9}f^{55610} + \frac{1}{72}f^{551010} + \frac{4}{9}f^{5678} + \frac{1}{18}f^{56910} \\
 f^{*5567} &= \frac{55}{64}f^{55} + \frac{19}{48}f^{56} - \frac{235}{192}f^{510} + \frac{7}{72\sqrt{2}}f^{555} - \frac{1}{4\sqrt{2}}f^{556} + \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{5510} - \frac{53}{72\sqrt{2}}f^{567} + \frac{55}{72\sqrt{2}}f^{568} + \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{569} + \frac{1}{72}f^{5555} - \\
 &\quad \frac{1}{18}f^{5556} - \frac{1}{9}f^{5566} + \frac{5}{36}f^{5567} + \frac{5}{36}f^{5568} + \frac{1}{18}f^{55610} - \frac{1}{72}f^{551010} - \frac{5}{18}f^{5678} + \frac{1}{9}f^{56910} \\
 f^{*5568} &= -\frac{41}{64}f^{55} + \frac{19}{48}f^{56} + \frac{53}{192}f^{510} + \frac{7}{72\sqrt{2}}f^{555} - \frac{1}{4\sqrt{2}}f^{556} + \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{5510} + \frac{55}{72\sqrt{2}}f^{567} - \frac{53}{72\sqrt{2}}f^{568} + \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{569} + \frac{1}{72}f^{5555} - \\
 &\quad \frac{1}{18}f^{5556} - \frac{1}{9}f^{5566} + \frac{5}{36}f^{5567} + \frac{5}{36}f^{5568} + \frac{1}{18}f^{55610} - \frac{1}{72}f^{551010} - \frac{5}{18}f^{5678} + \frac{1}{9}f^{56910} \\
 f^{*5569} &= \frac{43}{576}f^{55} - \frac{5}{144}f^{56} - \frac{173}{576}f^{510} + \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{555} + \frac{1}{3}\sqrt{2}f^{556} - \frac{1}{8\sqrt{2}}f^{5510} - \frac{1}{6\sqrt{2}}f^{567} - \frac{1}{6\sqrt{2}}f^{568} - \frac{1}{3\sqrt{2}}f^{569} + \frac{1}{72}f^{5555} - \frac{1}{9}f^{5556} + \\
 &\quad \frac{1}{18}f^{55510} - \frac{1}{6}f^{5566} + \frac{2}{3}f^{5569} - \frac{1}{3}f^{55610} + \frac{1}{24}f^{551010} - \frac{1}{6}f^{56910} \\
 f^{*55610} &= -\frac{49}{576}f^{55} - \frac{67}{144}f^{56} + \frac{287}{576}f^{510} - \frac{1}{72\sqrt{2}}f^{555} - \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{556} + \frac{5}{72\sqrt{2}}f^{5510} + \frac{5}{72\sqrt{2}}f^{567} + \frac{5}{72\sqrt{2}}f^{568} + \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{569} + \frac{1}{72}f^{5555} - \frac{1}{18}f^{55510} - \\
 &\quad \frac{1}{18}f^{5566} + \frac{1}{36}f^{5567} + \frac{1}{36}f^{5568} - \frac{1}{6}f^{5569} + \frac{4}{9}f^{55610} - \frac{5}{72}f^{551010} - \frac{1}{18}f^{5678} - \frac{1}{9}f^{56910} \\
 f^{*551010} &= -\frac{103}{576}f^{55} - \frac{151}{144}f^{56} + \frac{1289}{576}f^{510} + \frac{5}{72\sqrt{2}}f^{555} - \frac{5}{2\sqrt{2}}f^{556} + \frac{17}{24\sqrt{2}}f^{5510} - \frac{1}{18\sqrt{2}}f^{567} - \frac{1}{18\sqrt{2}}f^{568} + \frac{11}{6\sqrt{2}}f^{569} + \frac{1}{24}f^{5555} + \\
 &\quad \frac{2}{9}f^{5556} - \frac{7}{18}f^{55510} + \frac{1}{18}f^{5566} - \frac{1}{9}f^{5567} - \frac{1}{9}f^{5568} + \frac{1}{3}f^{5569} - \frac{10}{9}f^{55610} + \frac{41}{72}f^{551010} + \frac{2}{9}f^{5678} + \frac{5}{18}f^{56910} \\
 f^{*5678} &= -\frac{89}{192}f^{55} + \frac{5}{16}f^{56} + \frac{23}{192}f^{510} - \frac{5}{72\sqrt{2}}f^{555} + \frac{1}{12\sqrt{2}}f^{556} + \frac{1}{24\sqrt{2}}f^{5510} + \frac{7}{72\sqrt{2}}f^{567} + \frac{7}{72\sqrt{2}}f^{568} - \frac{1}{4\sqrt{2}}f^{569} - \frac{1}{72}f^{5555} + \\
 &\quad \frac{1}{18}f^{5556} + \frac{1}{9}f^{5566} - \frac{5}{36}f^{5567} - \frac{5}{36}f^{5568} - \frac{1}{18}f^{55610} + \frac{1}{72}f^{551010} + \frac{5}{18}f^{5678} - \frac{1}{9}f^{56910} \\
 f^{*56910} &= -\frac{503}{576}f^{55} + \frac{73}{144}f^{56} + \frac{457}{576}f^{510} - \frac{5}{24\sqrt{2}}f^{555} - \frac{1}{6\sqrt{2}}f^{556} + \frac{13}{24\sqrt{2}}f^{5510} - \frac{1}{3\sqrt{2}}f^{567} - \frac{1}{3\sqrt{2}}f^{568} + \frac{1}{2\sqrt{2}}f^{569} - \frac{1}{72}f^{5555} + \\
 &\quad \frac{1}{18}f^{55510} + \frac{1}{18}f^{5566} + \frac{2}{9}f^{5567} + \frac{2}{9}f^{5568} - \frac{1}{3}f^{5569} - \frac{4}{9}f^{55610} + \frac{5}{72}f^{551010} - \frac{4}{9}f^{5678} + \frac{11}{18}f^{56910}
 \end{aligned}$$

Son iguales todas las constantes de fuerza canónicas que correspondan a permutaciones entre sus subíndices.

3.4.3. Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza canónicas correspondientes a las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$

Aplicando, para este tipo de moléculas, la propiedad de ortogonalidad del campo de fuerzas canónico con respecto al proyector ortogonal, que se ha desarrollado en el punto 2 del apartado 1.3.2.3 del Capítulo 1, se han obtenido las relaciones de la regla de la suma entre sus constantes de fuerza canónicas que, de forma general, quedaron establecidas en la ecuación 1.65.

El proceso de aplicación de dichas ecuaciones generales al caso concreto de este tipo de moléculas se ha

realizado utilizando el programa *Mathematica* [1, 2]. Se han obtenido 2 relaciones entre las constantes de fuerza cuadráticas, recogidas en la tabla 3.7, 7 relaciones entre las constantes de fuerza cúbicas y cuadráticas, recogidas en la tabla 3.8 y, por último, 21 relaciones las relaciones entre las constantes cuárticas, cúbicas y cuadráticas, recogidas en la tabla 3.9. El fichero con el desarrollo de los algoritmos necesarios para su obtención y los resultados se incluye en el anexo "Relaciones de la regla de la suma moléculas $XY_4(T_d)$ ".

Tabla 3.7: Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza canónicas cuadráticas asociadas a las moléculas del tipo $XY_4 (T_d)$

$$\textcircled{1} f^{*15} + f^{*18} = 0 \qquad \textcircled{2} f^{*55} + 4f^{*56} + f^{*510} = 0$$

Tabla 3.8: Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza canónicas cúbicas y cuadráticas asociadas a las moléculas del tipo $XY_4 (T_d)$

$$\begin{aligned} \textcircled{1} f^{*115} + f^{*118} &= 0 & \textcircled{2} f^{*125} + 4f^{*126} + f^{*1210} &= 0 \\ \textcircled{3} 2f^{*158} + f^{*1510} + f^{*188} + 2f^{*189} - \frac{3}{2\sqrt{2}}f^{*15} &= 0 & \textcircled{4} f^{*155} + 2f^{*156} + 4f^{*158} + 2f^{*1510} + f^{*188} + 2f^{*189} &= 0 \\ \textcircled{5} f^{*556} + f^{*567} + f^{*568} + 2f^{*569} - \frac{1}{2\sqrt{2}}f^{*56} &= 0 & \textcircled{6} f^{*556} + f^{*567} + f^{*568} + 2f^{*569} - \frac{1}{2\sqrt{2}}f^{*56} &= 0 \\ \textcircled{7} 4f^{*556} + f^{*5510} + 2f^{*567} - 2f^{*568} + 2f^{*569} + \frac{3}{2\sqrt{2}}f^{*55} &= 0 \end{aligned}$$

Tabla 3.9: Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza canónicas cuárticas, cúbicas y cuadráticas asociadas a las moléculas del tipo $XY_4 (T_d)$.

$$\begin{aligned} \textcircled{1} f^{*1115} + f^{*1118} &= 0 \\ \textcircled{2} f^{*1125} + 2(f^{*1126} + f^{*1128} + f^{*11210}) &= 0 \\ \textcircled{3} f^{*1155} + 2f^{*1156} + 4f^{*1158} + 2f^{*11510} + f^{*1188} + 2f^{*1189} &= 0 \\ \textcircled{4} 2f^{*1158} + f^{*11510} + f^{*1188} + 2f^{*1189} - \frac{3}{2\sqrt{2}}f^{*115} &= 0 \\ \textcircled{5} f^{*1235} + f^{*1237} &= 0 \\ \textcircled{6} f^{*1255} + 8f^{*1256} + 2f^{*12510} + 4(f^{*1266} + f^{*1267} + f^{*1268} + f^{*1269} + 2f^{*12610}) + f^{*121010} &= 0 \\ \textcircled{7} f^{*1256} + f^{*1266} + f^{*1267} + f^{*1268} + f^{*1269} + f^{*12610} - \frac{1}{2\sqrt{2}}f^{*126} &= 0 \\ \textcircled{8} 4f^{*1256} - f^{*12510} + 4(f^{*1266} + 4f^{*1267} + 4f^{*1268} + 4f^{*1269}) - f^{*121010} + \frac{3}{2\sqrt{2}}f^{*125} &= 0 \\ \textcircled{9} f^{*1555} + 6f^{*1556} + 6f^{*1558} + 3f^{*15510} + 2f^{*1567} + 6f^{*1568} + 12f^{*1569} + 6f^{*1588} + 6f^{*1589} - 12f^{*15810} + 3f^{*151010} + f^{*1888} + 6f^{*1889} + 2f^{*18910} &= 0 \\ \textcircled{10} 146f^{*1556} + 80f^{*1558} + 14f^{*15510} + 52f^{*1567} + 132f^{*1568} + 212f^{*1569} + 134f^{*1588} + 108f^{*1589} - 164f^{*15810} + 41f^{*151010} + 27f^{*1888} + 110f^{*1889} + 28f^{*18910} + \frac{39}{\sqrt{2}}f^{*188} &= 0 \\ \textcircled{11} 26f^{*1556} + 17f^{*1558} + 2f^{*15510} + 13f^{*1567} + 30f^{*1568} + 47f^{*1569} + 21f^{*1588} + 34f^{*1589} - 55f^{*15810} + 4f^{*151010} + 2f^{*1888} + 38f^{*1889} + 17f^{*18910} - \frac{39}{\sqrt{2}}f^{*158} &= 0 \\ \textcircled{12} 26f^{*1556} + 2f^{*1558} + 14f^{*15510} + 13f^{*1567} + 15f^{*1568} + 56f^{*1569} + 30f^{*1588} + 4f^{*1589} - 34f^{*15810} + 28f^{*151010} + 14f^{*1888} + 32f^{*1889} + 2f^{*18910} + \frac{39}{\sqrt{2}}f^{*156} &= 0 \\ \textcircled{13} 52f^{*1556} + 28f^{*1558} + 40f^{*15510} + 26f^{*1567} + 54f^{*1568} + 160f^{*1569} + 82f^{*1588} + 30f^{*1589} - 112f^{*15810} + 67f^{*151010} + 27f^{*1888} + 58f^{*1889} + 2f^{*18910} - \frac{39}{\sqrt{2}}f^{*155} &= 0 \\ \textcircled{14} 2f^{*1558} + f^{*15510} + 52f^{*1567} + 2f^{*1568} + 4f^{*1569} + 4f^{*1588} + 4f^{*1589} - 8f^{*15810} + 2f^{*151010} + f^{*1888} + 6f^{*1889} + 2f^{*18910} + \frac{39}{4}f^{*15} &= 0 \end{aligned}$$

Continúa en la siguiente página.

Continuación. Relaciones de la regla de la suma entre las CFC hasta cuárticas correspondientes a las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$.

$$\begin{aligned} \textcircled{15} \quad & f^{*5555} + 16f^{*5556} + 4f^{*55510} + 3(4f^{*5566} + 8f^{*5567} + 8f^{*5568} + 8f^{*5569} + 16f^{*55610} + f^{*551010} + 16f^{*5678} + 4f^{*56910}) = 0 \\ \textcircled{16} \quad & 1864f^{*5556} + 236f^{*55510} + 1864f^{*5566} + 2949f^{*5567} + 1238f^{*5568} + 4200f^{*5569} + 7480f^{*55610} + 236f^{*551010} + \\ & 5131f^{*5678} + 2336f^{*56910} + \frac{5133}{2\sqrt{2}}f^{*567} = 0 \\ \textcircled{17} \quad & 567f^{*5556} + 472f^{*55510} + 567f^{*5566} + 2273f^{*5567} + 2273f^{*5568} + 367f^{*5569} + 2055f^{*55610} + 472f^{*551010} + 3012f^{*5678} - \\ & 200f^{*56910} + \frac{8555}{2\sqrt{2}}f^{*556} = 0 \\ \textcircled{18} \quad & 9812f^{*5556} + 3717f^{*55510} + 9812f^{*5566} + 21108f^{*5567} + 21108f^{*5568} + 16792f^{*5569} + 38640f^{*55610} + 3717f^{*551010} + \\ & 36552f^{*5678} - 6980f^{*56910} - \frac{8555}{2\sqrt{2}}f^{*556} = 0 \\ \textcircled{19} \quad & 2f^{*5556} + 2f^{*5566} + 5f^{*5567} + 5f^{*5568} + 4f^{*5569} + 6f^{*55610} + 10f^{*5678} + 2f^{*56910} - \frac{59}{4}f^{*56} = 0 \\ \textcircled{20} \quad & 292f^{*5556} + 59f^{*55510} + 292f^{*5566} + 730f^{*5567} + 730f^{*5568} + 702f^{*5569} + 1348f^{*55610} + 59f^{*551010} + 1696f^{*5678} - \\ & 410f^{*56910} + \frac{5133}{8}f^{*55} = 0 \end{aligned}$$

Estas ecuaciones establecen relaciones de dependencia entre las constantes de fuerza canónicas y es consecuencia de haber utilizado un sistema de CIVs redundante. Si consideramos el espacio \mathbb{R}^{10} , dichas constantes de fuerza serían independientes en él, pero, dado que estas constantes sólo tienen sentido físico en la subvariedad \mathcal{V} (de dimensión 9) determinada por las relaciones de redundancia, las relaciones de la regla de la suma suponen las relaciones de dependencia entre las constantes de fuerza canónicas expresadas en CIVs. Por tanto, estas relaciones de la regla de la suma pueden aportar información que puede ser utilizada para analizar el comportamiento de las vibraciones de los átomos de la molécula.

3.5. Cálculo del campo de fuerzas canónico en CIVs para las moléculas de metano (CH_4), silano (SiH_4) y estannano (SnH_4).

Una vez obtenidas las expresiones generales del campo de fuerzas canónico en términos de CIVs para moléculas del tipo XY_4 con geometría T_d y, con el objetivo de poder hacer un análisis cuantitativo y comparativo de las distintas constantes de fuerza canónicas asociadas a moléculas de este tipo, se planteó la tarea de obtener valores numéricos de dichos campos canónicos cuárticos.

Se analizó la bibliografía disponible y se seleccionaron tres publicaciones que contenían los datos de los campos de fuerza cuárticos completos en términos de CSIs, obtenidos al mismo nivel de teoría (CCSD(T)/cc-pVTZ) para las moléculas de metano [57], silano [58] y estannano [59]. En las tres referencias anteriores los datos se obtuvieron en términos del mismo sistema de coordenadas de simetría independientes (CSIs) expresadas en función de CIVs. Para poder aplicar dichos datos a las expresiones teóricas que se han obtenido para este tipo de moléculas, ha sido necesario, previamente, establecer las relaciones entre las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas expresadas en términos de CSIs con las respectivas constantes de fuerza en términos de CIVs.

Una vez obtenidos los valores numéricos correspondientes a los tres campos canónicos cuárticos completos, en términos de CIVs, para las referidas tres moléculas, se ha realizado un estudio comparativo de dichos campos de fuerzas en función de distintos parámetros moleculares y se han mostrado algunos ejemplos de ajustes numéricos que pueden permitir predecir la variación de las constantes de fuerza canónicas para moléculas similares.

3.5.1. Relaciones entre los campos de fuerza expresados en términos de coordenadas de simetría independientes y en términos de coordenadas internas de valencia simple

Dado que como se ha dicho anteriormente, los datos numéricos correspondientes a los campos de fuerza publicados en [57–59] que van a ser utilizados para calcular el CF canónico cuártico completo en términos de CIVs de las moléculas de metano, silano y estannano están expresados en términos del mismo sistema de CSIs. Es necesario establecer previamente las equivalencias entre los CFs en términos de coordenadas internas y los correspondientes CFs en términos de dichas coordenadas de simetría independientes que se han empleado en dichos trabajos.

3.5.1.1. Sistema de coordenadas de simetría independientes.

El conjunto de coordenadas de simetría independientes utilizadas en las referencias [57–59] expresadas como transformación lineal del conjunto de las diez coordenadas CIVs definidas en las ecuaciones 3.1 y 3.2, para este tipo de moléculas, es el siguiente:

$$\begin{aligned}
 s_1 &= \frac{1}{2}(r_1 + r_2 + r_3 + r_4) \\
 s_2 &= \frac{1}{\sqrt{12}}(2r_5 - r_6 - r_7 - r_8 - r_9 + 2r_{10}) \\
 s_3 &= \frac{1}{2}(r_6 - r_7 - r_8 + r_9) \\
 s_4 &= \frac{1}{2}(r_1 - r_2 + r_3 - r_4) \\
 s_5 &= \frac{1}{2}(r_1 - r_2 - r_3 + r_4) \\
 s_6 &= \frac{1}{2}(r_1 + r_2 - r_3 - r_4) \\
 s_7 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(r_9 - r_6) \\
 s_8 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(r_8 - r_7) \\
 s_9 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(r_{10} - r_5)
 \end{aligned}
 \tag{3.22}$$

Esta elección define una transformación lineal ortonormal en el conjunto de las diez CIVs que se expresa de forma general como:

$$\mathcal{S} : \mathcal{V} \longrightarrow \mathbb{R}^9,
 \tag{3.23}$$

siendo \mathcal{V} la subvariedad vibracional pura, definida de forma general en la ecuación 1.2.4, asociada a este tipo de moléculas, esto es, el lugar geométrico donde tiene sentido físico que las CIVs puedan tomar valores representando a una determinada configuración molecular. La matriz ortonormal U asociada a esta trans-

formación en CSIs es:

$$(3.24) \quad U = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{2}{\sqrt{12}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

Siguiendo el proceso establecido en el capítulo de teoría general, apartado 1.3.4.1, y aplicando la ecuación 1.80, se han determinado las expresiones de los CFC en términos de CIVs (definidas en las ecuaciones 3.1 y 3.2) para este tipo de moléculas en función de los CF en coordenadas de simetría (definidas en la ecuación 3.22) y de los elementos de esta matriz U .

Dichas expresiones, que se han obtenido utilizando el programa *Mathematica* [1,2], están recogidas en las tablas 3.10, 3.11 y 3.12. El fichero de los cálculos se adjunta en el Anexo "*Campo de fuerzas canónico cuártico en función del CF en coordenadas de simetría*".

Tabla 3.10: Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas en CIVs en términos de las constantes de fuerza cuadráticas en CSIs correspondientes a las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$.

$f^{*11} = \frac{1}{4}F^{11} + \frac{3}{4}F^{44}$	$f^{*12} = \frac{1}{4}F^{11} - \frac{1}{4}F^{44}$	$f^{*15} = -\frac{1}{2\sqrt{2}}F^{47}$	$f^{*18} = \frac{1}{2\sqrt{2}}F^{47}$
$f^{*55} = \frac{1}{3}F^{22} + \frac{1}{2}F^{77}$	$f^{56} = -\frac{1}{6}F^{22}$	$f^{*510} = \frac{1}{3}F^{22} - \frac{1}{2}F^{77}$	

Tabla 3.11: Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cúbicas en CIVs en términos de las constantes de fuerza cuadráticas y cúbicas en CSIs correspondientes a las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$.

$f^{*111} = \frac{1}{8}F^{111} + \frac{9}{8}F^{144} + \frac{3}{4}F^{456}$	$f^{*112} = \frac{1}{8}F^{111} + \frac{1}{8}F^{144} - \frac{1}{4}F^{456}$
$f^{*115} = -\frac{1}{2\sqrt{2}}F^{147} - \frac{1}{2\sqrt{2}}F^{459}$	$f^{*118} = \frac{1}{2\sqrt{2}}F^{147} + \frac{1}{2\sqrt{2}}F^{459}$
$f^{*123} = \frac{1}{8}F^{111} - \frac{3}{8}F^{44} + \frac{1}{4}F^{456}$	$f^{*125} = -\frac{1}{2\sqrt{2}}F^{147} + \frac{1}{2\sqrt{3}}F^{266} + \frac{1}{2\sqrt{2}}F^{459}$
$f^{*126} = -\frac{1}{4\sqrt{3}}F^{266}$	$f^{*1210} = \frac{1}{2\sqrt{2}}F^{147} + \frac{1}{2\sqrt{3}}F^{266} - \frac{1}{2\sqrt{2}}F^{459}$
$f^{*155} = \frac{1}{18\sqrt{2}}F^{22} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{77} + \frac{1}{6}F^{122} + \frac{1}{4}F^{177} - \frac{1}{\sqrt{6}}F^{269}$	$f^{*156} = \frac{1}{72\sqrt{2}}F^{22} - \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{77} - \frac{1}{12}F^{122} + \frac{1}{2\sqrt{6}}F^{269} + \frac{1}{4}F^{489}$
$f^{*158} = \frac{1}{72\sqrt{2}}F^{22} - \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{77} - \frac{1}{12}F^{122} - \frac{1}{4}F^{489}$	$f^{*1510} = \frac{1}{18\sqrt{2}}F^{22} + \frac{1}{6}F^{122} - \frac{1}{4}F^{177}$

Continúa en la siguiente página.

3.5. Cálculo del campo de fuerzas canónico en CIVs para las moléculas de metano(CH_4), silano (SiH_4) y estannano (SnH_4).

69

Continuación. Constantes de fuerza canónicas cúbicas en CIVs en términos de las constantes de fuerza en CSIs correspondientes a las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$.

$f^{*188} = \frac{1}{18\sqrt{2}}F^{22} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{77} + \frac{1}{6}F^{122} + \frac{1}{4}F^{177} + \frac{1}{\sqrt{6}}F^{269}$	$f^{*189} = \frac{1}{72\sqrt{2}}F^{22} - \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{77} - \frac{1}{12}F^{122} - \frac{1}{2\sqrt{6}}F^{269} + F^{489}$
$f^{*555} = \frac{1}{6\sqrt{2}}F^{22} - \frac{3}{4\sqrt{2}}F^{77} - \frac{1}{3\sqrt{3}}F^{222} + \frac{\sqrt{3}}{2}F^{299}$	$f^{*556} = -\frac{1}{4\sqrt{2}}F^{77} - \frac{1}{6\sqrt{3}}F^{222} + \frac{1}{4\sqrt{3}}F^{299}$
$f^{*5510} = \frac{1}{6\sqrt{2}}F^{22} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{77} + \frac{1}{3\sqrt{3}}F^{222} - \frac{1}{2\sqrt{3}}F^{299}$	$f^{*567} = -\frac{1}{24\sqrt{2}}F^{22} - \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{77} + \frac{1}{3\sqrt{3}}F^{222} - \frac{1}{2\sqrt{3}}F^{789}$
$f^{*568} = \frac{1}{24\sqrt{2}}F^{22} - \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{77} + \frac{1}{3\sqrt{3}}F^{222} + \frac{1}{2\sqrt{2}}F^{789}$	$f^{*569} = \frac{1}{12\sqrt{2}}F^{22} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{77} - \frac{1}{6\sqrt{3}}F^{222} + \frac{1}{4\sqrt{3}}F^{299}$

Tabla 3.12: Expresiones de las constantes canónicas cuárticas en CIVs en función de las constantes de fuerza en CSIs correspondiente a las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$.

$f^{*1111} = \frac{1}{16}F^{1111} + \frac{9}{8}F^{1144} + \frac{3}{2}F^{1456} + \frac{3}{16}F^{4444} + \frac{9}{8}F^{4455}$
$f^{*1112} = \frac{1}{16}F^{1111} + \frac{3}{8}F^{1144} - \frac{1}{16}F^{4444} - \frac{3}{8}F^{4455}$
$f^{*1115} = -\frac{3}{8\sqrt{2}}F^{1147} - \frac{3}{4\sqrt{2}}F^{1459} - \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{4447} - \frac{3}{4\sqrt{2}}F^{4458}$
$f^{*1118} = \frac{3}{8\sqrt{2}}F^{1147} + \frac{3}{4\sqrt{2}}F^{1459} + \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{4447} + \frac{3}{4\sqrt{2}}F^{4458}$
$f^{*1122} = \frac{1}{16}F^{1111} + \frac{1}{8}F^{1144} - \frac{1}{2}F^{1456} + \frac{3}{16}F^{4444} + \frac{1}{8}F^{4455}$
$f^{*1123} = \frac{1}{16}F^{1111} - \frac{1}{8}F^{1144} - \frac{1}{16}F^{4444} + \frac{1}{8}F^{4455}$
$f^{*1125} = -\frac{3}{8\sqrt{2}}F^{1147} + \frac{1}{2\sqrt{3}}F^{1266} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{1459} - \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{4447} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{4458}$
$f^{*1126} = -\frac{1}{8\sqrt{2}}F^{1147} - \frac{1}{4\sqrt{3}}F^{1266} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{1459} + \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{4447} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{4458}$
$f^{*1128} = \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{1147} - \frac{1}{4\sqrt{3}}F^{1266} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{1459} - \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{4447} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{4458}$
$f^{*11210} = \frac{3}{8\sqrt{2}}F^{1147} + \frac{1}{2\sqrt{3}}F^{1266} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{1459} + \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{4447} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{4458}$
$f^{*1155} = \frac{1}{8}F^{147} + \frac{1}{8}F^{459} + \frac{1}{12}F^{1122} + \frac{1}{8}F^{1177} - \frac{1}{\sqrt{6}}F^{1269} + \frac{1}{8}F^{2266} - \frac{1}{\sqrt{6}}F^{2459} + \frac{1}{8}F^{3366} + \frac{1}{8}F^{4477} + \frac{1}{4}F^{4488}$
$f^{*1156} = \frac{1}{8}F^{147} + \frac{1}{8}F^{459} - \frac{1}{24}F^{1122} + \frac{1}{2\sqrt{6}}F^{1269} + \frac{1}{4}F^{1489} - \frac{1}{16}F^{2266} + \frac{1}{2\sqrt{6}}F^{2459} - \frac{1}{16}F^{3366} + \frac{1}{4}F^{4578}$
$f^{*1158} = -\frac{1}{24}F^{1122} - \frac{1}{4}F^{1489} - \frac{1}{16}F^{2266} - \frac{1}{16}F^{3366} - \frac{1}{4}F^{4578}$
$f^{*11510} = \frac{1}{12}F^{1122} - \frac{1}{8}F^{1177} + \frac{1}{8}F^{2266} + \frac{1}{8}F^{3366} - \frac{1}{8}F^{4477} - \frac{1}{4}F^{4488}$
$f^{*1188} = -\frac{1}{8}F^{147} - \frac{1}{8}F^{459} + \frac{1}{12}F^{1122} + \frac{1}{8}F^{1177} + \frac{1}{\sqrt{6}}F^{1269} + \frac{1}{8}F^{2266} + \frac{1}{\sqrt{6}}F^{2459} + \frac{1}{8}F^{3366} + \frac{1}{8}F^{4477} + \frac{1}{4}F^{4488}$
$f^{*1189} = -\frac{1}{8}F^{147} - \frac{1}{8}F^{459} - \frac{1}{24}F^{1122} - \frac{1}{2\sqrt{6}}F^{1269} + \frac{1}{4}F^{1489} - \frac{1}{16}F^{2266} - \frac{1}{2\sqrt{6}}F^{2459} - \frac{1}{16}F^{3366} + \frac{1}{4}F^{4578}$
$f^{*1234} = \frac{1}{16}F^{1111} - \frac{3}{8}F^{1144} + \frac{1}{2}F^{1456} + \frac{3}{16}F^{4444} - \frac{3}{8}F^{4455}$
$f^{*1235} = -\frac{1}{8\sqrt{2}}F^{1147} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{1459} + \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{4447} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{4458}$
$f^{*1237} = \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{1147} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{1459} - \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{4447} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{4458}$
$f^{*1255} = \frac{1}{8}F^{147} + \frac{1}{12\sqrt{6}}F^{266} - \frac{1}{8}F^{459} + \frac{1}{12}F^{1122} + \frac{1}{8}F^{1177} - \frac{1}{\sqrt{6}}F^{1269} + \frac{1}{24}F^{2266} + \frac{1}{\sqrt{6}}F^{2459} - \frac{1}{8}F^{3366} + \frac{1}{8}F^{4477} - \frac{1}{4}F^{4488}$
$f^{*1256} = \frac{1}{16}F^{147} + \frac{1}{48\sqrt{6}}F^{266} - \frac{1}{16}F^{459} - \frac{1}{24}F^{1122} + \frac{1}{4\sqrt{6}}F^{1269} - \frac{1}{48}F^{2266} - \frac{1}{4\sqrt{6}}F^{2459} + \frac{1}{16}F^{3366}$
$f^{*12510} = \frac{1}{12\sqrt{6}}F^{266} + \frac{1}{12}F^{1122} - \frac{1}{8}F^{1177} + \frac{1}{24}F^{2266} - \frac{1}{8}F^{3366} - \frac{1}{8}F^{4477} + \frac{1}{4}F^{4488}$
$f^{*1266} = -\frac{1}{64}F^{169} + \frac{1}{24\sqrt{6}}F^{244} + \frac{1}{64}F^{459} + \frac{1}{12}F^{1133} + \frac{1}{8}F^{1199} - \frac{1}{9}F^{3355} + \frac{1}{36}F^{3366} - \frac{1}{8}F^{6699}$

Continúa en la siguiente página.

Continuación de la tabla 3.12. de las expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuárticas en CIVs en términos de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas en CSIs para las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$.

$$f^{*1267} = -\frac{1}{24\sqrt{2}}F^{125} - \frac{1}{24\sqrt{2}}F^{1210} + \frac{1}{36}F^{1255} - \frac{1}{9}F^{1256} + \frac{1}{18}F^{12510} - \frac{2}{9}F^{1266} + \frac{7}{9}F^{1267} - \frac{2}{9}F^{1268} - \frac{2}{9}F^{1269} - \frac{1}{9}F^{12610} + \frac{1}{36}F^{121010}$$

$$f^{*1268} = \frac{1}{24\sqrt{2}}F^{125} - \frac{1}{24\sqrt{2}}F^{1210} + \frac{1}{36}F^{1255} - \frac{1}{9}F^{1256} + \frac{1}{18}F^{12510} - \frac{2}{9}F^{1266} - \frac{2}{9}F^{1267} + \frac{7}{9}F^{1268} - \frac{2}{9}F^{1269} - \frac{1}{9}F^{12610} + \frac{1}{36}F^{121010}$$

$$f^{*1269} = \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{125} + \frac{1}{3}\sqrt{2}F^{126} + \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{1210} + \frac{1}{36}F^{1255} - \frac{1}{9}F^{1256} + \frac{1}{18}F^{12510} - \frac{2}{9}F^{1266} - \frac{2}{9}F^{1267} - \frac{2}{9}F^{1268} + \frac{7}{9}F^{1269} - \frac{1}{9}F^{12610} + \frac{1}{36}F^{121010}$$

$$f^{*12610} = -\frac{1}{32}F^{169} + \frac{1}{16\sqrt{6}}F^{244} + \frac{1}{32}F^{459} - \frac{1}{24}F^{1133} + \frac{1}{2\sqrt{6}}F^{1258} + \frac{1}{4\sqrt{6}}F^{2459} - \frac{1}{36}F^{3355} + \frac{5}{72}F^{3366}$$

$$f^{*121010} = -\frac{1}{16}F^{169} + \frac{1}{96\sqrt{6}}F^{244} + \frac{1}{16}F^{459} + \frac{1}{12}F^{1133} + \frac{1}{8}F^{1199} - \sqrt{\frac{2}{3}}F^{1258} - \frac{1}{\sqrt{6}}F^{2459} + \frac{1}{18}F^{3355} - \frac{5}{36}F^{3366} - \frac{1}{4}F^{6688} + \frac{1}{8}F^{6699}$$

$$f^{*1555} = -\frac{1055}{20736\sqrt{2}}F^{58} - \frac{1}{192\sqrt{2}}F^{133} - \frac{3}{16\sqrt{2}}F^{188} - \frac{7}{16\sqrt{3}}F^{258} + \frac{3}{64\sqrt{2}}F^{489} - \frac{1}{6\sqrt{3}}F^{1233} + \frac{1}{4}\sqrt{3}F^{1299} - \frac{1}{3}\sqrt{2}F^{3358} + \frac{1}{6\sqrt{2}}F^{3369} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{6999}$$

$$f^{*1556} = -\frac{185}{3456\sqrt{2}}F^{58} + \frac{1}{72\sqrt{2}}F^{133} - \frac{3}{64\sqrt{2}}F^{188} + \frac{7}{96\sqrt{3}}F^{258} - \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{489} + \frac{1}{12\sqrt{3}}F^{1233} - \frac{1}{8\sqrt{3}}F^{1299} + \frac{1}{2\sqrt{3}}F^{2579} + \frac{1}{6\sqrt{2}}F^{3358} - \frac{1}{6\sqrt{2}}F^{3369} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{6889}$$

$$f^{*1558} = \frac{319}{6912\sqrt{2}}F^{58} + \frac{1}{64\sqrt{2}}F^{133} + \frac{1}{48\sqrt{3}}F^{258} + \frac{13}{192\sqrt{2}}F^{489} + \frac{1}{12\sqrt{3}}F^{1233} - \frac{1}{8\sqrt{3}}F^{1299} - \frac{1}{2\sqrt{3}}F^{2579} + \frac{5}{18\sqrt{2}}F^{3358} + \frac{1}{18\sqrt{2}}F^{3369} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{6889}$$

$$f^{*15510} = -\frac{1199}{6912\sqrt{2}}F^{58} + \frac{55}{576\sqrt{2}}F^{133} + \frac{1}{16\sqrt{2}}F^{188} + \frac{5}{32\sqrt{3}}F^{258} - \frac{1}{64\sqrt{2}}F^{489} - \frac{1}{6\sqrt{3}}F^{1233} - \frac{1}{4\sqrt{3}}F^{1299} - \frac{1}{9}\sqrt{2}F^{3358} + \frac{1}{18\sqrt{2}}F^{3369} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{6999}$$

$$f^{*1567} = -\frac{215}{1728\sqrt{2}}F^{58} - \frac{5}{144\sqrt{2}}F^{133} + \frac{1}{48\sqrt{2}}F^{188} - \frac{1}{16\sqrt{2}}F^{489} - \frac{1}{6\sqrt{3}}F^{1233} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{1789} - \frac{1}{2}\sqrt{3}F^{2579} - \frac{1}{6\sqrt{2}}F^{3358} + \frac{5}{12\sqrt{2}}F^{3369}$$

$$f^{*1568} = -\frac{215}{1728\sqrt{2}}F^{58} - \frac{5}{144\sqrt{2}}F^{133} + \frac{1}{48\sqrt{2}}F^{188} + \frac{1}{8\sqrt{3}}F^{258} + \frac{1}{16\sqrt{2}}F^{489} - \frac{1}{6\sqrt{3}}F^{1233} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{1789} + \frac{1}{2\sqrt{3}}F^{2579} - \frac{1}{18\sqrt{2}}F^{3358} + \frac{5}{36\sqrt{2}}F^{3369}$$

$$f^{*1569} = \frac{127}{3456\sqrt{2}}F^{58} - \frac{1}{36\sqrt{2}}F^{133} + \frac{1}{16\sqrt{2}}F^{188} - \frac{1}{12\sqrt{3}}F^{258} + \frac{1}{12\sqrt{3}}F^{1233} + \frac{1}{8\sqrt{3}}F^{1299} - \frac{1}{18\sqrt{2}}F^{3358} - \frac{1}{9\sqrt{2}}F^{3369} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{6889}$$

$$f^{*1588} = \frac{1}{96\sqrt{2}}F^{133} - \frac{1}{32}\sqrt{3}F^{258} + \frac{1}{24\sqrt{2}}F^{489} + \frac{1}{12\sqrt{3}}F^{1233} - \frac{1}{8\sqrt{3}}F^{1299} - \frac{1}{2\sqrt{3}}F^{2579} - \frac{5}{18\sqrt{2}}F^{3358} - \frac{1}{18\sqrt{2}}F^{3369} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{6889}$$

$$f^{*1589} = \frac{49}{192\sqrt{2}}F^{58} - \frac{1}{144\sqrt{2}}F^{133} - \frac{1}{48\sqrt{2}}F^{188} - \frac{1}{12\sqrt{3}}F^{258} + \frac{1}{16\sqrt{2}}F^{489} - \frac{1}{6\sqrt{3}}F^{1233} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{1789} + \frac{1}{2\sqrt{3}}F^{2579} + \frac{1}{18\sqrt{2}}F^{3358} - \frac{1}{36\sqrt{2}}F^{3369}$$

$$f^{*15810} = \frac{37}{192\sqrt{2}}F^{58} + \frac{1}{72\sqrt{2}}F^{133} - \frac{1}{48\sqrt{3}}F^{258} - \frac{1}{48\sqrt{2}}F^{489} + \frac{1}{12\sqrt{3}}F^{1233} + \frac{F4[1,2,9,9]}{8\sqrt{3}} + \frac{1}{18\sqrt{2}}F^{3358} + \frac{1}{9\sqrt{2}}F^{3369} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{6889}$$

$$f^{*151010} = \frac{1199}{6912\sqrt{2}}F^{58} + \frac{55}{576\sqrt{2}}F^{133} + \frac{1}{16\sqrt{2}}F^{188} - \frac{5}{32\sqrt{3}}F^{258} - \frac{1}{64\sqrt{2}}F^{489} - \frac{1}{6\sqrt{3}}F^{1233} - \frac{1}{4\sqrt{3}}F^{1299} + \frac{1}{9}\sqrt{2}F^{3358} - \frac{1}{18\sqrt{2}}F^{3369} - \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{6999}$$

$$f^{*1888} = \frac{19}{384\sqrt{2}}F^{58} - \frac{1}{48\sqrt{2}}F^{133} - \frac{3}{16\sqrt{2}}F^{188} + \frac{7}{16\sqrt{3}}F^{258} - \frac{1}{6\sqrt{3}}F^{1233} + \frac{1}{4}\sqrt{3}F^{1299} + \frac{1}{3}\sqrt{2}F^{3358} - \frac{1}{6\sqrt{2}}F^{3369} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{6999}$$

$$f^{*1889} = \frac{25}{192\sqrt{2}}F^{58} + \frac{1}{96\sqrt{2}}F^{133} - \frac{F3[1,8,8]}{8\sqrt{2}} + \frac{17}{96\sqrt{3}}F^{258} - \frac{1}{24\sqrt{2}}F^{489} + \frac{1}{12\sqrt{3}}F^{1233} - \frac{1}{8\sqrt{3}}F^{1299} + \frac{1}{2\sqrt{3}}F^{2579} - \frac{1}{6\sqrt{2}}F^{3358} + \frac{1}{6\sqrt{2}}F^{3369} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{6889}$$

Continúa en la siguiente página.

Continuación de la tabla 3.12. de las expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuárticas en CIVs en términos de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas en CSIs para las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$.

$$f^{*18910} = \frac{7}{54\sqrt{2}}F^{58} - \frac{7}{144\sqrt{2}}F^{133} + \frac{1}{48\sqrt{2}}F^{188} - \frac{1}{48\sqrt{3}}F^{258} - \frac{1}{8\sqrt{2}}F^{489} - \frac{1}{6\sqrt{3}}F^{1233} + \frac{1}{4\sqrt{2}}F^{1789} - \frac{1}{2}\sqrt{3}F^{2579} + \frac{1}{6\sqrt{2}}F^{3358} - \frac{5}{12\sqrt{2}}F^{3369}$$

$$f^{*5555} = \frac{6839}{41472}F^{33} + \frac{761}{3072}F^{88} + \frac{1}{48\sqrt{6}}F^{233} + \frac{49}{16\sqrt{6}}F^{288} - \frac{1}{2}F^{2288} + \frac{1}{9}F^{3333} + \frac{3}{2}F^{3388} + \frac{1}{4}F^{9999}$$

$$f^{*5556} = -\frac{995}{13824}F^{23} + \frac{4981}{41472}F^{88} - \frac{11}{96\sqrt{6}}F^{233} + \frac{3}{32}\sqrt{\frac{3}{2}}F^{288} + \frac{1}{8}F^{2288} - \frac{1}{18}F^{3333} - \frac{3}{8}F^{3388}$$

$$f^{*55510} = \frac{1411}{5184}F^{33} + \frac{73}{192}F^{88} - \frac{3}{32}\sqrt{\frac{3}{2}}F^{233} - \frac{29}{32\sqrt{6}}F^{288} + \frac{1}{9}F^{3333} - \frac{1}{4}F^{9999}$$

$$f^{*5566} = -\frac{191}{82944}F^{33} + \frac{301}{3456}F^{88} + \frac{7}{36\sqrt{6}}F^{233} - \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}F^{288} + \frac{1}{3}F^{2288} + \frac{1}{18}F^{3333} + \frac{1}{4}F^{8899}$$

$$f^{*5567} = -\frac{3193}{41472}F^{33} + \frac{1369}{6912}F^{88} - \frac{11}{288\sqrt{6}}F^{233} - \frac{1}{32}\sqrt{\frac{3}{2}}F^{288} + \frac{1}{8}F^{789} - \frac{5}{24}F^{2288} + \frac{1}{8}F^{3388}$$

$$f^{*5568} = \frac{263}{41472}F^{33} + \frac{505}{6912}F^{88} - \frac{11}{288\sqrt{6}}F^{233} - \frac{1}{32}\sqrt{\frac{3}{2}}F^{288} - \frac{1}{8}F^{789} - \frac{5}{24}F^{2288} + \frac{1}{8}F^{3388}$$

$$f^{*5569} = -\frac{451}{10368}F^{33} - \frac{19}{384}F^{88} + \frac{5}{36\sqrt{6}}F^{233} + \frac{1}{6\sqrt{6}}F^{288} + \frac{1}{18}F^{3333} - \frac{1}{4}F^{8899}$$

$$f^{*55610} = \frac{5}{512}F^{33} - \frac{539}{4608}F^{88} - \frac{19}{288\sqrt{6}}F^{233} + \frac{1}{32}\sqrt{\frac{3}{2}}F^{288} - \frac{1}{24}F^{2288} - \frac{1}{18}F^{3333} + \frac{1}{8}F^{3388}$$

$$f^{*551010} = \frac{4799}{13824}F^{33} - \frac{1811}{3072}F^{88} - \frac{55}{144\sqrt{6}}F^{233} + \frac{1}{16}\sqrt{\frac{3}{2}}F^{288} + \frac{1}{6}F^{2288} + \frac{1}{9}F^{3333} - \frac{1}{2}F^{3388} + \frac{1}{4}F^{9999}$$

$$f^{*5678} = \frac{449}{10368}F^{33} + \frac{203}{1728}F^{88} - \frac{1}{24\sqrt{6}}F^{233} - \frac{1}{24\sqrt{6}}F^{288} + \frac{5}{24}F^{2288} - \frac{1}{8}F^{3388}$$

$$f^{*56910} = -\frac{1}{36}F^{33} - \frac{1}{64}F^{88} + \frac{17}{72\sqrt{6}}F^{233} - \frac{1}{24\sqrt{6}}F^{288} - \frac{1}{3}F^{2288} + \frac{1}{18}F^{3333} + \frac{1}{4}F^{8899}$$

3.5.2. Cálculo de valores numéricos del campo de fuerzas canónico para las moléculas de metano, silano y estannano

Una vez determinadas las expresiones particulares de las constantes de fuerza canónicas en función de las constantes de fuerza en términos de coordenadas de simetría para este tipo de moléculas, expresiones que se incluyen en las tablas 3.10, 3.11 y 3.12, se ha realizado el cálculo de valores numéricos del CF canónico en términos de CIVs a partir de los datos numéricos de los campos de fuerzas referidos a las CSIs, obtenidos de las referencias [57] para el metano, [58] para el silano y [59] para el estannano e incluidos en la tabla 3.13.

Los cálculos se han realizado utilizando el programa *Mathematica*[1,2]. Se adjuntan los archivos de cálculo en los Anexos " *Campo de fuerzas canónico cuártico. Molécula CH4*", "*Campo de fuerzas canónico cuártico. Molécula SiH4*" y "*Campo de fuerzas canónico cuártico. Molécula SnH4*".

Los valores de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas, cúbicas y cuárticas obtenidos se han incluido en la tabla 3.14.

Tabla 3.13: Valores de las constantes de fuerza en términos de coordenadas de simetría publicadas en las referencias [57], [58] y [59] para las moléculas de metano, silano y estannano en términos del sistema de nueve CSIs definido en 3.22.

	CH4	SiH4	SnH4		CH_4	SiH_4	SnH_4
<i>ab</i>	F^{ab}			<i>abcd</i>	F^{abcd}		
11	5.46865	3.04428	2.339	1269	-0.04273	0.00005	0.063
22	0.57964	0.4177	0.332	1299	0.14474	0.09065	0.061
33	0.53801	0.511	0.405	1456	40.64855	12.78806	7.985
47	-0.21036	-0.08914	-0.121	1459	0.11859	0.02617	-0.109
44	5.43475	2.9753	2.295	1489	-0.02093	0.05749	0.073
<i>abc</i>	F^{abc}			1789	-0.16567	-0.11162	-0.075
111	-15.17114	-6.72559	-4.916	2222	0.17308	0.16525	0.209
122	-0.25438	-0.164	-0.112	2266	-0.19706	-0.10547	-0.147
144	-15.49772	-6.55397	-4.789	3366	-0.43249	-0.22839	-0.140
147	0.06598	0.053	0.150	2269	-0.13777	-0.08371	-0.079
177	-0.22556	-0.149	-0.080	3369	-0.04883	-0.02617	-0.048
222	0.09116	-0.02902	-0.005	2299	0.01744	0.17090	0.219
266	-0.35605	-0.119	-0.164	3399	0.37668	0.301	0.259
269	0.18004	0.133	0.065	2459	0.27554	0.18309	0.124
299	-0.34330	-0.29002	-0.272	2678	-0.06801	-0.045	-0.043
456	-15.57546	-6.51514	-4.753	4444	41.04703	13.102	8.464
459	-0.21811	-0.076	-0.014	4455	41.14033	12.93973	8.076
489	-0.09616	-0.035	-0.032	4447	0.18485	0.036	-0.203
789	0.34391	0.41927	0.331	4458	0.32611	0.059	-0.071
<i>abcd</i>	F^{abcd}			4477	0.09940	0.008	-0.084
1111	37.41710	12.58584	7.926	4578	-0.00523	-0.003	0.034
1122	-0.01264	0.000	-0.082	7788	0.70977	0.758	0.651
1144	39.80537	12.80551	8.106	4488	-0.24415	-0.210	-0.138
1147	0.21886	0.05928	-0.152	4777	-0.39587	-0.24594	-0.193
1177	0.05929	-0.06795	-0.106	4788	-0.14823	-0.0877	-0.057
1222	-0.06147	-0.01703	-0.091	7777	0.49876	0.268	0.487
1266	0.06888	0.04882	0.129	7788	-0.70977	0.75864	0.651

(I) Las unidades son en aJ , y radianes

(II) Valores obtenidos a partir de constantes de fuerza en CSIs publicadas en las tablas 1 y 2 de la referencia [57].

(III) Valores obtenidos a partir de constantes de fuerza en CSIs publicadas en tabla 3 de la referencia [58].

(IV) Valores obtenidos a partir de las constantes de fuerza en CSIs publicadas en las tablas IV y V de la referencia [59].

3.5. Cálculo del campo de fuerzas canónico en CIVs para las moléculas de metano(CH_4), silano (SiH_4) y estannano (SnH_4). **73**

Tabla 3.14: Valores de las constantes de fuerza canónicas calculadas para moléculas del tipo XH_4 en términos de CIVs (las unidades son en $J, \text{Å}$ y radianes)

	CH4	SiH4	SnH4		CH4	SiH4I	SnH4
ij	f^{*ij}			$ijkl$	f^{*ijkl}		
11	5.44837	2.95625	2.306	1158	0.047998	0.007552	-0.006812
12	0.0136225	0.02925	0.011	11510	-0.038546	0.01825	0.015542
15	0.071478	0.031466	0.04278	1188	-0.016396	-0.025353	-0.033116
18	-0.071478	-0.031466	-0.04278	1189	-0.006265	-0.001844	0.002850
55	0.462218	0.3945	0.313167	1234	0.004524	-0.016812	0.006625
56	-0.096607	-0.0695	-0.055333	1235	-0.039691	-0.007867	-0.011225
5 10	-0.075792	-0.1165	-0.091833	1237	0.039691	0.007867	0.011225
ijk	f^{*ijk}			1255	0.274117	0.152275	0.050793
111	-31.0129	-13.099	-9.56688	1256	-0.050546	-0.028227	-0.005464
112	0.602575	-0.031	-0.024875	12510	-0.057274	-0.028085	-0.015972
115	0.0537861	0.0081317	-0.048083	1266	0.008944	-0.001629	0.001499
118	-0.0537861	-0.008132	0.048083	1267	0.003174	0.017981	0.006291
123	0.0213875	-0.012	-0.006875	1268	-0.015679	-0.0120191	-0.013209
125	-0.203224	-0.079961	-0.105325	1269	0.035523	0.023186	0.015141
126	0.0513914	0.017176	0.023671	12610	0.005749	0.004102	0.000922
12 10	-0.002342	0.011256	0.01064	121010	-0.021261	-0.0132269	-0.019513
155	-0.181764	-0.123052	-0.070875	1555	0.233115	0.149188	0.102227
156	0.0212732	0.026503	0.007039	1556	0.038011	0.016913	0.021111
158	0.0473443	0.023344	0.018594	1558	-0.083214	-0.048032	-0.039296
15 10	0.013993	0.009917	0.001333	15510	-0.08995	-0.060508	-0.041203
188	-0.01265	-0.004724	-0.004568	1567	0.018111	0.010151	-0.006232
189	-0.029062	-0.017596	-0.005633	1568	-0.015679	-0.011300	-0.009266
555	-0.426694	-0.395299	-0.346358	1569	-0.010319	-0.004562	0.002358
556	0.0164991	0.018964	0.019414	1588	0.033676	0.017855	0.019717
5510	0.242473	0.179612	0.158187	1589	0.001615	0.012926	-0.007334
567	-0.116659	-0.159141	-0.122359	15810	0.003684	0.004289	-0.004439
568	0.126523	0.137137	0.111694	151010	-0.015821	-0.003287	-0.015407
569	-0.0335396	-0.010282	-0.016024	1888	-0.058089	-0.033060	-0.044577
$ijkl$	f^{*ijkl}			1889	-0.022935	-0.010286	-0.008428
1111	162.072	51.3872	32.2646	18910	-0.067408	-0.042008	-0.040089
1112	-0.727481	-0.082562	-0.022375	5555	0.604056	0.632219	0.689126
1115	-0.31021	-0.063905	0.153707	5556	0.032895	-0.005015	-0.026233
1118	0.31021	0.063905	-0.153707	55510	0.203826	0.202144	0.094931
1122	-0.171176	0.067187	0.112625	5566	0.274251	0.294467	0.255252
1123	0.060001	-0.015562	-0.037375	5567	0.0534414	0.0849353	0.067495
1125	0.0241239	0.010056	0.063667	5568	-0.051512	-0.0489940	-0.038213
1126	0.0237366	-0.003127	-0.016410	5569	-0.213151	-0.212246	-0.017608
1128	-0.043621	-0.0107289	-0.020829	55610	-0.056408	-0.045931	-0.032421
11210	0.015644	0.0176571	0.010811	551010	0.049517	-0.121238	-0.041898
1155	-0.223124	-0.177288	-0.170926	5678	0.133295	0.105671	0.082807
1156	0.0713476	0.070230	0.094775	56910	0.055220	0.090011	0.073979

(I) Para el caso de la molécula CH_4 , se han utilizado los valores de las constantes de fuerza en términos de coordenadas de simetría de la referencia [55]: tercera columna de la Tabla I (cuadráticas) y Tabla II (cúbicas y cuárticas).

(II) Para el caso de la molécula SiH_4 , se han utilizado los valores de las constantes de fuerza en términos de coordenadas de simetría de la referencia [58] recogidos en la Tabla 3.

(III) Para el caso de la molécula SnH_4 , se han utilizado los valores de las constantes de fuerza en términos de coordenadas de simetría de la referencia [59] recogidos en la Tabla IV y V.

3.6. Análisis de los valores numéricos calculados para el campo de fuerzas canónico de las moléculas del tipo $X Y_4(T_d)$

En este capítulo se han analizado tres moléculas del tipo tetrahidruros de los elementos del Grupo IVB (14) de la tabla periódica ($X H_4(T_d)$), concretamente aquellos conteniendo como átomo central X el de carbono (C), silicio (Si) y estaño (Sn), que son para las que se han encontrado publicados datos acerca de sus campos de fuerza cuárticos en términos de CSIs. En el estudio comparativo que sigue se va a analizar la influencia del átomo central en la magnitud de varias de las Constantes de Fuerza Canónicas (CFCs) referidas a CIVs. El átomo central, X , determinará la longitud del enlace $X - H$ que, geoméricamente, es el único elemento distintivo entre estas tres moléculas tetraédricas.

Este estudio busca poner de manifiesto las posibles ventajas de utilizar las CIVs para describir las vibraciones de los átomos de una molécula en este tipo de especies químicas poliatómicas de alta simetría (T_d).

Por otro lado, un ajuste empírico de la variación de determinadas CFCs, en función de algunas propiedades del átomo central y de algunos parámetros geométricos moleculares, en este caso, el número atómico [78] Z del átomo X y la distancia del enlace $X - H$ en el equilibrio, puede servir como una herramienta para predecir el comportamiento de moléculas del mismo tipo con otros átomos centrales para las que aún no existan datos relativos a sus constantes de fuerzas. Debido a que sólo se han comparado los datos de tres conjuntos completos de las CFCs (para cada una de las tres moléculas estudiadas), el ajuste de cada uno de los conjuntos de tres datos de CFC mediante una curva aproximante por el método de los mínimos cuadrados [77] con tres funciones base coincide con la interpolación de dichos datos en función de la base elegida. Este hecho no nos permite determinar con más fiabilidad la familia de funciones que mejor pueda ajustarlos. Debido a este inconveniente, las predicciones que se puedan hacer en función de cualquier parámetro molecular (longitudes de enlaces, números atómicos, etc) deben corresponder a moléculas del tipo hidruro para las que el valor de dicho parámetro correspondiente a su átomo central esté comprendido en el intervalo que determinen los valores de dicho parámetro correspondientes al carbono, al silicio y al estaño; como de hecho va a suceder con el caso de la molécula de Germano ($Ge H_4$), para la cual no se han encontrado en la bibliografía cualesquiera datos útiles teóricos ó experimentales acerca de su campos de fuerzas anarmónicos cúbicos ó cuárticos.

A la vista de los valores obtenidos para el campo de fuerzas canónico hasta cuártico correspondientes a las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4 , recogidos en la tabla 3.14, se ha realizado un estudio comparativo entre los mismos en el que se han analizado diferentes aspectos cualitativos y cuantitativos de ellos.

- Los valores de algunas CFCs relevantes correspondientes a los campos de fuerzas canónicos cuadráticos, cúbicos y cuárticos de este tipo de moléculas, para el conjunto de todas ellas.
- La variación de los valores de la misma Constante de Fuerza Canónica (CFC) en función de parámetros atómicos y moleculares tales como el número atómico, la energía de enlace y la distancia de enlace.
- La variación, de cuadrática a cúbica y a cuártica, de la correspondiente constante de fuerza canónica en función del parámetro energía de enlace de cada uno de los enlaces $X - H$.

3.6.1. Análisis cualitativo de los valores calculados para las constantes de fuerza canónicas de las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4 .

3.6.1.1. Constantes de fuerza canónicas cuadráticas para las moléculas CH_4 , SiH_4 , SnH_4

El máximo valor numérico, para las tres moléculas y para todas las constantes canónicas cuadráticas que se han calculado, lo alcanza la CFC diagonal f^{*11} , denominada también como f_R^* en la bibliografía [15, 25], que

es el coeficiente del sumando cuadrático ($r_1 r_1 + r_2 r_2 + \dots + r_4 r_4$) del potencial V . Esta CFC está asociada a cada una de las coordenadas internas de la tensión (stretching) del enlace en la forma cuadrática de V . El segundo mayor valor, en los tres casos, corresponde a la CFC diagonal f^{*55} . Dicha CFC es el coeficiente del sumando cuadrático ($r_5 r_5 + r_6 r_6 + \dots + r_{10} r_{10}$) del potencial V , es decir, está asociada a cada una de las coordenadas internas relativas a la deformación de un ángulo interenlaces.

Para apreciar la variación de estas dos CFC en función de la molécula a la que están referidas se representan sus valores en el diagrama de barras de la figura 3.2.

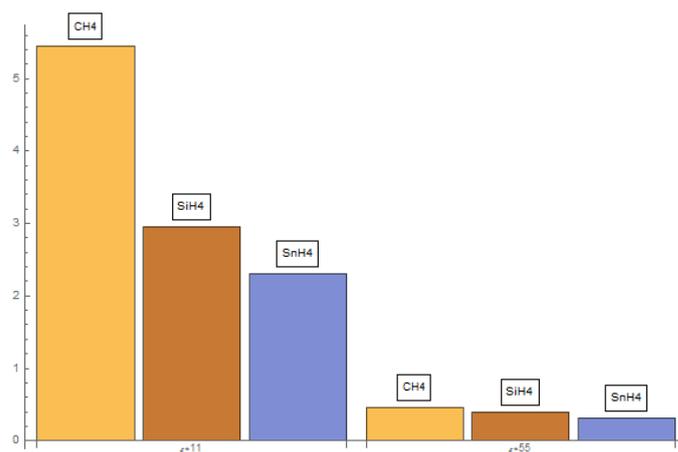


Figura 3.2: Valores de las CFC diagonales cuadráticas f^{*11} y f^{*55} medidas en $aJ\text{\AA}^{-2}$ para las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4 .

3.6.1.2. Constantes de fuerza canónicas cúbicas para las moléculas CH_4 , SiH_4 , SnH_4

Para cada una de las tres moléculas estudiadas, el valor máximo, en valor absoluto, de sus campos de fuerzas canónicos cúbicos corresponde a la CFC diagonal f^{*111} , denominada clásicamente f_{RRR}^* [25]. Dicha CFC está asociada al sumando ($r_1^3 + r_2^3 + \dots + r_4^3$) del potencial V . Los valores de dicha CFC, para cada una de las tres moléculas, son negativos, con magnitudes que varían desde $-31.02 aJ\text{\AA}^{-3}$ a $-9.56 aJ\text{\AA}^{-3}$. Mediante un diagrama de barras, figura 3.3, se han contrastado los valores de la CFC diagonal f^{*111} que representa a las formas cúbicas de cada una de las coordenadas internas de la tensión (stretching) de un enlace $X - Y$ con los correspondientes a la constante f^{*555} , denominada clásicamente $f_{\theta\theta\theta}^*$ [25], asociada al sumando ($r_5^3 + r_6^3 + \dots + r_{10}^3$) que representa a las formas cúbicas de cada una de las coordenadas relativas a la deformación (bending) de un ángulo interenlaces.

3.6.1.3. Constantes de fuerza canónicas cuárticas para las moléculas CH_4 , SiH_4 , SnH_4

Para estas CFCs cuárticas, de la misma forma que para las cuadráticas y las cúbicas, el valor máximo corresponde a la CFC diagonal f^{*1111} (denominada clásicamente f_{RRRR}^* [25]), asociada a los sumandos cuárticos de V del tipo r_i^4 , ($i = 1, 2, 3, 4$), es decir, a las formas cuárticas que representan tensiones (stretching) de un enlace $X - Y$ de la molécula en cuestión. La siguiente constante canónica cuártica que alcanza mayores valores absolutos corresponde a f^{*5555} , asociada a las formas cuárticas r_i^4 , ($i = 5, 6, \dots, 10$), que representan las deformaciones (bending) de un único ángulo interenlaces. El diagrama de barras de la figura 3.4 muestra las variaciones de dichas constantes canónicas.

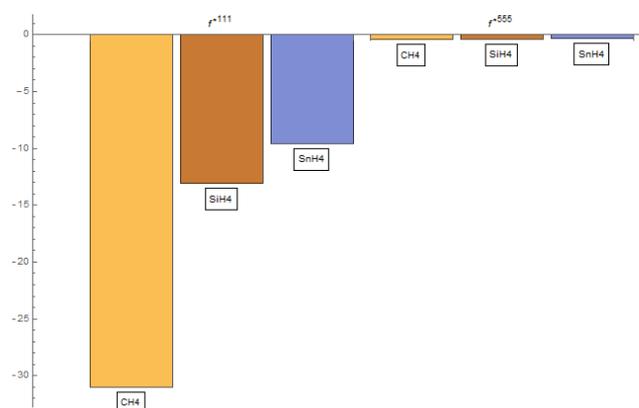


Figura 3.3: Valores de las CFCs cúbicas f^{*111} y f^{*555} medidas en $aJ\text{\AA}^{-3}$ para las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4 .

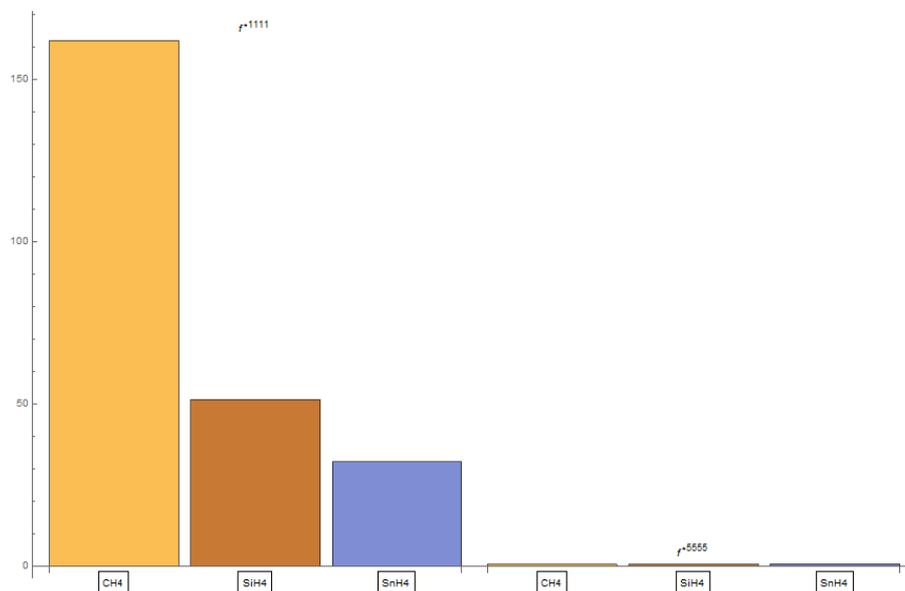


Figura 3.4: CFCs cuárticas f^{*1111} y f^{*5555} medidas en $aJ\text{\AA}^{-4}$ para las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4 .

3.6.1.4. Observaciones

- Se puede comprobar en los diagramas de las figuras 3.2, 3.3 y 3.4 que, en general, los valores absolutos de cada una de las constantes de fuerza que se han analizado, para los distintos grados considerados, son mayores los correspondientes a la molécula CH_4 , les siguen los correspondientes a la molécula SiH_4 y, los menores son los correspondientes a la molécula SnH_4 . Sin embargo, hay casos concretos, sobre todo para las moléculas de silano y estannano, de CFCs que no se ajustan a dicho comportamiento monótono. Son, sobre todo, CFCs asociadas, a la vez, a la coordenada r_5 o r_8 (que representan la deformación de un ángulo interenlaces) y r_1 que representa la tensión de un enlace $X - Y$. Así, por ejemplo las CFCs f^{*15} , f^{*18} , f^{*115} , f^{*1115} o f^{*1118} presentan valores con menores valores absolutos para la molécula de silano que para la del estannano. Otra excepción a la antes referida monotonicidad decreciente (según varían los átomos X de las moléculas analizadas en el sentido $C \rightarrow Si \rightarrow Sn$) a de los valores absolutos de las CFCs, se presenta para la CFC diagonal cuártica f^{*5555} que presenta monotonicidad creciente según dicha variación.

3.6.2. Análisis cuantitativo de los valores calculados para las constantes de fuerza canónicas de las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4 y estimación de los correspondientes valores para las moléculas PbH_4 y GeH_4 .

En este apartado se van a aplicar técnicas de análisis numérico para ajustar la variación de los valores de las CFCs calculadas para las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4 en función de parámetros numéricos correspondientes al átomo central o a la molécula.

Dichos ajustes se han hecho aproximando la variación de la misma CFC correspondiente a las tres moléculas estudiadas en función del parámetro número atómico Z [78] del átomo X ($X = C, Si, Sn$) y en función de la longitud del enlace $X-H$. Estos ajustes nos han permitido hacer una predicción para los valores de las CFCs diagonales cuadráticas, cúbicas y cuárticas para las moléculas de germano (GeH_4) y plumbano (PbH_4).

3.6.2.1. Análisis de regresión de los valores de de las CFCs f^{*11} , f^{*111} y f^{*1111} correspondientes a las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4 .

Se ha analizado la variación de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas, cúbicas y cuárticas asociadas a la tensión (stretching) de un solo enlace (constantes que en este trabajo se han escrito como f^{*11} , f^{*111} y f^{*1111}) en función de la longitud correspondiente a cada uno de los tres enlaces ($C-H$, $Si-H$ y $Sn-H$) y en función del número atómico [78] Z del átomo X . En ambos casos se han hecho predicciones para los valores de las correspondientes CFCs para las moléculas de germano (GeH_4) y plumbano (PbH_4).

a) Análisis de regresión de los valores de las constantes de fuerza canónicas f^{*11} , f^{*111} y f^{*1111} en función de la longitud correspondiente a cada uno de los tres enlaces ($C-H$, $Si-H$ y $Sn-H$)

Estas CFCs diagonales están asociadas a la tensión (stretching) de un solo enlace. Se ha considerando para la molécula de metano la longitud del enlace $C-H$ dada en la referencia [57] calculada a nivel cc - pVQZ de 1.0879 Å, para el silano la correspondiente longitud del enlace $Si-H$ dada en la referencia [58], calculada al nivel VQZ, de 1.47872 Å y para el estannano la longitud del enlace $Sn-H$ dada en la referencia [59], calculada al nivel VQZ, de 1.6780 Å. Las variaciones de las constantes de fuerza canónicas consideradas se han ajustado a tres parábolas, una por cada una de las constantes de fuerza (f^{*11} , f^{*111} y f^{*1111}). Las parábolas que ajustan dichos datos han resultado ser:

$$(3.25) \quad \begin{aligned} &5.77577r^2 - 21.3372r + 21.8786 \quad \text{para la constante de fuerza diagonal cuadrática } f^{*11} \\ &-49.4817r^2 + 173.866r - 162.001 \quad \text{para la constante de fuerza diagonal cúbica } f^{*111} \\ &331.59r^2 - 1140.79r + 1013.24 \quad \text{para la constante de fuerza diagonal cuártica } f^{*1111}, \end{aligned}$$

(3.26)

siendo r la longitud del $X-H$ enlace en Å.

Las parábolas obtenidas son convexas para las series de CFC que son positivas (cuadráticas y cuárticas), es decir, el coeficiente de r^2 es positivo, puesto que la forma que, gráficamente, siguen los datos calculados para las constantes cuadráticas y cuárticas es, en ambos casos, una forma convexa; es cóncava para las cúbicas, ajustándose también a la variación de los datos correspondientes a las CFC diagonales f^{*111} cúbicas. En este punto se difiere del ajuste propuesto en la referencia [15] que consideraba una aproximación parabólica cóncava para las CFC cuadráticas cuya expresión era $-13.4r^2 + 36.65r - 18.05$.

Las gráficas de los referidos ajustes parabólicos dados en las ecuaciones 3.28 se muestran en la figura 3.5.

Considerando el análisis que se hace en la bibliografía [15], en relación a las CFCs cuadráticas en términos

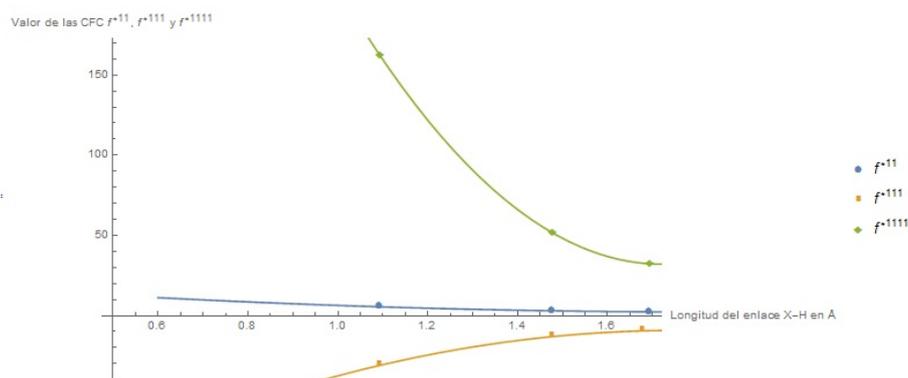


Figura 3.5: Variación de las constantes f^{*11} , f^{*111} y f^{*1111} en función de la longitud del enlace $C-H$, $Si-H$, $Sn-H$ en Å

de CIVs, se puede llegar a estimar el valor de las constantes de fuerza del tipo f_r^* (asociadas a variaciones de la longitud de un único enlace) considerando los datos de las refs. [79,80]. En este trabajo se han aportado las funciones de ajuste que pueden utilizarse para hacer esa estimación para las constantes canónicas cúbicas y cuárticas.

Así, si se utiliza, para la molécula de plumbano (PbH_4), la longitud del enlace $Pb-H$ [80] de 1.742 Å y para la molécula de germano (GeH_4), la longitud del enlace $Ge-H$ [79] de 1.525 Å. La estimación de los valores de las CFCs relacionadas con al tensión (stretching) del enlace $X-H$ correspondientes a la molécula de plumbano pueden carecer de fiabilidad puesto que la longitud de su enlace $Pb-H$ está fuera del rango en Å[1.0879, 1.6780] que es dónde es posible, con los datos que dsiponemos, hacer la interpolación. Para una buena predicción de su valor sería necesario disponer de más datos o más información en relación al la variación de las CFCs en función de las longitudes de los enlaces. Sin embargo, para la molécula de germano, las estimaciones en función de la longitud del enlace $X-H$ se pueden considerar adecuadas, al estar su correspondiente longitud del enlace $Ge-H$ en el antes mencionado intervalo.

Tabla 3.15: Predicciones para las moléculas de GeH_4 y PbH_4 de los valores de sus CFC diagonales f^{*11} , f^{*111} y f^{*1111} utilizando funciones de la longitud del enlace que interpolan los datos calculados para dichas CFC correspondientes a las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4

Molécula XH_4	Longitud del enlace $X-H$ en Å	Predicción del valor de la CFC f^{*11} en $aJ\text{Å}^{-2}$	Predicción del valor de la CFC f^{*111} en $aJ\text{Å}^{-3}$	Predicción del valor de la CFC f^{*1111} en $aJ\text{Å}^{-4}$
GeH_4	1.525	2.772	-11.931	44.686
PbH_4	1.742	2.236	-9.282	32.212

(I) Valores de las longitudes de enlace del germano (GeH_4) y del plumbano (PbH_4) publicados en ref. [79] en las tablas XI y XIII respectivamente.

b) Análisis de regresión de los valores de las CFCs cuadráticas, cúbicas y cuárticas diagonales f^{*11} , f^{*111} y f^{*1111} en función del número atómico del átomo X Se han considerado los números atómicos del carbono ($X=C$), $\mathcal{Z}_C=6$, del silicio ($X=Si$), $\mathcal{Z}_{Si}=14$ y del estaño ($X=Sn$), $\mathcal{Z}_{Sn}=50$. Se han interpolado [77] las tres series de valores calculados correspondientes a las CFCs f^{*11} , f^{*111} y f^{*1111} utilizando la base $\{1, 1/x, 1/x^2\}$ (representando la variable x la longitud de un enlace genérico $X-H$) que puede modelizar bien el comportamiento asintótico que se observa en sus variaciones en función de dicho número atómico \mathcal{Z} . Las funciones interpolantes que se calculan utilizando dichas bases, además, presentan la ventaja de que su comportamiento es más estable que el de las funciones cuadráticas interpolantes (para las que se utiliza la base $\{1, x, x^2\}$), cuya gráfica corresponde a parábolas, cuando se supera el rango de los datos,

correspondientes al número atómico en este caso, que se hayan utilizado para obtener las funciones interpolantes. Este hecho puede ser positivo en nuestro caso ya que queremos estimar el valor de dichas CFCs diagonales para la molécula PbH_4 , cuyo átomo $X = Pb$ tiene un número atómico $\mathcal{Z}_{Pb} = 82$ que está fuera del rango $[6, 50]$ de los números atómicos de los átomos $X = C$, $X = Si$ y $X = Sn$ que se han utilizado para hacer la interpolación.

Las expresiones de las funciones interpolantes racionales calculadas han sido:

$$(3.27) \quad \begin{aligned} &\text{Para interpolar los valores calculados de la CFC } f^{*11} : 2.185 + \frac{92.206}{x^2} + \frac{4.213}{x} \\ &\text{Para interpolar los valores calculados de la CFC } f^{*111} : -9.356 - \frac{814.200}{x^2} + \frac{5.761}{x} \\ &\text{Para interpolar los valores calculados de la CFC } f^{*1111} : 32.526 + \frac{5388.810}{x^2} - \frac{120.864}{x} \end{aligned}$$

Se ha adjuntado en la figura 3.6 la representación gráfica de dichas funciones junto con los datos correspondientes a los valores calculados de las CFCs diagonales en función del número atómico \mathcal{Z} del átomo X .

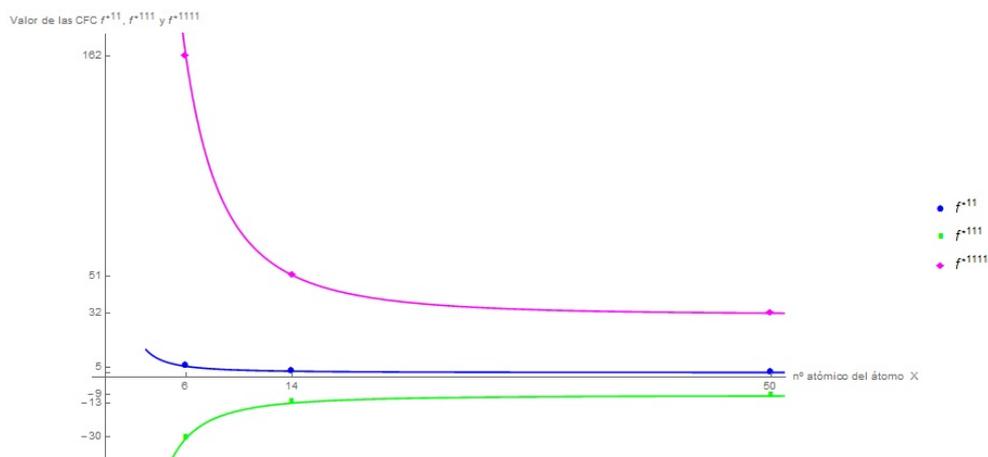


Figura 3.6: Interpolación de las constantes f^{*11} (en $aJ\text{\AA}^{-2}$), f^{*111} (en $aJ\text{\AA}^{-3}$) y f^{*1111} ($aJ\text{\AA}^{-4}$) en función del número atómico de los átomos C , Si y Sn .

Se ha estimado, utilizando estas interpolaciones racionales para las CFCs diagonales f^{*11} , f^{*111} y f^{*1111} en función del número atómico \mathcal{Z} , los valores de dichas CFCs que corresponderían a las moléculas GeH_4 y PbH_4 considerando el número atómico del plomo ($\mathcal{Z}_{Pb} = 82$) y el del germanio ($\mathcal{Z}_{Ge} = 32$).

Tabla 3.16: Predicciones para las moléculas de GeH_4 y PbH_4 de los valores de sus CFCs diagonales f^{*11} , f^{*111} y f^{*1111} utilizando funciones racionales del número atómico que interpolan los datos calculados para dichas CFCs correspondientes a las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4

Molécula XH_4	Número atómico del átomo X	Predicción del valor de la CFC f^{*11} en $aJ\text{\AA}^{-2}$	Predicción del valor de la CFC f^{*111} en $aJ\text{\AA}^{-3}$	Predicción del valor de la CFC f^{*1111} en $aJ\text{\AA}^{-4}$
GeH_4	32	2.4066	-9.9715	34.0119
PbH_4	82	2.2499	-9.4073	31.8539

3.6.2.2. Análisis de regresión de los valores de las CFCs diagonales f^{*55} , f^{*555} y f^{*5555} correspondientes a las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4 .

De forma similar al estudio hecho en el apartado anterior para las CFCs diagonales asociadas a la tensión (stretching) de un solo enlace, se ha analizado la variación de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas, cúbicas y cuárticas diagonales asociadas a la deformación del ángulo interenlaces, que se han escrito como f^{*55} , f^{*555} y f^{*5555} , de las moléculas del tipo $XH_4(T_d)$ estudiadas en este capítulo en función de la longitud correspondiente a cada uno de los tres enlaces ($C-H$, $Si-H$ y $Sn-H$) y en función del número atómico [78] \mathcal{X} del átomo X . En ambos casos se han hecho predicciones para los valores de las correspondientes CFCs para las moléculas de germano (GeH_4) y plumbano (PbH_4).

- Para el análisis de la variación de las CFCs diagonales f^{*55} , f^{*555} y f^{*5555} en función de la longitud, r_e , correspondiente a cada uno de los tres enlaces ($C-H$, $Si-H$ y $Sn-H$) se han considerado las longitudes de dichos enlaces recogidas al inicio de este apartado dadas en las referencias [57–59]. Las variaciones de las constantes de fuerza canónicas consideradas se han ajustado a tres parábolas, una por cada una de las constantes de fuerza (f^{*55} , f^{*555} y f^{*5555}). Las parábolas que ajustan dichos datos han resultado ser:

$$(3.28) \quad -0.333r_e^2 + 0.680r_e + 0.116 \quad \text{para la constante de fuerza diagonal cuadrática } f^{*55}$$

$$0.241r_e^2 - 0.538r_e - 0.127 \quad \text{para la constante de fuerza diagonal cúbica } f^{*555}$$

$$0.316r_e^2 - 0.740r_e + 1.035 \quad \text{para la constante de fuerza diagonal cuártica } f^{*5555},$$

(3.29)

siendo r_e la longitud del enlace en Å.

En la figura 3.6 se muestra la representación gráfica, en función de la longitud de enlace r_e , de dichas funciones junto con los datos correspondientes a los valores calculados de dichas CFCs diagonales para las correspondientes moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4 .

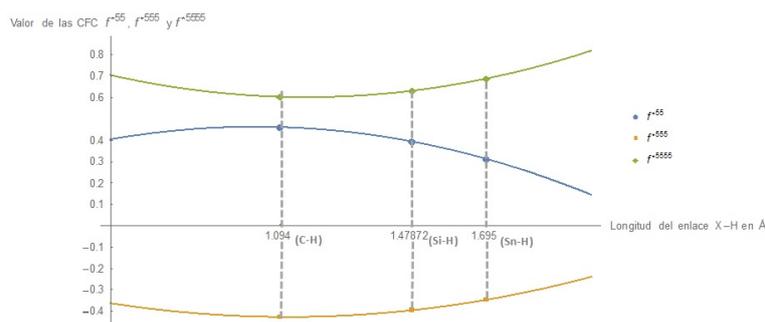


Figura 3.7: Interpolación parabólica de las CFCs diagonales f^{*55} , f^{*555} y f^{*5555} en función de la longitud del enlace $X-H$ para las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4 .

Para predecir el valor de estas CFCs diagonales que corresponderían a las moléculas de plumbano (PbH_4) y germano (GeH_4) se han considerado las longitudes del enlace $Pb-H$ de 1.742Å y del enlace $Ge-H$ de 1.525Å de la ref. [80]. Con las reservas indicadas al inicio del apartado 3.6 sobre la bondad del ajuste tipo interpolatorio que se ha hecho, se han calculado los valores que corresponderían a dichas CFCs para estas dos moléculas, valores que están recogidos en la tabla 3.17

Tabla 3.17: Predicciones para las moléculas de GeH_4 y PbH_4 de los valores de sus CFC diagonales f^{*55} , f^{*555} y f^{*5555} utilizando funciones de la longitud del enlace que interpolan los datos calculados para dichas CFC correspondientes a las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4

Molécula XH_4	Longitud del enlace $X-H$ en Å	Predicción del valor de la CFC f^{*55} en $aJ\text{Å}^{-2}$	Predicción del valor de la CFC f^{*555} en $aJ\text{Å}^{-3}$	Predicción del valor de la CFC f^{*5555} en $aJ\text{Å}^{-4}$
GeH_4	1.525	0.380	-0.387	0.642
PbH_4	1.742	0.291	-0.333	0.705

(I) Valores de las longitudes de enlace del germano (GeH_4) y del plumbano (PbH_4) publicados en ref. [79] en las tablas XI y XIII respectivamente.

- Análisis de regresión de las CFCs cuadráticas, cúbicas y cuárticas diagonales f^{*55} , f^{*555} y f^{*5555} en función del número atómico [78] \mathcal{Z} del átomo X (para $X = C$, $\mathcal{Z} = 6$, para $X = Si$, $\mathcal{Z} = 14$ y para $X = Sn$, $\mathcal{Z} = 50$).

Se han interpolado [77] las tres series de valores calculados correspondientes a las CFCs f^{*55} , f^{*555} y f^{*5555} utilizando la base $\{1, 1/z, 1/z^2\}$ que puede modelizar bien el comportamiento asintótico que se observa en sus variaciones en función de dicho número atómico \mathcal{Z} . Como uno de nuestros objetivos es el de estimar el valor de dichas CFCs diagonales para la molécula PbH_4 , cuyo átomo $X = Pb$ tiene un número atómico $\mathcal{Z} = 82$ que está fuera del rango $[6, 50]$ de los números atómicos \mathcal{Z} de los átomos $X = C$, $X = Si$ y $X = Sn$ que se han utilizado para hacer la interpolación, la base elegida proporciona más estabilidad en el comportamiento de las funciones interpolantes cuando el valor del número atómico \mathcal{Z} varía hasta $\mathcal{Z} = 82$.

Las expresiones de las funciones interpolantes calculadas han sido:

$$\begin{aligned}
 &\text{Para interpolar los valores calculados de la CFC } f^{*55} : 0.273059 - \frac{5.93481}{z^2} + \frac{2.12409}{z} \\
 (3.30) \quad &\text{Para interpolar los valores calculados de la CFC } f^{*555} : -0.321268 + \frac{4.24081}{z^2} - \frac{1.33936}{z} \\
 &\text{Para interpolar los valores calculados de la CFC } f^{*5555} : 0.719154 + \frac{5.52823}{z^2} - \frac{1.61196}{z}
 \end{aligned}$$

Se ha adjuntado en la figura 3.8 la representación gráfica de dichas funciones junto con los datos correspondientes a los valores calculados de las CFCs diagonales en función del número atómico \mathcal{Z} del átomo X .

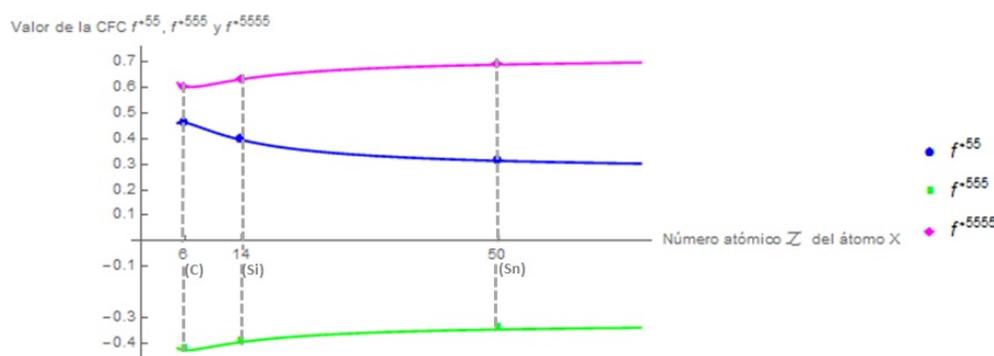


Figura 3.8: Variación de las constantes f^{*55} (en $aJrad^{-2}$), f^{*555} (en $aJrad^{-3}$) y f^{*5555} ($aJrad^{-4}$) en en función del número atómico de los átomos C , Si y Sn .

Se ha estimado, utilizando estas interpolaciones racionales para las CFCs diagonales f^{*55} , f^{*555} y f^{*5555}

en función del número atómico \mathcal{Z} , los valores de dichas CFCs que corresponderían a las moléculas GeH_4 y PbH_4 considerando el número atómico del plomo ($\mathcal{Z} = 82$) y el del germanio ($\mathcal{Z} = 32$). Estas estimaciones de los correspondientes valores de las CFCs se recogen en la tabla 3.18.

Tabla 3.18: Predicciones para las moléculas de GeH_4 y PbH_4 de los valores de sus CFC diagonales f^{*55} , f^{*555} y f^{*5555} utilizando funciones racionales del número atómico que interpolan los datos calculados para dichas CFC correspondientes a las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4

Molécula XH_4	Número atómico del átomo X	Predicción del valor de la CFC f^{*55} en $aJrad^{-2}$	Predicción del valor de la CFC f^{*555} en $aJrad^{-3}$	Predicción del valor de la CFC f^{*5555} en $aJrad^{-4}$
GeH_4	32	0.333	-0.358	0.674
PbH_4	82	0.298	-0.3369	0.700

4

CAMPO DE FUERZAS CANÓNICO EN COORDENADAS INTERNAS DE VALENCIA SIMPLES CURVILÍNEAS PARA MOLÉCULAS DEL TIPO $XY_3Z (C_{3v})$

Con el objetivo de llevar a cabo un análisis sobre la comparabilidad y posible transferibilidad de los campos de fuerzas canónicos, más allá de los términos cuadráticos, se van a calcular las expresiones del campo de fuerzas canónico hasta grado tres para las moléculas ramificadas del tipo $XY_3Z (C_{3v})$. La metodología que se va a aplicar es la misma que la aplicada para la determinación de los campos de fuerza canónicos correspondientes a las moléculas de los tipos $XY_3 (D_{3h})$ y $XY_4 (T_d)$. Sin embargo, como este tipo de moléculas tiene más baja simetría que las analizadas anteriormente, las expresiones generales de los campos de fuerzas canónicas calculadas para estas moléculas tromposimétricas tienen más complejidad formal.

Esta complejidad se debe a que, para ellas, existen dos clases distintas de ángulos interenlaces (ver figura 4.1). Cuando la molécula está en equilibrio, estos dos tipos de ángulos estarán ligados por una relación geométrica dependiente de un parámetro, indeterminado en principio, que variará según los valores concretos para cada molécula de dichos ángulos de uno y otro tipo y que, en el caso particular de que el valor de ambos fuese el mismo, coincidirían con el correspondiente al del ángulo tetraédrico. En general, el hecho descrito dificulta la obtención de las expresiones generales de los campos de fuerzas canónicos para las moléculas de tipo $XY_3Z(C_{3v})$, en relación a las del tipo $XY_3 (D_{3h})$ y $XY_4(T_d)$ estudiadas en los capítulos anteriores. Para los de estos dos últimos tipos, los valores de los ángulos que forman cualesquiera dos de sus enlaces en el equilibrio toman los valores $2\pi/3$ y $\arccos(-1/3)$, respectivamente.

La complejidad de las expresiones de la forma polinómica de la relación de redundancia entre las CIVs para este tipo de moléculas (en función del parámetro angular antes referido) ha imposibilitado, en este trabajo, el cálculo del sumando cúbico del proyector ortogonal por el método general expuesto en el apartado 1.3.1.2 del Capítulo 1 y utilizado, como se ha dicho más arriba, para los casos de las moléculas $XY_3 (D_{3h})$ y $XY_4(T_d)$. Como consecuencia, no se han podido obtener las expresiones generales de las constantes de fuerza canónicas cuárticas, aunque sí las cuadráticas y las cúbicas. Sin embargo, si se utiliza la propuesta alternativa para calcular dicho proyector, analizada en el apartado 1.3.1.4 del Capítulo 1, la complejidad de los cálculos disminuye y sí se pueden calcular los términos cúbicos del proyector ortogonal, los cuales, aunque de hecho los hemos obtenido para la serie de moléculas de este tipo estudiadas aquí, no han llegado a aplicarse en esta

tesis, dado que no hemos podido disponer de valores bibliográficos ni propios útiles para las constantes de fuerzas cuárticas de tal serie de moléculas.

Así pues, en este capítulo, se van a obtener, primero, las expresiones teóricas generales de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas y cúbicas para moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$, aplicándose, posteriormente, por un lado, a los casos concretos de moléculas derivadas del metano, como son los Tri-halo metanos (CH_3Z , con $Z = F, Cl, Br, I$), y, por otro, moléculas de la familia XH_3Z (con $X = C, Si, Ge, Sn$) y ($Z = F, Cl, Br, I$), para las cuales existen datos calculados ab initio, completos para los dos primeros e incompletos para el caso de los cuárticos, de sus campos de fuerza cuadráticos, cúbicos y cuárticos en la bibliografía [60, 61, 81–89, 91] a distintos niveles de teoría.

4.1. Coordenadas internas de valencia simples (CIVs) curvilíneas definidas para el análisis vibracional de las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$

Este tipo de moléculas pentatómicas ramificadas [16] presentan nueve grados de libertad vibracionales ($n = 3 \times N - 6$, siendo $N = 5$). Las mismas contienen un enlace del tipo $X - Z$ y tres enlaces equivalentes del tipo $X - Y$, que se han escrito de la forma $X - Y(i)$ ($i = 1, 2, 3$). Se ha representado por R_{0Z} la longitud del enlace $X - Z$ en el equilibrio y por R_{0Y} la longitud común de los enlaces $X - Y(i)$ ($i = 1, 2, 3$), asimismo, en el equilibrio. Estos cuatro enlaces, en el equilibrio, definen:

- Tres ángulos iguales entre sí entre el enlace $X - Z$ y cada uno de los tres enlaces $X - Y(i)$, representados por θ_0 .
- Tres ángulos iguales entre sí entre cada dos enlaces distintos del tipo $X - Y(i)$, representados por θ_1 .

En la figura 4.1 se puede observar la distribución simplificada de estos parámetros geométricos en el equilibrio:

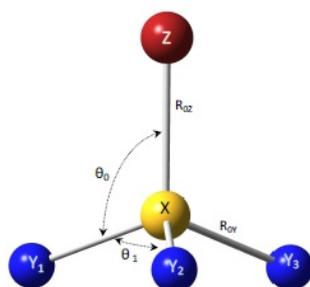


Figura 4.1: Estructura geométrica de las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$ en equilibrio.

Para describir los desplazamientos de los cinco átomos que componen este tipo de moléculas a lo largo de sus diferentes grados de libertad vibracionales se utilizan diez CIVs, relacionadas con la configuración geométrica antes descrita. Siguiendo la notación establecida en el apartado 2.1 del capítulo relativo a la teoría general, se ha establecido el siguiente sistema de coordenadas internas:

- Cuatro CIVs asociadas, cada una de ellas, a la variación de uno de los cuatro enlaces que determinan

a este tipo de moléculas pentatómicas. Dichas coordenadas se definen como sigue:

$$(4.1) \quad \begin{aligned} r_1 &= R_1 - R_{0Z} \\ r_{i+1} &= R_{i+1} - R_{0Y} \quad (i = 1, 2, 3), \end{aligned}$$

representando R_1 y $R_{i+1} (i = 1, 2, 3)$ las longitudes actuales de los enlaces $X - Z$ y $X - Y(i) (i = 1, 2, 3)$, respectivamente.

- Seis CIVs asociadas a las deformaciones de ángulos interenlaces que se definen como sigue (ver figura 4.2):

$$(4.2) \quad \begin{aligned} r_5 &= \theta_{12} - \theta_0; \quad r_6 = \theta_{13} - \theta_0; \quad r_7 = \theta_{14} - \theta_0 \\ r_8 &= \theta_{23} - \theta_1; \quad r_9 = \theta_{24} - \theta_1; \quad r_{10} = \theta_{34} - \theta_1, \end{aligned}$$

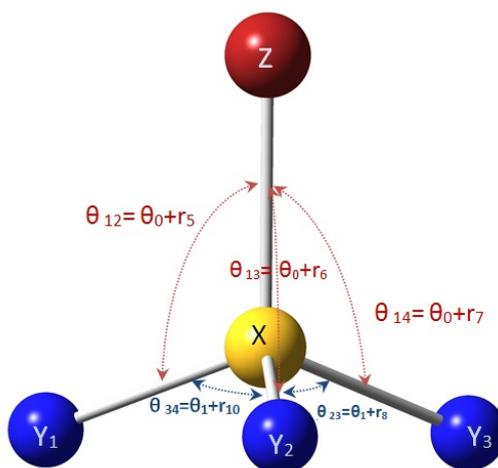


Figura 4.2: CIVs asociadas a las deformaciones angulares definidas para moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$

Se han representado por θ_{1+i} a los ángulos interenlaces actuales determinados, respectivamente, por el enlace del tipo $X - Z$ y un enlace del tipo $X - Y(i) (i = 1, 2, 3)$; por θ_{23} , θ_{24} y θ_{34} a los respectivos tres ángulos interenlaces actuales determinados como sigue:

- θ_{23} por los dos enlaces del tipo $X - Y$, opuestos al enlace $X - Y(1)$,
- θ_{24} por los dos enlaces del tipo $X - Y$ opuestos al enlace $X - Y(2)$
- θ_{34} por los dos enlaces del tipo $X - Y$ opuestos al enlace $X - Y(3)$.

Así, como para describir los desplazamientos de los átomos respecto a sus posiciones de equilibrio en este tipo de moléculas se utilizan diez CIVs y este tipo de moléculas pentatómicas tienen un total de nueve grados de libertad vibracionales, existirá una relación de redundancia que ligará a dichas CIVs entre sí.

4.2. Relación de redundancia que liga a las coordenadas internas de valencia simples (CIVs) definidas para las moléculas ramificadas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$

Para establecer la relación de redundancia que liga a las seis CIVs relativas a deformaciones angulares, definidas en las ecuaciones 4.2, se sigue la misma metodología general establecida por S. Califano en la bibliografía [4], la cual ya fue aplicada en el apartado 3.2 de este trabajo para las moléculas ramificadas del tipo $X Y_4 (T_d)$. Esta metodología se aplica, en general, para establecer las relaciones de redundancia entre las CIVs correspondientes a deformaciones angulares para moléculas ramificadas del tipo $X Y_n$ y, también, para moléculas derivadas de la sustitución parcial de los átomos Y de ellas por otros diferentes $Z, M, N, ..$ etc, como es el caso de las moléculas $X Y_3 Z$ que se aborda en este capítulo.

La diferencia entre las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$ y las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$ (ambas tipologías con cuatro enlaces que contienen al átomo central X) es que los enlaces, en las del primer tipo, no son todos equivalentes entre sí, como lo son en las del segundo tipo, analizadas estas últimas en el capítulo anterior. El hecho antes mencionado hace que la relación de redundancia se complique considerablemente en el caso de las moléculas $X Y_3 Z (C_{3v})$, en relación a aquel de las del tipo $X Y_4 (T_d)$.

Para establecer la relación de redundancia, siguiendo la metodología antes referida y, de forma análoga al proceso descrito en el apartado 3.2 del Capítulo 3 se definen cuatro vectores unitarios, \vec{v}_i , en la dirección de los cuatro enlaces de la molécula [4]:

$$(4.3) \quad \begin{aligned} \vec{v}_1 & \text{ vector unitario en la dirección del enlace } X - Z \\ \vec{v}_{i+1} & \text{ vector unitario en la dirección del enlace } X - Y(i), \quad (i = 1, 2, 3) \end{aligned}$$

Como estos cuatro vectores son dependientes en \mathbb{R}^3 , existe un conjunto de cuatro coeficientes (c_1, c_2, c_3, c_4), no todos nulos, que determinan la relación de dependencia vectorial (ya descrita en el apartado 3.2 del del Capítulo 3 para las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$). Esta relación, siguiendo el mismo proceso descrito en el apartado 3.2.1, pero considerando las CIVs definidas, en este caso, para las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$, da lugar a la siguiente ecuación:

$$(4.4) \quad \begin{vmatrix} 1 & \cos(r_5 + \theta_0) & \cos(r_6 + \theta_0) & \cos(r_7 + \theta_0) \\ \cos(r_5 + \theta_0) & 1 & \cos(r_8 + \theta_1) & \cos(r_9 + \theta_1) \\ \cos(r_6 + \theta_0) & \cos(r_8 + \theta_1) & 1 & \cos(r_{10} + \theta_1) \\ \cos(r_7 + \theta_0) & \cos(r_9 + \theta_1) & \cos(r_{10} + \theta_1) & 1 \end{vmatrix} = 0,$$

siendo θ_0 y θ_1 el valor de los ángulos interenlaces de la molécula en equilibrio definidos en el apartado 4.1.

Esta ecuación constituye la forma determinántica de la relación de redundancia que existe entre las CIVs definidas para este tipo de moléculas. Es una relación entre las seis CIVs relativas a las deformaciones angulares definidas en la ecuación 4.2 y se va a expresar, de forma general, como:

$$(4.5) \quad \varphi(r) = 0, \quad r \in \mathbb{R}^{10},$$

Al desarrollar el determinante de la ecuación 4.4 en serie de potencias alrededor de la posición de equilibrio, esto es, $r_i = 0$ ($i = 1, 2, \dots, 10$), se obtiene la expresión polinómica de la relación de redundancia entre las CIVs definidas para este tipo de moléculas. La expresión resultante es más compleja que la obtenida para el caso de las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$ (expresión 3.9). Esta dificultad, ya comentada, matemáticamente es debida a la dependencia del determinante de la ecuación 4.4 de los parámetros angulares θ_0 y θ_1 . Esa dependencia se ha reducido en nuestro trabajo a un solo parámetro puesto que los ángulos, θ_0 y θ_1 , están relacionados

geoméricamente entre sí [73, 83]. Se ha considerado dicha relación en la forma:

$$(4.6) \quad \theta_1 = \arccos\left(-\frac{1}{2}\sin^2\theta_0 + \cos^2\theta_0\right)$$

El cálculo práctico del desarrollo en serie de potencias, hasta grado tres, de la relación de redundancia dada en la ecuación 4.4 se ha realizado utilizando el programa *Mathematica* [1, 2]. Se ha sustituido en dicha serie el valor del parámetro angular θ_1 en función de θ_0 , según se indica en la ecuación 4.6, y se ha hecho una simplificación trigonométrica de los coeficientes del polinomio obtenido hasta los términos de grado tres. Se adjunta el fichero de cálculo como Anexo *Relación de Redundancia XY3Z*.

Los sumandos lineales, cuadráticos y cúbicos de la referida aproximación polinómica cúbica de la relación de redundancia para este tipo de moléculas, una vez simplificados, se muestran a continuación:

- Sumando lineal del desarrollo polinómico de la relación de redundancia entre las CIVs definidas en la ecuación 4.2 para las moléculas del tipo $X Y_3 Z(C_{3v})$:

$$(4.7) \quad \varphi_1 = K_1(r_5 + r_6 + r_7) + K_2(r_8 + r_9 + r_{10})$$

siendo:

$$(4.8) \quad K_1 = \frac{9}{2}\cos\theta_0\sin^5\theta_0; \quad K_2 = -\frac{3}{8}\sqrt{6}\sqrt{5+3\cos 2\theta_0}\sin^5\theta_0,$$

y θ_0 el ángulo interenlaces de la molécula en equilibrio definido en el apartado 4.1.

- Sumando cuadrático del desarrollo polinómico de la relación de redundancia entre las CIVs, definidas en la ecuación 4.2, para las moléculas del tipo $X Y_3 Z(C_{3v})$:

$$(4.9) \quad \begin{aligned} \varphi_2 = & L_1\left(r_5r_6 + r_5r_7 + r_6r_7 - \frac{3}{4}(r_8^2 + r_9^2 + r_{10}^2) - \frac{1}{2}(r_8r_9 + r_8r_{10} + r_9r_{10})\right) + \\ & + L_2\left(\frac{1}{2}(r_5^2 + r_6^2 + r_7^2) + r_8^2 + r_9^2 + r_{10}^2 + r_8r_9 + r_8r_{10} + r_9r_{10}\right) + \\ & + L_3(r_5r_8 + r_5r_9 + r_2r_8 + r_2r_{10} + r_3r_9 + r_3r_{10}) \end{aligned}$$

siendo:

$$(4.10) \quad L_1 = \frac{3}{4}(1 + 3\cos 2\theta_0)\sin^4\theta_0; \quad L_2 = -\frac{3}{2}\sin^4\theta_0; \quad L_3 = \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}\cos\theta_0\sqrt{5+3\cos 2\theta_0}\sin^4\theta_0$$

y θ_0 el ángulo interenlaces de la molécula en equilibrio definido en el apartado 4.1.

- Sumando cúbico del desarrollo polinómico de la relación de redundancia entre las CIVs, definidas en la ecuación 4.2, para las moléculas del tipo $X Y_3 Z(C_{3v})$:

$$(4.11) \quad \begin{aligned} \varphi_3 = & \frac{N_1}{2}(r_5^2(r_6 + r_7) + r_6^2(r_5 + r_7) + r_7^2(r_5 + r_6) + r_8^2(r_6 - r_7) + r_9^2(r_5 - r_6) + r_{10}^2(r_6 - r_5) + (r_5 + r_6 + r_7)(r_8 + r_9)r_{10}) \\ & + \frac{N_2}{2}\left(\frac{1}{3}(r_5^3 + r_6^3 + r_7^3) + \frac{1}{2}(r_8r_9(r_6 - r_7) + r_8r_{10}(r_7 - r_5) - r_9r_{10}(r_5 - r_6) + r_9^2r_6 + r_{10}^2r_5 + r_8^2r_7)\right) \\ & + N_3(r_5r_6r_8 + r_5r_7r_9 + r_6r_7r_{10}) + \\ & + N_4\left(\frac{1}{3}(r_8^3 + r_9^3 + r_{10}^3) + \frac{1}{8}(r_8(r_9^2 + r_{10}^2 - r_5^2 - r_6^2) + r_9(r_8^2 + r_{10}^2 - r_5^2 - r_7^2) + r_{10}(r_8^2 + r_9^2 - r_6^2 - r_7^2)) + \right. \\ & \left. - \frac{1}{2}(r_5r_6(r_9 + r_{10}) + r_5r_7(r_8r_{10}) + r_6r_7(r_8 + r_9) + r_7r_8(r_5 + r_6)) + \frac{1}{2}(r_5^2r_{10} + r_6^2r_9 + r_7^2r_8)\right) \\ & - \frac{N_5}{6}(r_5^2(r_8r_9) + r_6^2(r_8 + r_{10}) + r_7^2(r_9 + r_{10}) + \frac{1}{3}(r_8^2 + r_9^2 + r_{10}^2) - 18(r_8r_9r_{10})), \end{aligned}$$

siendo:

$$(4.12) \quad \begin{aligned} N_1 &= \frac{3}{4} \cos \theta_0 (1 + 3 \cos 2\theta_0) \sin^3 \theta_0; \quad N_2 = -\frac{9}{2} \cos \theta_0 (3 + \cos 2\theta_0) \sin^3 \theta_0; \\ N_3 &= -\sqrt{3/2} \sqrt{5 + 3 \cos 2\theta_0} \sin^3 \theta_0; \quad N_4 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2}} (1 + 3 \cos 2\theta_0) \sqrt{5 + 3 \cos 2\theta_0} \sin^3 \theta_0 \\ N_5 &= -\frac{3}{8} \sqrt{3/2} \sqrt{(5 + 3 \cos 2\theta_0)^3} \sin^3 \theta_0 \end{aligned}$$

y θ_0 el ángulo interenlaces de la molécula en equilibrio definido en el apartado 4.1.

Las expresiones, en función del ángulo θ_0 , de los coeficientes M_i, M_{ij}, M_{ijk} del desarrollo polinómico hasta grado tres de la redundancia, según la notación establecida en la ecuación 1.20, se resumen en la tabla 4.1.

En el proceso que se ha seguido para determinar las expresiones del campo de fuerzas canónico se ha sustituido la expresión general de la relación de redundancia de la ecuación 4.4 por su desarrollo polinómico de grado tres, estableciéndose dicha relación de redundancia en la forma:

$$(4.13) \quad \varphi(r) = 0, \text{ siendo } \varphi(r) = \varphi_1(r) + \varphi_2(r) + \varphi_3(r),$$

siendo $\varphi_1(r)$ la forma lineal de la relación de redundancia dada en la ecuación 4.7, $\varphi_2(r)$ el sumando cuadrático de dicha relación dado en la ecuación 4.9 y $\varphi_3(r)$ el sumando cúbico dado en la ecuación 4.11.

Tabla 4.1: Coeficientes del desarrollo polinómico hasta grado tres de la relación de redundancia entre las coordenadas internas relativas a deformaciones de ángulos interenlaces definidas para las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$

$M_5 = M_6 = M_7 = K_1$
$M_8 = M_9 = M_{10} = K_2$
$M_{55} = M_{66} = M_{77} = L_2$
$M_{56} = M_{57} = M_{67} = L_1$
$M_{58} = M_{59} = M_{68} = M_{610} = M_{79} = M_{710} = L_3$
$M_{88} = M_{99} = M_{1010} = -\frac{3}{4} M_{56} + 2M_{55}; \quad M_{89} = M_{810} = M_{910} = -\frac{1}{2} M_{12} + 2M_{55}$
$M_{555} = M_{666} = M_{777} = \frac{N_2}{6}$
$M_{556} = M_{566} = M_{557} = M_{558} = M_{566} = M_{577} = M_{588} = M_{599} = M_{667} = M_{677} = M_{688} = M_{61010} = M_{799} = M_{71010} = \frac{N_1}{2}$
$M_{5510} = M_{778} = M_{669} = \frac{N_4}{2}$
$M_{558} = M_{559} = M_{668} = M_{6610} = M_{779} = M_{7710} = M_{888} = M_{999} = M_{101010} = -\frac{N_4}{8} - \frac{N_5}{6}$
$M_{568} = M_{579} = M_{6710} = N_3$
$M_{8910} = N_5$
$M_{569} = M_{578} = M_{678} = M_{679} = M_{5610} = M_{5710} = -\frac{N_4}{2}$
$M_{558} = M_{559} = M_{668} = M_{6610} = M_{779} = M_{7710} = \frac{N_4}{8} - \frac{N_5}{6}$
$M_{5510} = M_{669} = M_{778} = -\frac{N_4}{2}$
$M_{569} = M_{578} = M_{678} = M_{679} = M_{5610} = M_{5710} = -\frac{N_4}{2}$
$M_{5810} = M_{5910} = M_{689} = M_{6910} = M_{789} = M_{7810} = \frac{N_1}{2} - \frac{3N_2}{6}$
$M_{51010} = M_{699} = M_{788} = -\frac{N_1}{2} + \frac{3N_2}{12}$
$M_{6610} = M_{889} = M_{899} = M_{8810} = M_{81010} = M_{9910} = \frac{N_4}{8}$
$M_{888} = M_{999} = M_{1010} = \frac{2N_4}{6} - \frac{N_5}{18}$
$M_{567} = M_{489} = M_{6810} = M_{7910} = 0$

Los coeficientes que se han notado como $K_1, K_2, L_1, L_2, L_3, N_1, N_2, N_3, N_4, N_5$ corresponden a las expresiones de las ecuaciones 4.8, 4.10 y 4.12 respectivamente.

4.3. Proyección ortogonal del espacio \mathbb{R}^{10} en la subvariedad vibracional pura asociada a las moléculas ramificadas del tipo $X Y_3 Z(C_{3v})$

La forma polinómica cúbica de la relación de redundancia, cuyos coeficientes están definidos en la tabla 4.1, determina la forma polinómica del proyector ortogonal que se calcula para este tipo de moléculas (siguiendo la metodología establecida en el apartado 1.3.1.2 del Capítulo 1).

Para obtener los campos canónicos hasta cuárticos en términos de las CIVs, en el caso de este tipo de moléculas, es necesario obtener las formas polinómicas cúbicas de cada una de las componentes del proyector. Dichas formas polinómicas se determinan a partir del desarrollo polinómico hasta grado tres de la relación de redundancia dada en la ecuación 4.13, cuyos coeficientes están reflejados en la tabla 4.1.

Debido a la complejidad, antes mencionada, de dichos coeficientes, no ha sido posible determinar, de forma general, las expresiones de los coeficientes cúbicos del proyector ortogonal en función del parámetro angular θ_0 . Como ya se ha indicado con anterioridad, ante tal circunstancia y el hecho de no haberse podido disponer de datos numéricos referidos a un conjunto completo de constantes de fuerza cuárticas para aplicar las expresiones del CFC cuártico que se obtuviese en este trabajo, sólo se han obtenido las expresiones generales de los CFCs cuadráticos y cúbicos cuyo proceso de cálculo ha sido similar al desarrollado para las moléculas del tipo $X Y_3(D_{3h})$ y $X Y_4(T_d)$ en los Capítulos 3 y 4 de esta tesis.

4.3.1. Expresión general de la subvariedad vibracional pura

Las diez CIVs que se han definido para este tipo de moléculas en el apartado 4.1 verifican la relación $\varphi = 0$, dada en la ecuación 4.13. Esta relación determinará la subvariedad \mathcal{V} de dimensión nueve, llamada *subvariedad vibracional pura*, definida, de forma general, en el apartado 1.2.5 del Capítulo 1. En este caso concreto, se define como:

$$(4.14) \quad \mathcal{V} = \{r \in \mathbb{R}^{10} / \varphi(r) = 0\},$$

siendo φ la función definida, de forma general, mediante la ecuación 4.13

4.3.2. Expresiones generales de las componentes del proyector

Para este tipo de moléculas se define el proyector ortogonal, según lo establecido en el apartado 1.3.1.1 del Capítulo 1 sobre teoría general, como una función vectorial de la forma:

$$(4.15) \quad \begin{aligned} \mathbf{p} : \mathbb{R}^{10} &\longrightarrow \mathcal{V} \\ r &\mapsto \mathbf{p}(r) = \{p_1(r), p_2(r), \dots, p_{10}(r)\}, \end{aligned}$$

cuyas componentes, $p_a(r)$, se expresan en forma polinómica, según lo establecido en el apartado 1.23 de dicho Capítulo.

Para obtener los campos canónicos hasta cúbicos, en términos de las CIVs, es necesario calcular las formas polinómicas cuadráticas de cada una de las componentes del proyector. Estas formas cuadráticas están determinadas, según lo establecido en el apartado 1.3.1.2 del Capítulo 1, a partir del desarrollo polinómico cuadrático de la relación de redundancia dada en la ecuación 4.13.

Como la relación de redundancia se establece sólo entre las seis CIVs relativas a deformaciones (bending) de los ángulos interenlaces, esto es, r_5, r_6, \dots, r_{10} , el proyector dejará invariantes a las cuatro coordenadas internas r_1, r_2, r_3 y r_4 relativas a las tensiones (stretching) de enlace. Así, las cuatro primeras componentes del

proyector serán:

$$(4.16) \quad p_a(r_i) = \delta_{ai} r_a \quad (a = 1, 2, 3, 4) \quad (i = 1, 2, \dots, 10),$$

siendo δ_{ai} la delta de Kronecker.

El resto de las componentes, p_5, p_6, \dots, p_{10} , de la forma cuadrática del proyector ortogonal son funciones de las variables r_5, r_6, \dots, r_{10} y, según lo establecido en la ecuación 1.23, se expresan de forma general como:

$$(4.17) \quad p_a(r) = C_a^i r_i + C_a^{ij} r_i r_j \quad (a = 5, 6, \dots, 10) \quad (i, j, k = 5, 6, \dots, 10)$$

La determinación de estas seis componentes del proyector, esto es, el cálculo de sus coeficientes C_a^i y C_a^{ij} , se aborda siguiendo la metodología establecida en el apartado 1.3.1.2 del Capítulo 1. Dicho cálculo, para el caso concreto de las moléculas $X Y_3 Z (C_{3v})$ que estamos considerando, se simplifica teniendo en cuenta las propiedades de simetría del grupo puntual C_{3v} . Estas propiedades permitirán obtener ciertas componentes del proyector a partir de adecuadas transformaciones de simetría de otras componentes. De esta manera, se podrá reducir el número de componentes a determinar y, por tanto, el número de coeficientes C_a^i y C_a^{ij} a calcular.

Con este propósito se han considerado las siguientes operaciones de este grupo puntual C_{3v} :

1. Reflexión σ_{v1} , con respecto al plano determinado por los átomos X, Z e $Y(1)$, de forma que:

$$(4.18) \quad \sigma_{v1}(r_6) = r_7, \quad \sigma_{v1}(r_7) = r_6, \quad \sigma_{v1}(r_9) = r_{10} \quad \text{y} \quad \sigma_{v1}(r_{10}) = r_9$$

2. Reflexión σ_{v2} , con respecto al plano determinado por los átomos X, Z e $Y(2)$, de forma que:

$$(4.19) \quad \sigma_{v2}(r_5) = r_7, \quad \sigma_{v2}(r_7) = r_5, \quad \sigma_{v2}(r_8) = r_{10} \quad \text{y} \quad \sigma_{v2}(r_{10}) = r_8$$

3. Reflexión σ_{v3} , con respecto al plano determinado por los átomos X, Z e $Y(3)$, de forma que:

$$(4.20) \quad \sigma_{v3}(r_5) = r_6, \quad \sigma_{v3}(r_6) = r_5, \quad \sigma_{v3}(r_8) = r_9 \quad \text{y} \quad \sigma_{v3}(r_9) = r_8$$

Aplicando estas operaciones, si se consideran sólo las componentes p_5 y p_8 del proyector ortogonal, el resto de componentes se pueden obtener tal como se indica a continuación:

1. La componente p_6 se obtiene a partir de la componente p_5 aplicando la reflexión σ_{v3} .
2. La componente p_7 se obtiene a partir de la componente p_5 aplicando la reflexión σ_{v2} .
3. La componente p_9 se obtiene a partir de la componente p_8 aplicando la reflexión σ_{v1} .
4. La componente p_{10} se obtiene a partir de la componente p_8 aplicando la reflexión σ_{v3} .

De esta manera, sólo será necesario determinar los coeficientes C_5^i, C_5^{ij}, C_8^i y C_8^{ij} de las expresiones polinómicas cuadráticas de las componentes p_5 y p_8 .

4.3.2.1. Forma lineal del proyector ortogonal lineal asociado a las moléculas ramificadas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$.

La forma lineal del proyector ortogonal se calcula a partir de la expresión lineal de la relación de redundancia, cuyos coeficientes aparecen determinados, en función del ángulo interenlaces θ_0 , en la ecuación 4.7. El cálculo de esta forma lineal del proyector se ha desarrollado, aplicando el método expuesto en el apartado 1.3.1.3 del Capítulo 1, utilizando el programa *Mathematica* [1, 2]. Se han determinado conjuntamente las

expresiones lineales y cuadráticas del proyector, el proceso de cálculo junto con los resultados obtenidos se adjunta en el Anexo "Proyector cuadrático XY_3Z ".

Las expresiones obtenidas para los coeficientes lineales de las componentes \mathbf{p}_5 y \mathbf{p}_8 , en función del ángulo interenlaces θ_0 definido en el apartado 4.1, son las siguientes:

$$(4.21) \quad p_5(r) = \frac{1}{3K_1^2 + K_2^2} (2K_1^2 + 3K_2^2, -K_1^2, -K_1^2, -K_1K_2, -K_1K_2, -K_1K_2) \begin{pmatrix} r_5 \\ r_6 \\ \vdots \\ r_{10} \end{pmatrix}$$

$$(4.22) \quad p_8(r) = \frac{1}{3K_1^2 + K_2^2} (-K_1K_2, -K_1K_2, -K_1K_2, 3K_1^2 + 2K_2^2, -K_2^2, -K_2^2) \begin{pmatrix} r_5 \\ r_6 \\ \vdots \\ r_{10} \end{pmatrix}$$

siendo:

$$(4.23) \quad K_1 = \frac{9}{2} \cos \theta_0 \operatorname{sen}^5 \theta_0 \quad \text{y} \quad K_2 = -\frac{3}{8} \sqrt{6} \sqrt{5 + 3 \cos 2\theta_0} \operatorname{sen}^5 \theta_0$$

El resto de las componentes del proyector se obtienen aplicando las operaciones de simetría del grupo puntual C_{3v} , de la manera indicada en el apartado 4.3.2, a las componentes $p_5(r)$ y $p_8(r)$.

4.3.2.2. Sumando cuadrático del proyector ortogonal asociado a las moléculas ramificadas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$.

El cálculo de los coeficientes C_5^{ij} y C_8^{ij} que determinan el sumando cuadrático de las componentes del proyector se ha realizado siguiendo la misma metodología que para el caso lineal, esto es, considerando las relaciones entre las seis componentes del proyector establecidas en el apartado 4.3.2, que permiten reducir el número de coeficientes a determinar.

El proceso de cálculo se ha realizado utilizando el programa *Mathematica* y el fichero donde están implementados dichos cálculos se adjunta en el antes referido anexo *Proyector cuadrático XY_3Z* .

Los resultados obtenidos para los coeficientes C_5^{ij} y C_8^{ij} , después de hacer las simplificaciones correspondientes, son expresiones trigonométricas del parámetro angular θ_0 (definido en el apartado 4.1), que depende de la geometría de cada molécula concreta. Las expresiones generales de dichos coeficientes se incluyen en la tabla 4.2 y se pueden aplicar en los cálculos del proyector ortogonal correspondiente a cualquier molécula del tipo $XY_3Z(C_{3v})$, ya que no se ha particularizado en ella el valor del parámetro angular θ_0 .

Las expresiones generales de las componentes \mathbf{p}_6 y \mathbf{p}_7 se obtienen a partir de la expresión general de la componente \mathbf{p}_5 , aplicando las operaciones de simetría detalladas en el apartado 4.3.2. Asimismo, las expresiones generales de las componentes \mathbf{p}_9 y \mathbf{p}_{10} se obtienen a partir de la expresión general de la componente \mathbf{p}_8 , según lo establecido también en dicho apartado.

Tabla 4.2: Expresiones generales de los coeficientes del sumando cuadrático del desarrollo polinómico de las componentes p_5 y p_8 del proyector para las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$

Coefficientes del sumando cuadrático ($C_{ij}^5 r_i r_j, (i, j = 5, 6, \dots, 10)$) de la componente p_5	
$C_{55}^5 = \frac{2A \cos \theta}{3} (3145 + 4582 \cos(2\theta_0) + 1731 \cos(4\theta_0) + 270 \cos(6\theta_0))$	
$C_{56}^5 = -\frac{A}{3} (5625 \cos(\theta_0) - 3397 \cos(3\theta_0) + 1083 \cos(5\theta_0) + 135 \cos(7\theta_0))$	
$C_{57}^5 = C_{56}^5$	
$C_{58}^5 = -\frac{B}{3} (3107 + 4509 \cos(2\theta_0) + 1761 \cos(4\theta_0) + 270 \cos(6\theta_0))$	
$C_{59}^5 = C_{58}^5$	
$C_{510}^5 = \frac{B}{3} (4771 + 7023 \cos(2\theta_0) + 2649 \cos(4\theta_0) + 405 \cos(6\theta_0))$	
$C_{66}^5 = -\frac{A \cos \theta}{3} (1588 + 2449 \cos(2\theta_0) + 948 \cos(6\theta_0) + 135 \cos(6\theta_0))$	
$C_{67}^5 = -\frac{A}{3} (38619 \cos(\theta_0) + 22817 \cos(3\theta_0) + 7251 \cos(5\theta_0) + 945 \cos(7\theta_0))$	
$C_{68}^5 = -\frac{B}{18} (4550 + 6747 \cos(2\theta_0) + 2634 \cos(4\theta_0) + 405 \cos(6\theta_0))$	
$C_{69}^5 = \frac{B}{18} (11206 + 16479 \cos(2\theta_0) + 6186 \cos(4\theta_0) + 945 \cos(6\theta_0))$	
$C_{610}^5 = C_{69}^5$	
$C_{77}^5 = C_{66}^5; C_{78}^5 = C_{69}^5; C_{79}^5 = C_{68}^5; C_{710}^5 = C_{69}^5$	
$C_{88}^5 = \frac{A}{72} (161743 \cos(\theta_0) + 92910 \cos(3\theta_0) + 28431 \cos(5\theta_0) + 36453645 \cos(7\theta_0))$	
$C_{89}^5 = -\frac{A}{36} (2471 \cos(\theta_0) + 3237 \cos(3\theta_0) + 2079 \cos(5\theta_0) + 405 \cos(7\theta_0))$	
$C_{810}^5 = -\frac{A}{18} (58045 \cos(\theta_0) + 33123 \cos(3\theta_0) + 10017 \cos(5\theta_0) + 1215 \cos(7\theta_0))$	
$C_{99}^5 = C_{88}^5; C_{910}^5 = C_{810}^5$	
$C_{1010}^5 = \frac{A}{72} (65495 \cos(\theta_0) + 33117 \cos(3\theta_0) + 7479 \cos(5\theta_0) + 405 \cos(7\theta_0))$	
Coefficientes del sumando cuadrático ($C_{ij}^8 r_i r_j, (i, j = 5, 6, \dots, 10)$) de la componente p_8	
$C_{55}^8 = -\frac{B}{18} (12524 + 18745 \cos(2\theta_0) + 7452 \cos(4\theta_0) + 1215 \cos(6\theta_0))$	
$C_{56}^8 = -\frac{B}{18} (17170 + 25877 \cos(2\theta_0) + 10494 \cos(4\theta_0) + 1755 \cos(6\theta_0))$	
$C_{57}^8 = -\frac{B}{18} (1414 + 2651 \cos(2\theta_0) + 1674 \cos(4\theta_0) + 405 \cos(6\theta_0))$	
$C_{58}^8 = \frac{A}{18} (126769 \cos(\theta_0) + 73203 \cos(3\theta_0) + 22473 \cos(5\theta_0) + 2835 \cos(7\theta_0))$	
$C_{59}^8 = \frac{A}{9} (22331 \cos(\theta_0) + 12567 \cos(3\theta_0) + 3609 \cos(5\theta_0) + 405 \cos(7\theta_0))$	
$C_{510}^8 = \frac{A}{36} (24295 \cos(\theta_0) + 12741 \cos(3\theta_0) + 3519 \cos(5\theta_0) + 405 \cos(7\theta_0))$	
$C_{66}^8 = C_{55}^8; C_{67}^8 = C_{57}^8; C_{68}^8 = C_{58}^8; C_{69}^8 = C_{510}^8; C_{610}^8 = C_{510}^8$	
$C_{77}^8 = -\frac{-2B \cos^2(\theta_0)}{6\sqrt{6}} (3232 + 4481 \cos(2\theta_0) + 1368 \cos(4\theta_0) + 135 \cos(6\theta_0))$	
$C_{78}^8 = \frac{A}{9} (6575 \cos(\theta_0) + 5097 \cos(3\theta_0) + 2259 \cos(5\theta_0) + 405 \cos(7\theta_0))$	
$C_{79}^8 = C_{510}^8$	
$C_{710}^8 = C_{510}^8$	
$C_{88}^8 = -\frac{2B \cos^2(\theta_0)}{3} (1483 + 1824 \cos(2\theta_0) + 405 \cos(4\theta_0))$	
$C_{89}^8 = -\frac{2B \cos^2(\theta_0)}{3} (557 + 588 \cos(2\theta_0) + 135 \cos(4\theta_0))$	
$C_{810}^8 = C_{89}^8$	
$C_{99}^8 = C_{88}^8$	
$C_{910}^8 = \frac{B 2 \cos^2(\theta_0)}{3} (1295 + 1884 \cos(2\theta_0) + 405 \cos(4\theta_0))$	
$C_{1010}^8 = C_{99}^8$	

I) Se ha definido el ángulo θ_0 como el ángulo interenlaces del tipo $X - Z y X - Y(i)$ de la molécula en equilibrio.

II) Se han considerado los parámetros $A = \frac{1}{(17+15 \cos(\theta_0))^3 \sin(\theta_0)}$ y $B = \frac{\sqrt{10/3+2 \cos(\theta_0)}}{(17+15 \cos(\theta_0))^3 \sin(\theta_0)}$

4.4. Campo de fuerzas canónico para las moléculas del tipo XY_3Z (C_{3v})

Para calcular las expresiones correspondientes al campo de fuerzas canónico cúbico completo, en términos de CIVs relativas a este tipo de moléculas, es necesario, previamente, conocer las constantes de fuerza en dicha base de coordenadas, que deben ser equivalentes debido a la simetría molecular, en este caso, correspondiente al grupo puntual C_{3v} .

Se ha calculado el número de constantes de fuerza diferentes, entre los conjuntos de las cuadráticas, cúbicas y cuárticas, aplicando el teorema de Molien sobre invariantes geométricos. El proceso de cálculo está detallado en el apartado B.5.2.2 del Apéndice 2. Se ha determinado que existen 16 constantes cuadráticas diferentes, 54 cúbicas y 156 cuárticas. Se observa como estos números son considerablemente mayores que los correspondientes a las constantes de fuerza en términos de CIVs para las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$ (7 constantes cuadráticas diferentes, 20 cúbicas y 53 cuárticas) y es consecuencia del menor nivel de simetría molecular (C_{3v}) que presentan estas moléculas con respecto a las moléculas XY_4 , que tienen una alta simetría (T_d).

Este hecho, junto a la complejidad, referida anteriormente, que, para este tipo de moléculas, presenta la expresión de la relación de redundancia, estudiada en el apartado 4.2, aumenta la complicación del proceso de cálculo de las expresiones de los campos de fuerza canónicos.

4.4.1. Clasificación de las constantes de fuerza del mismo grado en CIVs para moléculas del tipo XY_3Z (C_{3v})

El proceso para clasificar cada uno de los tres conjuntos de constantes de fuerza referidas a CIVs (cuadráticas, cúbicas y cuárticas) que se han considerado se ha desarrollado como sigue:

- Se ha considerado la expresión polinómica hasta de grado cuatro del potencial en términos de CIVs, que, para este tipo de moléculas, tiene la forma:

$$(4.24) \quad V = f^{ij} r_i r_j + f^{ijk} r_i r_j r_k + f^{ijkl} r_i r_j r_k r_l, \quad (i, j, k, l = 1, 2, \dots, 10),$$

- Se ha impuesto la condición de que dicha forma polinómica de grado cuatro debe ser invariante a las operaciones de simetría correspondientes al grupo puntual C_{3v} (operaciones detalladas en el apartado B.5.1 del Apéndice 2). Para aplicar dicha condición de invarianza se han elegido dos operaciones independientes que generan dicho grupo: la rotación de $\frac{2\pi}{3}$ radianes, C_3^1 , con respecto al eje de simetría C_3 (coincide con el eje XZ) y la reflexión, σ_{v1} , con respecto al plano de simetría determinado por los átomos X , Z e $Y(1)$.

Se ha utilizado el programa *Mathematica* [2] para transformar, por dichas operaciones de simetría, la expresión polinómica del potencial, dada en la ecuación 4.24, e imponer la condición de invarianza. Esta condición implica la verificación de las siguientes identidades polinómicas:

$$(4.25) \quad \begin{aligned} f^{ij} C_3^1(r_i) C_3^1(r_j) &= f^{ij} r_i r_j \quad \text{y} \quad f^{ij} \sigma_{v1}(r_i) \sigma_{v1}(r_j) = f^{ij} r_i r_j, \\ f^{ijk} C_3^1(r_i) C_3^1(r_j) C_3^1(r_k) &= f^{ijk} r_i r_j r_k \quad \text{y} \quad f^{ijk} \sigma_{v1}(r_i) \sigma_{v1}(r_j) \sigma_{v1}(r_k) = f^{ijk} r_i r_j r_k, \\ f^{ijkl} C_3^1(r_i) C_3^1(r_j) C_3^1(r_k) C_3^1(r_l) &= f^{ijkl} r_i r_j r_k r_l \quad \text{y} \quad f^{ijkl} \sigma_{v1}(r_i) \sigma_{v1}(r_j) \sigma_{v1}(r_k) \sigma_{v1}(r_l) = f^{ijkl} r_i r_j r_k r_l, \end{aligned}$$

para $i, j, k, l = 1, 2, \dots, 10$

Al imponer la verificación de estos grupos de identidades polinómicas, se obtienen seis sistemas de ecuaciones lineales homogéneas, un sistema para cada una de las dos operaciones de simetría y para cada conjunto de constantes de fuerza del mismo grado. Dichos sistemas de ecuaciones determinan

la clasificación de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas. El fichero en el que se ha implementado el proceso de clasificación se adjunta como Anexo " *Clasificación de las constantes de fuerza en CIVs XY_3Z "*.

Las distintas equivalencias obtenidas para las constantes de fuerza cuadráticas y cúbicas en términos de CIVs se detallan en la Tabla 4.3. Las obtenidas para el campo de fuerzas cuártico se detallan en la Tabla 4.4.

Tabla 4.3: Clasificación, debida a la simetría molecular, entre las constantes de fuerza cuadráticas y cúbicas en términos de CIVs correspondientes a las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$.

Constantes de fuerza cuadráticas	
① f^{11}	⑨ $f^{55} = f^{66} = f^{77}$
② $f^{12} = f^{13} = f^{14}$	⑩ $f^{56} = f^{57} = f^{67}$
③ $f^{15} = f^{16} = f^{17}$	⑪ $f^{510} = f^{69} = f^{78}$
④ $f^{18} = f^{19} = f^{110}$	⑫ $f^{88} = f^{99} = f^{1010}$
⑤ $f^{22} = f^{33} = f^{44}$	⑬ $f^{89} = f^{810} = f^{910}$
⑥ $f^{23} = f^{24} = f^{34}$	⑭ $f^{26} = f^{27} = f^{35} = f^{37} = f^{45} = f^{46}$
⑦ $f^{25} = f^{36} = f^{47}$	⑮ $f^{28} = f^{29} = f^{38} = f^{310} = f^{49} = f^{410}$
⑧ $f^{210} = f^{39} = f^{48}$	⑯ $f^{58} = f^{59} = f^{68} = f^{610} = f^{79} = f^{710}$
Constantes de fuerza cúbicas	
① f^{111}	⑳ $f^{568} = f^{579} = f^{6710}$
② $f^{112} = f^{113} = f^{114}$	㉑ $f^{589} = f^{6810} = f^{7910}$
③ $f^{115} = f^{116} = f^{117}$	㉒ $f^{888} = f^{999} = f^{101010}$
④ $f^{118} = f^{119} = f^{1110}$	㉓ $f^{126} = f^{127} = f^{135} = f^{137} = f^{145} = f^{146}$
⑤ $f^{122} = f^{133} = f^{144}$	㉔ $f^{128} = f^{129} = f^{138} = f^{1310} = f^{149} = f^{1410}$
⑥ $f^{123} = f^{124} = f^{134}$	㉕ $f^{158} = f^{159} = f^{168} = f^{1610} = f^{179} = f^{1710}$
⑦ $f^{125} = f^{136} = f^{147}$	㉖ $f^{223} = f^{224} = f^{233} = f^{244} = f^{334} = f^{344}$
⑧ $f^{1210} = f^{139} = f^{148}$	㉗ $f^{226} = f^{227} = f^{335} = f^{337} = f^{445} = f^{446}$
⑨ $f^{155} = f^{166} = f^{177}$	㉘ $f^{228} = f^{229} = f^{299} = f^{338} = f^{3310} = f^{449} = f^{4410}$
⑩ $f^{156} = f^{157} = f^{167}$	㉙ $f^{235} = f^{236} = f^{245} = f^{247} = f^{346} = f^{347}$
⑪ $f^{1510} = f^{169} = f^{178}$	㉚ $f^{239} = f^{2310} = f^{248} = f^{2410} = f^{348} = f^{349}$
⑫ $f^{188} = f^{199} = f^{11010}$	㉛ $f^{256} = f^{257} = f^{356} = f^{367} = f^{369} = f^{457} = f^{467}$
⑬ $f^{189} = f^{1810} = f^{1910}$	㉜ $f^{258} = f^{259} = f^{368} = f^{3610} = f^{479} = f^{4710}$
⑭ $f^{222} = f^{333} = f^{444}$	㉝ $f^{266} = f^{277} = f^{355} = f^{357} = f^{377} = f^{455} = f^{466}$
⑮ $f^{225} = f^{336} = f^{447}$	㉞ $f^{268} = f^{279} = f^{358} = f^{3710} = f^{459} = f^{4610}$
⑯ $f^{2210} = f^{339} = f^{448}$	㉟ $f^{269} = f^{278} = f^{3510} = f^{378} = f^{4510} = f^{469}$
⑰ f^{234}	㊱ $f^{2610} = f^{2710} = f^{359} = f^{379} = f^{458} = f^{468}$
⑱ $f^{237} = f^{246} = f^{345}$	㊲ $f^{288} = f^{299} = f^{388} = f^{31010} = f^{499} = f^{41010}$
㉑ $f^{238} = f^{249} = f^{3410}$	㊳ $f^{2810} = f^{2910} = f^{389} = f^{3910} = f^{489} = f^{4810}$
㉒ $f^{255} = f^{366} = f^{477}$	㊴ $f^{556} = f^{557} = f^{566} = f^{577} = f^{667} = f^{677}$
㉓ $f^{2510} = f^{369} = f^{478}$	㊵ $f^{558} = f^{559} = f^{668} = f^{6610} = f^{779} = f^{7710}$
㉔ $f^{267} = f^{357} = f^{456}$	㊶ $f^{569} = f^{5610} = f^{578} = f^{5710} = f^{678} = f^{679}$
㉕ $f^{289} = f^{3810} = f^{4910}$	㊷ $f^{588} = f^{599} = f^{688} = f^{61010} = f^{799} = f^{71010}$
㉖ $f^{21010} = f^{399} = f^{488}$	㊸ $f^{5810} = f^{5910} = f^{689} = f^{6910} = f^{789} = f^{7810}$
㉗ $f^{555} = f^{666} = f^{777}$	㊹ $f^{888} = f^{999} = f^{101010}$
㉘ $f^{5510} = f^{669} = f^{778}$	㊺ $f^{889} = f^{8810} = f^{899} = f^{81010} = f^{9910} = f^{91010}$
㉙ f^{567}	㊻ f^{8910}

Son iguales todas las constantes de fuerza que correspondan a permutaciones de sus superíndices.

Tabla 4.4: Clasificación, debida a la simetría molecular, entre de las constantes de fuerza cuárticas en términos de CIVs correspondientes a las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$.

① f^{1111}	⑦⑨ $f^{2289} = f^{33810} = f^{44910}$
② $f^{1112} = f^{1113} = f^{1114}$	⑧⑩ $f^{22810} = f^{22910} = f^{3389} = f^{33910} = f^{4489} = f^{44810}$
③ $f^{1115} = f^{1116} = f^{1117}$	⑧① $f^{221010} = f^{3399} = f^{4488}$
④ $f^{1118} = f^{1119} = f^{11110}$	⑧② $f^{2345} = f^{2346} = f^{2347}$
⑤ $f^{1122} = f^{1133} = f^{1144}$	⑧③ $f^{2348} = f^{2349} = f^{23410}$
⑥ $f^{1123} = f^{1124} = f^{1134}$	⑧④ $f^{2355} = f^{2366} = f^{2455} = f^{2477} = f^{3466} = f^{3477}$
⑦ $f^{1125} = f^{1136} = f^{1147}$	⑧⑤ $f^{2356} = f^{2457} = f^{3467}$
⑧ $f^{1126} = f^{1127} = f^{1135} = f^{1137} = f^{1145} = f^{1146}$	⑧⑥ $f^{2357} = f^{2367} = f^{2456} = f^{2467} = f^{3456} = f^{3457}$
⑨ $f^{1128} = f^{1129} = f^{1138} = f^{11310} = f^{1149} = f^{11410}$	⑧⑦ $f^{2358} = f^{2368} = f^{2459} = f^{2479} = f^{34610} = f^{34710}$
⑩ $f^{11210} = f^{1139} = f^{1148}$	⑧⑧ $f^{2359} = f^{23610} = f^{2458} = f^{24710} = f^{3468} = f^{3479}$
⑪ $f^{1155} = f^{1166} = f^{1177}$	⑧⑨ $f^{23510} = f^{2369} = f^{24510} = f^{2478} = f^{3469} = f^{3478}$
⑫ $f^{1156} = f^{1157} = f^{1167}$	⑨① $f^{2377} = f^{2466} = f^{3455}$
⑬ $f^{1158} = f^{1159} = f^{1168} = f^{11610} = f^{1179} = f^{11710}$	⑨② $f^{2378} = f^{2469} = f^{34510}$
⑭ $f^{11510} = f^{1169} = f^{1178}$	⑨③ $f^{2379} = f^{23710} = f^{2468} = f^{24610} = f^{3458} = f^{3459}$
⑮ $f^{1188} = f^{1199} = f^{111010}$	⑨④ $f^{2388} = f^{2499} = f^{341010}$
⑯ $f^{1189} = f^{11810} = f^{11910}$	⑨⑤ $f^{2389} = f^{23810} = f^{2489} = f^{24910} = f^{34810} = f^{34910}$
⑰ $f^{1222} = f^{1333} = f^{1444}$	⑨⑥ $f^{2399} = f^{231010} = f^{2488} = f^{241010} = f^{3488} = f^{3499}$
⑱ $f^{1223} = f^{1224} = f^{1233} = f^{1244} = f^{1334} = f^{1344}$	⑨⑦ $f^{23910} = f^{24810} = f^{3489}$
⑲ $f^{1225} = f^{1336} = f^{1447}$	⑨⑧ $f^{2555} = f^{3666} = f^{4777}$
⑳ $f^{1226} = f^{1227} = f^{1335} = f^{1337} = f^{1445} = f^{1446}$	⑨⑨ $f^{2556} = f^{2557} = f^{3566} = f^{3667} = f^{4577} = f^{4677}$
㉑ $f^{1228} = f^{1229} = f^{1338} = f^{13310} = f^{1449} = f^{14410}$	⑩① $f^{2558} = f^{2559} = f^{3668} = f^{36610} = f^{4779} = f^{47710}$
㉒ $f^{12210} = f^{1339} = f^{1448}$	⑩② $f^{25510} = f^{3669} = f^{4778}$
㉓ f^{1234}	⑩③ $f^{2566} = f^{2577} = f^{3556} = f^{3677} = f^{4557} = f^{4667}$
㉔ $f^{1235} = f^{1236} = f^{1245} = f^{1247} = f^{1346} = f^{1347}$	⑩④ $f^{2567} = f^{3567} = f^{4567}$
㉕ $f^{1237} = f^{1246} = f^{1345}$	⑩⑤ $f^{2568} = f^{2579} = f^{3568} = f^{36710} = f^{4579} = f^{46710}$
㉖ $f^{1238} = f^{1249} = f^{13410}$	⑩⑥ $f^{2569} = f^{2578} = f^{35610} = f^{3678} = f^{45710} = f^{4679}$
㉗ $f^{1239} = f^{12310} = f^{1248} = f^{12410} = f^{1348} = f^{1349}$	⑩⑦ $f^{25610} = f^{25710} = f^{3569} = f^{3679} = f^{4578} = f^{4678}$
㉘ $f^{1255} = f^{1366} = f^{1477}$	⑩⑧ $f^{2588} = f^{2599} = f^{3688} = f^{361010} = f^{4799} = f^{471010}$
㉙ $f^{1256} = f^{1257} = f^{1356} = f^{1367} = f^{1457} = f^{1467}$	⑩⑨ $f^{2589} = f^{36810} = f^{47910}$
㉚ $f^{1258} = f^{1259} = f^{1368} = f^{13610} = f^{1479} = f^{14710}$	⑪① $f^{25810} = f^{25910} = f^{3689} = f^{36910} = f^{4789} = f^{47810}$
㉛ $f^{12510} = f^{1369} = f^{1478}$	⑪② $f^{251010} = f^{3699} = f^{4788}$
㉜ $f^{1266} = f^{1277} = f^{1355} = f^{1377} = f^{1455} = f^{1466}$	⑪③ $f^{2666} = f^{2777} = f^{3555} = f^{3777} = f^{4555} = f^{4666}$
㉝ $f^{1267} = f^{1357} = f^{1456}$	⑪④ $f^{2667} = f^{2677} = f^{3557} = f^{3577} = f^{4556} = f^{4566}$
㉞ $f^{1268} = f^{1279} = f^{1358} = f^{13710} = f^{1459} = f^{14610}$	⑪⑤ $f^{2668} = f^{2779} = f^{3558} = f^{37710} = f^{4559} = f^{46610}$
㉟ $f^{1269} = f^{1278} = f^{13510} = f^{1378} = f^{14510} = f^{1469}$	⑪⑥ $f^{2669} = f^{2778} = f^{35510} = f^{3778} = f^{45510} = f^{4669}$
㊱ $f^{12610} = f^{12710} = f^{1359} = f^{1379} = f^{1458} = f^{1468}$	⑪⑦ $f^{26610} = f^{27710} = f^{3559} = f^{3779} = f^{4558} = f^{4668}$
㊲ $f^{1288} = f^{1299} = f^{1388} = f^{131010} = f^{1499} = f^{141010}$	⑪⑧ $f^{2678} = f^{2679} = f^{3578} = f^{35710} = f^{4569} = f^{45610}$
㊳ $f^{1289} = f^{13810} = f^{14910}$	⑪⑨ $f^{26710} = f^{3579} = f^{4568}$
㊴ $f^{12810} = f^{12910} = f^{1389} = f^{13910} = f^{1489} = f^{14810}$	⑫① $f^{2688} = f^{2799} = f^{3588} = f^{371010} = f^{4599} = f^{461010}$
㊵ $f^{121010} = f^{1399} = f^{1488}$	⑫② $f^{2689} = f^{2789} = f^{35810} = f^{37810} = f^{45910} = f^{46910}$
㊶ $f^{1555} = f^{1666} = f^{1777}$	⑫③ $f^{26810} = f^{27910} = f^{3589} = f^{37910} = f^{4589} = f^{46810}$
㊷ $f^{1556} = f^{1557} = f^{1566} = f^{1577} = f^{1667} = f^{1677}$	⑫④ $f^{2699} = f^{2788} = f^{351010} = f^{3788} = f^{451010} = f^{4699}$
㊸ $f^{1558} = f^{1559} = f^{1668} = f^{16610} = f^{1779} = f^{17710}$	⑫⑤ $f^{26910} = f^{27810} = f^{35910} = f^{3789} = f^{45810} = f^{4689}$
㊹ $f^{15510} = f^{1669} = f^{1778}$	⑫⑥ $f^{261010} = f^{271010} = f^{3599} = f^{3799} = f^{4588} = f^{4688}$
㊺ f^{1567}	⑫⑦ $f^{2888} = f^{2999} = f^{3888} = f^{3101010} = f^{4999} = f^{4101010}$
㊻ $f^{1568} = f^{1579} = f^{16710}$	⑫⑧ $f^{2889} = f^{2899} = f^{38810} = f^{381010} = f^{49910} = f^{491010}$
㊼ $f^{1569} = f^{15610} = f^{1578} = f^{15710} = f^{1678} = f^{1679}$	⑫⑨ $f^{28810} = f^{29910} = f^{3889} = f^{391010} = f^{4899} = f^{481010}$

Sigue en la página siguiente.

Continuación. Clasificación entre constantes de fuerza cuárticas en términos de CIVs correspondientes a las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$.

- | | |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| ④⑧ $f^{1588} = f^{1599} = f^{1688} = f^{161010} = f^{1799} = f^{171010}$ | ①②⑥ $f^{28910} = f^{38910} = f^{48910}$ |
| ④⑨ $f^{1589} = f^{16810} = f^{17910}$ | ①②⑦ $f^{281010} = f^{291010} = f^{3899} = f^{39910} = f^{4889} = f^{48810}$ |
| ⑤⑩ $f^{15810} = f^{15910} = f^{1689} = f^{16910} = f^{1789} = f^{17810}$ | ①②⑧ $f^{2101010} = f^{3999} = f^{4888}$ |
| ⑤① $f^{151010} = f^{1699} = f^{1788}$ | ①②⑨ $f^{5555} = f^{6666} = f^{7777}$ |
| ⑤② $f^{1888} = f^{1999} = f^{1101010}$ | ①③⑩ $f^{5556} = f^{5557} = f^{5666} = f^{5777} = f^{6667} = f^{6777}$ |
| ⑤③ $f^{1889} = f^{18810} = f^{1899} = f^{181010} = f^{19910} = f^{191010}$ | ①③① $f^{5558} = f^{5559} = f^{6668} = f^{66610} = f^{7779} = f^{77710}$ |
| ⑤④ f^{18910} | ①③② $f^{55510} = f^{6669} = f^{7778}$ |
| ⑤⑤ $f^{2222} = f^{3333} = f^{4444}$ | ①③③ $f^{5566} = f^{5577} = f^{6677}$ |
| ⑤⑥ $f^{2223} = f^{2224} = f^{2333} = f^{2444} = f^{13334} = f^{3444}$ | ①③④ $f^{5567} = f^{5667} = f^{5677}$ |
| ⑤⑦ $f^{2225} = f^{3336} = f^{4447}$ | ①③⑤ $f^{5568} = f^{5579} = f^{5668} = f^{5779} = f^{66710} = f^{67710}$ |
| ⑤⑧ $f^{2226} = f^{2227} = f^{3335} = f^{3337} = f^{4445} = f^{4446}$ | ①③⑥ $f^{5569} = f^{5578} = f^{56610} = f^{57710} = f^{6678} = f^{6779}$ |
| ⑤⑨ $f^{2228} = f^{2229} = f^{3338} = f^{33310} = f^{4449} = f^{44410}$ | ①③⑦ $f^{55610} = f^{55710} = f^{5669} = f^{5778} = f^{6679} = f^{6778}$ |
| ⑥⑩ $f^{22210} = f^{3339} = f^{4448}$ | ①③⑧ $f^{5588} = f^{5599} = f^{6688} = f^{661010} = f^{7799} = f^{771010}$ |
| ⑥① $f^{2233} = f^{2244} = f^{3344}$ | ①③⑨ $f^{5589} = f^{66810} = f^{77910}$ |
| ⑥② $f^{2234} = f^{2334} = f^{2344}$ | ①④⑩ $f^{55810} = f^{55910} = f^{6689} = f^{66910} = f^{7789} = f^{77810}$ |
| ⑥③ $f^{2235} = f^{2245} = f^{2336} = f^{2447} = f^{3346} = f^{3447}$ | ①④① $f^{551010} = f^{6699} = f^{7788}$ |
| ⑥④ $f^{2236} = f^{2247} = f^{2335} = f^{2445} = f^{3347} = f^{3446}$ | ①④② $f^{5678} = f^{5679} = f^{56710}$ |
| ⑥⑤ $f^{2237} = f^{2246} = f^{2337} = f^{2446} = f^{3345} = f^{3445}$ | ①④③ $f^{5688} = f^{5799} = f^{671010}$ |
| ⑥⑥ $f^{2238} = f^{2249} = f^{2338} = f^{2449} = f^{33410} = f^{34410}$ | ①④④ $f^{5689} = f^{56810} = f^{5789} = f^{57910} = f^{67810} = f^{67910}$ |
| ⑥⑦ $f^{2239} = f^{2248} = f^{23310} = f^{24410} = f^{3348} = f^{3449}$ | ①④⑤ $f^{5699} = f^{561010} = f^{5788} = f^{571010} = f^{6799} = f^{6799}$ |
| ⑥⑧ $f^{22310} = f^{22410} = f^{2339} = f^{2448} = f^{3349} = f^{3448}$ | ①④⑥ $f^{56910} = f^{57810} = f^{6789}$ |
| ⑥⑨ $f^{2255} = f^{3366} = f^{4477}$ | ①④⑦ $f^{5888} = f^{5999} = f^{6888} = f^{6101010} = f^{7999} = f^{7101010}$ |
| ⑦⑩ $f^{2256} = f^{2257} = f^{3356} = f^{3367} = f^{4457} = f^{4467}$ | ①④⑧ $f^{5889} = f^{5899} = f^{68810} = f^{681010} = f^{79910} = f^{791010}$ |
| ⑦① $f^{2258} = f^{2259} = f^{3368} = f^{33610} = f^{4479} = f^{44710}$ | ①④⑨ $f^{58810} = f^{59910} = f^{6889} = f^{691010} = f^{7899} = f^{781010}$ |
| ⑦② $f^{22510} = f^{3369} = f^{4478}$ | ①⑤⑩ $f^{58910} = f^{68910} = f^{78910}$ |
| ⑦③ $f^{2266} = f^{2277} = f^{3355} = f^{3377} = f^{4455} = f^{4466}$ | ①⑤① $f^{581010} = f^{591010} = f^{6899} = f^{69910} = f^{7889} = f^{78810}$ |
| ⑦④ $f^{2266} = f^{2277} = f^{3355} = f^{3377} = f^{4455} = f^{4466}$ | ①⑤② $f^{5101010} = f^{6999} = f^{7888}$ |
| ⑦⑤ $f^{2267} = f^{3357} = f^{4456}$ | ①⑤③ $f^{8888} = f^{9999} = f^{10101010}$ |
| ⑦⑥ $f^{2268} = f^{2279} = f^{3358} = f^{33710} = f^{4459} = f^{44610}$ | ①⑤④ $f^{8889} = f^{88810} = f^{8999} = f^{8101010} = f^{99910} = f^{9101010}$ |
| ⑦⑦ $f^{2269} = f^{2278} = f^{33510} = f^{3378} = f^{44510} = f^{4469}$ | ①⑤⑤ $f^{8899} = f^{881010} = f^{991010}$ |
| ⑦⑧ $f^{22610} = f^{22710} = f^{3359} = f^{3379} = f^{4458} = f^{4468}$ | ①⑤⑥ $f^{88910} = f^{89910} = f^{891010}$ |

Son iguales todas las constantes de fuerza que correspondan a permutaciones de sus superíndices.

4.4.2. Expresiones del campo de fuerzas canónico correspondiente a las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$

Se han obtenido las expresiones correspondientes a las constantes de fuerza canónicas (CFCs) cuadráticas y cúbicas siguiendo la metodología desarrollada en el apartado 1.3.2 del Capítulo 1. El proceso de cálculo, que se ha realizado utilizando el software *Mathematica* [1, 2], junto con los resultados obtenidos, se adjuntan en el Anexo "Expresiones algebraicas de las CFs canónicas cuadráticas para las moléculas XY_3Z ". Las expresiones obtenidas para las CFCs cuadráticas están recogidas en la tabla 4.5.

Se han calculado, también, las expresiones de las constantes de fuerza cúbicas en el fichero que se adjunta como Anexo "Expresiones algebraicas de las CFs canónicas cúbicas para las moléculas XY_3Z ". Debido a la complejidad de las expresiones generales del sumando cuadrático del proyector, analizadas en el apartado 4.3.2.1, las expresiones generales de las CFCs cúbicas son extensas, es por eso que sólo se muestran algunas de ellas en la tabla 4.6. Todas las expresiones dependen del parámetro θ_0 (parámetro que corresponde al

ángulo entre dos enlaces del tipo $Z - X$ y $X - Y$ de la molécula en equilibrio), el cual se particulariza para cada molécula concreta que se vaya a estudiar.

Tabla 4.5: Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $X Y_3 Z$ (C_{3v}).

①	$f^{*11} = f^{11}$
②	$f^{*12} = f^{12}$
③	$f^{*15} = (-2 + 3P_1)f^{15} + 3P_2f^{18}$
④	$f^{*18} = 3P_2f^{15} - (-1 + P_1)f^{18}$
⑤	$f^{*22} = f^{22}$
⑥	$f^{*23} = f^{23}$
⑦	$f^{*25} = 2(-1 + P_1)f^{26} + P_1f^{25} + P_2(f^{210} + 2f^{28})$
⑧	$f^{*26} = (-1 + 2P_1)f^{26} + (-1 + P_1)f^{25} + P_2(f^{210} + 2f^{28})$
⑨	$f^{*28} = P_2(2f^{26} + f^{25}) + \frac{1}{3}((2 - 3P_1)f^{210} + (7 - 6P_1)f^{28})$
⑩	$f^{*210} = P_2(2f^{26} + f^{25}) + \frac{1}{3}((5 - 3P_1)f^{210} + (4 - 6P_1)f^{28})$
⑪	$f^{*55} = (2 - 8P_1 + 6P_1^2)f^{56} + (2 - 4P_1 + 3P_1^2)f^{55} + P_2((-4 + 6P_1)f^{510} + 4(-2 + 3P_1)f^{58} + 3P_2(2f^{89} + f^{88}))$
⑫	$f^{*56} = (3 - 8P_1 + 6P_1^2)f^{56} + (1 - 4P_1 + 3P_1^2)f^{55} + P_2((-4 + P_1)f^{510} + 4(-2 + 3P_1)f^{58} + 3P_2(2f^{89} + f^{88}))$
⑬	$f^{*58} = (\frac{-7}{3} + 5P_1 - 3P_1^2)f^{510} - \frac{(11 - 30P_1 + 18P_1^2)}{3}f^{58} + 3P_2^2(f^{510} + 2f^{58}) + P_2(-4 + 6P_1)f^{56} + (-2 + 3P_1)f^{55} - 3(P_1 - 1)(2f^{89} + f^{88})$
⑭	$f^{*510} = (\frac{-4}{3} + 5P_1 - 3P_1^2)f^{510} - \frac{2(7 - 15P_1 + 9P_1^2)}{3}f^{58} + 3P_2^2(f^{510} + 2f^{58}) + P_2(-4 + 6P_1)f^{56} + (-2 + 3P_1)f^{55} - 3(P_1 - 1)(2f^{89} + f^{88})$
⑮	$f^{*89} = 3P_2^2(2f^{56} + f^{55}) - 6(-1 + P_1)P_2(f^{510} + 2f^{58}) + (-\frac{19}{3} - 12P_1 + 6P_1^2)f^{89} + \frac{1}{3}(8 - 18P_1 + 9P_1^2)f^{88}$
⑯	$f^{*88} = 3P_2^2(2f^{56} + f^{55}) - 6(-1 + P_1)P_2(f^{510} + 2f^{58}) - \frac{2(8 - 18P_1 + 9P_1^2)}{3}f^{89} + (11 - 18P_1 + 9P_1^2)f^{88}$

(I) $P_1 = 1 - \frac{K_1^2}{3(K_1^2 + K_2^2)}$, $P_2 = -\frac{K_1 K_2}{3(K_1^2 + K_2^2)}$, siendo K_1 y K_2 los coeficientes de la relación de redundancia dados en la ecuación 4.8.

Tabla 4.6: Algunas expresiones algebraicas de algunas constantes de fuerza canónicas cúbicas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $X Y_3 Z$ (C_{3v}).

$f^{*111} = f^{111}$	$f^{*112} = f^{112}$	$f^{*122} = f^{122}$	$f^{*123} = f^{123}$	$f^{*222} = f^{222}$	$f^{*223} = f^{223}$	$f^{*234} = f^{234}$
$f^{*115} = (3P_1 - 2)f^{115} + 3P_2f^{118}$		$f^{*118} = 3(P_2f^{115} - (P_1 - 1)f^{118})$				
$f^{*125} = (P_1 - 1)f^{126} + P_1f^{147} + P_2(f^{1210} + 2f^{128})$						
$f^{*126} = (2P_1 - 1)f^{126} + (P_1 - 1)f^{125} + P_2(f^{1210} + 2f^{128})$						
$f^{*128} = 2P_2f^{126} + 2f^{125} + \frac{1}{3}((2 - 3P_1)f^{1210} + (7 - 6P_1)f^{128})$						
$f^{*1210} = P_2(2f^{126} + f^{125}) + (5/3 - P_1)f^{1210} + (4/3 - 2P_1)f^{128}$						

(I) Son iguales todas las constantes de fuerza que correspondan a permutaciones de sus superíndices.

(II) $P_1 = 1 - \frac{K_1^2}{3(K_1^2 + K_2^2)}$, $P_2 = -\frac{K_1 K_2}{3(K_1^2 + K_2^2)}$, siendo K_1 y K_2 los coeficientes de la relación de redundancia dada en la ecuación 4.8.

4.4.3. Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza canónicas correspondientes a las moléculas del tipo XY_3Z (C_{3v})

Se ha aplicado la metodología desarrollada en el apartado 2 del Capítulo 1 para obtener las relaciones de la regla de la suma que se establecen entre las constantes de fuerza canónicas asociadas a este tipo de moléculas. Para ello se han obtenido las relaciones que deben verificar entre sí las constantes de fuerza canónicas cuadráticas en términos de CIVs y, asimismo, las relaciones que deben verificar entre sí las constantes de fuerza canónicas cúbicas junto con las cuadráticas. Estas relaciones son consecuencia de que, aunque las constantes de fuerza canónicas están definidas en todo el espacio \mathbb{R}^{10} , sólo tienen sentido físico en la subvariedad vibracional pura que se ha definido en la ecuación 4.14 y, por tanto, deben ser invariantes para cualesquiera puntos de \mathbb{R}^{10} que tengan la misma imagen en \mathcal{V} por la proyección ortogonal.

Las expresiones de las relaciones de la regla de la suma correspondientes al campo de fuerzas canónico cuadrático se recogen en la tabla 4.7 y las correspondientes al campo de fuerzas cúbico completo se recogen en la tabla 4.8. Los cálculos se han hecho utilizando el software *Mathematica* [2], y se adjuntan en el Anexo "Relaciones de la regla de la suma XY_3Z ".

Tabla 4.7: Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza canónicas cuadráticas correspondientes a las moléculas del tipo XY_3Z (C_{3v}).

Relaciones de la regla de la suma entre las constantes canónicas cuadráticas.	
① $K_1 f^{*15} + K_2 f^{*18} = 0$	② $K_1(f^{*25} + 2f^{*26}) + K_2(f^{*210} + 2f^{*28}) = 0$
③ $K_1(2f^{*56} + f^{*55}) + K_2(2f^{*58} + f^{*510}) = 0$	④ $K_1(2f^{*58} + f^{*510}) + K_2(2f^{*88} + f^{*89}) = 0$

(I) K_1 y K_2 son los coeficientes lineales de la relación de redundancia de la ecuación 4.8.

Tabla 4.8: Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza del CFC cúbico completo para las moléculas del tipo XY_3Z (C_{3v})

① $K_1 f^{*115} + K_2 f^{*118} = 0$
② $K_1(f^{*125} + 2f^{*126}) + K_2(2f^{*128} + f^{*1210}) = 0$
③ $(L_2 - 2C_3 K_1 + 2L_1 K_2) f^{*15} + K_1(f^{*155} + 2f^{*156}) + K_2(2f^{*158} + f^{*1510}) = 0$
④ $K_1(5L_1 - 8L_2) + 4K_2 L_3) f^{*15} + K_1(2f^{*158} + f^{*1510}) + K_2(f^{*188} + 2f^{*189}) = 0$
⑤ $K_1(f^{*225} + 2f^{*226}) + K_2(2f^{*228} + f^{*2210}) = 0$
⑥ $K_1(2f^{*235} + f^{*237}) + K_2(f^{*238} + 2f^{*239}) = 0$
⑦ $L_2 f^{*25} + 2L_1 f^{*26} + 2L_3 f^{*28} + K_1(f^{*255} + 2f^{*256}) + K_2(2f^{*258} + f^{*2510}) = 0$
⑧ $(-L_3 K_1 + L_1 K_2) f^{*25} + (-2L_3 K_1 + L_1 K_2 + L_2 K_2) f^{*26} - L_3 K_2 f^{*28} + K_2(K_1(f^{*256} + f^{*266} + f^{*267}) + K_2(f^{*268} + f^{*269} + f^{*2610})) = 0$
⑨ $(K_1(L_1/2 - L_2) + L_3) f^{*25} + K_1(L_1 - 2L_2) + L_3) f^{*26} + K_2(L_2 - L_1) f^{*28} + K_2(K_1(f^{*258} + f^{*268} + f^{*269}) + K_2(f^{*288} + f^{*289} + f^{*2810})) = 0$
⑩ $K_1(3/2L_1 - 2L_2) f^{*25} + (3L_1 K_1 - 4L_2 K_1 + 2L_3 K_2) f^{*26} + 2K_2(L_1 - L_2) f^{*28} + K_2(K_1(f^{*2510} + 2f^{*2610}) + K_2(2f^{*2810} + f^{*21010})) = 0$
⑪ $2K_1(L_2 - L_1) f^{*55} + (4L_3 K_1 - 4L_1 K_2) f^{*58} - 2L_1 K_2 f^{*510} + K_1(K_1(f^{*555} + 2f^{*556} + K_2(2f^{*558} + f^{*5510})) = 0$
⑫ $2K_1(L_4 - L_3) f^{*55} + 4K_1 L_5 - 4K_2 C_3) f^{*58} - K_2(2L_3 + L_4) f^{*510} + K_1(2f^{*556} + f^{*567}) + K_2(f^{*568} + 2f^{*569}) = 0$
⑬ $L_3 f^{*55} + (8L_2 - 2L_1 - 2L_3(K_1/K_2 + K_2/K_1)) f^{*58} + (2L_2 + L_1 - L_3(K_1/K_2 + K_2/K_1)) f^{*510} + L_3 f^{*88} + 2K_1(f^{*558} + f^{*568} + f^{*569}) + 2K_2(f^{*588} + f^{*589} + f^{*5810}) = 0$

Continúa en la siguiente página.

Continuación de las relaciones de la regla de la suma en el CFC cúbico completo para las moléculas del tipo $X Y_3 Z(C_{3v})$.

$$(14) \quad -2C_3 f^{*55} + (2L_1 + 4L_2 - 4L_3 K_1/K_2 - 4L_3 K_2/K_1) f^{*58} + (6L_2 - 3L_1 - 2L_3(K_1/K_2 + K_2/K_1)) f^{*510} + 2L_3 f^{*88} + 2K_1(f^{*5510} + 2f^{*569} + f^{*569}) + 2K_2(2f^{*5810} + f^{*51010}) = 0$$

$$(15) \quad L_3 f^{*55} + 2(2L_3 K_1/K_2 + L_1 - 6L_2 + 6L_3 K_2/K_1) f^{*510} + 2(L_3 + 2(L_2 - L_1)K_2/K_1) f^{*88} + 2K_1(f^{*5510} - 2f^{*569}) + 4K_2(f^{*588} - f^{*5810}) + 2K_2^2/K_1(f^{*888} + f^{*889}) = 0$$

$$(16) \quad -L_3 f^{*55} + 2(L_3 K_1/K_2 + 5L_1 - 10L_2 + 3L_3 K_2/K_1) f^{*58} + (L_3 K_1/K_2 + 3L_1 + 8L_2 + 5L_3 K_2/K_1) f^{*510} + (-L_3 + 2(L_1 - L_2)K_2/K_1) f^{*88} - 2K_1(f^{*558} + f^{*568} + f^{*569}) - 2K_2(f^{*588} + f^{*5810}) + 2K_2^2/K_1(2f^{*889} + f^{*8910}) = 0$$

(I) Siendo K_1 y K_2 ; L_1 , L_2 y L_3 los coeficientes lineales y cuadráticos, respectivamente, de la relación de redundancia de las ecuaciones 4.8 y 4.10

4.5. Campo de fuerzas canónico para las moléculas del grupo metil, silil, germil y estannil haluros

Como aplicación de la teoría del campo canónico aplicada a las moléculas del tipo $X Y_3 Z(C_{3v})$ desarrollada en este capítulo, se ha llevado a cabo el cálculo de valores numéricos del CF canónico en términos de CIVs a partir de los datos numéricos de los campos de fuerza de las mismas expresados en coordenadas de simetría independientes (CSIs) encontrados en la bibliografía [60, 61, 81–96]. En concreto, se han tomado los valores de los campos de fuerza cuadráticos y cúbicos en CSIs (los cuárticos fueron dados sólo de forma parcial e incompleta) que para dichas moléculas fueron dados por Schneider y Thiel en las refs. [60, 61] a partir de cálculos HF/SCF. En dicho trabajo también se dieron valores de algunas de las constantes de fuerzas cuárticas de tales especies químicas, pero no de todas, por lo que no hemos podido obtener sus correspondientes valores canónicos. Para poder aplicar las expresiones de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas y cúbicas a los datos de Schneider y Thiel es necesario obtener previamente las relaciones entre las constantes de fuerza expresadas en forma canónica con aquellas en las CSIs usadas por dichos autores, cosa que se ha hecho aquí teniendo en cuenta la definición de las CSIs, en función de las CIVs, usadas por ellos [60, 61] y que es la siguiente:

$$(4.26) \quad \begin{aligned} s_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(r_2 + r_3 + r_4) & s_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(-r_5 - r_6 - r_7 + r_8 + r_9 + r_{10}) \\ s_3 &= r_1 & s_4 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2r_2 - r_3 - r_4) \\ s_5 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2r_8 - r_9 - r_{10}) & s_6 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2r_5 - r_6 - r_7) \\ s_7 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(r_3 - r_4) & s_8 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(r_9 - r_{10}) \\ s_9 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(r_6 - r_7) \end{aligned}$$

Una vez calculados los valores numéricos correspondientes al campo canónico cúbico completo en términos de CIVs para las referidas moléculas, se ha realizado un estudio comparativo de dichos campos en función de distintos parámetros moleculares y se han mostrado algunos ejemplos de ajustes numéricos que pueden permitir predecir la variación de las constantes de fuerza canónicas para moléculas similares.

4.5.1. Campos de fuerza expresados en términos de coordenadas de simetría independientes y en términos de coordenadas internas de valencia simple para las moléculas objeto de estudio

Como se ha dicho anteriormente, para poder obtener los valores numéricos del campo canónico hasta cúbico en términos de CIVs a partir de los datos de la antes citadas refs. [60,61] ha sido necesario, previamente, establecer las correspondientes transformaciones del sistema de CSIs en términos de CIVs.

4.5.1.1. Transformación del sistema de coordenadas internas de valencia simples (CIVs) en el sistema de coordenadas de simetría independientes (CSIs)

El conjunto de nueve coordenadas de simetría independientes utilizado en la ref. [61], recogidas en la ecuación 4.26, están expresadas como transformación lineal del conjunto de las diez coordenadas CIVs, que se definieron en las ecuaciones 4.1 y 4.2.

Esta elección del sistema de CSIs define la siguiente transformación lineal ortonormal en el conjunto de las diez CIVs:

$$(4.27) \quad \mathcal{S} : \mathcal{V} \longrightarrow \mathbb{R}^9,$$

siendo \mathcal{V} la subvariedad vibracional pura asociada a este tipo de moléculas definida de forma general en la ecuación 4.14.

La matriz ortonormal U asociada a esta transformación ortonormal desde CIVs ($r = (r_1, r_2, \dots, r_{10})$) a CSIs ($s = (s_1, s_2, \dots, s_9)$), la cual puede expresarse matricialmente en la forma:

$$(4.28) \quad s^t = U \cdot r^t,$$

será, por tanto, la siguiente:

$$(4.29) \quad U = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Siguiendo el proceso establecido en el capítulo de teoría general, apartado 1.3.4.1, y aplicando la ecuación 1.80, se han determinado las expresiones de los CFC en términos de CIVs, para este tipo de moléculas, en función de los CFs en coordenadas de simetría y de los elementos de esta matriz U .

Se han obtenido todas las expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas en términos de CIVs en función de las constantes de fuerza en términos de CSIs (definidas en la ecuación 4.26) programando con *Mathematica* [1,2] los algoritmos que desarrollan la ecuación 1.80. Todas las expresiones de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas en términos de CIVs han sido recogidas en la tabla 4.9 y algunas expresiones significativas de las cúbicas han sido recogidas en tabla 4.10. El documento con los cálculos se adjunta en el fichero Anexo "CF canónico en CIVs en función del CF en CSI para moléculas XY₃Z".

4.5. Campo de fuerzas canónico para las moléculas del grupo metil, silil, germil y estannil haluros

101

Tabla 4.9: Constantes de fuerza canónicas cuadráticas, f^{*ij} , en función de las constantes de fuerza cuadráticas en coordenadas de simetría, F^{ab} , correspondientes a las moléculas del tipo $X Y_3 Z$ (C_{3v})

$f^{*11} = F^{33}$	$f^{*12} = \frac{1}{\sqrt{3}} F^{13}$	$f^{*15} = -\frac{K_2(K_1+K_2)}{\sqrt{6(K_1^2+K_2^2)}} F^{23}$	$f^{*18} = \frac{K_1(K_1+K_2)}{\sqrt{6(K_1^2+K_2^2)}} F^{23}$
$f^{*22} = \frac{1}{3}(F^{21}+2F^{44})$	$f^{*23} = -\frac{1}{3}(F^{11}-F^{44})$	$f^{*25} = \frac{1}{6(K_1^2+K_2^2)}(-\sqrt{2}K_2(K_1+K_2)F^{12}+4(K_1^2+K_2)F^{46})$	
$f^{*26} = \frac{1}{6(K_1^2+K_2^2)}(-\sqrt{2}(K_1K_2+K_2^2)F^{12}-2(K_1^2+K_2^2)F^{46})$			
$f^{*28} = \frac{1}{18(K_1^2+K_2^2)}(3\sqrt{2}(K_1^2+K_1K_2)F^{12}+4\sqrt{3}(K_1^2+K_2^2)F^{48})$			
$f^{*210} = \frac{1}{18(K_1^2+K_2^2)}(3\sqrt{2}K_1(K_1+K_2)F^{12}-8\sqrt{3}(K_1^2-K_2^2)F^{48})$			
$f^{*55} = \frac{1}{6(K_1^2+K_2^2)^2}((K_1^2K_2^2+2K_1K_2^3+K_2^4)F^{22}+(4K_1^4+8K_1^2K_2^2+4K_2^4)F^{66})$			
$f^{*56} = \frac{1}{6(K_1^2+K_2^2)^2}((K_1^2K_2^2+2K_1K_2^3+K_2^4)F^{22}-(2K_1^4+4K_1^2K_2^2+2K_2^4)F^{66})$			
$f^{*58} = \frac{1}{18(K_1^2+K_2^2)^2}(-3(K_1^3+2K_1^2K_2+K_1K_2^3)F^{22}+4\sqrt{3}(K_1^4+2K_1^2K_2^2+K_2^4)F^{68})$			
$f^{*510} = \frac{1}{18(K_1^2+K_2^2)^2}(-(3K_1^3K_2+6K_1^2K_2^2+3K_1K_2^3)F^{22}-8\sqrt{3}(K_1^4+2K_1^2K_2^2+K_2^4)F^{68})$			
$f^{*88} = \frac{1}{6(K_1^2+K_2^2)^2}(K_1^4+K_1^3K_2+K_1^2K_2^2)F^{22}+4(K_1^4+2K_1^2K_2^2+K_2^4)F^{55}$			
$f^{*89} = \frac{1}{6(K_1^2+K_2^2)^2}(K_1^4+2K_1^3K_2+K_1^2K_2^2)F^{22}-2(K_1^4+2K_1^2K_2^2+K_2^4)F^{55}$			

(I) K_1 y K_2 son los coeficientes de la relación de redundancia de la ecuación 4.8.

Tabla 4.10: Expresiones algebraicas de algunas de las constantes de fuerza canónicas cúbicas en CIVs, f^{*ijk} , en términos de las constantes de fuerza cuadráticas y cúbicas en CSIs, F^{ab} y F^{abc} , correspondientes a las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$

$f^{*111} = F^{333}$	$f^{*112} = \frac{1}{\sqrt{3}} F^{133}$	$f^{*115} = -\frac{K_2(K_1+K_2)}{\sqrt{6(K_1^2+K_2^2)}} F^{233}$	$f^{*118} = \frac{K_1(K_1+K_2)}{\sqrt{6(K_1^2+K_2^2)}} F^{233}$
$f^{*125} = \frac{1}{6(K_1^2+K_2^2)}(-\sqrt{2}(K_1 K_2 + K_2)F^{123} + (4K_1^2 + 4K_2^2)F^{366})$			
$f^{*155} = \frac{1}{6\sqrt{6}(K_1^2+K_2^2)^3}(\sqrt{6}L_1 K_1(-4k_1^4 + 3K_1^3 K_2 - 14K_1^2 K_2^2 + 21K_1 K_2^3 + 8K_2^4) - 4L_3 K_1(K_1^4 + K_1^3 K_2 + 3K_1^2 K_2^2 + 5K_1 K_2^3 - 2K_2^4) + 2C_2(2K_1^5 + 3K_1^4 K_2 + 13K_1^3 K_2^2 - 6K_1^2 K_2^3 + 5K_1 K_2^4 - 3K_2^5))F^{23} + \frac{K_2(K_1+K_2)^2}{6(K_1^2+K_2^2)^2} F^{223} + \frac{2}{3} F^{366}$			
$f^{*222} = \frac{1}{3\sqrt{3}}(F^{111} + 6F^{144} + 2\sqrt{2}F^{444})$	$f^{*225} = \frac{-K_2(K_1+K_2)}{3\sqrt{6}(K_1^2+K_2^2)} F^{112} + \frac{4}{3\sqrt{3}} F^{146} + \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} F^{446}$		
$f^{*234} = \frac{1}{3\sqrt{3}}(F^{111} - 3F^{144} + 2\sqrt{2}F^{444})$	$f^{*237} = \frac{-K_2(K_1+K_2)}{3\sqrt{6}(K_1^2+K_2^2)} F^{112} - \frac{2}{3\sqrt{3}} F^{146} + \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} F^{446}$		
$f^{*21010} = \frac{1}{18\sqrt{2}(K_1^2+K_2^2)^3}(L_1(-9K_1^5 + 19K_1^4 K_2 + 6K_1^3 K_2^2 + 5K_1^2 K_2^3 - 3K_1 K_2^5 + 4K_2^5) + 4L_3 K_2(-2K_1^4 + 5K_1^3 K_2 + 3K_1^2 K_2^2 + K_1 K_2^3 + K_2^4) + 2L_2(6K_1^5 - 14K_1^4 K_2 - 3K_1^3 K_2^2 - 10K_1^2 K_2^3 - 3K_1 K_2^4 - 2K_2^5))F^{12} + \frac{8(-L_1+L_2)K_2}{9\sqrt{3}(K_1^2+K_2^2)} F^{48} + \frac{4L_3 K_2}{9(K_1^2+K_2^2)} F^{46} + \frac{K_1^2(K_1+K_2)^2}{6\sqrt{3}(K_1^2+K_2^2)^2} F^{122} + \frac{2}{3\sqrt{3}} F^{155} + \frac{4\sqrt{2}K_1(K_1+K_2)^2}{3\sqrt{3}(K_1^2+K_2^2)} F^{245} - \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} F^{455}$			
$f^{*555} = \frac{K_2(K_1+K_2)}{12(K_1^2+K_2^2)^4}(L_1 K_1(4k_1^4 - 3K_1^3 K_2 + 4K_1^2 K_2^2 - 21K_1 K_2^3 - 8K_2^4) + 4L_3 K_1(K_1^4 + K_1^3 K_2 + 3K_1^2 K_2^2 + 5K_1 K_2^3 - 2K_2^4) - 2L_2(2K_1^5 + 3K_1^4 K_2 + 13K_1^3 K_2^2 - 6K_1^2 K_2^3 + 5K_1 K_2^4 - 3K_2^5))F^{22} + \frac{4(L_1-L_2)K_1}{3(K_1^2+K_2^2)} F^{66} - \frac{8L_3 K_1}{3\sqrt{3}(K_1^2+K_2^2)} F^{68} - \frac{K_2^3(K_1+K_2)^3}{6\sqrt{6}(K_1^2+K_2^2)^3} F^{222} - \frac{\sqrt{2}K_2(K_1+K_2)}{\sqrt{3}(K_1^2+K_2^2)} F^{266} + \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} F^{666}$			
$f^{*567} = \frac{K_2(K_1+K_2)}{12(K_1^2+K_2^2)^4}(L_1(-2K_1^5 + 3K_1^4 K_2 + 2K_1^3 K_2^2 - 9K_1^2 K_2^3 - 14K_1 K_2^4 + 6K_2^5) + 2L_2 K_1(K_1^4 - 6K_1^3 K_2 - 7K_1^2 K_2^2 - 2K_2^4) + 4K_1 L_3(K_1^4 + K_1^3 K_2 + 3K_1^2 K_2^2 + 5K_1 K_2^3 - 2K_2^4))F^{22} - \frac{2(L_1+L_2)K_1}{3(K_1^2+K_2^2)} F^{66} + \frac{4L_3 K_1}{3\sqrt{3}(K_1^2+K_2^2)} F^{68} - \frac{K_2^3(K_1+K_2)^3}{6\sqrt{6}(K_1^2+K_2^2)^3} F^{222} + \frac{K_2(K_1+K_2)}{\sqrt{6}(K_1^2+K_2^2)} F^{266} + \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} F^{666}$			
$f^{*888} = \frac{K_1(K_1+K_2)}{12(K_1^2+K_2^2)^4}(-4L_3 K_2(-2K_1^4 + 5K_1^3 K_2 + 3K_1^2 K_2^2 + K_1 K_2^3 + K_2^4) + L_1(9K_1^5 - 19K_1^4 K_2 - 6K_1^3 K_2^2 - 5K_1^2 K_2^3 + 3K_1 K_2^4 - 4K_2^5) + L_2(-12K_1^5 + 28K_1^4 K_2 + 6K_1^3 K_2^2 + 20K_1^2 K_2^3 + 6K_1 K_2^4 + 4K_2^5))F^{22} + \frac{4(L_1-L_2)K_2}{3(K_1^2+K_2^2)} F^{55} - \frac{8L_3 K_2}{8\sqrt{3}(K_1^2+K_2^2)} F^{68} + \frac{K_1^3(K_1+K_2)^3}{6\sqrt{6}(K_1^2+K_2^2)^3} F^{222} + \frac{\sqrt{2}K_1(K_1+K_2)}{\sqrt{3}(K_1^2+K_2^2)} F^{255} - \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} F^{555}$			

(I) K_1 y K_2 son los coeficientes de la relación de redundancia de la ecuación 4.8.

(II) L_1 , L_2 y L_3 son los coeficientes del sumando cuadrático del proyector ortogonal definidos en la ecuación 4.10.

4.5.2. Cálculo de valores numéricos del campo de fuerzas canónico para la serie de 16 moléculas XH_3Z ($X = C, Si, Ge, Sn$) y ($Z = F, Cl, Br, I$)

Una vez determinadas las expresiones generales de las constantes de fuerza canónicas (CFCs) en función de las constantes de fuerza en términos de coordenadas de simetría para este tipo de moléculas, se ha realizado el cálculo de valores numéricos del CF canónico en términos de CIVs a partir de los datos numéricos de campos de fuerza de las mismas referidos a las coordenadas CSIs definidas en la ecuación 4.26, obtenidos de las refs. [60,61] para las moléculas $CH_3F, CH_3Cl, CH_3Br, CH_3I, SiH_3F, SiH_3Cl, SiH_3Br, SiH_3I, GeH_3F, GeH_3Cl, GeH_3Br, GeH_3I, SnH_3F, SnH_3Cl, SnH_3Br$ y SnH_3I . Dichos datos numéricos de los campos de fuerzas canónicas de estos hidruros de los elementos del Grupo IVB (14) de la Tabla Periódica se han incluido en las tablas 4.11 (constantes de fuerza en términos de CSIs cuadráticas) y 4.12 (constantes de fuerza en términos de CSIs cúbicas).

Los datos correspondientes a la geometría de las moléculas estudiadas se han obtenido de [60], que es también referenciada en [61], y se recogen en la tabla 4.13. Entre dichos datos está el valor del ángulo interenlaces θ_0 , considerado en la ecuación 4.2, que se ha establecido como parámetro de referencia en la aplicación de la teoría del campo canónico para este tipo de moléculas $X Y_3 Z (C_{3v})$.

Tabla 4.13: Datos geométricos en el equilibrio de las moléculas del grupo de los haluros XH_3Z de los elementos del Grupo IVB (14) de la Tabla Periódica.

Molécula	$R_{0Z}(\text{Å})$	$R_{0Y}(\text{Å})$	$\theta_0(\text{grados})$	$\theta_1(\text{grados})$
H_3CF	1.365	1.082	109.9	109.1
H_3CCl	1.777	1.078	110.5	108.5
H_3Br	1.957	1.077	111.1	107.8
H_3CI	2.150	1.077	111.2	107.7
H_3SiF	1.577	1.454	110.0	109.0
H_3SiCl	2.042	1.452	110.4	108.6
H_3SiBr	2.229	1.451	110.5	108.4
H_3SiI	2.446	1.452	110.6	108.3
H_3GeF	1.697	1.529	111.1	107.8
H_3GeCl	2.155	1.527	111.4	107.5
H_3GeBr	2.333	1.527	111.4	107.5
H_3GeI	2.541	1.527	111.3	107.6
H_3SnF	1.840	1.706	111.8	107.0
H_3SnCl	2.336	1.702	112.1	106.7
H_3SnBr	2.503	1.702	111.8	107.0
H_3SnI	2.708	1.703	111.5	107.3

(I) Se ha representado por $R_e(\text{Å})$ la distancia del enlace $X-Z$ en Å, por $r_e(\text{Å})$ la distancia del enlace $X-H$ en Å, por θ_0 el ángulo determinado por el enlace $X-Z$ con uno de los enlaces $X-H$ y por θ_1 el ángulo determinado por dos enlaces tipo $X-H$. Todos los parámetros están considerados en el equilibrio molecular. (II) Estos valores de las geometrías moleculares están publicados en la tabla IV de la ref. [60].

El proceso de cálculo se ha realizado utilizando el programa *Mathematica* [1, 2]. Se adjunta el archivo de dichos cálculos en el Anexo "Cálculo de los campos canónicos a partir de los datos publicados por Schneider y Thiel".

Tabla 4.11: Valores de las constantes de fuerza cuadráticas F^{ab} en términos de CSIs para moléculas del tipo $X H_3 Z$

ab	CH3F	CH3Cl	CH3Br	CH3I	SiH3F	SiH3Cl	SiH3Br3	SiH3I	GeH3F	GeH3Cl	GeH3Br	GeH3I	SnH3F	SnH3Cl	SnH3Br	SnH3I
11	4.976	5.052	5.086	5.085	2.871	2.852	2.843	2.826	2.703	2.683	2.671	2.654	2.214	2.210	2.197	2.178
12	0.084	0.118	0.129	0.136	0.027	0.054	0.063	0.071	0.038	0.063	0.071	0.080	0.037	0.055	0.061	0.068
13	0.35	0.133	0.078	0.050	0.134	0.091	0.075	0.058	0.131	0.079	0.066	0.049	0.114	0.069	0.061	0.049
22	0.678	0.603	0.574	0.535	0.603	0.562	0.542	0.515	0.574	0.548	0.528	0.501	0.496	0.474	0.459	0.441
23	-0.541	-0.486	-0.437	-0.383	-0.226	-0.237	-0.225	-0.201	-0.215	-0.23	-0.22	-0.196	-0.15	-0.173	-0.168	-0.153
33	5.463	3.427	2.869	2.34	5.331	2.955	2.454	1.954	4.323	2.604	2.223	1.807	3.961	2.298	1.99	1.634
44	4.816	4.946	4.997	5.005	2.766	2.768	2.768	2.757	2.628	2.628	2.623	2.611	2.143	2.155	2.147	2.132
45	-0.141	-0.122	-0.119	-0.117	-0.073	-0.065	-0.063	-0.06	-0.086	-0.077	-0.076	-0.073	-0.073	-0.067	-0.066	-0.064
46	0.054	0.012	0.001	0.000	0.052	0.023	0.016	0.012	0.042	0.021	0.018	0.016	0.036	0.019	0.019	0.018
55	0.554	0.518	0.508	0.495	0.459	0.443	0.439	0.428	0.421	0.416	0.415	0.408	0.346	0.340	0.341	0.340
56	-0.058	-0.024	-0.014	-0.006	-0.121	-0.089	-0.078	-0.064	-0.102	-0.077	-0.069	-0.058	-0.091	-0.072	-0.068	-0.060
66	0.831	0.677	0.595	0.525	0.616	0.537	0.490	0.441	0.556	0.500	0.463	0.423	0.455	0.401	0.381	0.356

(I) Valores de las constantes de fuerza en CSIs dadas en la Tabla XIII de la ref. [60]. (II) Las unidades son $a/\text{Å}^{-m} \text{ rad}^{-n}$, siendo m y n los respectivos números de CSIs tipo "stretching" y tipo "bending" correspondientes a la constante de fuerza.

4.5. Campo de fuerzas canónico para las moléculas del grupo metil, silil, germil y estannil haluros

Tabla 4.12: Valores de las constantes de fuerza cúbicas F^{abc} en términos de CSIs para moléculas del tipo XH_3Z .

abc	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	SiH_3F	SiH_3Cl	SiH_3Br	SiH_3I	GeH_3F	GeH_3Cl	GeH_3Br	GeH_3I	SnH_3F	SnH_3Cl	SnH_3Br	SnH_3I
111	-19.222	-19.684	-19.867	-19.885	-8.806	-8.905	-8.915	-8.919	-7.389	-7.457	-7.451	-7.440	-5.193	-5.358	-5.347	-5.337
112	-0.115	-0.066	-0.036	-0.015	-0.04	-0.05	-0.048	-0.046	-0.078	-0.087	-0.085	-0.087	-0.086	-0.086	-0.086	-0.087
113	0.235	0.334	0.293	0.252	-0.012	0.016	0.019	0.017	-0.091	-0.032	-0.021	-0.011	-0.099	-0.040	-0.033	-0.024
122	-0.176	-0.095	-0.079	-0.065	-0.17	-0.109	-0.09	-0.072	-0.143	-0.095	-0.075	-0.056	-0.113	-0.081	-0.066	-0.051
123	0.232	0.069	0.031	0.014	0.126	0.076	0.055	0.042	0.116	0.082	0.065	0.055	0.084	0.065	0.057	0.050
133	-2.066	-0.528	-0.26	-0.091	-0.357	-0.261	-0.196	-0.13	-0.416	-0.26	-0.2	-0.142	-0.307	-0.183	-0.159	-0.123
222	1.001	0.895	0.841	0.757	0.979	0.882	0.823	0.757	1.000	0.909	0.831	0.756	0.970	0.909	0.826	0.752
223	-0.948	-0.74	-0.635	-0.551	-0.389	-0.397	-0.361	-0.323	-0.351	-0.368	-0.333	-0.303	-0.248	-0.272	-0.258	-0.240
233	1.336	0.831	0.648	0.522	0.264	0.348	0.309	0.254	0.228	0.322	0.297	0.253	0.104	0.203	0.204	0.186
333	-40.361	-19.422	-13.685	-10.225	-34.087	-14.524	-10.333	-7.808	-25.727	-11.684	-8.813	-6.783	-21.809	-8.874	-7.183	-5.646
144	-19.699	-20.19	-20.354	-20.362	-8.718	-8.824	-8.836	-8.839	-7.19	-7.28	-7.277	-7.273	-5.114	-5.186	-5.178	-5.173
145	0.003	0.011	0.019	0.026	0.025	0.027	0.030	0.033	0.077	0.079	0.082	0.085	0.082	0.085	0.086	0.088
146	0.154	0.158	0.139	0.135	0.023	0.036	0.034	0.034	0.008	0.013	0.015	0.015	0.003	0.001	0.003	0.003
155	-0.273	-0.280	-0.276	-0.275	-0.184	-0.186	-0.189	-0.191	-0.173	-0.174	-0.176	-0.129	-0.131	-0.133	-0.135	-0.137
156	-0.035	-0.017	-0.006	0.008	0.019	0.003	0.001	0.002	0.003	-0.088	-0.007	-0.006	0.003	-0.004	-0.004	-0.003
166	-0.181	-0.026	0.004	0.024	-0.150	-0.063	-0.039	-0.019	-0.116	-0.063	-0.042	-0.027	-0.085	-0.051	-0.042	-0.031
244	0.150	0.156	0.166	0.171	0.061	0.059	0.063	0.066	0.042	0.038	0.041	0.041	0.017	0.019	0.021	0.02
245	0.150	0.135	0.124	0.116	0.081	0.081	0.08	0.078	0.081	0.078	0.077	0.074	0.058	0.056	0.055	0.054
246	0.054	-0.025	-0.045	-0.059	0.071	0.023	0.006	-0.005	0.031	0.007	-0.005	-0.014	0.011	0.002	-0.003	-0.009
255	-0.460	-0.431	-0.415	-0.407	-0.403	-0.386	-0.382	-0.374	-0.371	-0.358	-0.357	-0.352	-0.321	-0.312	-0.314	-0.314
256	0.113	0.121	0.125	0.126	0.161	0.152	0.151	0.149	0.152	0.145	0.143	0.141	0.14	0.14	0.138	0.136
266	0.315	0.306	0.256	0.234	0.147	0.158	0.137	0.121	0.115	0.148	0.128	0.12	0.088	0.104	0.095	0.090
344	0.555	0.473	0.4	0.321	0.111	0.105	0.094	0.08	0.018	0.051	0.051	0.054	-0.033	0.012	0.015	0.018
345	0.053	-0.021	-0.029	-0.033	0.025	0.01	0.006	0.002	0.019	0.005	0.002	-0.001	0.009	0.002	0.001	-0.001
346	-0.468	-0.178	-0.097	-0.059	-0.215	-0.123	-0.083	-0.054	-0.198	-0.124	-0.093	-0.07	-0.156	-0.102	-0.086	-0.069
355	-0.106	-0.015	-0.003	0.011	-0.066	-0.022	-0.008	-0.002	-0.044	-0.014	-0.005	0.003	-0.023	-0.01	-0.006	-0.001
356	0.157	0.035	-0.003	-0.027	0.076	0.042	0.026	0.010	0.050	0.019	0.012	-0.001	0.025	0.009	0.007	0.000
366	-1.583	-1.045	-0.813	-0.641	-0.605	-0.593	-0.510	-0.426	-0.506	-0.526	-0.453	-0.387	-0.326	-0.366	-0.34	-0.301
444	-14.114	-14.463	-14.579	-14.583	-6.169	-6.239	-6.248	-6.248	-5.043	-5.111	-5.11	-5.111	-3.569	-3.623	-3.617	-3.616
445	-0.355	-0.305	-0.292	-0.284	-0.125	-0.114	-0.11	-0.107	-0.111	-0.103	-0.100	-0.098	-0.080	-0.075	-0.074	-0.074
446	0.081	0.08	0.071	0.07	0.028	0.027	0.023	0.021	0.011	0.006	0.005	0.002	0.002	-0.004	-0.004	-0.006
455	0.043	0.055	0.055	0.054	0.044	0.049	0.051	0.052	0.036	0.041	0.042	0.043	0.023	0.027	0.028	0.029
456	0.029	0.022	0.02	0.021	0.012	0.009	0.008	0.008	0.012	0.01	0.01	0.01	0.011	0.007	0.008	0.008
466	-0.148	-0.039	-0.012	0.003	-0.107	-0.05	-0.032	-0.018	-0.075	-0.045	-0.031	-0.021	-0.051	-0.033	-0.028	-0.021
555	-0.083	-0.095	-0.106	-0.108	-0.038	-0.053	-0.061	-0.065	-0.056	-0.068	-0.071	-0.072	-0.039	-0.05	-0.05	-0.049
556	-0.101	-0.059	-0.042	0.031	-0.173	-0.141	-0.128	-0.113	-0.135	-0.112	-0.104	-0.094	-0.119	-0.101	-0.098	-0.092
566	0.367	0.296	0.26	0.233	0.267	0.229	0.212	0.193	0.235	0.208	0.197	0.183	0.201	0.179	0.174	0.164
666	-0.739	-0.583	-0.487	-0.431	-0.652	-0.557	-0.490	-0.423	-0.533	-0.489	-0.438	-0.391	-0.437	-0.401	-0.375	-0.343

(I) Valores de las constantes de fuerza cúbicas en términos de CSIs dadas en la Tabla 11 de la ref. [61] (II) Las unidades son $aJ\text{Å}^{-m}\text{rad}^{-n}$, siendo m y n los respectivos números de CSIs tipo "stretching" y tipo "bending" correspondientes a la constante de fuerza.

Los valores de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas y cúbicas en CIVs obtenidos para este grupo de moléculas están recogidos, respectivamente, en las tablas 4.14 y 4.15.

4.6. Análisis de los valores numéricos calculados para el campo de fuerzas canónico de las moléculas del tipo $X H_3 Z (C_{3v})$

En este capítulo, dedicado a la aplicación de la propuesta de generalización de la teoría del campo canónico para las moléculas del tipo $X H_3 Z (C_{3v})$, se han calculado los valores de los Campos de Fuerza Canónicos (CFCs) cuadrático y cúbico de dieciséis moléculas de los grupos metil, silil, germil y estannil haluros para las que se encontraron valores calculados ab initio (HF-SCF), expresados en CSIs, en la bibliografía debidos a Schneider y Thiel en las refs. [60, 61]. En la antes citada ref. [61] también se dan datos acerca de los campos cuárticos en CSIs, pero no son completos, razón por la que no ha sido posible utilizarlos en este trabajo. En la ref. [81], asimismo, se publican datos relativos a los CFs cuárticos en CSIs para las moléculas $Si H_3 F$ y $Si H_3 C l$; se ha intentado, a partir de dichos datos, calcular el correspondiente CFC cuártico pero nos hemos encontrado con problemas relativos a la interdependencia que parece existir entre los valores de las constantes de fuerza cuárticas para la misma especie química, de manera que tales constantes de fuerza no parecen ser independientes entre sí, cosa que sería necesaria para poder ser usada en los cálculos de las constantes de fuerza canónicas.

Como conclusión de este capítulo se presenta un análisis cualitativo y cuantitativo de los datos calculados relativos a los CFCs de las referidas dieciseis moléculas estudiadas y recogidos en las tablas 4.14 y 4.15. Concretamente, se va a analizar tanto la influencia del átomo central X como la del átomo periférico Z , que sustituye a uno de los hidrógenos del correspondiente tetrahidruro $X H_4 (T_d)$. Estos dos referidos átomos determinarán las longitudes de los enlaces $X - Z$ y $X - H$ así como el ángulo interenlaces entre ellos que, en la descripción geométrica de estas moléculas hecha en el apartado 4.1, se ha representado por θ_0 .

El análisis de dichos campos de fuerza canónicos expresados en CIVs, coordenadas que tienen una clara interpretación geométrica y fisicoquímica, podrían, asimismo, ofrecer una más clara interpretación de la magnitud de las constantes de fuerza asociadas a una determinada forma de vibración de los átomos de la molécula que cuando tales coonstantes de fuerza son expresadas en CCs e incluso en CSIs, CNAs, etc, así como de su variación en función de los átomos X y Z de los que se trate.

Por otra parte, se realizan algunos ajustes empíricos de la variación de algunas constantes de fuerza canónicas (CFCs) significativas en función de parámetros geométricos de la molécula como son la longitud del enlace $X - Z$ o el enlace $X - H$, o en función del parámetro atómico *número atómico* [78], \mathcal{Z} , de los átomos X y Z de cada una de las moléculas analizadas. Se han utilizado los datos correspondientes a los números atómicos (\mathcal{Z}) de los átomos de C, Si, Ge, Sn, F, Cl, Br y I que aparecen recogidos en la Tabla 4.16 y que han sido tomados de la ref. [78]. Asimismo, se han utilizado los datos correspondientes a la geometría molecular de cada una de las 16 moléculas de la ref. [60] que están recogidos en la tabla 4.13.

Tabla 4.16: Datos de los números atómicos .

Átomo X	C	Si	Ge	Sn	Átomo Z	F	Cl	Br	I
nº atómico (\mathcal{Z}_X)	6	14	32	50	nº atómico (\mathcal{Z}_Z)	9	17	35	53

En el análisis de la correlación entre los datos correspondientes a las CFCs de la serie de 16 moléculas estudiada en este apartado y los números atómicos de los átomos X o Z y las longitudes de los enlaces $X - Z$ o $X - H$ se ha utilizado la medida estadística *Coficiente de Correlación de Pearson* [97] (que mide el grado de relación entre dos variables), se ha aproximado por el método de los mínimos cuadrados [77, 97] utilizando bases tridimensionales polinómicas ($\{1, p, p^2\}$) o racionales ($\{1, 1/p, 1/p^2\}$), siendo p la variable independiente correspondiente al parámetro molecular o atómico en función del cual se hace el ajuste) y se ha

Tabla 4.14: Valores de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas f^{*ij} calculadas para moléculas del tipo XH_3Z en términos de CIVs

ij	CH3F	CH3Cl	CH3Br	CH3I	SiH3F	SiH3Cl	SiH3Br	SiH3I	GeH3F	GeH3Cl	GeH3Br	GeH3I	SnH3F	SnH3Cl	SnH3Br	SnH3I
11	5.463	3.427	2.869	2.34	5.331	2.955	2.454	1.954	4.323	2.604	2.223	1.807	3.961	2.298	1.99	1.634
12	0.202	0.077	0.045	0.029	0.077	0.052	0.043	0.033	0.076	0.046	0.038	0.028	0.066	0.040	0.035	0.028
15	0.223-	0.202	0.184	0.161	0.093	0.098	0.094	0.084	0.091	0.097	0.093	0.083	0.064	0.074	0.072	0.065
18	-0.219	-0.195	0.172	-0.151	-0.091	-0.095	-0.090	-0.080	-0.085	-0.090	-0.086	-0.077	-0.058	-0.066	-0.065	-0.059
22	4.869	4.981	5.027	5.0317	2.801	2.796	2.793	2.78	2.653	2.646	2.639	2.625	2.167	2.173	2.164	2.147
23	0.053	0.035	0.030	0.026	0.035	0.028	0.025	0.023	0.025	0.018	0.016	0.014	0.0237	0.018	0.0167	0.015
25	0.016	-0.020	-0.031	-0.331	0.0282	0.002	-0.004	-0.009	0.019	-0.0014	-0.005	-0.009	0.015	-0.001	-0.002	-0.004
26	-0.038	-0.032	-0.0317	-0.033	-0.024	-0.021	-0.020	-0.021	-0.023	-0.022	-0.023	-0.025	-0.021	-0.020	-0.021	-0.023
28	-0.074	-0.054	-0.050	-0.047	-0.042	-0.031	-0.027	-0.024	-0.0487	-0.037	-0.035	-0.031	-0.040	-0.032	-0.030	-0.0274
2 10	0.208	0.190	0.188	0.187	0.104	0.099	0.098	0.096	0.123	0.117	0.117	0.115	0.106	0.101	0.102	0.101
55	0.669	0.555	0.499	0.445	0.513	0.455	0.421	0.383	0.473	0.432	0.404	0.371	0.394	0.355	0.338	0.317
56	-0.162	-0.122	-0.096	-0.080	-0.103	-0.082	-0.069	-0.057	-0.083	-0.068	-0.059	-0.052	-0.061	-0.0460	-0.043	-0.039
58	-0.152	-0.117	-0.105	0.093	-0.181	-0.153	-0.142	-0.128	-0.163	-0.142	-0.133	-0.122	-0.1427	-0.126	-0.121	-0.113
5 10	-0.036	-0.068	-0.077	-0.081	0.061	0.025	0.014	-0.004	0.041	0.012	0.004	-0.006	0.039	0.018	0.015	0.007
88	0.481	0.442	0.428	0.413	0.405	0.386	0.379	0.367	0.370	0.361	0.357	0.349	0.305	0.296	0.296	0.294
89	-0.073	-0.076	-0.080	-0.082	-0.054	-0.057	-0.060	-0.061	-0.051	-0.055	-0.057	-0.059	-0.041	-0.043	-0.045	-0.046

(I) Valores obtenidos a partir de los valores de las constantes de fuerza en CSIs publicadas en la Tabla XIII de la ref. [81].

(II) Las unidades son en $a/\text{Å}^{-m} \text{rad}^{-n}$. Siendo m y n los respectivos números de CIVs tipo "stretching" y tipo "bending" correspondientes a la constante de fuerza.

Tabla 4.15: Valores de las constantes de fuerza canónicas cúbicas f^{*ijk} calculadas para moléculas del tipo XH_3Y en términos de CIVs.

Capítulo 4. CAMPO DE FUERZAS CANÓNICO EN COORDENADAS INTERNAS DE VALENCIA SIMPLES
 CURVILÍNEAS PARA MOLÉCULAS DEL TIPO $X Y_3 Z (C_{3v})$

ijk	CH_3F	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	SiH_3F	SiH_3Cl	SiH_3Br	SiH_3I	GeH_3F	GeH_3Cl	GeH_3Br	GeH_3I	SnH_3F	SnH_3Cl	SnH_3Br	SnH_3I
111	-40.361	-19.422	-13.685	-10.225	-34.087	-14.524	-10.333	-7.808	-25.727	-11.684	-8.813	-6.783	-21.809	-8.874	-7.183	-5.646
112	-1.193	-0.305	-0.150	-0.052	-0.206	-0.151	-0.113	-0.075	-0.240	-0.150	-0.115	-0.082	-0.177	-0.106	-0.092	0.071
115	-0.550	-0.345	-0.273	-0.220	-0.109	-0.129	-0.129	-0.106	-0.096	-0.137	-0.126	-0.107	-0.044	-0.087	-0.079	0.072
118	0.541	0.333	0.255	0.205	0.107	0.139	0.123	0.101	0.090	0.126	0.116	0.099	0.040	0.078	0.079	0.072
122	0.448	0.427	0.364	0.298	0.070	0.135	0.069	0.059	-0.018	-0.150	-0.027	0.032	-0.055	-0.005	-0.001	0.004
123	-0.107	-0.046	-0.036	-0.023	-0.0411	-0.597	-0.025	-0.021	-0.036	-0.028	-0.024	-0.021	-0.022	-0.017	-0.016	0.014
125	-0.367	-0.135	-0.072	-0.043	-0.173	-0.100	-0.068	-0.046	-0.160	-0.137	-0.078	-0.060	-0.125	-0.084	-0.071	-0.058
126	0.101	0.002	0.248	0.016	0.042	0.023	0.014	0.008	0.038	0.021	0.015	0.010	0.031	0.018	0.015	0.011
128	0.0896	0.002	-0.012	0.059	0.046	0.024	0.017	0.011	0.039	0.022	0.0160	0.012	0.025	0.016	0.013	0.011
1210	-0.016	0.0440	0.046	0.047	-0.004	0.004	0.0047	0.007	0.001	0.012	0.012	0.014	0.007	0.012	0.011	0.013
155	-1.298	-0.903	-0.733	-0.594	-0.504	-0.502	-0.440	-0.374	-0.438	-0.459	-0.403	-0.35	-0.292	-0.329	-0.307	-0.272
156	0.284	0.140	0.078	0.045	0.100	0.090	0.069	0.051	0.067	0.065	0.049	0.038	0.033	0.036	0.032	0.027
158	0.258	0.138	0.088	0.059	0.113	0.090	0.072	0.056	0.084	0.064	0.054	0.042	0.0494	0.040	0.038	0.033
1510	-0.055	0.070	0.098	0.117	-0.038	0.007	0.022	0.037	0.014	0.028	0.032	0.046	0.001	0.025	0.026	0.034
188	-0.146	-0.055	-0.031	-0.016	-0.074	-0.042	-0.028	-0.019	-0.049	-0.028	-0.018	-0.013	-0.027	-0.017	-0.014	0.012
189	-0.041	-0.041	-0.030	0.029	-0.008	-0.021	-0.021	-0.022	-0.006	-0.015	-0.014	-0.017	-0.005	-0.008	-0.009	-0.012
222	-34.128	-34.974	-35.262	-35.277	-15.119	-15.299	-15.320	-15.324	-12.469	-12.623	-12.618	-12.612	-8.847	-8.991	-8.977	-8.969
223	0.142	0.148	0.144	0.142	-0.016	-0.016	-0.015	-0.016	-0.049	-0.044	-0.043	-0.041	-0.028	-0.045	-0.045	-0.043
225	0.137	0.131	0.104	0.096	0.022	0.033	0.028	0.026	0.011	0.015	0.015	0.013	0.011	0.005	0.006	0.006
226	-0.107	-0.117	-0.114	-0.117	-0.028	-0.031	-0.030	-0.031	-0.007	-0.005	-0.007	-0.006	0.006	0.008	0.006	0.007
228	-0.166	-0.125	-0.105	-0.092	-0.038	-0.032	-0.026	-0.021	-0.004	0.003	0.008	0.011	0.013	0.018	0.020	0.021
2210	0.407	0.348	0.327	0.312	0.109	0.092	0.084	0.077	0.077	-0.011	-0.014	-0.015	-0.046	-0.055	-0.057	-0.061
234	-0.009	-0.004	-0.008	-0.009	-0.019	-0.015	-0.015	-0.014	-0.016	-0.014	-0.014	-0.015	0.0105	-0.009	-0.008	-0.009
235	0.044	0.039	0.036	0.033	0.0106	0.015	0.0157	0.016	0.015	0.019	0.019	0.020	0.015	0.015	0.017	0.017
237	0.021	0.013	0.013	0.012	0.020	0.016	0.015	0.014	0.014	0.015	0.015	0.013	0.015	0.012	0.012	0.011
238	0.353	0.311	0.306	0.305	0.142	0.130	0.128	0.127	0.164	0.157	0.156	0.155	0.137	0.134	0.133	0.134
239	-0.230	-0.200	-0.193	-0.189	-0.091	-0.087	-0.086	-0.086	-0.106	-0.103	-0.102	-0.103	-0.088	-0.087	-0.087	-0.088
255	-0.216	-0.035	0.008	0.035	-0.184	-0.081	-0.050	-0.024	-0.129	-0.068	-0.042	-0.023	-0.087	-0.051	-0.040	-0.026
256	0.035	0.0024	-0.0026	-0.006	0.022	0.007	0.003	-0.000	0.015	0.009	0.006	0.005	0.011	0.007	0.007	0.006
258	-0.011	-0.033	-0.033	-0.029	0.026	-0.001	-0.008	-0.012	0.005	-0.041	-0.014	-0.017	0.003	-0.006	-0.010	0.006
2510	0.084	0.048	0.033	0.012	0.037	0.038	0.035	0.030	0.037	0.101	0.033	0.027	0.021	0.027	0.023	0.018
266	-0.044	-0.022	-0.019	-0.017	-0.032	-0.019	-0.016	-0.013	-0.037	-0.023	-0.019	-0.016	-0.032	-0.027	-0.018	-0.015
267	-0.028	-0.012	-0.006	-0.003	-0.016	-0.009	-0.006	-0.003	-0.013	-0.007	-0.004	-0.002	-0.010	-0.005	-0.003	-0.001
268	-0.077	-0.058	-0.048	-0.041	-0.019	-0.024	-0.023	-0.023	-0.024	-0.059	-0.028	-0.027	-0.017	-0.018	-0.019	-0.019
269	0.005	-0.004	-0.008	-0.015	-0.027	-0.015	-0.013	-0.013	-0.012	0.057	-0.005	-0.005	-0.006	-0.003	-0.003	-0.004
2610	0.072	0.075	0.077	0.079	0.053	0.049	0.048	0.048	0.050	0.014	0.044	0.043	0.043	0.034	0.033	0.032
288	-0.005	-0.014	-0.021	-0.026	-0.008	-0.008	-0.009	-0.010	-0.008	-0.010	-0.010	0.008	-0.0118	-0.013	-0.013	-0.013
289	0.076	0.057	0.048	0.045	0.020	0.017	0.015	0.014	0.028	0.022	0.021	0.013	0.023	0.0179	0.017	0.017
2810	0.008	0.025	0.028	0.030	0.018	0.024	0.027	0.030	0.014	0.019	0.022	0.015	0.008	0.012	0.014	0.016
21010	-0.363	-0.350	-0.332	-0.321	-0.240	-0.238	-0.238	-0.236	-0.223	-0.220	-0.219	-0.198	-0.161	-0.160	-0.161	-0.162
555	-1.074	-0.915	-0.798	-0.717	-0.853	-0.691	-0.691	-0.615	-0.746	-0.719	-0.655	-0.594	-0.634	-0.602	-0.562	0.519
556	-0.024	-0.040	-0.068	-0.066	-0.062	-0.067	-0.074	-0.077	-0.105	-0.100	-0.099	-0.092	-0.121	-0.117	-0.108	-0.097
558	0.478	0.039	0.335	0.299	0.313	0.277	0.251	0.223	0.264	0.244	0.226	0.210	0.209	0.190	0.181	0.173
5510	-0.280	-0.162	-0.115	-0.084	-0.157	-0.100	-0.080	-0.057	-0.011	-0.065	-0.059	-0.045	-0.068	-0.029	-0.032	-0.025
567	-0.377	-0.306	-0.293	-0.265	-0.410	-0.358	-0.331	-0.298	-0.393	-0.357	-0.331	-0.296	-0.036	-0.034	-0.312	-0.282
568	-0.312	-0.267	-0.241	-0.223	-0.234	-0.208	-0.196	-0.183	-0.207	-0.193	-0.186	-0.176	-0.184	-0.173	-0.170	-0.162
569	0.367	0.312	0.286	0.262	0.307	0.273	0.259	0.243	0.284	0.255	0.225	0.225	0.248	0.227	0.220	0.210
588	0.284	0.286	0.292	0.322	0.212	0.216	0.218	0.218	0.220	0.225	0.225	0.221	0.193	0.196	0.194	0.191
5810	0.160	0.119	0.108	0.029	0.254	0.218	0.205	0.189	0.212	0.189	0.181	0.169	0.187	0.170	0.167	0.159
51010	-0.083	-0.068	-0.056	-0.018	-0.131	-0.114	-0.107	-0.010	-0.107	-0.091	-0.086	-0.083	-0.097	-0.088	-0.086	-0.085
51010	-0.085	-0.101	-0.097	-0.166	-0.077	-0.067	-0.066	-0.066	-0.069	-0.063	-0.061	-0.064	-0.051	-0.054	-0.053	-0.056
888	-0.628	-0.577	-0.556	-0.542	-0.552	-0.525	-0.519	-0.505	-0.507	-0.489	-0.478	-0.478	-0.421	-0.408	-0.411	-0.410
889	-0.060	-0.037	-0.325	-0.027	-0.089	-0.072	-0.066	-0.058	-0.076	-0.099	-0.061	-0.054	-0.069	-0.058	-0.056	-0.052
8910	0.151	0.128	0.106	0.102	0.152	0.131	0.122	0.115	0.116	0.099	0.096	0.095	0.100	0.088	0.090	0.093

(I) Valores obtenidos a partir de constantes de fuerza en CSIs publicadas en la Tabla II de la ref. [61]. (II) Las unidades son $aJ\text{\AA}^{-n}$ rad $^{-n}$, siendo m y n los respectivos números de CIVs tipo "stretching" y tipo "bending" correspondientes a la constante de fuerza.

utilizado el *Coficiente de Determinación* R^2 [97], para medir la bondad de la aproximación considerada.

4.6.1. Análisis cualitativo de la variación de algunas constantes de fuerza canónicas calculadas para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas

A la vista de los valores obtenidos para el campo de fuerzas canónico cuadrático y cúbico correspondiente a la serie de 16 moléculas: CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br , CH_3I , SiH_3F , SiH_3Cl , SiH_3Br , SiH_3I , GeH_3F , GeH_3Cl , GeH_3Br , GeH_3I , SnH_3F , SnH_3Cl , SnH_3Br y SnH_3I (recogidos en las tablas 4.14 y 4.15), se ha hecho un breve estudio comparativo entre las magnitudes correspondientes a algunas CFCs destacadas, como lo son las diagonales, para este tipo de moléculas $XY_3Z(C_{3v})$.

4.6.1.1. Análisis cualitativo de las CFCs diagonales f^{*11} y f^{*111} correspondiente a la tensión (stretching) del enlace $X-Z$

Estas CFCs cuadráticas están asociadas a la tensión (stretching) del enlace $X-Z$, sus magnitudes dependerán, por tanto, de los parámetros atómicos y moleculares relacionados tanto con el átomo X como con el átomo Z , los dos átomos que caracterizan a cada una de la serie de 16 moléculas estudiadas en este capítulo.

(I) Análisis cualitativo de la variación de la CFC cuadrática diagonal f^{*11} Se han representado en un diagrama de barras, figura 4.3, las magnitudes (en $aJ\text{\AA}^{-2}$) de los valores calculados para la constante de fuerza canónica (CFC) cuadrática diagonal f^{*11} , denominada usualmente en la bibliografía como f_R [16] frente a la distancia interenlace $X-Z$. Esta CFC cuadrática está asociada a la CIVs r_1 que describe la tensión (stretching) del enlace $X-Z$. Se observa cómo dichas magnitudes varían desde el máximo valor de $5.463aJ\text{\AA}^{-2}$, que alcanza para la molécula CH_3F , al mínimo valor de $1.634aJ\text{\AA}^{-2}$, para la molécula SnH_3I . El valor de dicha CFC decrece en dos sentidos, cuando varía el átomo X , cualitativamente, en el sentido $C \rightarrow Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ y, a la vez, cuando varía el átomo Z en el sentido $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$, es decir, conforme se baja en los Grupos IVB (14) y VIIB (17), respectivamente, de la Tabla Periódica de los elementos químicos [78] y, por tanto, cuando la electronegatividad de dichos elementos de ambos Grupos van disminuyendo, como, de otro lado, parece que cabría esperar, al tener en cuenta que esta constante de fuerza debe estar relacionada con la fortaleza (y por tanto la energía) del enlace $X-Z$ implicado.

En las gráficas de la figura 4.4 se han representado, por un lado, la superficie que interpola bilinealmente los datos correspondientes a la CFC f^{*11} en función de los números atómicos [78], \mathcal{Z} , del átomo X y del átomo Z y, por otro, las curvas de nivel correspondientes a dicha superficie. Se observa cómo los valores de esta CFC decrecen muy rápidamente cuando el número atómico del átomo Z varía desde el correspondiente al del fluor ($\mathcal{Z} = 9$) hasta al del cloro ($\mathcal{Z} = 17$), desacelerándose dicho decrecimiento a partir de esos valores.

(II) Análisis cualitativo de la variación de la CFC cúbica diagonal f^{*111} Los valores correspondientes a esta CFC para las 16 moléculas estudiadas son negativos. En la figura 4.5 se incluye un diagrama de barras que representa las magnitudes de dichos valores (medidos en $aJ\text{\AA}^{-3}$). Si se considerasen sus valores absolutos, estos seguirían la misma pauta de variación que los correspondientes valores de la CFC cuadrática f^{*11} . Además, al igual que la CFC cuadrática f^{*11} , es la CFC cúbica que alcanza los máximos valores absolutos para las moléculas estudiadas, seguidos de los correspondientes a la CFC cúbica f^{*222} asociada a una CIVs (r_2 , r_3 ó r_4) que describe la tensión (stretching) de uno de los tres enlaces del tipo $X-H$ para esta familia de moléculas.

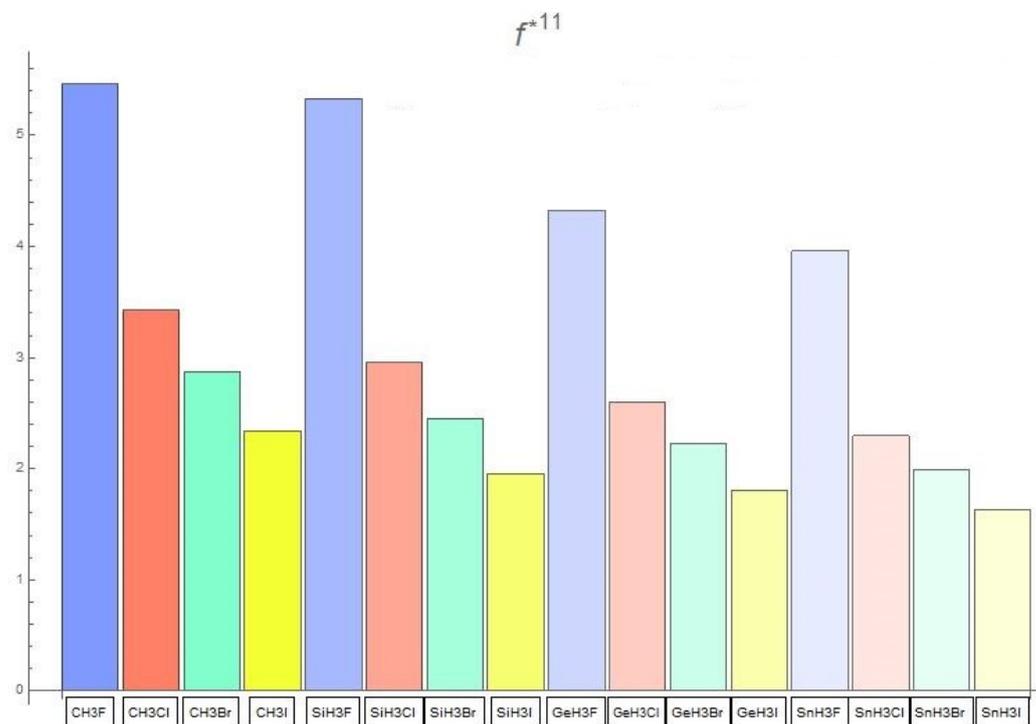


Figura 4.3: Diagrama de barras que representa gráficamente las magnitudes y las variaciones entre los valores de la CFC cuadrática diagonal f^{*11} (expresada en $a\text{\AA}^{-2}$) relativa a la tensión (stretching) del enlace $X - Z$ para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.

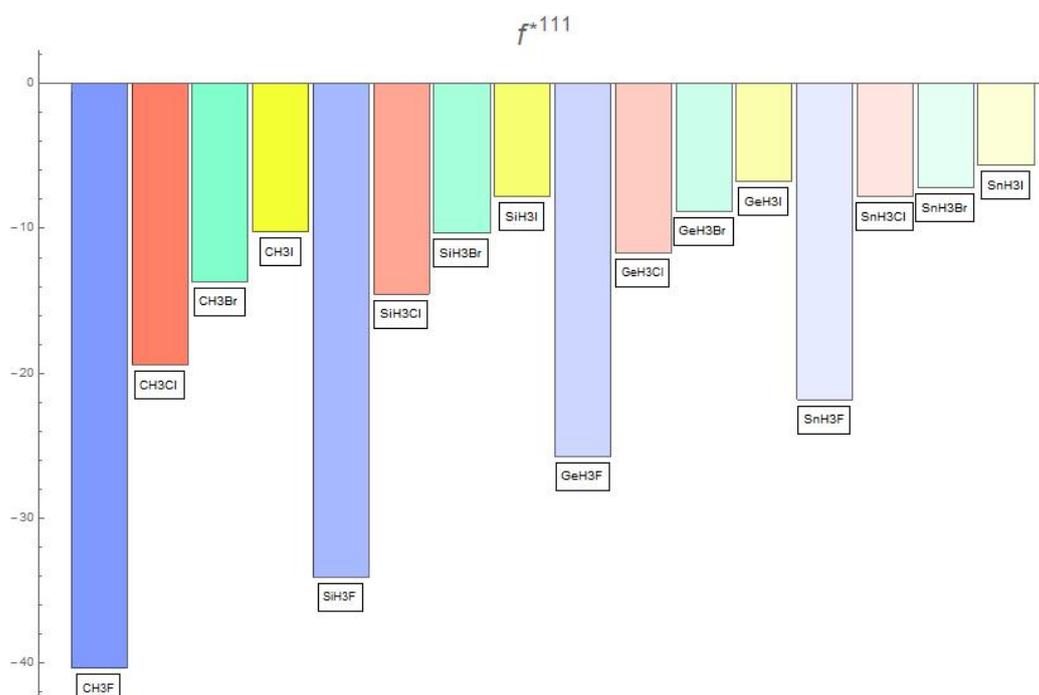


Figura 4.5: Diagrama de barras que representa gráficamente las magnitudes y las variaciones entre los valores de de la CFC cúbica diagonal f^{*111} asociada a la tensión (stretching) del enlace $X - Z$ para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.

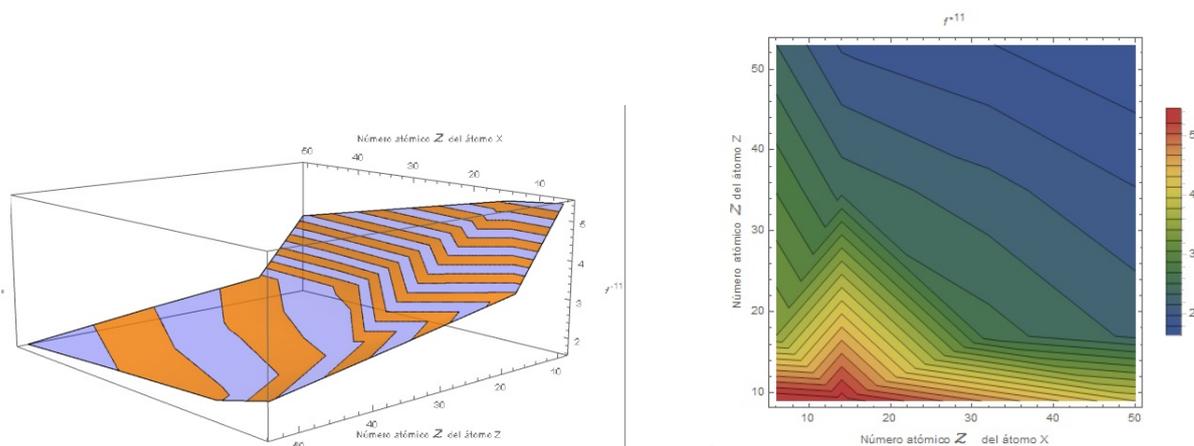


Figura 4.4: Superficie de interpolación bilineal (imagen de la izquierda) y curvas de nivel de dicha superficie (imagen de la derecha) correspondientes a los valores de la CFC f^{*11} (medida en $aJ\text{\AA}^{-2}$) en función de los números atómicos de los átomos X y Z para la serie de 16 moléculas estudiadas.

En la figura 4.6 se observa la variación de los valores correspondientes a la CFC cúbica diagonal f^{*111} en función de los números atómicos [78], \mathcal{Z} , de los átomos X e Y para cada una de las 16 moléculas estudiadas. La forma de variar dichos valores, si se consideran las magnitudes de las CFCs f^{*111} en valor absoluto, es similar al correspondiente a los de la CFC cuadrática f^{*11} . Los valores de dicha CFC crecen (decrecen en valor absoluto) al aumentar los números atómicos, tanto del átomo X como del átomo Z . Este crecimiento es más acelerado cuanto menor es el número atómico correspondiente al átomo Z y al átomo X . A su vez, la variación del número atómico, \mathcal{Z}_Z , del átomo Z en el rango que va desde $\mathcal{Z}_F = 9$ a $\mathcal{Z}_{Cl} = 17$ marca un crecimiento más acelerado que la correspondiente variación del número atómico, \mathcal{Z}_X , correspondiente al átomo X , con la excepción de la variación que se observa entre los números $\mathcal{Z}_C = 6$ y $\mathcal{Z}_{Si} = 14$ correspondientes, respectivamente, a los átomos de carbono y silicio.

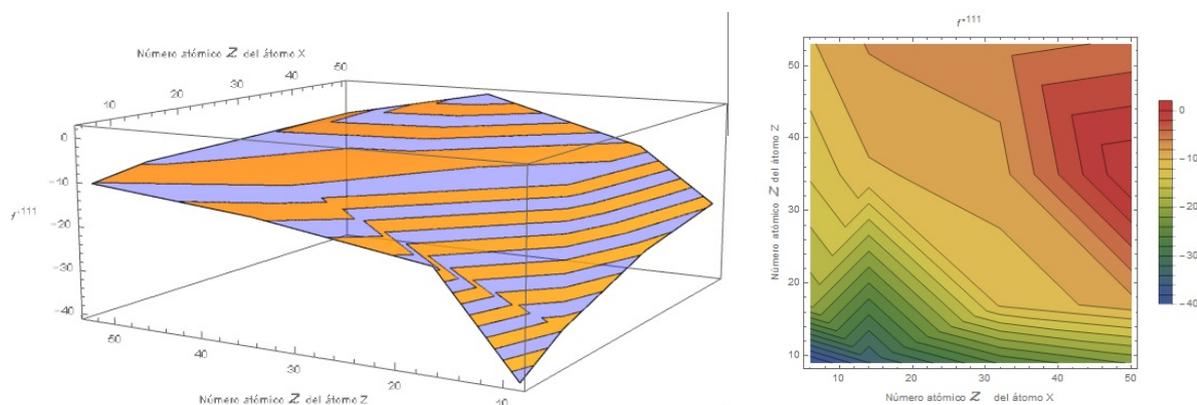


Figura 4.6: Representación gráfica de la superficie de interpolación bilineal a trozos de la CFC f^{*111} en función de los números atómicos \mathcal{Z} de los átomos X y Z y curvas de nivel correspondientes a dicha superficie.

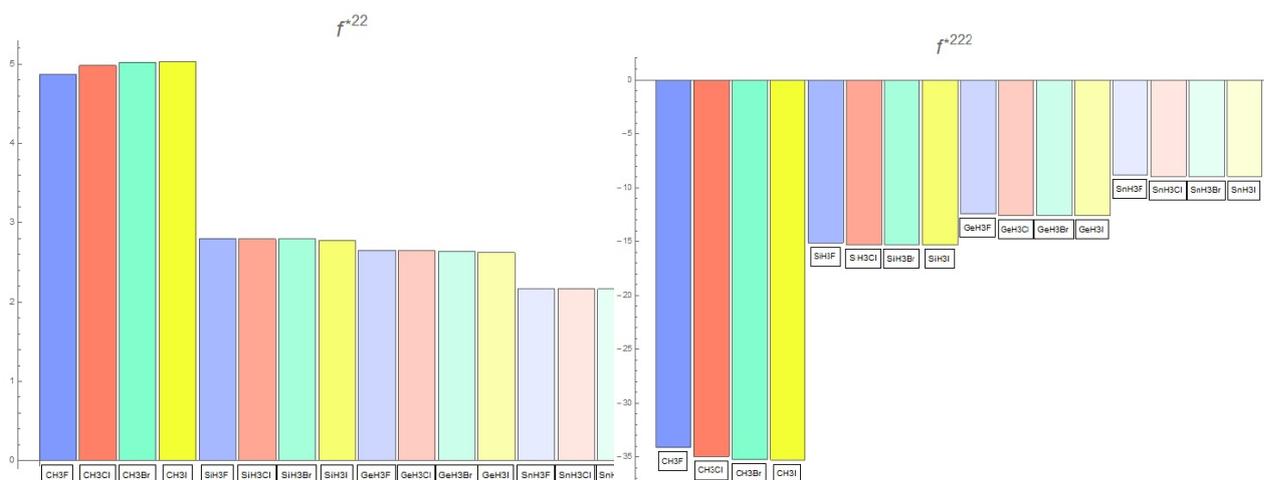


Figura 4.7: Diagramas de barras que representan gráficamente las magnitudes y las variaciones entre los valores, respectivamente, de las CFCs diagonales cuadrática y cúbica f^{*22} (imagen de la izquierda) y f^{*222} (imagen de la derecha) asociadas a la tensión (stretching) del enlace del tipo $X-H$ para la serie de 16 moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.

4.6.1.2. Análisis cualitativo de la variación de las CFCs diagonales f^{*22} y f^{*222} correspondientes a la tensión (stretching) de un enlace del tipo $X-H$

Estas CFCs, denominadas usualmente en la bibliografía como f_r las cuadráticas [16, 25] y como f_{rr} las cúbicas [25], están asociadas a una cualquiera de las CIVs (r_2 , r_3 o r_4) que describen la tensión (stretching) del enlace $X-H$; sus magnitudes dependerán, por tanto, fundamentalmente de los parámetros atómicos y moleculares relacionados con dicho átomo X que caracteriza a cada una de las cuatro series XH_3F , XH_3Cl , XH_3Br y XH_3I del conjunto de las 16 moléculas estudiadas en este capítulo.

(I) Análisis cualitativo de la variación de la CFC cuadrática diagonal f^{*22} Se ha representado en un diagrama de barras, en la imagen de la izquierda de la figura 4.7, la variación de las magnitudes de la CFC cuadrática f^{*22} correspondientes a las 16 moléculas del tipo XH_3Z estudiadas. Esta CFC está asociada a una de las CIVs que describen la variación del enlace $X-H$. Se observa cómo, aunque el átomo Z no forma parte de este enlace, dicho átomo (cuando se sustituye por $Z = F, Cl, Br, I$) influye en el valor de esta CFC y parece que marca pautas de monotonía. Así, para $X = C$, la CFC f^{*22} crece cuando varía el átomo Z de la forma $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$, cuando $X = Si$ y $X = Ge$ los valores de la CFC f^{*22} decrecen, desacelerándose ese crecimiento con la variación del átomo X en la forma $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ hasta llegar a una variación con una pendiente casi plana, para $X = Sn$.

En el gráfico de la izquierda de la figura 4.8 se han representado las curvas de nivel de la superficie de interpolación bilineal construida a partir de las ternas de datos $\{\mathcal{L}_X, \mathcal{L}_Z, f^{*22}\}$, siendo \mathcal{L}_X el número atómico del átomo X y \mathcal{L}_Z el número atómico del átomo Z . Dichas curvas de nivel ponen de manifiesto cómo la variación del átomo Z (medida en términos de su número atómico) no influye significativamente en la variación del valor de la CFC f^{*22} . Gráficamente se observa la influencia de la variación del átomo Z en el valor de la CFC f^{*22} cuando $X = C$. Hay que tener en cuenta que las magnitudes de la variación de esta CFC son mayores para $X = C$ y, por tanto, se visualiza mejor esa influencia.

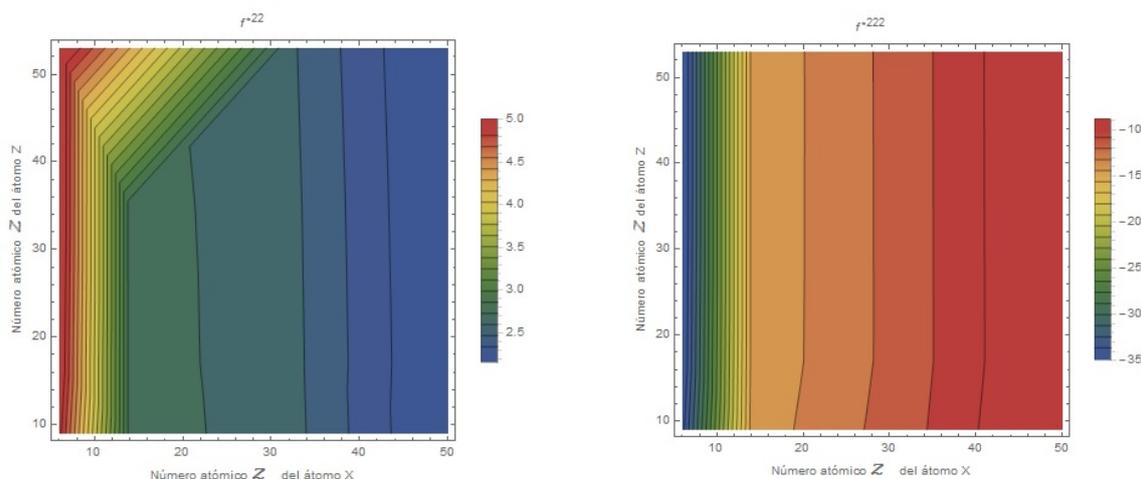


Figura 4.8: A la izquierda se representan las curvas de nivel de la superficie de interpolación bilineal construida a partir de los datos de los valores de la CFC cuadrática f^{*22} en función de los números atómicos, \mathcal{Z} , de los átomos X y Z de las 16 moléculas del tipo XH_3Z estudiadas y a la derecha las correspondientes curvas de nivel para la CFC cúbica f^{*222} .

(II) Análisis cualitativo de la variación de la CFC cúbica diagonal f^{*222} En el gráfico de la derecha de la figura 4.7 se ha representado en un diagrama de barras la variación de los valores de esta CFC, son negativos, decrecen (en valor absoluto) según el átomo del tipo X desciende en el Grupo IVB (14) de la Tabla Periódica de los elementos químicos [78] y cómo el átomo Z no tiene prácticamente influencia en dicha variación, excepto cuando $X = C$ que sí influye de una forma un poco más apreciable. En el gráfico de la derecha de la figura 4.8 se han representado las curvas de nivel de la superficie de interpolación bilineal construida a partir de las ternas de datos $\{\mathcal{Z}_X, \mathcal{Z}_Z, f^{*222}\}$, siendo \mathcal{Z}_X el número atómico del átomo X , \mathcal{Z}_Z el número atómico del átomo Z y f^{*222} el valor correspondiente a dicha CFC para la molécula XH_3Z . Dichas curvas de nivel ponen de manifiesto, de nuevo, cómo la variación del átomo Z , no tiene prácticamente influencia en la variación, en términos relativos, del valor de la CFC cúbica diagonal f^{*222} .

4.6.1.3. Análisis cualitativo de la variación de las CFCs diagonales f^{*55} y f^{*555} correspondientes a la deformación del ángulo (bending) entre el enlace $X-Z$ y un enlace del tipo $X-H$

Estas CFCs están asociadas a una de las CIVs, definidas en la ecuación 4.2 por r_5 , r_6 o r_7 , que describen la deformación del ángulo (bending) entre el enlace $X-Z$ y un enlace del tipo $X-H$. En la bibliografía se suelen denominar, $f_{\theta_0}^*$ las cuadráticas [16,25] y $f_{\theta_0\theta_0\theta_0}^*$ las cúbicas [25]. Se han representado con sendos diagramas de barras, incluidos en la figura 4.9, los valores correspondientes a cada una de dichas CFCs para la serie de las 16 moléculas estudiadas en este apartado. Se observa, para ambas, una pauta de variación similar a la correspondiente a los valores de las CFCs diagonales f^{*11} y f^{*111} respectivamente pero con un menor rango de variación entre dichos valores.

Para visualizar la variación de los valores de estas dos CFCs se ha utilizando también la representación gráfica, figura 4.10, de las curvas de nivel de las dos superficies de interpolación bilineal considerando los datos generados de la forma $\{\mathcal{Z}_X, \mathcal{Z}_Z, f^{*55}\}$ y $\{\mathcal{Z}_X, \mathcal{Z}_Z, f^{*555}\}$, siendo \mathcal{Z}_X el número atómico del átomo X y \mathcal{Z}_Z el número atómico del átomo Z y f^{*55} , f^{*555} los correspondientes valores de las respectivas CFCs. A la vista de esas gráficas, se deduce, para ambas CFCs diagonales, su dependencia con respecto a las variables \mathcal{Z}_X y \mathcal{Z}_Z y que su variación es monótona decreciente (si se consideran los valores absolutos de la CFC diagonal cúbica f^{*555} , que es siempre negativa) en función de dichos números atómicos. Se puede observar un decrecimiento

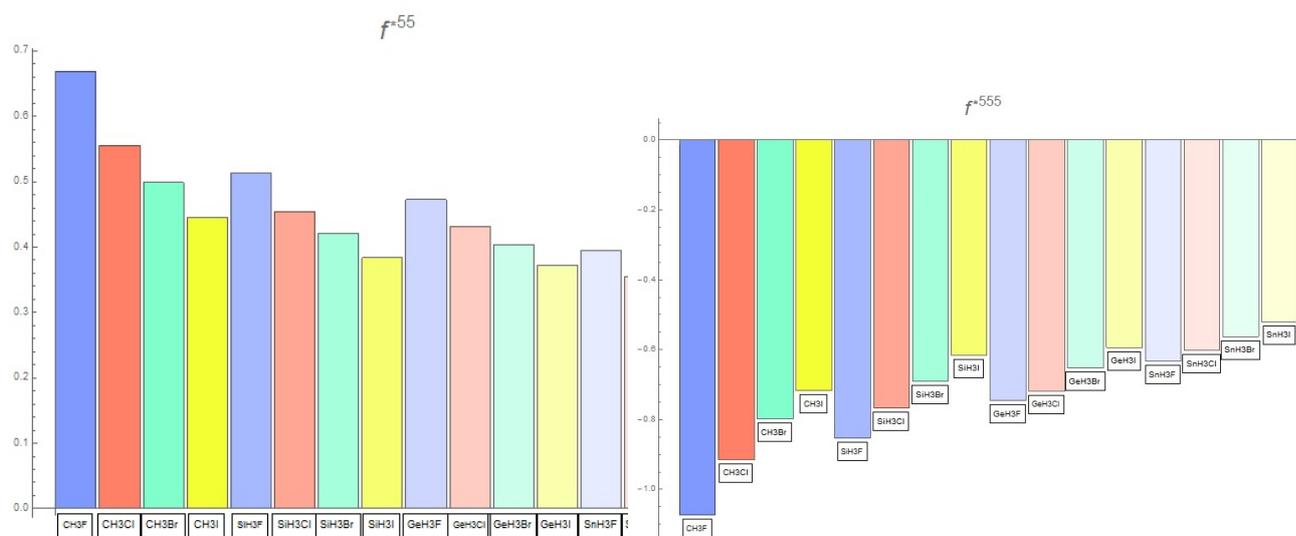


Figura 4.9: Diagrama de barras que representa las magnitudes y la variación de los valores de la CFC cuadrática f^{*55} (medida en $aJ rad^{-2}$) (imagen de la izquierda) y los correspondientes valores de la CFC cúbica f^{*555} (medida en $aJ rad^{-3}$) (imagen de la derecha) de las 16 moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.

más acelerado en la variación de dicha CFC cuando \mathcal{Z}_X varía desde $\mathcal{Z}_X = 6$ ($X = C$) a $\mathcal{Z}_X = 14$ ($X = Si$) y, a la vez, cuando el número atómico \mathcal{Z}_Z varía del correspondiente al átomo $Z = F$ ($\mathcal{Z}_Z = 9$) al del átomo $Z = Cl$ ($\mathcal{Z}_Z = 17$).

4.6.1.4. Análisis cualitativo de la variación de los valores de las CFCs diagonales f^{*88} y f^{*888}

Estas dos CFCs diagonales, que en la bibliografía [16] se suelen escribir como f_{θ_1} las cuadráticas y como $f_{\theta_1, \theta_1, \theta_1}$ las cúbicas, están asociadas a una de las CIVs que se han definido en 4.2 por r_{10} , r_{11} o r_{12} y describen la deformación (bending) de un ángulo entre dos enlaces del tipo $X-H$. Según se puede observar en el diagrama de barras de la izquierda de la figura 4.11, los valores de la CFC diagonal cuadrática f^{*88} varían en un pequeño rango, siguiendo su variación la misma pauta de decrecimiento (de forma más pronunciada cuando varía el átomo X entre $X = C$ y $X = Si$ y, también, cuando varía el átomo Z entre $Z = F$ y $Z = Cl$) que para el caso de las CFCs f^{*11} y f^{*55} . Asimismo, dicha variación decreciente, disminuye su pendiente según varía el átomo X , resultando prácticamente plana para $X = Sn$. Según se puede observar en el diagrama de barras de la derecha de la figura 4.11, los valores de la CFC diagonal cúbica f^{*888} siguen una pauta de variación similar, teniendo en cuenta que, al ser negativos, la variación es creciente (decreciente si se consideran los valores absolutos).

Desde el punto de vista geométrico el átomo Z no interviene en la determinación del ángulo interenlaces al que están asociadas estas dos CFCs diagonales, pero se observa cómo, desde el punto de vista fisicoquímico, este átomo sí que influye, en pequeña proporción, en el valor de ambas CFCs f^{*88} y f^{*888} .

El análisis general de la variación, en función de los números atómicos de los átomos X y Z , de estos dos CFCs diagonales, se ha realizado representando gráficamente las curvas de nivel de las superficies de interpolación bilineal construidas a partir de las series de datos de la forma $\{\mathcal{Z}_X, \mathcal{Z}_Z, f^{*88}\}$ y $\{\mathcal{Z}_X, \mathcal{Z}_Z, f^{*888}\}$, siendo \mathcal{Z}_X el número atómico del átomo X y \mathcal{Z}_Z el número atómico del átomo Z y f^{*88} , f^{*888} los correspondientes valores de las respectivas CFCs para cada una de las 16 moléculas estudiadas, ver figura 4.12. Se observa cómo los valores de ambas CFCs dependen del átomo Z , pero dicha dependencia lo es en un pequeño grado; la variación de las curvas de nivel está marcada, fundamentalmente, por la variación del número atómico correspondiente al átomo X . Dichas curvas son casi verticales, hecho que muestra la fuerte dependencia con

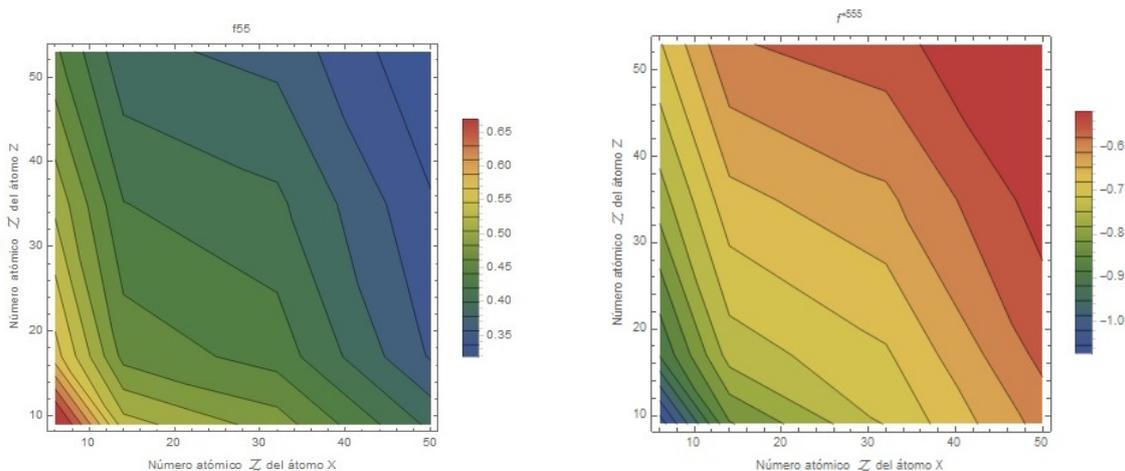


Figura 4.10: A la izquierda se representan las curvas de nivel de la superficie de interpolación bilineal construida a partir de los datos de los valores de la CFC cuadrática f^{*55} (medida en $aJ rad^{-2}$) en función de los números atómicos \mathcal{Z} de los átomos X y Z de las 16 moléculas del tipo XH_3Z estudiadas y a la derecha las correspondientes curvas de nivel para la CFC cúbica f^{*555} (medida en $aJ rad^{-3}$).

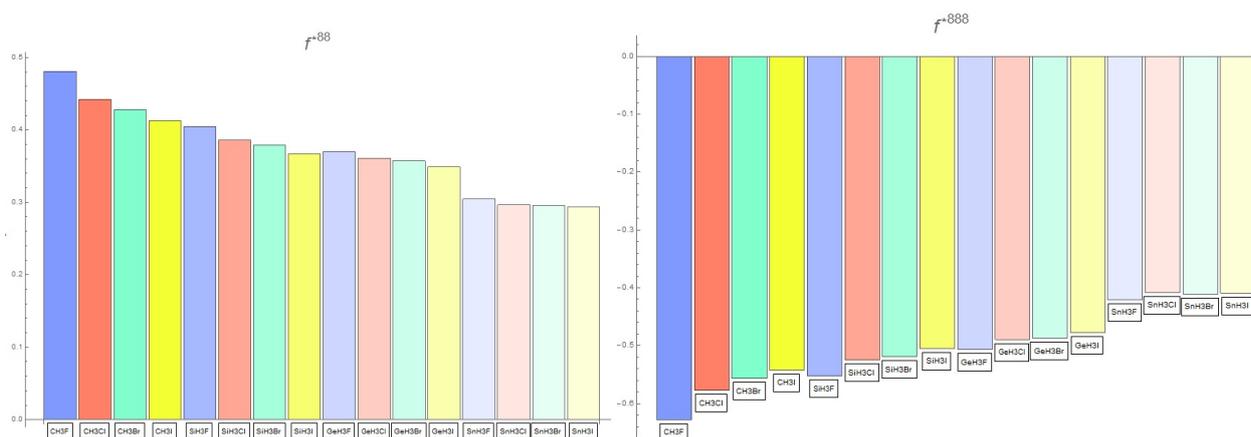


Figura 4.11: A la izquierda el diagrama de barras que representa gráficamente las magnitudes y la variación de los valores de la CFC cuadrática f^{*88} (medida en $aJ rad^{-2}$) y a la derecha el correspondiente diagrama de barras para la CFC cúbica f^{*888} (medida en $aJ rad^{-3}$.)

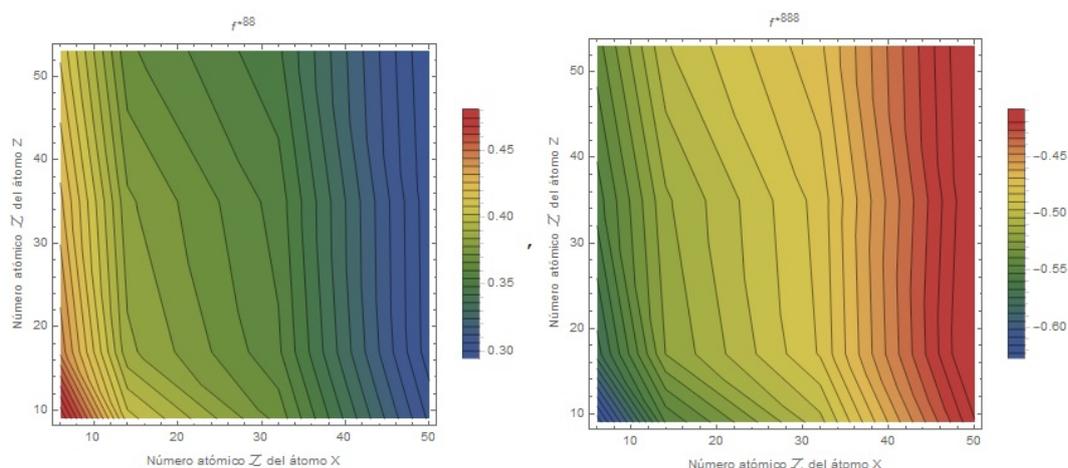


Figura 4.12: A la izquierda se representan las curvas de nivel de la superficie de interpolación bilineal para la CFC diagonal cuadrática f^{*88} (medida en aJ rad^{-2}) en función de los números atómicos \mathcal{Z} de los átomos X y Z de las 16 moléculas del tipo XH_3Z estudiadas y a la derecha las correspondientes curvas de nivel para la CFC diagonal cúbica f^{*888} (medida en aJ rad^{-3}).

respecto al número atómico del átomo X ; sin embargo, se aprecia también cierta dependencia con respecto al parámetro número atómico, \mathcal{Z}_Z , correspondiente al átomo Z cuando este varía de $Z = F$ ($\mathcal{Z}_F = 9$) a $Z = Cl$ ($\mathcal{Z}_{Cl} = 17$).

Es destacable, también, el paralelismo en la variación que presentan las dos gráficas correspondientes a las curvas de nivel asociadas a los valores de la CFC cuadrática f^{*88} y cúbica f^{*888} . Este hecho puede inducir a pensar en la relación entre ambas CFCs asociadas a la variación de una misma CIVs, aunque son coeficientes de distintos órdenes y están expresadas en distintas unidades. En la bibliografía, hay trabajos que estudian la relación entre una CF y la correspondiente de grado superior [8] pero, en este caso, asociadas a coordenadas redundantes.

4.6.2. Análisis cuantitativo de la variación de los valores de algunas constantes de fuerza canónicas para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas

El proceso que se ha seguido para analizar cuantitativamente la variación de algunas CFCs destacadas, como lo son las CFCs diagonales, ha sido el siguiente:

Primero se han elegido las variables (parámetros atómicos y moleculares) en función de las cuales modelizar la variación de los valores calculados de cada CFC que se ha considerado.

En segundo lugar, para cada estudio de regresión que se ha realizado, se han calculado los denominados Coeficientes de Correlación de Pearson [97] que miden la dependencia entre la variable que se haya considerado y los valores de la CFC calculados para las 16 moléculas analizadas en este apartado.

En tercer lugar, cuando se ha obtenido una medida de dependencia aceptable (próxima a 1), se han representado gráficamente los pares de datos construidos de la forma:

$$\{ \text{parámetro, valor de la CFC de la molécula correspondiente a dicho parámetro} \}$$

y, a la vista de la variación del valor de la CFC objeto de análisis en función de dicho parámetro, se han buscado bases constituidas por tres funciones ¹, polinómicas o racionales, según el caso, que han determinado funciones aproximantes para los referidos datos por el método de los mínimos cuadrados [77].

Por último, una vez determinadas las funciones aproximantes se ha medido la bondad de la aproximación utilizando el Coeficiente de Determinación ² R^2 [98]. Este coeficiente también se ha utilizado como un elemento de medida para elegir las bases que proporcionaban mejores funciones aproximantes. Así, una vez calculadas las funciones aproximantes, como combinación lineal de los elementos de las bases de funciones distintas (polinómicas y racionales), se ha elegido la base que proporcionaba un mejor ajuste. La proximidad a 1 de dicho coeficiente indica que la función aproximante o de ajuste explica bien la variación de los datos que se quiere modelizar. Por último, utilizando las funciones aproximantes calculadas, se han hecho estimaciones sobre el valor de la CFC objeto de estudio para algunas moléculas del mismo tipo que las 16 analizadas, esto es, hidruros de los elementos del grupo IVB(14) de la tabla periódica [78] en las que se ha sustituido el átomo X por plomo (Pb) o el átomo Z por astato (At).

4.6.2.1. Análisis de la regresión para la CFC cuadrática diagonal f^{*11}

Se va a analizar la variación de la CFC f^{*11} en función de dos tipos de variables distintas: las correspondientes a los números atómicos [78], \mathcal{Z}_X y \mathcal{Z}_Z , de los átomos X y Z , respectivamente, y las correspondientes a las longitudes, R , del enlace $X-Z$. Posteriormente, se hará un ajuste univariante no lineal para modelizar la relación, por un lado, entre la variación del número atómico, \mathcal{Z}_X , del átomo X (fijando los valores del número atómico \mathcal{Z}_Z de los 4 átomos Z considerados) y los valores de la CFC f^{*11} y, por otro lado, entre la variación del número atómico, \mathcal{Z}_Z , del átomo Z (fijando los correspondientes números atómicos \mathcal{Z}_X de los 4 átomos X considerados). Finalmente, se hace un ajuste para modelizar la relación entre dicha CFC cuadrática diagonal f^{*11} (medida en $\text{aJ}\text{\AA}^{-2}$) y la longitud del enlace $X-Z$ (medida en \AA), para las 16 moléculas estudiadas. En todos los casos, se medirá la bondad de dicho ajuste mediante el coeficiente de determinación R^2 .

a) Ajuste de la variación de la CFC cuadrática diagonal f^{*11} en función de los números atómicos de los átomos X y Z de la serie de moléculas XH_3Z estudiadas en este trabajo. En la figura 4.13 se han representado las gráficas de las dos funciones que, mediante una interpolación lineal a trozos, muestran los incrementos de los valores de la CFC f^{*11} en función de la variación del número atómico, \mathcal{Z}_X , del átomo X y del número atómico, \mathcal{Z}_Z , del átomo Z .

Se observa una variación monótona decreciente en función de la variación, tanto del número atómico del átomo X , como del correspondiente al átomo Z . Este decrecimiento es más acelerado cuando el número atómico, \mathcal{Z}_Z , del átomo Z varía desde el correspondiente al fluor ($\mathcal{Z}_F = 9$) al correspondiente al cloro ($\mathcal{Z}_{Cl} = 17$). Asimismo, con respecto a la variación del número atómico del átomo X , el decrecimiento es más acelerado (aunque menos que el explicado anteriormente) cuando el valor de \mathcal{Z}_X varía desde el correspondiente al carbono ($\mathcal{Z}_C = 6$) al del silicio ($\mathcal{Z}_{Si} = 14$).

¹Si se considerasen bases constituidas por cuatro funciones, las aproximaciones obtenidas serían interpolaciones ya que se está trabajando con cuatro datos para cada serie de moléculas determinadas por la variación de un determinado parámetro. Una función de aproximación es menos vulnerable ante posibles errores de medición de la CFC o del parámetro considerado como variable independiente, aunque pierde exactitud con respecto a la interpolación. Por otro lado, no hemos querido utilizar bases constituidas por dos funciones (serían rectas en el caso polinómico), ya que con tres funciones podemos ajustar un poco mejor la aproximación.

²Se define el Coeficiente de Determinación R^2 como un índice que mide la calidad de un ajuste de datos experimentales (x_i, y_i) utilizando una función aproximante $f(x)$. En este trabajo se ha utilizado el coeficiente R^2 que está implementado en *Mathematica* [2], y que se define como:

$$(4.30) \quad R^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{\sum (f(x_i) - \bar{y})^2}, \text{ siendo } \bar{y} \text{ la media aritmética de las observaciones } y_i$$

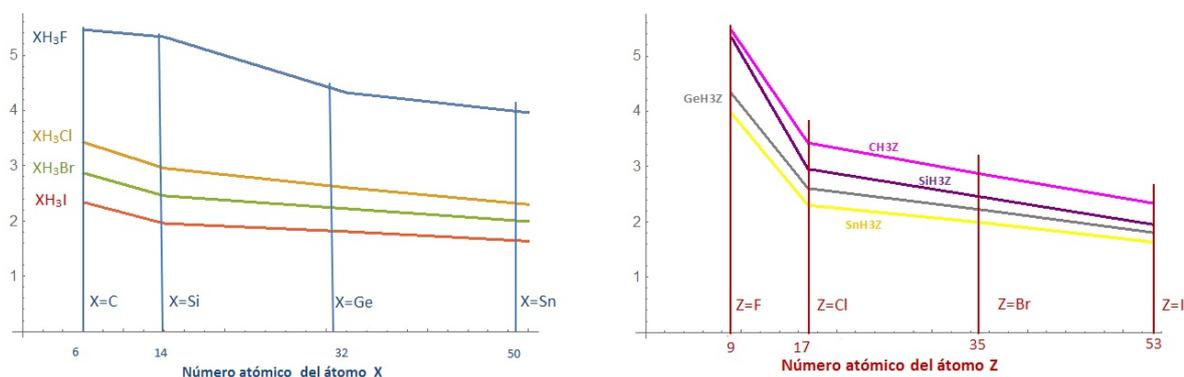


Figura 4.13: Figura de la izquierda: gráfica de la función de interpolación lineal a trozos que muestra la variación de la CFC f^{*11} en función del número atómico del átomo X para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas. Figura de la derecha: gráfica correspondiente a la CFC f^{*11} en función del número atómico del átomo Z para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.

a. 1) Ajuste de la variación de los valores de la CFC f^{*11} en función del número atómico (\mathcal{Z}) de los átomos X . Se ha buscado hacer un ajuste no lineal para modelizar la variación de los valores correspondientes a la CFC f^{*11} para las 16 moléculas estudiadas y, para ello, se han analizado, primero, los coeficientes de correlación [97], para cada una de las cuatro series de moléculas del tipo XH_3Z que resultan de fijar el átomo Z por fluor, cloro, bromo y yodo. Dichas correlaciones se han medido entre el conjunto de cuatro pares de datos formado, para cada átomo Z , por:

$$\{\mathcal{Z}_X, \text{valor de } f^{*11} \text{ para la molécula } XH_3Z\}, (Z=F, Cl, Br, I),$$

donde \mathcal{Z}_X representa a los números atómicos de los átomos de carbono, silicio, germanio y estaño (átomo X). Los coeficientes de correlación calculados han medido la dependencia entre dichos dos conjuntos de datos para las cuatro series consideradas. Posteriormente, cuando se ha confirmado la dependencia [97], se ha procedido a hacer un ajuste de regresión para cada una de las cuatro series consideradas.

El proceso realizado se detalla a continuación:

- Se han establecido cuatro series de moléculas fijando, para cada una de ellas, el átomo Z por F , Cl , Br y I . A partir de esas cuatro series de moléculas se han construido las cuatro series de pares de datos correspondientes a los valores de la CFC f^{*11} asociada a cada molécula XH_3Z (expresada en $aJ\text{\AA}^{-2}$) y los números atómicos, \mathcal{Z}_X , de los átomos X . Dichas series han sido:

$$(4.31) \begin{aligned} \text{serie 1 : } & \{6, 5.463\}, \{14, 5.331\}, \{32, 4.323\}, \{50, 3.961\}; \text{ fijando } Z = F \\ \text{serie 2 : } & \{6, 3.427\}, \{14, 2.955\}, \{32, 2.604\}, \{50, 2.298\}; \text{ fijando } Z = Cl \\ \text{serie 3 : } & \{6, 2.869\}, \{14, 2.454\}, \{32, 2.223\}, \{50, 1.99\}; \text{ fijando } Z = Br \\ \text{serie 4 : } & \{6, 2.34\}, \{14, 1.954\}, \{32, 1.807\}, \{50, 1.634\}; \text{ fijando } Z = I \end{aligned}$$

- Los coeficientes de correlación [97] obtenidos para cada una de las cuatro series han sido, respectivamente, los siguientes: -0.97814 , -0.966031 , -0.950288 y -0.921975 .

Son coeficientes de correlación negativos puesto que la dependencia de la CFC f^{*11} frente a el número atómico (\mathcal{Z}) es en sentido inverso y, además, se observa cómo dichos coeficientes de correlación se

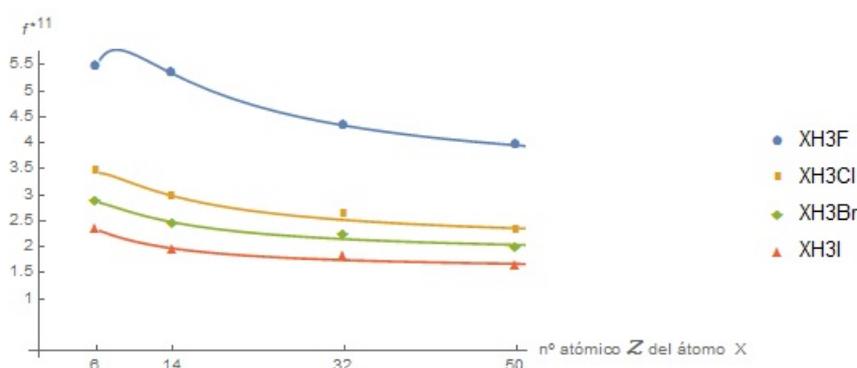


Figura 4.14: Representación de las funciones aproximantes para los valores de la CFC cuadrática f^{*11} en función del número atómico (Z_X) del átomo X para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.

alejan del valor 1 conforme se baja en el grupo VIIB (17) de la Tabla Periódica de los elementos químicos [78].

- Se ha buscado una función aproximante por el método de los mínimos cuadrados [77] para cada una de las series de datos de la ecuación 4.31; para ello, se han considerado dos bases generadoras: primero la base $\{1, x, x^2\}$ y, después, la base $\{1, 1/x, 1/x^2\}$, que modeliza mejor el comportamiento asintótico cuando el número atómico crece para el átomo tipo Z de las cuatro series de datos, ver figura 4.13. Se han medido los coeficientes de determinación R^2 [98] para cada una de las funciones aproximantes calculadas y se han obtenido valores más próximos a 1 para las funciones aproximantes generadas por la segunda base. Las funciones aproximantes calculadas y los coeficientes de determinación [98], R^2 , asociados a cada una de ellas han sido:

Para la serie 1 :

$$3.1734 + 42.4836 \frac{1}{x} - 172.465 \frac{1}{x^2}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.99991$$

Para la serie 2 :

$$(4.32) \quad 2.0452 + 16.7351 \frac{1}{x} - 50.7656 \frac{1}{x^2}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.983281$$

Para la serie 3 :

$$1.83096 + 11.1554 \frac{1}{x} - 29.6471 \frac{1}{x^2}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.979876$$

Para la serie 4 :

$$1.54339 + 6.93736 \frac{1}{x} - 13.0157 \frac{1}{x^2}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.978874$$

- En la figura 4.14 se muestra la representación gráfica de las cuatro series de datos de la ecuación 4.31, junto con sus funciones aproximantes, dadas en la ecuación 4.32.

a. 2) Ajuste de la variación de los valores de la CFC f^{*11} y el número atómico (Z) de los átomos Z . Se ha planteado un estudio de la correlación entre los valores de la CFC f^{*11} (expresada en $aJ\text{\AA}^{-2}$) y los números atómicos (Z) de los átomos que se han notado como Z en este trabajo ($Z = F$, $Z = Cl$, $Z = Br$ y $Z = I$) y que corresponden a los del grupo VIIB (17) de la Tabla Periódica de los elementos químicos [78]. Se ha seguido la misma metodología que la planteada anteriormente para el estudio de la correlación,

en ese caso, cuando variaba el número atómico del átomo X desde el correspondiente al carbono hasta el correspondiente al estaño.

- Se han establecido cuatro series de moléculas fijando, para cada una de ellas, al átomo X por $X = C$, $X = Si$, $X = Ge$ y $X = Sn$. A partir de esas cuatro series de moléculas se han construido las cuatro series de pares de datos correspondientes a los valores de la CFC f^{*11} asociada a cada molécula $X H_3 Z$ (expresada en $a J \text{Å}^{-2}$) y los números atómicos de los átomos Z que varían desde el correspondiente al fluor hasta el correspondiente al iodo. Dichas series han sido:

$$\begin{aligned}
 &\text{serie 1 : } \{9, 5.463\}, \{17, 3.427\}, \{35, 2.869\}, \{53, 2.34\} \text{ (fijando } X = C) \\
 &\text{serie 2 : } \{9, 5.331\}, \{17, 2.955\}, \{35, 2.454\}, \{53, 1.954\} \text{ (fijando } X = Si) \\
 &\text{serie 3 : } \{9, 4.323\}, \{17, 2.604\}, \{35, 2.223\}, \{53, 1.807\} \text{ (fijando } X = Ge) \\
 &\text{serie 4 : } \{9, 3.961\}, \{17, 2.298\}, \{35, 1.99\}, \{53, 1.634\} \text{ (fijando } X = Sn)
 \end{aligned}
 \tag{4.33}$$

- Los coeficientes de correlación [97] obtenidos para cada una de las cuatro series descritas en la ecuación 4.33 han sido, respectivamente, los siguientes: -0.869896 , -0.842027 , -0.853723 y -0.83629 . Son correlaciones negativas (lo que indica que hay dependencia en sentido inverso entre la CFC f^{*11} y el número atómico, Z , del átomo Z) y más alejadas de 1 que las medidas en el caso de la variación del átomo X . Este hecho puede provocar una menor fiabilidad del modelo de aproximación por mínimos cuadrados que se vaya a considerar. Además, como en el caso estudiado anteriormente cuando variaba el número atómico del átomo X , estas correlaciones se alejan más de 1 conforme se baja en el grupo IV(A) (14) de la Tabla Periódica de los elementos químicos [78].
- Se ha buscado una función aproximante por el método de los mínimos cuadrados [77] para cada una de las series de datos de la ecuación 4.33; para ello, se ha considerado, en este caso, la base generadora $\{1, 1/z, 1/z^2\}$ (donde la variable z representa la variación del número atómico del átomo Z) que modeliza mejor el comportamiento asintótico del valor f^{*11} cuando el número atómico crece y que ha sido utilizada en el estudio de la correlación cuando varía el átomo X de las cuatro series de datos, como se puede ver en la figura 4.34. Se han medido los coeficientes de determinación R^2 [98] para cada una de las cuatro funciones aproximantes calculadas. Dichas funciones aproximantes y los coeficientes de determinación asociados a cada una de ellas han sido:

$$\begin{aligned}
 &\text{Para la serie 1 :} \\
 &2.11865 + 16.1196 \frac{1}{z} + 124.889 \frac{1}{z^2}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.9898 \\
 &\text{Para la serie 2 :} \\
 &1.88709 + 6.60037 \frac{1}{z} + 218.568 \frac{1}{z^2}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.99041 \\
 &\text{Para la serie 3 :} \\
 &1.71765 + 8.009 \frac{1}{z} + 138.145 \frac{1}{z^2}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.988214 \\
 &\text{Para la serie 4 :} \\
 &1.62439 + 2.86041 \frac{1}{z} + 162.777 \frac{1}{z^2}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.988465
 \end{aligned}
 \tag{4.34}$$

La figura 4.15 muestra las representaciones gráficas de las cuatro series de datos de la ecuación 4.33 y sus funciones aproximantes de la ecuación 4.34.

b) Ajuste de la variación de la CFC cuadrática diagonal f^{*11} en función de las longitudes de los enlaces del tipo $X - Z$. Se ha analizado la correlación entre la CFC f^{*11} (expresada en $a J \text{Å}^{-2}$), asociada

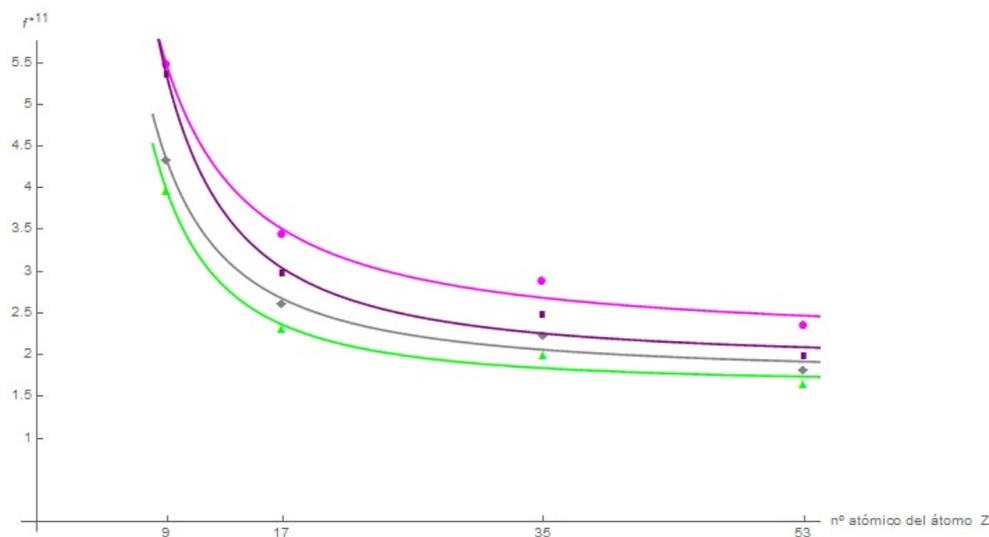


Figura 4.15: Representación de las funciones aproximantes para los valores calculados de la CFC cuadrática f^{*11} en función del número atómico (Z) del átomo Z para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.

exclusivamente a las CIVs que describen la tensión (stretching) del enlace del tipo $X-Z$, con la longitud, medida en Å, de dicho enlace. Los datos correspondientes a las longitudes de los enlaces de las 16 moléculas del tipo XH_3Z objeto de análisis se han obtenido de la referencia [60] y están recogidos en la tabla 4.13. El proceso seguido en este análisis de correlación se detalla en los siguientes puntos:

- Se han construido las cuatro series de pares de datos, fijando para cada una de ellas al átomo Z por $Z = F$, $Z = Cl$, $Z = Br$ y $Z = I$, formados por la longitud del enlace $X-Z$ (medida en Å) y el valor de la CFC f^{*11} (expresada en $aJ\text{Å}^{-2}$) correspondiente a la molécula XH_3Z cuando los átomos X varían en el sentido $X = C$, $X = Si$, $X = Ge$ y $X = Sn$. Dichas series han sido:

$$\begin{aligned}
 &\text{serie 1: } \{1.365, 5.463\}, \{1.577, 5.331\}, \{1.697, 4.323\}, \{1.84, 3.961\}; \text{ fijando } Z = F \\
 &\text{serie 2: } \{1.777, 3.427\}, \{2.042, 2.955\}, \{2.155, 2.604\}, \{2.336, 2.298\}; \text{ fijando } Z = Cl \\
 &\text{serie 3: } \{1.957, 2.869\}, \{2.229, 2.454\}, \{2.333, 2.223\}, \{2.503, 1.99\}; \text{ fijando } Z = Br \\
 &\text{serie 4: } \{2.15, 2.34\}, \{2.446, 1.954\}, \{2.541, 1.807\}, \{2.708, 1.634\}; \text{ fijando } Z = I
 \end{aligned}
 \tag{4.35}$$

- Los coeficientes de correlación entre los datos [97] correspondientes a cada una de las cuatro series descritas en la ecuación 4.35 han sido, respectivamente, los siguientes: -0.92427 , -0.99485 y -0.99761 . Son correlaciones negativas (lo que indica que hay dependencia en sentido inverso entre la CFC f^{*11} y la distancia del enlace $X-Z$) y próximas a 1 (lo que indica fuerte dependencia entre ambas variables).
- Se ha buscado un ajuste para cada una de las series de la ecuación 4.35 utilizando como base generadora de las funciones aproximantes a $\{1, 1/R, 1/R^2\}$, donde R representa la longitud (medida en Å) de un enlace genérico del tipo $X-Z$ para una molécula del tipo $XH_3Z(C_{3v})$. Aplicando el método de los

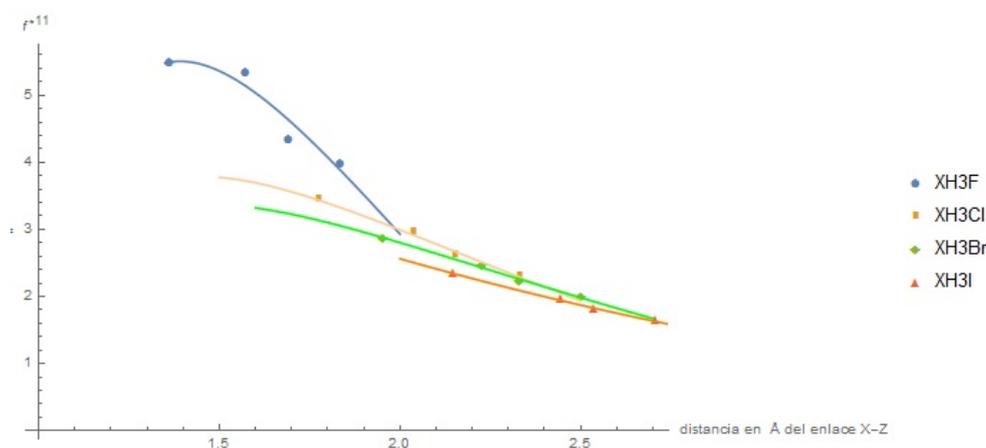


Figura 4.16: Aproximación racional del valor (medido en $a J \text{Å}^{-2}$) de la CFC cuadrática f^{*11} relativa a la deformación del enlace $X-Z$ en función de la longitud de dicho enlace, medida en Å , para las cuatro series de moléculas del tipo XH_3Z que se obtienen fijando, para cada una de ellas, el átomo Z (F , Cl , Br y I) y variando el átomo X en el sentido (C , Si , Ge y Sn).

mínimos cuadrados [77], se han obtenido las siguientes funciones racionales aproximantes:

Para la serie 1 :

$$-22.3631 - \frac{54.016}{R^2} + \frac{77.5975}{R}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.9175$$

Para la serie 2 :

$$-6.70307 - \frac{22.0639}{R^2} + \frac{30.4278}{R}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.9908$$

(4.36) Para la serie 3 :

$$-4.89247 - \frac{18.0079}{R^2} + \frac{24.3964}{R}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.9955$$

Para la serie 4 :

$$-2.50516 - \frac{8.10051}{R^2} + \frac{14.1872}{R}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.9983$$

En la figura 4.16 se muestran las gráficas de los puntos correspondientes a los valores calculados de la CFC f^{*11} en función de las longitudes de los enlaces $X-Z$, para cada una de las cuatro series definidas fijando el átomo Z , junto con la función aproximante.

4.6.2.2. Análisis de la regresión de la constante de fuerza canónica cúbica diagonal f^{*111} .

Esta CFC cúbica diagonal está asociada a la CIVs r_1 que describe la tensión (stretching) del enlace $X-Z$. Los valores correspondientes a esta CFC, que se han calculado para las 16 moléculas estudiadas y están recogidos en la tabla 4.15, son negativos. En la figura 4.17 se han representado las gráficas de las funciones que, mediante una interpolación lineal a trozos, muestran el incremento de los valores de esta CFC cúbica en función de la variación de los números atómicos [78], \mathcal{Z} , cuando, por un lado, se fijan los átomos Z por F , Cl , Br y I y varían los átomos X en el sentido (C , Si , Ge y Sn) y, por otro, se fijan los átomos X y varían los correspondientes átomos Z .

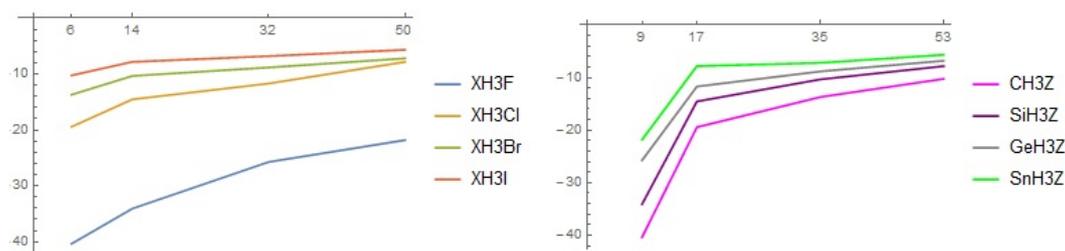


Figura 4.17: Imagen de la izquierda: Variación lineal de los valores (medidos en $aJ\text{\AA}^{-3}$) de la CFC cúbica f^{*111} en función de la variación del número atómico correspondiente al átomo X (C , Si , Ge y Sn). Imagen de la derecha: Variación lineal de dicha CFC en función de la variación del número atómico correspondiente al átomo Z (F , Cl , Br y I).

a1) Ajuste de la variación de la CFC cúbica diagonal f^{*111} en función de los números atómicos de los átomos tipo X Se han modelizado las variaciones de esta CFC en función del número atómico, \ddagger_X , del átomo X ($X = C$, $X = Si$, $X = Ge$ y $X = Sn$), para cada una de las cuatro series de moléculas con la estructura XH_3F , XH_3Cl , XH_3Br y XH_3I . Para ajustar los valores de la CFC cúbica diagonal f^{*111} , en función de dicho número atómico, se ha seguido el mismo proceso que se ha detallado en el apartado anterior, 4.6.2.1, para el análisis cuantitativo de la CFC f^{*11} . Así, se han calculado, por el método de los mínimos cuadrados [77], cuatro funciones aproximantes, una por cada una de las referidas cuatro series de moléculas, generadas por la base $\{1, 1/x, 1/x^2\}$ (x representa a la variable *número atómico*). Las cuatro funciones racionales aproximantes calculadas han sido:

Para la serie 1:

$$-15.7497 + \frac{1165.72}{x^2} - \frac{341.87}{x}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.998549$$

Para la serie 2:

$$-5.65958 + \frac{499.879}{x^2} - \frac{165.628}{x}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.959697$$

(4.37) Para la serie 3:

$$-6.19541 + \frac{161.785}{x^2} - \frac{71.7985}{x}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.980127$$

Para la serie 4:

$$-4.99263 + \frac{102.305}{x^2} - \frac{48.3716}{x}; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.979681$$

En la figura 4.18 se han representado gráficamente dichos polinomios junto con los 16 puntos correspondientes a los valores calculados de la CFC f^{*111} para la serie de moléculas estudiadas.

a2) Ajuste de la variación de la CFC cúbica diagonal f^{*111} en función de los números atómicos de los átomos tipo Z Siguiendo el mismo proceso que se ha detallado en el apartado 4.6.2.1 para el análisis cualitativo de la variación de la CFC f^{*11} en función de la variación del número atómico, \mathcal{Z}_Z , del átomo Z , se han aproximado las variaciones de las CFC cúbicas f^{*111} en función de la variable z que representa a dicho

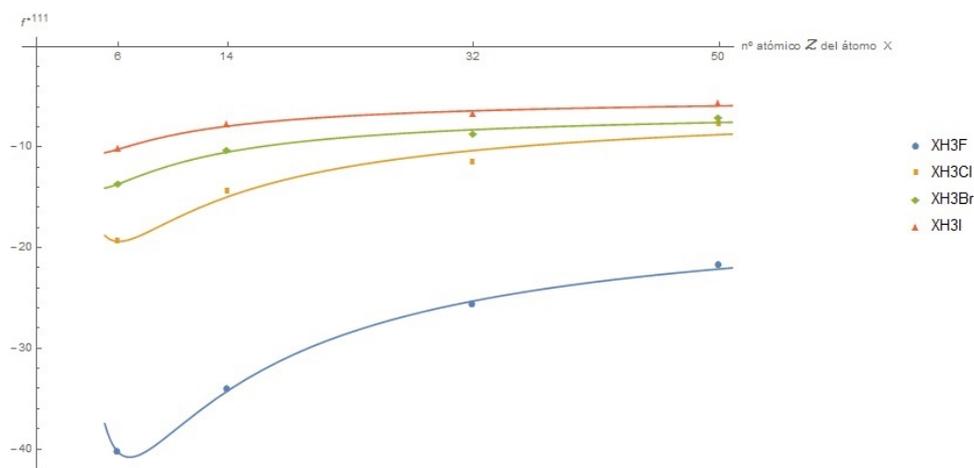


Figura 4.18: Aproximación de la variación de la CFC cúbica f^{*111} (en $a J \text{Å}^{-3}$) utilizando funciones racionales en función de la variación del número atómico del átomo X para cada una de las cuatro series de moléculas del tipo XH_3F , XH_3Cl , XH_3Br y XH_3I estudiadas.

número atómico, para cada una de las series de moléculas del tipo CH_3Z , SiH_3Z , GeH_3Z y SnH_3Z . La serie de cuatro funciones racionales aproximantes calculada es la que sigue:

Para la serie 1 :

$$-8.81263 - \frac{1832.46}{z^2} - \frac{79.7274}{z}, \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.9964$$

Para la serie 2 :

$$-7.88867 - \frac{2221.99}{z^2} + \frac{11.6303}{z}, \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.9965$$

(4.38) Para la serie 3 :

$$-6.8746 - \frac{1571.85}{z^2} + \frac{5.42177}{z}, \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.9951$$

Para la serie 4 :

$$-8.03956 - \frac{2303.33}{z^2} + \frac{132.576}{z}, \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.9989$$

b) Ajuste de la variación de la CFC cúbica diagonal f^{*111} en función de las longitudes de los enlaces del tipo $X - Z$ De forma similar al estudio de regresión que se ha hecho en el apartado 4.6.2.1, se ha analizado la correlación entre la CFC f^{*111} (asociada exclusivamente a la CIVs r_1 que describe la tensión del enlace del tipo $X - Z$) expresada en $a J \text{Å}^{-3}$ con la longitud, medida en Å , de dicho enlace. Los datos correspondientes a las longitudes de los enlaces de las 16 moléculas del tipo XH_3Z estudiadas están recogidos en la tabla 4.13. Se han analizado, por un lado, las correlaciones entre la variable "longitud del enlace $X - Z$ " con los valores de la CFC f^{*111} , para cada una de las cuatro series de moléculas, de entre las 16 analizadas en este capítulo, que se obtienen al fijar el átomo X por $X = C$, $X = Si$, $X = Ge$ y $X = Sn$, y, por otro lado, de forma recíproca, con los valores de la CFC f^{*111} correspondiente a las cuatro series que se obtienen al fijar el átomo Z . El análisis de la regresión entre la referida variable "longitud del enlace $X - Z$ " y las cuatro series resultantes de fijar el átomo Z , variando el átomo X , ha ofrecido mejores datos para dichos coeficientes y se muestran a continuación las funciones con las que se ha ajustado dicha relación:

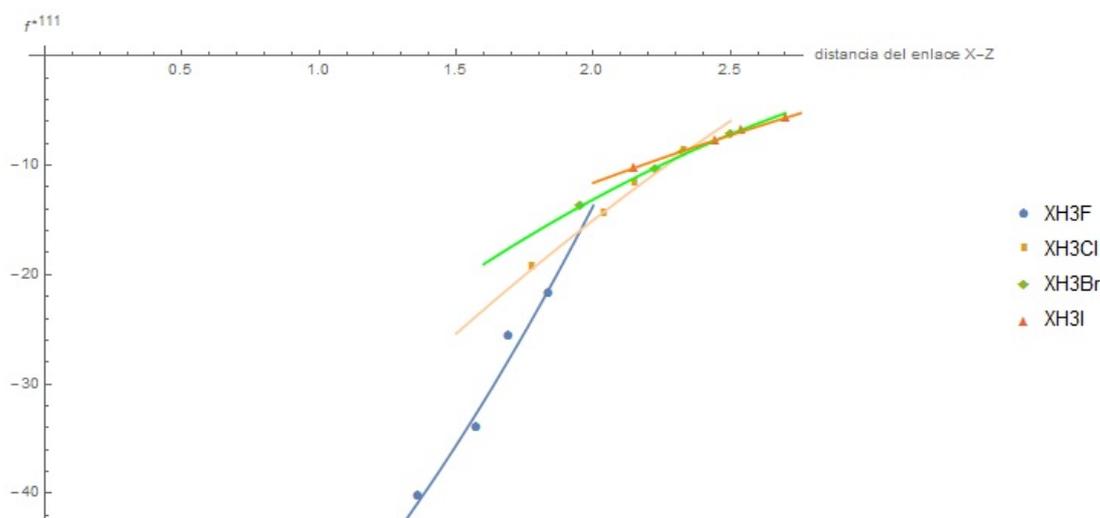


Figura 4.19: Aproximación polinómica del valor (medido en $aJ\text{\AA}^{-2}$) de la CFC cuadrática f^{*111} relativa a la deformación del enlace $X - Z$ en función de la longitud de dicho enlace, medida en \AA , para las cuatro series de moléculas del tipo XH_3Z que se obtienen fijando, para cada una de ellas el átomo Z (F , Cl , Br y I) y variando el átomo X en el sentido (C , Si , Ge y Sn).

Se ha elegido (analizando los coeficientes de determinación R^2) la base $\{1, R, R^2\}$ (R representa la variable *longitud del enlace $X - Z$*) para determinar la función aproximante, por el método de los mínimos cuadrados [77], que modeliza la variación de los valores de la CFC f^{*111} en función de la variación de las longitudes de los enlaces $X - Z$ para cada una de las cuatro series de moléculas antes referidas. Las cuatro funciones cuadráticas aproximantes obtenidas han sido:

(4.39) Para la serie 1 ($Z=F$) : $9.76823R^2 + 9.62326R - 72.0071$; con un coef. de determinación $R^2 = 0.97055$
 Para la serie2 ($Z=Cl$) : $5.40931R^2 - 1.31183R - 34.2031$; con un coef. de determinación $R^2 = 0.99869$
 Para la serie 3 ($Z=Br$) : $-3.2439R^2 + 26.4902R - 53.1223$; con un coef. de determinación $R^2 = 0.99784$
 Para la serie 4 ($Z=I$) : $-1.17035R^2 + 13.9774R - 34.8795$; con un coef. de determinación $R^2 = 0.99708$

En la figura 4.19 se muestran las gráficas de los puntos correspondientes a los valores calculados de la CFC f^{*111} en función de las longitudes de los enlaces $X - Z$, para cada una de las cuatro series definidas fijando el átomo Z , junto con la correspondiente función aproximante de la ecuación 4.41.

4.6.2.3. Análisis de la regresión para la constante de fuerza canónica cuadrática diagonal f^{*22} .

La CFC cuadrática diagonal f^{*22} está asociada, exclusivamente, a la variación de la CIVs relativa a la tensión (stretching) del enlace $X - H$. Si se observa en la gráfica de las curvas de nivel de la figura 4.8, se constata que su variación depende fundamentalmente de la variación del átomo X y escasamente de la variación del átomo Z . Basándonos en este hecho, se muestran a continuación dos análisis de correlación para los 16 valores calculados de esta CFC: uno en función del número atómico \mathcal{Z}_X del átomo X y otro en función de la longitud del enlace $X - H$, medida en \AA .

a) Ajuste de los valores de la CFC f^{*22} en función del número atómico \mathcal{Z} del átomo X Para este análisis de correlación se ha seguido el mismo proceso que el desarrollado en el apartado 4.6.2.1 que se

resume, en este caso, en los siguientes puntos:

- Para medir las correlaciones entre la CFC f^{*22} y el número atómico \mathcal{Z}_X correspondiente al átomo X , para las cuatro series que resultan de variar dicho átomo en el orden $X = C$, $X = Si$, $X = Ge$ y $X = Sn$ para las 16 moléculas estudiadas, se han construido las referidas cuatro series de pares de datos con los valores de la CFC f^{*22} (expresada en $a J \text{Å}^{-2}$) y los números atómicos de los átomos X para cada molécula. Estas cuatro series han sido las siguientes:

$$(4.40) \quad \begin{aligned} \text{serie 1 : } & \{6, 4.86933\}, \{14, 2.801\}, \{32, 2.653\}, \{50, 2.16667\} \text{ (fijando } Z = F) \\ \text{serie 2 : } & \{6, 4.98133\}, \{14, 2.796\}, \{32, 2.64633\}, \{50, 2.17333\} \text{ (fijando } Z = Cl) \\ \text{serie 3 : } & \{6, 5.02667\}, \{14, 2.793\}, \{32, 2.639\}, \{50, 2.16367\} \text{ (fijando } Z = Br) \\ \text{serie 4 : } & \{6, 5.03167\}, \{14, 2.78\}, \{32, 2.62533\}, \{50, 2.14733\} \text{ (fijando } Z = I) \end{aligned}$$

- Se han calculado los coeficientes de correlación [97] para cada una de las cuatro series descritas en la ecuación 4.40 y han resultado ser los siguientes: 0.8075, -0.7998 , -0.7996 y -0.7983 . Son correlaciones con valores similares, negativos (lo que indica que hay dependencia en sentido inverso entre la CFC f^{*22} y el número atómico \mathcal{Z} del átomo X) y relativamente alejadas de 1. Este hecho puede provocar una menor fiabilidad del modelo de aproximación por mínimos cuadrados que se vaya a considerar.
- Las mejores funciones aproximantes obtenidas para las cuatro series de moléculas de la ecuación 4.40 han sido:

$$(4.41) \quad \begin{aligned} \text{Para la serie 1 (Z=F)} & 2.22624 + \frac{70.9128}{x^2} + \frac{3.99456}{x}; \text{ con un coef. de determinación } R^2 = 0.9796 \\ \text{Para la serie 2 (Z=Cl)} & : 2.24803 + \frac{80.7196}{x^2} + \frac{2.90212}{x}; \text{ con un coef. de determinación } R^2 = 0.9819 \\ \text{Para la serie 3 (Z=Br)} & : 2.24062 + \frac{83.3339}{x^2} + \frac{2.78268}{x}; \text{ con un coef. de determinación } R^2 = 0.9824 \\ \text{Para la serie 4 (Z=I)} & : 2.22552 + \frac{84.2233}{x^2} + \frac{2.75474}{x}; \text{ con un coef. de determinación } R^2 = 0.9825 \end{aligned}$$

b) Ajuste de los valores de la CFC f^{*22} en función de la longitud del enlace $X - H$

- Para medir las correlaciones entre la CFC diagonal f^{*22} y la longitud del enlace $X - H$ para las 16 moléculas estudiadas, se han considerado las cuatro series de moléculas que resultan de variar el átomo X en el sentido C , Si , Ge y Sn , fijando, para cada serie, el átomo Z de la forma $Z = F$, $Z = Cl$, $Z = Br$ y $Z = I$. A partir de esas series se han definido las cuatro series de pares de datos definidos por las longitudes de los enlaces $X - H$ (medidos en Å) y los valores de la CFC f^{*22} (expresada en $a J \text{Å}^{-2}$) de la molécula correspondiente. Las cuatro series han sido las que siguen:

$$(4.42) \quad \begin{aligned} \text{serie 1 : } & \{1.082, 4.86933\}, \{1.454, 2.801\}, \{1.529, 2.653\}, \{1.706, 2.16667\} \text{ (fijando } Z = F) \\ \text{serie 2 : } & \{1.078, 4.98133\}, \{1.452, 2.796\}, \{1.527, 2.64633\}, \{1.702, 2.17333\} \text{ (fijando } Z = Cl) \\ \text{serie 3 : } & \{1.077, 5.02667\}, \{1.451, 2.793\}, \{1.527, 2.639\}, \{1.702, 2.16367\} \text{ (fijando } Z = Br) \\ \text{serie 4 : } & \{1.077, 5.03167\}, \{1.452, 2.78\}, \{1.527, 2.62533\}, \{1.703, 2.14733\} \text{ (fijando } Z = I) \end{aligned}$$

- Se han calculado los coeficientes de correlación [97] para cada una de las cuatro series descritas en la ecuación 4.42 que han resultado ser, respectivamente, los siguientes: -0.98266 , -0.98071 , -0.98011 y -0.98006 . Son coeficientes de correlación con valores similares, próximos a uno y negativos; estos datos indican que hay una clara dependencia en sentido inverso entre la CFC f^{*22} y la longitud del enlace $X - H$ correspondiente a cada una de las moléculas de las cuatro series consideradas en la ecuación 4.42. Esta correlación es más fuerte que la analizada, en el apartado a), en función del número atómico

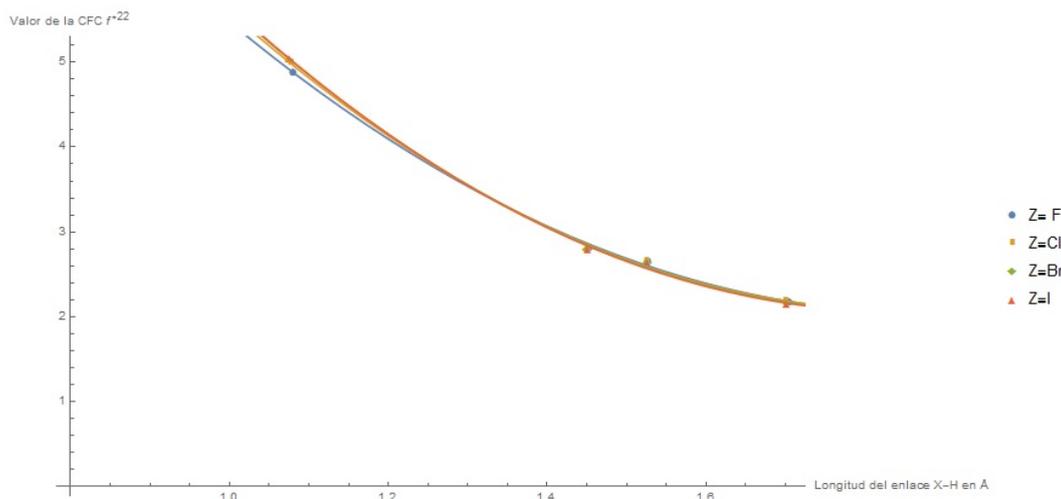


Figura 4.20: Aproximación de la variación de la CFC cuadrática f^{*22} utilizando funciones cuadráticas en función de la variación de la longitud del enlace $X - H$, al variar el átomo X , para cada una de las cuatro series de moléculas del tipo XH_3F , XH_3Cl , XH_3Br y XH_3I estudiadas.

\mathcal{L}_X del átomo X . Se ha considerado razonable aproximar las cuatro series de datos de la ecuación 4.42 mediante cuatro curvas que modelicen su variación.

- Se ha buscado una función aproximante por el método de los mínimos cuadrados [77] para cada una de las series de datos de la ecuación 4.42; para ello, se ha considerado, en este caso, la base generadora $\{1, r, r^2\}$, representando r la longitud del enlace $X - H$ medido en Å, para determinar las cuatro funciones aproximantes de cada una de las series de datos de la ecuación 4.42. Las cuatro funciones cuadráticas aproximantes obtenidas y los respectivos coeficientes de determinación R^2 [98] asociados a cada una de ellas han resultado ser los siguientes:

(4.43)

Para la serie 1 :
 $4.40335r^2 - 16.5818r + 17.6523$; con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.998526$

Para la serie 2 :
 $4.89161r^2 - 18.072r + 18.775$; con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.998529$

Para la serie 3 :
 $5.05442r^2 - 18.5994r + 19.1919$; con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.998580$

Para la serie 4 :
 $5.08589r^2 - 18.7198r + 19.2901$; con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.998665$

- En la figura 4.20 se han representado gráficamente dichos polinomios junto con los 16 puntos correspondientes a los valores calculados de la CFC f^{*22} para la serie de moléculas estudiadas. Se puede observar como las series de datos de la ecuación 4.42 tienen valores muy próximos en la primera, segunda y tercera abscisa para cada serie, esto da lugar a que la representación gráfica de las cuatro series de datos se superponga, los polinomios aproximantes sean casi iguales y, en la gráfica, no se distingan las curvas de ajuste para cada una de las series. Este hecho indica que el átomo Z (que determina a cada una de las series) influye muy poco, lógicamente, en la variación de la longitud del enlace $X - H$ cuando varía el átomo X en el sentido $X = C$, $X = Si$, $X = Ge$ y $X = Sn$.

4.6.2.4. Análisis de la regresión para los valores de la CFC cúbica diagonal f^{*222}

Esta CFC cúbica, al igual que la CFC cuadrática f^{*22} , está asociada exclusivamente a la variación de la CIVs relativa a la tensión (stretching) del enlace $X-H$. En el apartado 4.6.1.2 se ha presentado un análisis cualitativo conjunto de la variación de esta CFC cúbica junto con la correspondiente CFC cuadrática f^{*22} , en la figura 4.8 se observa la similitud entre la forma de variación de ambas CFC diagonales. Teniendo en cuenta el análisis de correlación ya hecho para la CFC cuadrática diagonal que ha puesto de manifiesto su dependencia más fuerte con respecto al parámetro de la longitud del enlace $X-H$, se muestra un ajuste para modelizar la variación de esta CFC cúbica f^{*222} en función del mismo parámetro. El proceso llevado a cabo ha sido el que sigue:

- Se han definido las cuatro series de pares de datos definidos por las longitudes de los enlaces $X-H$ (medidos en Å) y los valores de la CFC f^{*222} (expresada en $a J \text{Å}^{-2}$) correspondientes a las cuatro series de moléculas que resultan de variar el átomo X en el orden C, Si, Ge y Sn , fijando para cada serie el átomo Z ($Z = F, Z = Cl, Z = Br$ y $Z = I$). Las series obtenidas han sido:

$$\begin{aligned}
 &\text{serie 1 : } \{1.082, -40.361\}, \{1.454, -34.087\}, \{1.529, -25.727\}, \{1.706, -21.809\} \text{ (fijando } Z = F) \\
 &\text{serie 2 : } \{1.078, -19.422\}, \{1.452, -14.524\}, \{1.527, -11.684\}, \{1.702, -7.808\} \text{ (fijando } Z = Cl) \\
 &\text{serie 3 : } \{1.077, -13.685\}, \{1.451, -10.333\}, \{1.527, -8.813\}, \{1.702, -7.183\} \text{ (fijando } Z = Br) \\
 &\text{serie 4 : } \{1.077, -10.225\}, \{1.452, -7.808\}, \{1.527, -6.783\}, \{1.703, -5.646\} \text{ (fijando } Z = I)
 \end{aligned}
 \tag{4.44}$$

- Se han calculado los coeficientes de correlación [97] para cada una de las cuatro series descritas en la ecuación 4.44 que han resultado ser, respectivamente, los siguientes: 0.94643, 0.980216, 0.993559 y 0.994697. Son coeficientes de correlación positivos con valores próximos a uno, esto indica que hay dependencia en sentido directo entre la CFC f^{*222} y la longitud del enlace $X-H$ correspondiente a cada una de las moléculas de las cuatro series consideradas en la ecuación 4.42. Esta correlación es más fuerte que la analizada en el caso de la CFC cuadrática f^{*22} para la serie de datos de la ecuación 4.42. Se ha considerado razonable aproximar las cuatro series de datos de la ecuación 4.44 mediante cuatro curvas que modelicen su variación.
- Se ha buscado una función aproximante, por el método de los mínimos cuadrados [77], que modelice la variación de la CFC f^{*222} en función de la longitud del enlace $X-H$ en el equilibrio molecular para cada una de las series de datos de la ecuación 4.44; para ello, se ha considerado la base generadora $\{1, r, r^2\}$ para las cuatro funciones aproximantes a determinar correspondientes a cada una de las series de datos de la ecuación 4.44 (la variable independiente r hace referencia a la longitud del enlace $X-H$, medido en Å, para cada molécula). Las cuatro funciones aproximantes obtenidas y los respectivos coeficientes de determinación R^2 [98] asociados a cada una de ellas han resultado ser los siguientes:

$$\begin{aligned}
 &\text{Para la serie 1 :} \\
 &\quad -24.4444 - 44.0006r + 26.9211r^2; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.92103 \\
 &\text{Para la serie 2 :} \\
 &\quad 17.0832r^2 - 28.6023r - 8.47658; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.990134 \\
 &\text{Para la serie 3 :} \\
 &\quad 2.88662r^2 + 2.54238r - 19.7922; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.989784 \\
 &\text{Para la serie 4 :} \\
 &\quad 1.5756r^2 + 3.03917r - 15.3394; \text{ con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.991381
 \end{aligned}
 \tag{4.45}$$

La variable r representa la longitud del enlace $X-H$ medida en Å.

4.6.2.5. Análisis de la regresión para la CFC cuadrática diagonal f^{*55}

Esta CFC cuadrática diagonal está asociada a la variación de una de las CIVs definidas en 4.2 por r_5 , r_6 o r_7 , estas CIVs describen la deformación (bending) de un ángulo determinado por el enlace $X - Z$ y un enlace del tipo $X - H$. En la figura 4.10 se ha analizado gráficamente su variación en función de la variación de los respectivos números atómicos, \mathcal{Z} , de los átomos X y Z ; se puede observar en dicha figura cómo la variación del número atómico del átomo Z produce una mayor variación del valor de la CFC f^{*55} (medido en $aJrad^{-2}$) que la correspondiente variación para el átomo X . Teniendo en cuenta esta observación y, además, después de medir las correlaciones entre los valores de esta CFC y los datos correspondientes a cuatro tipos de parámetros como lo son el número atómico del átomo X , el número atómico del átomo Z , la longitud del enlace $X - Z$ en el equilibrio (medida en Å) y el ángulo entre el enlace $X - Z$ y un enlace del tipo $X - H$ (medido en radianes) en el equilibrio, se han obtenido mejores coeficientes de correlación [97] cuando se han considerado los valores del parámetro correspondiente al número atómico del átomo Z . Se muestra, a continuación, el análisis de regresión hecho para modelizar la variación de la CFC f^{*55} en función de la variación de dicho parámetro (número atómico del átomo Z).

Para realizar dicho análisis, se han definido series moleculares, fijando los átomos $X = C$, $X = Si$, $X = Ge$ y $X = Sn$, y variando los átomos del tipo Z , en el sentido $Z = F$, $Z = Cl$, $Z = Br$ y $Z = I$, y se han definido tres series de datos correspondientes a los valores de la CFC f^{*55} y del número atómico, \mathcal{Z}_Z , del átomo Z para cada una de las series moleculares antes definidas. Para cada una de las cuatro series de datos se han obtenido los siguientes valores de los coeficientes de correlación entre el valor del parámetro, \mathcal{Z}_Z , y el valor de la CFC f^{*55} : -0.936629 , -0.958517 , -0.972422 y -0.937791 . Estos coeficientes indican una razonable dependencia (en sentido inverso) entre la variación de la CFC f^{*55} y la variación del número atómico \mathcal{Z}_Z correspondiente al átomo Z para cada una de las 16 moléculas estudiadas.

El proceso para ajustar los datos observados de la CFC f^{*55} en función del referido número atómico del átomo Z , para cada serie de moléculas, ha seguido el mismo esquema que el mostrado en los análisis anteriores:

- Se han definido las cuatro series de pares de datos definidos por los números atómicos del átomo Z y los valores de la CFC f^{*55} (expresada en $aJrad^{-2}$) correspondientes a las cuatro series de moléculas que resultan de variar el átomo Z en el orden $Z = F$, $Z = Cl$, $Z = Br$ y $Z = I$, fijando para cada serie al átomo X ($X = C$, $X = Si$, $X = Ge$ y $X = Sn$). Las series obtenidas han sido:

$$\begin{aligned}
 &\text{serie 1 : } \{9, 0.668749\}, \{17, 0.555346\}, \{35, 0.498586\}, \{53, 0.445259\} \text{ (fijando } X = C) \\
 &\text{serie 2 : } \{9, 0.513077\}, \{17, 0.454941\}, \{35, 0.42067\}, \{53, 0.383628\} \text{ (fijando } X = Si) \\
 &\text{serie 3 : } \{9, 0.472586\}, \{17, 0.431889\}, \{35, 0.403626\}, \{53, 0.371476\} \text{ (fijando } X = Ge) \\
 &\text{serie 4 : } \{9, 0.39427\}, \{17, 0.355\}, \{35, 0.338153\}, \{53, 0.317142\} \text{ (fijando } X = Sn)
 \end{aligned}
 \tag{4.46}$$

- Se ha buscado una función aproximante, por el método de los mínimos cuadrados [77], que modelice la variación de la CFC f^{*55} en función del número atómico \mathcal{Z}_Z del átomo Z para cada una de las series de datos de la ecuación 4.46. Con este objetivo, se ha considerado la base generadora $\{1, 1/z, 1/z^2\}$ (la variable z representa la variación del número atómico del átomo Z) para obtener las cuatro funciones aproximantes que ajusten los los datos de cada una de las cuatro series de ecuación 4.46. Las cuatro funciones aproximantes obtenidas y los respectivos coeficientes de determinación R^2 [98] asociados a

cada una de ellas han resultado ser los siguientes:

Para la serie 1 :

$$0.398548 - \frac{6.546}{z^2} + \frac{3.15073}{z} \quad \text{con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.986183$$

Para la serie 2 :

$$0.350624 - \frac{7.4294}{z^2} + \frac{2.28158}{z} \quad \text{con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.978844$$

(4.47) Para la serie 3 :

$$0.341671 - \frac{8.06965}{z^2} + \frac{2.0697}{z} \quad \text{con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.974235$$

Para la serie 4 :

$$0.302482 - \frac{2.21552}{z^2} + \frac{1.06846}{z} \quad \text{con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.97568,$$

la variable z representa el número atómico, \mathcal{Z} , del átomo Z .

4.6.2.6. Análisis de la regresión para la CFC cúbica diagonal f^{*555}

Esta CFC cúbica diagonal, al igual que la correspondiente cuadrática diagonal f^{*55} estudiada en el apartado anterior, 4.6.2.5, está asociada a la variación de una de las CIVs definidas en 4.2 como r_5 , r_6 o r_7 , que describen la deformación (bending) de un ángulo determinado por el enlace $X - Z$ y un enlace del tipo $X - H$. En la figura 4.10 se pone de manifiesto el paralelismo de su variación con la correspondiente variación de la antes mencionada CFC f^{*55} . Puesto que ya se ha hecho un análisis de la correlación para dicha CFC cuadrática, que ha puesto de manifiesto su más fuerte dependencia con la variación del átomo del tipo Z para las moléculas con estructura XH_3Z analizadas, se muestra un único estudio de la correlación para la CFC cúbica f^{*555} : el que relaciona su variación con la variación del número atómico, \mathcal{Z}_Z , del átomo Z .

Se ha seguido un proceso paralelo al realizado para el análisis de la regresión de la CFC f^{*55} en el apartado 4.6.2.5: primero se han definido las cuatro series de pares de datos definidos por los números atómicos del átomo Z y los valores de la CFC cúbica f^{*555} (expresada en $aJrad^{-3}$) correspondientes a las cuatro series de moléculas que resultan de variar el átomo Z en el orden $Z = F$, $Z = Cl$, $Z = Br$ y $Z = I$, fijando, para cada serie, el átomo X por ($X = C$, $X = Si$, $X = Ge$). Por último se han obtenido las funciones aproximantes cuadráticas para dichas cuatro series. Estas funciones aproximantes han resultado ser las siguientes:

Para la serie 1 :

$$-0.614475 + \frac{20.8087}{z^2} - \frac{6.4389}{z} \quad \text{con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.99388$$

Para la serie 2 :

$$-0.533827 + \frac{23.5927}{z^2} - \frac{5.48881}{z} \quad \text{con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.974398$$

(4.48) Para la serie 3 :

$$-0.514277 + \frac{28.2732}{z^2} - \frac{5.21896}{z} \quad \text{con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.981958$$

Para la serie 4 :

$$-0.471801 + \frac{16.064}{z^2} - \frac{3.23442}{z} \quad \text{con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.971893,$$

la variable z representa el número atómico, \mathcal{Z} , del átomo Z .

En la figura 4.21 se han representado gráficamente las funciones aproximantes anteriores junto con los 16

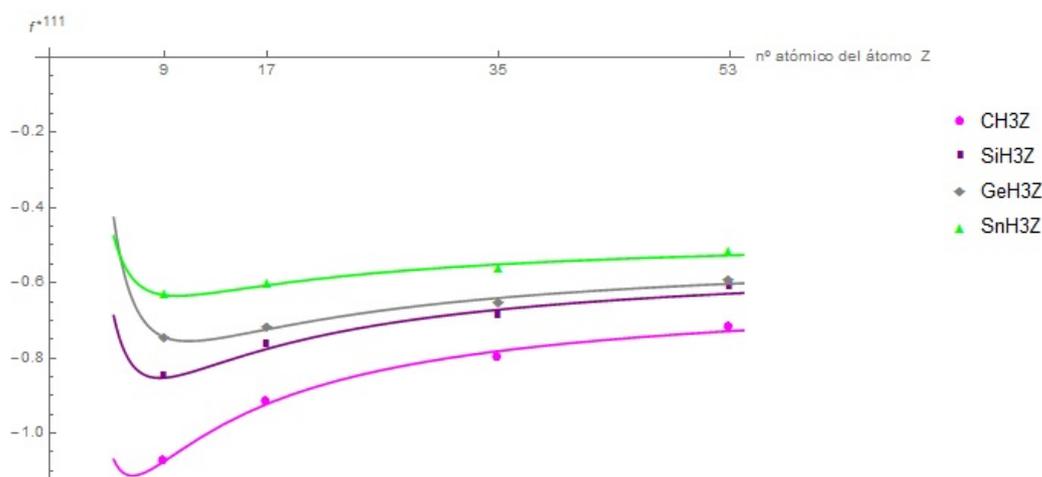


Figura 4.21: Aproximación de la variación de la CFC cúbica diagonal f^{*555} utilizando funciones racionales del número atómico, \mathcal{Z} , del átomo Z para cada una de las cuatro series de moléculas del tipo CH_3Z , SiH_3Z , GeH_3Z y SnH_3Z estudiadas.

puntos determinados por los números atómicos de los átomos tipo Z y los correspondientes valores de la CFC f^{*555} para la serie de 16 moléculas estudiadas. Se observa el comportamiento creciente y asintótico de los datos calculados cuando aumenta el número atómico, \mathcal{Z} , del átomo Z y cómo las funciones aproximantes no modelizarían bien la variación de la CFC f^{*555} para un átomo Z con número atómico $\mathcal{Z} < 9$.

4.6.2.7. Análisis de la regresión para la CFC cuadrática diagonal f^{*88}

Esta CFC diagonal está asociada a la variación de una única CIVs, que representa la deformación (bending) de un ángulo entre dos enlaces del tipo $X-H$, como lo es r_8 (también estaría asociada a la variación única de r_9 o de r_{10}), tal como se definieron dichas CIVs en la ecuación 4.2. Se han medido correlaciones entre los valores de la CFC cuadrática diagonal f^{*88} y algunos de los parámetros considerados en este estudio comparativo, en concreto, los correspondientes a los números atómicos, \mathcal{Z}_Z , de los átomos tipo Z , a los números atómicos, \mathcal{Z}_X , de los átomos tipo X y a las longitudes del enlace. Los mejores datos de correlación para los valores de la CFC f^{*88} se han obtenido cuando se han comparado éstos con los datos correspondientes a los números atómicos, \mathcal{Z}_X , de los átomos tipo X . Las correlaciones resultantes para las cuatro series de moléculas que se definen cuando se fijan los átomos del tipo Z por F , Cl , Br y I y se varían los átomos del tipo X (en el sentido C , Si , Ge y Sn) han sido, respectivamente, para cada una de las series, -0.963538 , -0.96487 , -0.9721 y -0.9681 .

A la vista de los anteriores datos de correlación se ha hecho un análisis de regresión para modelizar la variación de la CFC cuadrática diagonal f^{*88} en función de la variación del número atómico del átomo del tipo X en las 16 moléculas con estructura XH_3Z estudiadas. Se han definido cuatro series de datos: fijando, para cada una de ellas, los átomos del tipo Z por F , Cl , Br y I y variando en cada una de ellas el número atómico, \mathcal{Z}_X del átomo X en el orden \mathcal{Z}_C , \mathcal{Z}_{Si} , \mathcal{Z}_{Ge} y \mathcal{Z}_{Sn} (correspondientes a los átomos de carbono, germanio, silicio y estaño).

Se ha buscado una función aproximante, por el método de los mínimos cuadrados [77], que modelice la variación de la CFC f^{*88} en función del número atómico \mathcal{Z} del átomo X para cada una de las series antes referidas. Con este objetivo, se ha considerado la base generadora $\{1, x, x^2\}$ (la variable x representa la variación del número atómico del átomo X) para obtener las cuatro funciones aproximantes que ajusten los los datos de cada una de dichas cuatro series. Las cuatro funciones cuadráticas aproximantes obtenidas y los

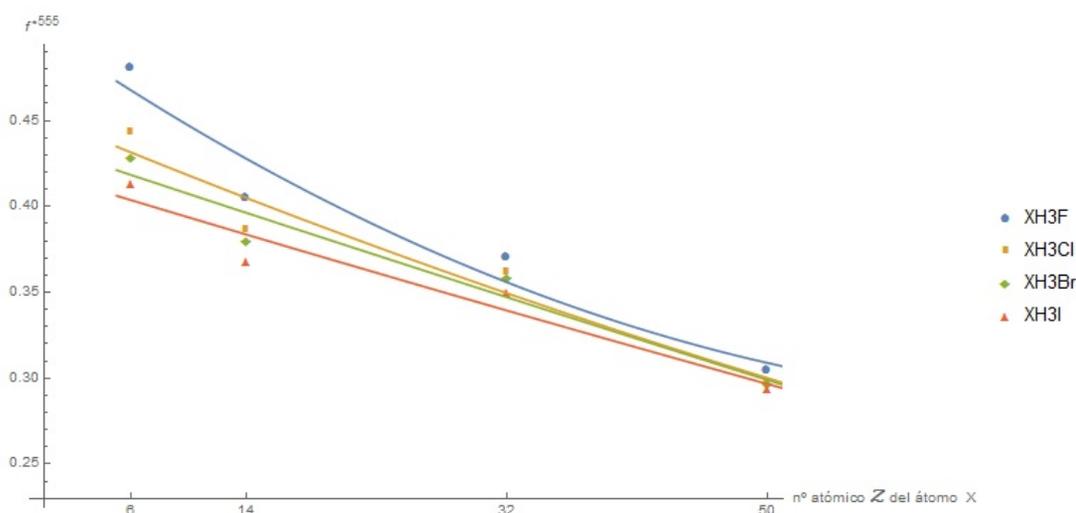


Figura 4.22: Aproximación de la variación de la CFC cuadrática diagonal f^{*88} , utilizando funciones cuadráticas de la variable número atómico, Z , del átomo X , para cada una de las cuatro series de moléculas del tipo XH_3F , XH_3Cl , XH_3Br y XH_3I estudiadas.

respectivos coeficientes de determinación R^2 [98] asociados a cada una de ellas han resultado ser los siguientes:

Para la serie 1 :
 $0.0000385315x^2 - 0.00576526x + 0.500742$ con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9431$
 Para la serie 2 :
 $9.3635 \times 10^{-6}x^2 - 0.0035116x + 0.452144$ con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9419$
 (4.49) Para la serie 3 :
 $1.4788 \times 10^{-6}x^2 - 0.00279761x + 0.435029$ con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9451$
 Para la serie 4 :
 $2.24146 \times 10^{-6}x^2 - 0.00256026x + 0.418936$ con un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9374$,

la variable x representa el número atómico, Z , del átomo X . Los valores de los coeficientes de determinación no indican un ajuste muy bueno pero, en este sentido, no son mejores coeficientes los obtenidos cuando se ha considerado una base de la forma $\{1, 1/x, 1/x^2\}$. En la figura 4.22 se puede observar la variación de los valores calculados para la CFC f^{*88} y las gráficas de las funciones aproximantes con las que se intenta ajustar dicha variación. Probablemente la variación de esta CFC se modelice mejor utilizando funciones trascendentes como lo es la exponencial.

4.6.2.8. Análisis de la regresión para la CFC cúbica diagonal f^{*888}

Esta CFC diagonal, al igual que la correspondiente cuadrática f^{*88} que se ha analizado en el apartado anterior, está asociada a la variación de una única CIVs que representa la deformación (bending) de un ángulo entre dos enlaces del tipo $X - H$. Como consecuencia, es lógico deducir que los valores de esta CFC estarán mejor modelizados si se hace un análisis de regresión en función de un parámetro relacionado con el átomo X , hipótesis que se confirmó en el apartado anterior cuando se analizó la variación de la CFC f^{*88} .

Se han medido correlaciones entre los valores de la CFC cúbica diagonal f^{*888} y los parámetros correspondientes a los números atómicos, \mathcal{Z}_Z , de los átomos tipo Z y, como era esperado, no se han obtenido buenos resultados que confirmen la relación entre ambas variables. Sin embargo, cuando se han medido las correlaciones entre los datos correspondientes a la variación de esta CFC f^{*888} con respecto a la variación de los números atómicos, \mathcal{Z}_X , correspondientes a los átomos del tipo X (para cada serie que se obtienen fijando los átomos del tipo Z) se han obtenido coeficientes de correlación próximos a 1. Las correlaciones resultantes para las cuatro series de moléculas que se definen cuando se fijan los átomos del tipo Z por F , Cl , Br y I han sido: 0.9791, 0.9835, 0.9852 y 0.9829. Estos resultados son mejores que los correspondientes a la correlación del mismo parámetro número atómico, \mathcal{Z}_X , de los átomos tipo X en relación a la variación de la CFC cuadrática f^{*88} que se analizó en el apartado anterior.

Se ha buscado una función aproximante, por el método de los mínimos cuadrados [77], que modelice la variación de esta CFC cúbica diagonal f^{*888} en función del número atómico \mathcal{Z}_X del átomo X para cada una de las series antes referidas. Con este objetivo, se ha considerado la misma base generadora, esto es $\{1, x, x^2\}$ en la que la variable x representa la variación del número atómico del átomo X , que la que se usó para ajustar la variación de la CFC cuadrática f^{*88} en función de ese mismo parámetro. Las cuatro funciones aproximantes cuadráticas obtenidas y los respectivos coeficientes de determinación R^2 [98] para cada una de ellas han sido:

Para la serie 1 :

$$-0.0000209933x^2 + 0.00550623x - 0.647524 \quad \text{con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.9618$$

Para la serie 2 :

$$8.05369 \times 10^{-6}x^2 + 0.00310474x - 0.5866 \quad \text{con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.9601$$

(4.50) Para la serie 3 :

$$0.0000227057x^2 + 0.0018316x - 0.561535 \quad \text{con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.9778$$

Para la serie 4 :

$$0.0000170333x^2 + 0.00185755x - 0.546837 \quad \text{con un coeficiente de determinación } R^2 = 0.9710,$$

donde la variable x representa el número atómico, \mathcal{Z}_X , del átomo X .

Los valores de los coeficientes de determinación no determinan un buen ajuste pero son mejores que los obtenidos en el análisis de regresión para la CFC cuadrática f^{*88} . En la figura 4.23 se han representado los valores calculados para la CFC f^{*888} (todos los valores de las CFCs cúbicas están recogidos en la tabla 4.15) y las gráficas de las funciones aproximantes con las que se intenta ajustar la variación de dicha CFC en función de la variación del número atómico del átomo X . Se puede observar que las funciones cuadráticas aproximantes son casi lineales y que, como indicaban los coeficientes de determinación, no modelizan demasiado bien la variación de la CFC f^{*888} en función de dicho parámetro.

4.6.3. Aplicación del análisis cuantitativo para predecir los valores de algunas CFCs para las series de moléculas de los haluros de plumbilo y de los astaturos de metilo, sililo, germanilo y estannilo

Una de las aplicaciones del análisis cuantitativo de los valores de las Constantes de Fuerza Canónicas (CFCs) diagonales cuadráticas y cúbicas, para las 16 moléculas de la familia XH_3Z (*con* $X = C, Si, Ge, Sn$) y ($Z = F, Cl, Br, I$), que se ha hecho en este apartado es la predicción de valores para dichas CFCs correspondientes a moléculas similares en las que se ha sustituido el átomo X por plomo (del mismo grupo IVA(14) que las consideradas en este trabajo) o el átomo Z por astato (del mismo grupo VIIA(17) que las consideradas en este trabajo). En ambos casos, el valor del número atómico [78], \mathcal{Z} , en función del cual se ha hecho el análisis cuantitativo de la variación de las correspondientes CFCs, se sale del rango de los valores de \mathcal{Z} de las

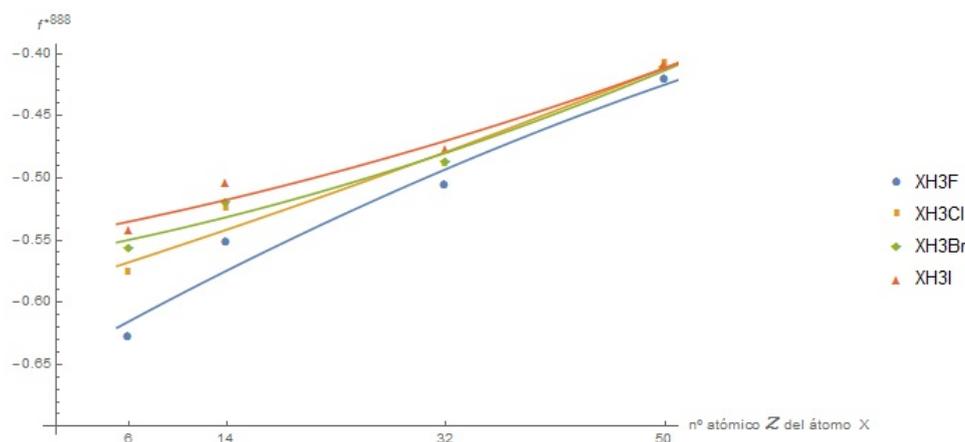


Figura 4.23: Aproximación de la variación de la CFC cúbica diagonal f^{*888} utilizando funciones cuadráticas del número atómico, Z , del átomo X para cada una de las cuatro series de moléculas del tipo CH_3Z , SiH_3Z , GeH_3Z y SnH_3Z estudiadas.

moléculas analizadas en este trabajo:

- Para las moléculas del tipo X , el valor correspondiente de Z ha variado en el rango $[6, 50]$ y el número atómico del plomo es 82.
- Para las moléculas del tipo Z , el valor correspondiente de Z ha variado en el rango $[9, 53]$ y el número atómico del astato es 85.

Este hecho, generalmente, tiene como consecuencia que el valor de la predicción pierda fiabilidad, ya que el ajuste es mejor para valores del parámetro incluidos en el intervalo donde se ha hecho el mismo o, en cualquier caso, próximos a dicho intervalo. Así, para los ajustes del tipo parabólico en función del número atómico el alejarnos del intervalo de ajuste puede provocar graves distorsiones en la predicción. Para este tipo de ajustes hay que tener en cuenta si el valor del parámetro para el que se quiere hacer la predicción supera el valor que corresponde al vértice de la parábola aproximante, en cuyo caso el ajuste puede no ser válido. Ante esta situación y como nuestro objetivo de predicción se caracteriza porque los valores de los parámetros correspondientes al plomo y al astato están bastante alejados del rango de variación de los parámetros con los que se ha hecho el ajuste, es mejor considerar la base de las funciones aproximantes racional $\{1, 1/p, 1/p^2\}$.

En la aplicación del análisis de regresión, hecho en el apartado 4.6.2, para predecir los valores de las CFCs que se han analizado en dicho apartado se han considerado las funciones aproximantes calculadas para cada CFC analizada que en unos casos han sido racionales y, en otros, funciones cuadráticas. Sin embargo, debido a las distorsiones antes comentadas que pudieran darse en la predicción cuando la aproximación se ha hecho con funciones cuadráticas (parábolas), para esos casos se ha hecho también una aproximación utilizando la base racional $\{1, 1/p, 1/p^2\}$.

En la tabla 4.17 se muestran los valores correspondientes a las predicciones de las CFCs analizadas en el apartado 4.6.2 para la serie de moléculas PbH_3F , PbH_3Cl , PbH_3Br y PbH_3I y para la serie CH_3At , SiH_3At , GeH_3At y SnH_3At . Para cada valor predicho se indica en función de qué parámetro se ha hecho la predicción y si las funciones de ajuste han sido cuadráticas o racionales.

Para hacer las estimaciones de los valores de las CFCs diagonales asociadas a las tensiones (stretching) de los enlaces del tipo $X-Z$ o del tipo $X-H$ para las 4 moléculas de los haluros de plomo y las 4 correspondientes a astaturos de los elementos del grupo IVB(14) se ha necesitado obtener los datos relativos a las distancias interenlace en las que interviene el plomo y el astato. Dado que para la serie de los haluros de plomo sólo se han encontrado datos relativos a sus distancias de enlace $Pb-Z$ ($Z = F, Cl, Br, I$) para los casos del fluoruro

y del cloruro de plumbilo (PbH_3F y PbH_3Cl) [99], se ha preferido tomar valores de distancias de dichos enlaces obtenidas como sumas de los radios atómicos covalentes de enlaces simples a partir de los valores recientes que aparecen en las refs. [100–102], dado que, de esa manera, hemos dispuesto de datos obtenidos aplicando la misma metodología para toda la serie de moléculas PbH_3Z ($Z = F, Cl, Br, I$). Dichos datos están recogidos en la tabla 4.18.

A partir de las referencias citadas en el párrafo anterior se han obtenido las distancias de enlace para los astatuos de los elementos del grupo IVB(14) que también han sido recogidas en la tabla 4.18

Tabla 4.17: Predicciones de los valores de las CFCs diagonales cuadráticas y cúbicas de las series de moléculas PbH_3F , PbH_3Cl , PbH_3Br y PbH_3I y CH_3At , SiH_3At , GeH_3At y SnH_3At , según los distintos modelos de ajuste que se han expuesto en el apartado 4.6.2

CFC	PbH_3F	PbH_3Cl	PbH_3Br	PbH_3I	CH_3At	SiH_3At	GeH_3At	SnH_3At
f^{*11}	3.666 (q(x))	2.242 (q(x))	1.963 (q(x))	1.626 (q(x))	2.326 (q(z))	1.995 (q(z))	1.831 (q(z))	1.681 (q(x))
	3.620 (p(x))	2.610 (p(x))	2.343 (p(x))	2.075 (p(x))	5.865 (p(z))	6.386 (p(z))	4.836 (p(z))	4.691 (p(z))
	2.458 (q(R))	2.825 (q(R))	2.674 (q(R))	2.443 (q(R))	2.188 (q(R))	1.298(q(R))	1.801 (q(R))	1.106 (q(R))
f^{*22}	2.285 (q(x))	2.295 (q(x))	2.287 (q(x))	2.271 (q(x))	5.042 (q(z))	2.781 (q(z))	2.625 (q(z))	2.146 (q(z))
	5.682 (p(x))	6.025 (p(x))	6.128 (p(x))	6.148 (p(x))	4.703 (p(z))	2.745 (p(z))	2.596 (p(z))	2.071 (p(z))
	2.109 (p(r))	2.121 (p(r))	2.113 (p(r))	2.097 (p(r))	5.5862 (p(r))	5.761 (p(r))	2.661 (p(r))	3.899 (p(r))
f^{*55}	2.076 (q(r))	2.080 (q(r))	2.071 (q(r))	2.055 (q(r))	5.591 (q(r))	5.652 (q(r))	2.661 (q(r))	3.865 (q(r))
	0.434 (q(x))	0.393 (q(x))	0.370 (q(x))	0.344 (q(x))	0.478 (q(z))	0.406 (q(z))	0.391 (q(z))	0.329 (q(z))
f^{*88}	0.428 (p(x))	0.398 (q(x))	0.377 (p(x))	0.350 (p(x))	0.474 (p(z))	0.407 (p(z))	0.394 (p(z))	0.329 (p(z))
	0.338 (q(x))	0.329 (q(x))	0.327 (q(x))	0.322 (q(x))	0.411 (q(z))	0.367 (q(z))	0.349 (q(z))	0.294 (q(z))
f^{*111}	0.344 (p(x))	0.339 (p(x))	0.337 (p(x))	0.331 (p(x))	0.464 (p(z))	0.376 (p(z))	0.345 (p(z))	0.306 (p(z))
	-19.746 (q(x))	-8.519 (q(x))	-7.047 (q(x))	-5.567 (q(x))	-10.004 (q(z))	-8.059 (q(z))	-7.028 (q(z))	-6.254 (q(z))
	-28.609 (p(x))	-12.901 (p(x))	-10.712 (p(x))	-8.282 p(x)	-53.317 (p(z))	-49.836 (p(z))	-36.122 (p(z))	-33.268 (p(z))
f^{*222}	-9.729 (p(R))	-7.143 (p(R))	-6.370 (p(R))	-5.142 (p(R))	-9.518 (p(R))	-7.905 (p(R))	-6.567 (p(R))	-5.948 (p(R))
	-9.367 (q(x))	-9.535 (q(x))	-9.527 (q(x))	-9.516 (q(x))	-35.314 (q(z))	-15.315 (q(z))	-12.595 (q(z))	-8.949 (q(z))
	-44.827 (p(x))	-46.598 (p(x))	-47.225 (p(x))	-47.242 (p(x))	-33.072 (p(z))	-14.883 (p(z))	-12.213 (p(z))	-8.592 (p(z))
f^{*555}	-18.494 (p(r))	-5.900 (p(r))	-6.376 (p(r))	-5.110 (p(r))				
	-0.623 (q(x))	-0.609 (q(x))	-0.567 (q(x))	-0.528 (q(x))	-0.687 (q(z))	-0.595 (q(z))	-0.572 (q(z))	-0.508 (q(z))
f^{*888}	-0.851 (p(x))	-0.592 (p(x))	-0.536 (p(x))	-0.525 (p(x))	-0.899 (p(z))	-0.610 (p(z))	-0.497 (p(z))	-0.472 (p(z))
	-0.421 (q(x))	-0.410 (q(x))	-0.412 (q(x))	-0.411 (q(x))	-0.539 (q(z))	0.505 (q(z))	-0.478 (q(z))	-0.412 (q(z))
	-0.337 (p(x))	-0.278 (p(x))	-0.259 (p(x))	-0.280 (p(x))	-0.629 (p(z))	-0.526 (p(z))	-0.489 (p(z))	-0.432 (p(z))

(I) las CFCs f^{*11} y f^{*22} están expresadas en $aJ\text{Å}^{-2}$, f^{*111} y f^{*222} en $aJ\text{Å}^{-3}$, f^{*55} y f^{*88} están expresadas en $aJ\text{rad}^{-2}$ y f^{*555} y f^{*888} están expresadas en $aJ\text{rad}^{-3}$.

(II) Para cada CFC, a la derecha de cada valor estimado, se indica el tipo de función aproximante con la que se ha calculado, p si lo es de tipo cuadrático y q si lo es de tipo racional. Asimismo, se indica la variable (parámetro atómico o molecular) en función de la cual se ha construido dicha función aproximante: x si es el n° atómico del átomo X , z si es el n° atómico del átomo Z , R si es la longitud del enlace $X - Z$ (medida en Å) y r si es la longitud del enlace $X - H$ (medida en Å).

(III) Los valores de las geometrías moleculares de las 16 moléculas cuyos datos se han utilizado para hacer las aproximaciones están publicados en la tabla IV de la ref. [60] y los de las CFCs de dichas 16 moléculas en las tablas 4.14 y 4.15.

(IV) Se han incluido los valores correspondientes al mismo tipo de interpolación para las dos series de moléculas estudiadas aunque para algunas funciones aproximantes de una determinada CFC, se han obtenido estimaciones cuyos valores se alejan mucho del comportamiento esperado y son consecuencia de la distorsión que se produce en la predicción cuando el valor parámetro para el que se hace dicha predicción está alejado del intervalo donde se ha hecho la aproximación.

Tabla 4.18: Distancias de enlace $Pb-H$, $Pb-Z$ ($Z = F, Cl, Br, I$) y $X-At$ ($X = C, Si, Ge, Sn$) medidas en Å.

Enlace	Pb-H	Pb-F	Pb-Cl	Pb-Br	Pb-I	C-At	Si-At	Ge-At	Sn-At
Distancia en Å	1.76	2.08	2.43	2.58	2.77	2.22	2.63	2.68	2.87

En líneas generales, se obtienen resultados similares para las predicciones de las CFCs en función de las distintas formas de hacer el ajuste que se han mostrado en la tabla. Por un lado, se observan resultados razonables, que conservan la monotonía en la variación de los valores de las CFCs que se ha puesto de manifiesto en el análisis cualitativo mostrado en el apartado 4.6.1. En este sentido cabe destacar que:

- Para las CFCs f^{*11} se observan predicciones razonables con respecto a la conservación de la monotonía que se ha puesto de manifiesto en el análisis cualitativo, como se puede ver en el diagrama de barras de la figura 4.3. Para la serie de los astaturos, los valores estimados de esta CFC utilizando ajustes parabólicos, $p(z)$, en función del número atómico del átomo Z no se pueden considerar fiables ya que no conservan la monotonía decreciente que se ha puesto de manifiesto en dicho análisis cualitativo y, además, las magnitudes de dichos valores estimados son mayores que las esperadas si se analiza el gráfico de la derecha de la figura 4.13.
- Para las CFCs f^{*22} asociadas a la serie de moléculas del tipo PbH_3Z los valores estimados se pueden considerar razonables, en general, con respecto a la monotonía de la variación y con respecto a las magnitudes de dicha CFC (como se puede observar en su representación mediante un diagrama de barras de la figura 4.7), cuando se utiliza un ajuste parabólico, $p(r)$, en función de la longitud, r , del enlace $X-H$. Sin embargo, observando dicho diagrama de barras, se considera que ese ajuste proporciona estimaciones no razonables para las CFCs f^{*22} correspondientes a las moléculas de la serie de los astaturos (XH_3At).
- Para las CFCs f^{*55} y f^{*88} si se comparan los valores estimados con las imágenes de la izquierda de las figuras 4.9 y 4.11, correspondientes a sus diagramas de barras respectivos, se concluyen que las estimaciones son razonables en todos los casos expuestos, tanto en el sentido de la monotonía de la variación como en el hecho de que se obtienen valores estimados próximos entre sí para una misma molécula.
- Para la CFC f^{*111} se obtienen valores, muy diferentes entre sí en función del tipo de aproximación utilizada, que conservan la monotonía esperada. Si se observa la variación de esta CFC cúbica, representada en un diagrama de barras en la figura 4.5, se puede considerar que, para los haluros de plumbilo, los mejores valores estimados los proporciona el ajuste parabólico, $p(x)$, en función del número atómico del átomo del tipo X . Para las moléculas de la serie de los astaturos se consideran estimaciones razonables tanto las proporcionadas por el ajuste racional, $q(z)$, en función del número atómico del átomo del tipo Z como las proporcionadas por el ajuste parabólico, $p(R)$, en función de la longitud del enlace $X-Z$.
- Para la CFC f^{*222} las estimaciones correspondientes a la serie de moléculas del tipo PbH_3Z sólo se podrían considerar razonables las obtenidas a partir del ajuste racional, $q(x)$, en función de la variación del número atómico del átomo X . La aproximación parabólica, $p(x)$, para este tipo de moléculas, produce unas estimaciones que se salen del rango de valores esperados; este hecho es consecuencia de las distorsiones que provoca el ajuste parabólico cuando el valor del parámetro a estimar ($\mathcal{Z}_{Pb}=82$ en este caso) está lejos del intervalo de ajuste ([6,50] en el caso que se está considerando). No se consideran tampoco fiables, para las referidas moléculas, los valores estimados para la CFC f^{*222} a partir de una aproximación polinómica, $p(r)$, en función de la longitud del enlace $X-H$ ya que no conservan las pautas de variación observadas en el gráfico de la derecha de la figura 4.8 para esta CFC, que, para las 16 moléculas estudiadas, permanece prácticamente constante cuando varía el átomo tipo Z .

Con respecto a las estimaciones de la CFC diagonal cúbica f^{*222} para las moléculas de la serie de los astaturos (XH_3At), podrían considerarse razonables las dos estimaciones obtenidas utilizando tanto

el ajuste polinómico, $p(z)$ como el racional, $q(z)$, en función de la variación del número atómico del átomo tipo Z sustituyendo en dichos ajustes el correspondiente valor del Astatio ($z = 85$). No se ha considerado la estimación en función de la longitud del enlace $X-H$ ya que el rasgo característico de estas moléculas de la serie de los astaturos es el átomo de astatio (At) que no interviene en este tipo de enlace.

- Para el resto de CFCs diagonales cúbicas, f^{*555} y f^{*888} , relativas ambas a deformaciones angulares, las estimaciones obtenidas pueden considerarse razonables aunque en algunos casos hay diferencias entre los valores obtenidos en función del método de ajuste. Se pueden observar en las figuras 4.10 y 4.11 (imágenes de la derecha) las pautas de variación que siguen los valores calculados para ambas CFCs. Observando el gráfico de la derecha de la figura 4.10 consideramos que los valores estimados para la CFC f^{*555} usando un ajuste parabólico, $p(x)$, para las moléculas del tipo PbH_3Z o $p(z)$ para las correspondientes XH_3At proporcionan mejores predicciones para esta CFC.

Por el contrario, observando el gráfico de la derecha de la figura 4.11 consideramos que los valores estimados para la CFC f^{*888} usando un ajuste racional, $q(x)$, para las moléculas del tipo PbH_3Z o $q(z)$ para las correspondientes XH_3At proporcionan mejores predicciones para esta CFC.

5

CONCLUSIONES

Como consecuencia del trabajo realizado en esta Tesis se han obtenido las siguientes conclusiones:

1. En esta tesis se ha aportado una propuesta de generalización del concepto de Campo de Fuerzas Canónico (CFC) para el tratamiento de los Campos de Fuerzas (CFs) anarmónicos de moléculas poli-atómicas expresados en función de Coordenadas Internas de Valencia Simples (CIVs) curvilíneas, en general, y, como una consecuencia, relaciones de redundancia no lineales entre las mismas partiendo para ello de las ideas formuladas al respecto por K. Kuczera para el caso de la aproximación armónica en el tratamiento del análisis vibracional de dichas moléculas y desarrolladas, aplicadas y generalizadas dentro del GI de los directores de esta tesis. Con esta propuesta entendemos que se ofrece una buena solución al problema de la ambigüedad de los CFs moleculares anarmónicos expresados en función de (CIVs), lo cual les permite tener una mayor capacidad de comparación, correlación y transferibilidad entre ellos, así como una posible mejor significación fisicoquímica para los parámetros que los definen, esto es las denominadas constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas, cuárticas, etc.
2. Dicha generalización se ha aplicado al caso de algunos tipos de moléculas ramificadas XY_n , tales como las $XY_3(D_{3h})$, $XY_4(T_d)$ y $XY_3Z(C_{3v})$, y, más en concreto, a la importante molécula de borano (BH_3), en el caso de las del primer tipo, a las moléculas de los hidruros del Grupo IVB (ó 14, según la IUPAC) metano (CH_4), silano (SiH_4) y estannano (SnH_4), en el caso de las del segundo tipo y a toda una serie de moléculas de halogenuros de los elementos de ese mismo Grupo IVB de la Tabla Periódica de fórmula general XH_3Z (con $X = C, Si, Ge$ y Sn , y $Z = F, Cl, Br$ y I), para el caso de las moléculas de simetría C_{3v} mencionadas más arriba. Los resultados obtenidos para algunas constantes de fuerza en los casos en los que han sido estudiadas varias moléculas de un mismo tipo han permitido obtener algunas interesantes correlaciones entre ellas, que permiten incluso hacer ciertas estimaciones predictivas sobre los valores de esas mismas constantes de fuerza para algunas moléculas similares de las que no se disponen actualmente de datos teóricos ó experimentales
3. El uso de coordenadas curvilíneas ha requerido la obtención de las relaciones de redundancia no lineales entre las CIVs definidas para un determinado tipo de moléculas. En esta tesis se han obtenido las aproximaciones polinómicas hasta grado tres de dichas relaciones de redundancias correspondientes a las moléculas de los tipos $XY_3(D_{3h})$, $XY_4(T_d)$ y $XY_3Z(C_{3v})$, para las cuales sólo era conocido hasta el presente sus formas lineales [4, 12–17, 19, 21, 22, 24, 25], además de la cuadrática en el caso de las de tipo $XY_4(T_d)$ [76]. Estas aproximaciones polinómicas de las relaciones de redundancia han sido la base sobre la que se han obtenido las aproximaciones de hasta grado tres de los respectivos proyectores ortogonales, llegando, por tanto, más allá de la aproximación lineal que hasta ahora se había considerado en la bibliografía, mereciendo una mención especial el caso de la obtención de la relación de

redundancia no lineal de las moléculas del tipo $X Y_3$ por su especificidad y originalidad, así como por las propias coordenadas internas utilizadas para ellas, diferentes y más potentes que las utilizadas en su día en el trabajo de la Memoria de Iniciación a la Investigación de la doctoranda.

4. Se ha llevado a cabo la implementación informática de los algoritmos para la aplicación del formalismo del campo canónico al caso de moléculas ramificadas tetra-atómicas planas y penta-atómicas no planas con un átomo central tri- y tetra-valente, respectivamente. Este trabajo computacional puede ser de utilidad para calcular campos canónicos cuánticos completos para otras moléculas no analizadas en esta tesis y, con pequeñas modificaciones, se pueden utilizar para otras tipologías de moléculas que presenten una única relación de redundancia. Puede considerarse un reto a tener en cuenta para el futuro la implementación de los diferentes programas de cálculo que se han desarrollado, utilizando el software del paquete de programas *Mathematica*, en un solo programa. De esta forma, ejecutando solamente dicho programa, se podrían calcular los campos canónicos de moléculas de la tipología en cuestión (output), e incluso de tipologías similares, introduciendo los datos y parámetros necesarios (input) de la molécula a estudiar.



MECÁNICA VIBRACIONAL. COORDENADAS NORMALES. TRANSFORMACIÓN DE LOS CFS EN TÉRMINOS DE COORDENADAS NORMALES ADIMENSIONALES.

A.1. Mecánica de las vibraciones atómicas

Para llevar a cabo el análisis vibracional de una molécula poliatómica, se parte de considerar que los movimientos de desplazamiento (oscilaciones) de los diferentes átomos que constituyen el sistema molecular en estudio desde sus respectivas posiciones de equilibrio (correspondientes a la geometría molecular de equilibrio), cuando tiene lugar una vibración molecular de dicho sistema, tienen (en principio) amplitudes infinitesimales, de manera que sea así posible representar a la energía potencial de la molécula mediante la herramienta matemática constituida por un desarrollo en serie de potencias de Taylor en función de las coordenadas de los citados desplazamientos (u oscilaciones) de los átomos que conforman la molécula.

A.1.1. Expresión de la energía cinética en función de las coordenadas cartesianas

Considerando una molécula como un sistema compuesto por N átomos, con masas respectivas notadas como m_i ($i = 1, 2, \dots, N$), la energía cinética asociada a las vibraciones atómicas se expresará como: ¹

$$(A.1) \quad T = \frac{1}{2} m_i \dot{x}_i^2$$

¹En esta expresión y en todas las de tipo similar que siguen se ha abreviado la notación usando el convenio de suma de Einstein: la forma abreviada se obtiene eliminando los signos de las sumatorias con respecto a uno o varios índices y entendiendo que en la expresión resultante un índice repetido indica la suma sobre todos los posibles valores del mismo. Los índices i, j, k, l, \dots variarán desde 1 hasta el número de coordenadas usadas para describir los movimientos vibracionales

donde se considera que $\dot{x}_i = \frac{dx_i}{dt}$ es la velocidad del i -ésimo átomo de la molécula, representando x_i las coordenadas de los desplazamientos atómicos expresadas en términos de las CCs definidas para describir a las vibraciones del i -ésimo átomo en la molécula, y que m_i es la masa de dicho i -ésimo átomo al que corresponde la coordenada x_i .

Si se ponderan en masa cada una de las coordenadas cartesianas, en la forma:

$$(A.2) \quad q_i = \sqrt{m_i} x_i \quad (i = 1, 2, \dots, 3N),$$

entonces el conjunto $\{q_1, q_2, \dots, q_{3N}\}$ constituye un nuevo sistema de coordenadas para describir las vibraciones moleculares, denominado como *sistema de coordenadas cartesianas ponderadas en masa*. En forma general, la relación entre las coordenadas de desplazamientos cartesianas ponderadas en masa (q) y aquellas sólo de desplazamiento cartesiano (x) se puede expresar, de manera general, en la forma:

$$(A.3) \quad q = M x,$$

siendo M la matriz diagonal de dimensión $3N \times 3N$ cuyos elementos, de tres en tres, son las tres ponderaciones iguales $\frac{1}{\sqrt{m_i}}$ que corresponden a cada uno de los N átomos de la molécula descrito por las coordenadas cartesianas de desplazamiento x_i, y_i, z_i , tomando, por tanto, dicha matriz la forma:

$$(A.4) \quad M = \begin{pmatrix} \sqrt{m_1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sqrt{m_1} & 0 & \vdots \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \sqrt{m_{3N}} \end{pmatrix}$$

Utilizando coordenadas cartesianas ponderadas en masa, la expresión de la energía cinética, establecida en la ecuación A.1, se simplifica y queda en la forma:

$$(A.5) \quad T = \frac{1}{2} \dot{q}_i^2 = \dot{\mathbf{q}}^T \mathbf{q} \quad \text{siendo } \dot{\mathbf{q}} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N})$$

y la aproximación armónica de la energía potencial, que se establece en la ecuación 1.7 del capítulo relativo a la teoría general, se expresa en la forma:

$$(A.6) \quad V = \frac{1}{2} g^{kl} q_k q_l$$

siendo:

$$(A.7) \quad g^{kl} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_k \partial q_l} \right)_{q=0}$$

A.1.2. Ecuaciones diferenciales de los movimientos atómicos en el sistema molecular

Según la formulación de la Mecánica Analítica de Lagrange del movimiento de una sistema formado por una serie de partículas (en nuestro caso, átomos en las moléculas que sufren desplazamientos infinitesimalmente desde sus posiciones de equilibrio en ella), dicho movimiento podrá expresarse mediante una serie de ecuaciones diferenciales, que, en términos de las CCs ponderadas en masa, adquieren la forma [4, 103]:

$$(A.8) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0,$$

donde $L = T - V$ es la función lagrangiana, T y V son las funciones energía cinética y potencial del sistema, respectivamente, y \dot{q}_i es la derivada de q_i con respecto al tiempo. Sustituyendo las ecuaciones A.5, relativa a la energía cinética, y A.6, referida a la energía potencial, en términos de las coordenadas cartesianas ponderadas en masa, la ecuación diferencial del movimiento, A.8, tendrá la expresión:

$$(A.9) \quad \ddot{q}_i + g^{kl} q_k q_l = 0$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales lineales de orden dos, asociadas al movimiento de los átomos en la molécula en estudio, se simplifica si la matriz \mathbf{g} , formada por las constantes de fuerza armónicas, g^{kl} , en términos de coordenadas cartesianas ponderadas en masa es diagonal, hecho que no tiene porque ocurrir usualmente. Como esta matriz es simétrica, es diagonalizable y, por tanto, para resolver la ecuación diferencial de orden dos del movimiento dada en A.9 es necesario abordar el proceso de diagonalización de dicha matriz. La diagonalización de una matriz lleva consigo una transformación lineal del sistema de coordenadas de referencia. Esta transformación, en este caso, conducirá a la definición de un nuevo sistema de coordenadas llamadas *coordenadas normales* (CNS), en función de las cuales, la matriz de constantes de fuerza cuadráticas asociada es diagonal (aproximación armónica al movimiento vibracional molecular).

A.1.3. Obtención del sistema de coordenadas normales. Resolución de la ecuación del movimiento

En el apartado A.1.2 de este apéndice se ha analizado cómo la matriz \mathbf{g} formada por las constantes de fuerza armónicas en términos de CCs ponderadas en masa determina al sistema de ecuaciones diferenciales lineales de orden dos descrito en la ecuación A.9.

Para resolver dicho sistema de ecuaciones diferenciales se debe diagonalizar la matriz \mathbf{g} . Para ello, se calculan los valores propios, λ_i ($i = 1, 2, \dots, 3N$), asociados a dicha matriz. Estos valores propios son las soluciones de la ecuación polinómica en λ de grado $3N$:

$$(A.10) \quad \left| \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_0} - \lambda I \right| = 0$$

siendo I la matriz identidad de dimensión $3N \times 3N$.

Como la matriz real de las constantes de fuerza armónicas en términos de las CCs ponderadas en masas, \mathbf{g} , es simétrica, existen $3N$ soluciones para λ . Seis de estas soluciones (o cinco si la molécula es lineal) deben ser nulas, ya que deben corresponder a los valores propios asociados a los tres modos globales de traslación y a los tres (o dos si la molécula es lineal) de rotación de la molécula, que no suponen ningún tipo de deformación de la misma considerada como un todo. A su vez, por el hecho de ser la matriz \mathbf{g} simétrica, los vectores propios asociados son ortogonales entre sí. Estos vectores se normalizan dividiendo por sus respectivos módulos. Así, el conjunto de los $3N$ vectores propios ortonormalizados, cada uno de ellos asociado al valor propio correspondiente λ_i , constituyen, por columnas, una matriz de paso ortonormal, P , de dimensión $3N \times 3N$. Esta matriz de paso permite transformar a la matriz \mathbf{g} de las constantes de fuerza armónicas

en CCs ponderadas en masa en una matriz diagonal semejante como se indica a continuación:

$$(A.11) \quad P^{-1} \mathbf{g} P = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \dots & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & 0 & \lambda_1 & 0 & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & 0 & \lambda_2 & 0 & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \lambda_n \end{pmatrix}$$

verificándose que $PP^T = I$, ya que, por ser P ortonormal, su inversa coincide con su transpuesta.

Definición A.1.1 (Submatriz de paso \mathcal{P}). Si se eliminan de la matriz P los vectores propios correspondientes a valores propios nulos, se obtiene una submatriz de dimensión $3N \times n$, esta submatriz a la que se denomina \mathcal{P} , está constituida, por columnas, por los n vectores propios normalizados asociados a los n valores propios no nulos de la matriz de paso P .

Por su forma de definirla, esta submatriz, \mathcal{P} , de dimensión $3N \times n$, verificará que:

■

$$(A.12) \quad \mathcal{P}^T \mathbf{g} \mathcal{P} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \vdots \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \lambda_n \end{pmatrix}$$

■ Además, por estar compuesta, por columnas, por vectores ortonormales, verifica que:

$$(A.13) \quad \mathcal{P}^T \cdot \mathcal{P} = I_{n \times n}$$

La submatriz \mathcal{P} es la que determina la transformación del sistema de CCs ponderadas en masa, en términos de las cuales estaba expresado el sistema de ecuaciones diferenciales del movimiento (ecuación A.9), en un nuevo sistema de coordenadas con respecto al cual el sistema de ecuaciones diferenciales del movimiento, A.9 es separable y se puede resolver.

Definición A.1.2 (Sistema de coordenadas normales). El conjunto de coordenadas $\mathbf{Q} = \{Q_1, Q_2, \dots, Q_n\}$ que se llamarán coordenadas normales, CNs, se define como:

$$(A.14) \quad \mathbf{Q} = (\mathcal{P}^T)_{n \times 3N} \mathbf{q}$$

Como se puede observar, este nuevo sistema de coordenadas está definido en función del sistema de coordenadas de desplazamientos cartesianos ponderadas en masa, q_i , y de la matriz \mathcal{P} que, a su vez, está determinada por las constantes de fuerza armónicas, g_{ij} , en términos de estas últimas coordenadas.

Recíprocamente, las coordenadas de desplazamientos cartesianos ponderadas en masa, q_i , se expresan en función de las CNs de la forma:

$$(A.15) \quad \mathbf{q} = \mathcal{P}_{3N \times n} \mathbf{Q}$$

Normalmente, a esta submatriz ortonormal de paso \mathcal{P} se le suele llamar \mathcal{L} y los programas mecanocuánticos utilizados para analizar las vibraciones atómicas proporcionan los valores de los vectores propios que, por columnas, constituyen la matriz \mathcal{L} .

A.1.4. Resolución de la ecuación del movimiento utilizando coordenadas normales

Considerando la expresión dada en la ecuación A.15 para la transformación del conjunto de CCs ponderadas en masa en el conjunto de CNs y la propiedad de ortonormalidad descrita en la ecuación A.13, la ecuación A.5 de la energía cinética asociada al sistema molecular estudiado toma la forma:

$$(A.16) \quad T = \frac{1}{2} \dot{q}^T \dot{q} = \frac{1}{2} \dot{Q}^T \mathcal{P}^T \mathcal{P} \dot{Q} = \frac{1}{2} \dot{Q}^T \dot{Q}$$

Y la ecuación 1.8 correspondiente a la energía potencial de dicho sistema atómico podrá ser escrita en la forma:

$$(A.17) \quad V = \frac{1}{2} q^T \mathbf{g} q = (\mathcal{P} Q)^T \mathbf{g} (\mathcal{P} Q) = \frac{1}{2} Q^T (\mathcal{P}^T \mathbf{g} \mathcal{P}) Q = \frac{1}{2} Q^T \Lambda Q$$

Esta igualdad se obtiene teniendo en cuenta que:

- \mathcal{P} verifica la ecuación A.12 y, por tanto, transforma a la matriz \mathbf{g} en una matriz diagonal semejante en la que se han eliminado los valores propios nulos.
- Se define la matriz Λ como la matriz diagonal cuyos elementos son los n valores propios no nulos de la matriz \mathbf{g} .

$$(A.18) \quad \Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \vdots \\ \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & \lambda_n \end{pmatrix}$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones A.16 y A.17, que corresponden a las expresiones de la energía cinética y potencial respectivamente, el sistema de ecuaciones diferenciales lineales del movimiento, que en función de las CCs ponderadas en masa tenían la forma reflejada en la ecuación A.9, ahora, en términos de las CNs, se transforma en el siguiente conjunto de n ecuaciones diferenciales lineales independientes, en términos de una sola variable cada una de ellas:

$$(A.19) \quad \ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

Para resolver cada una de estas ecuaciones diferenciales lineales de orden dos se considera el polinomio característico, $r^2 + \lambda_k$, asociado a cada una de ellas. Como las ecuaciones A.19 describen movimientos vibratorios y cada átomo está vinculado a su posición de equilibrio, para que las soluciones de cada ecuación tengan sentido físico, necesariamente $\lambda_k > 0$, y, por tanto, dichas soluciones estarán expresadas en términos trigonométricos de funciones senos y cosenos.

En espectroscopía vibracional, las soluciones de la ecuación diferencial del movimiento A.19, se expresan de la forma:

$$(A.20) \quad Q_k = A_k \cos(2\pi c \omega_k t + \phi) \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

donde A_k es la amplitud, o desplazamiento máximo desde la posición de equilibrio de la partícula (átomo)

que vibra durante el movimiento vibracional con una amplitud instantánea dada por Q_k , c es la velocidad de la luz en el vacío, ϕ es la fase inicial del movimiento ondulatorio vibracional considerado y ω_k es la frecuencia armónica (o más propiamente el número de ondas armónico)² de la vibración del modo normal λ_k en cm^{-1} .

Sustituyendo para cada valor de k la expresión de la solución, dada en la ecuación A.20, en la ecuación diferencial correspondiente, desde las ecuaciones dadas en A.19, se obtendría la expresión de λ_k en función de las frecuencias armónicas ω_k :

$$(A.21) \quad \lambda_k = (2\pi c \omega_k)^2$$

A.1.5. Coordenadas normales adimensionales

Las coordenadas normales se han introducido a partir de las CCs ponderadas en masa mediante la transformación que diagonaliza la matriz de constantes de fuerza armónicas \mathbf{g} , es decir, se ha considerado el potencial como una forma cuadrática dada por la ecuación A.6. Desde el punto de vista físico, las coordenadas normales describen el movimiento de la molécula sólo cuando se considera esa aproximación cuadrática del potencial que es la que da lugar a la ecuación diferencial del movimiento A.19. Sin embargo, cuando se consideran aproximaciones anarmónicas del potencial, es decir, cuando en el potencial se consideran polinomios con sumandos de grados mayor que dos, se siguen utilizando las coordenadas normales, Q_k , asociadas a la forma cuadrática del potencial. Esto se hace así por el interés que, desde el punto de vista operativo, presentan, ya que permiten diagonalizar la forma cuadrática del potencial. La expresión general (más allá de la cuadrática ó armonica) del potencial considerado tiene la forma:

$$(A.22) \quad V = \frac{1}{2!} \lambda_i Q_i^2 + \frac{1}{3!} \lambda_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \frac{1}{4!} \lambda_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots \quad (i, j, k, l = 1, 2, \dots, n)$$

Con la finalidad de que las constantes de fuerza armónicas, cúbicas, cuárticas, etc de esta expresión tengan todas las mismas unidades, se definen las *coordenadas normales adimensionales* que se representan como Q'_i considerando la siguiente transformación:

$$(A.23) \quad Q_i = \left(\frac{\hbar^2}{\lambda_i} \right)^{\frac{1}{4}} Q'_i$$

donde $\hbar = h/2\pi$, siendo h la constante de Plank ($h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$), [104].

Así, las coordenadas normales adimensionales se expresan en función de las coordenadas normales como:

$$(A.24) \quad Q'_i = \left(\frac{\lambda_i}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{4}} Q_i$$

En función de estas coordenadas normales adimensionales, la forma de la energía potencial de la ecuación A.22 se expresará como:

$$(A.25) \quad V = \frac{hc}{2!} \omega_i Q_i'^2 + \frac{hc}{3!} \omega_{ijk} Q'_i Q'_j Q'_k + \frac{hc}{4!} \omega_{ijkl} Q'_i Q'_j Q'_k Q'_l + \dots \quad (i, j, k, l = 1, 2, \dots, n)$$

donde los parámetros ω_i , ω_{ijk} , ω_{ijkl} se expresarán en unidades del tipo inversa de la distancia, normal-

²La frecuencia mide el número de oscilaciones por segundo, por tanto, su unidad natural es s^{-1} ; sin embargo, en espectroscopía vibracional se suele expresar en términos de la inversa de la longitud de onda del movimiento oscilatorio (ondulatorio) y expresándose entonces en unidades de la inversa de una distancia o número de ondas, siendo por ello que a la frecuencia obtenida en las soluciones de cada una de la ecuaciones diferenciales se les transforma dividiéndolas por la velocidad de la luz c , por lo que la frecuencia real, en s^{-1} , vendría dada por el producto $c \omega_k$.

mente en cm^{-1} , es decir, en unidades de la magnitud número de ondas más que de frecuencia propiamente, en otras palabras.

A.1.6. Expresión de las coordenadas internas en función de las coordenadas normales adimensionales.

A.1.6.1. Expresión de las coordenadas internas rectilíneas en función de las coordenadas normales adimensionales

Si se considera una molécula compuesta por N átomos, para la que se han definido m coordenadas internas rectilíneas en la descripción de las vibraciones de sus N átomos (es decir, de sus vibraciones moleculares), y con n grados de libertad vibracionales, el proceso de transformación entre el sistema de m coordenadas internas lineales definido para una determinada molécula y el correspondiente sistema de n coordenadas normales asociado a dicha molécula se puede esquematar de la forma:

(A.26)

$$\boxed{\{Q'_1, Q'_2, \dots, Q'_n\}} \xrightarrow{H} \boxed{\{Q_1, Q_2, \dots, Q_n\}} \xrightarrow{\mathcal{L}} \boxed{\{q_1, q_2, \dots, q_{3N}\}} \xrightarrow{M^{-1}} \boxed{\{x_1, x_2, \dots, x_{3N}\}} \xrightarrow{B} \boxed{\{r_1, r_2, \dots, r_m\}}$$

siendo:

- $\{r_1, r_2, \dots, r_m\}$ el sistema de m coordenadas internas rectilíneas definido, $\{x_1, x_2, \dots, x_{3N}\}$ el sistema de $3N$ CCs de desplazamientos atómicos utilizadas, $\{q_1, q_2, \dots, q_{3N}\}$ el correspondiente sistema, asociado al anterior, de CCs ponderadas en masa y $\{Q_1, Q_2, \dots, Q_n\}$ el sistema de n coordenadas normales, asociado al anterior, y $\{Q'_1, Q'_2, \dots, Q'_n\}$ el sistema, asociado a este último, de coordenadas normales adimensionales.
- B la matriz definida a partir de los coeficientes lineales B_i^a que determinan la expresión del conjunto de las m coordenadas internas como función lineal de las $3N$ coordenadas cartesianas. Expresión que se obtiene aproximando linealmente las funciones geométricas que determinan las coordenadas cartesianas de cada coordenada interna considerada. Esto es:

$$(A.27) \quad r_i = B_i^a x_a \quad (i = 1, 2, \dots, m), \quad (a = 1, 2, \dots, 3N)$$

- M^{-1} la inversa de la matriz de las ponderaciones en masa definida en la ecuación A.4
- \mathcal{L} la matriz de paso que transforma el sistema de CCs ponderadas en masa en el sistema de coordenadas normales tal como se establece en la ecuación A.15
- H la matriz diagonal definida como:

$$(A.28) \quad H = \frac{1}{\sqrt{\hbar}} \Lambda^{1/4}$$

siendo Λ la matriz diagonal cuyos elementos son los valores propios λ_i no nulos, matriz definida en la ecuación A.18. La matriz H es la que determina la transformación del sistema de coordenadas normales en el sistema de coordenadas normales adimensionales, según queda establecido en la ecuación A.24.

Teniendo en cuenta estas transformaciones, la expresión de las coordenadas internas rectilíneas en términos de las coordenadas normales adimensionales se puede establecer, de forma general, como:

$$(A.29) \quad r = Lq'$$

siendo T la matriz asociada a la transformación que se obtiene como producto de las matrices asociadas a las sucesivas transformaciones lineales que permiten expresar al sistema de m coordenadas internas lineales, r , en función del sistema de las n coordenadas normales adimensionales, Q' , tal como se ha establecido en este apartado A.1.6. Así, considerando la expresión A.26, T se define como:

$$(A.30) \quad L = H \cdot \mathcal{L} \cdot M^{-1} \cdot B$$

siendo H, \mathcal{L}, M^{-1} y B las matrices detalladas en dicha expresión A.26.

A.1.6.2. Expresión de las coordenadas internas curvilíneas en función de las coordenadas normales adimensionales

El hecho de considerar el sistema de coordenadas internas curvilíneas supone que la transformación del sistema de coordenadas cartesianas al sistema de coordenadas internas reflejado en el esquema A.1.6 no es lineal sino que se establece a partir de un desarrollo en serie de potencias de la forma:

$$(A.31) \quad r_i = B_i^a x_a + \frac{1}{2!} B_i^{ab} x_a x_b + B_i^{abc} x_a x_b x_c \dots \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, m; \quad a, b = 1, 2, \dots, 3N$$

donde los coeficientes que determinan los sumandos no lineales de dicha transformación, B_{ab}^i, B_{abc}^i , ya no conforman una matriz, como lo hacían los coeficientes lineales B_a^i que conformaban la matriz que hemos llamado B , sino tensores de rangos tres, cuatro, etc. que, en general, siguiendo la notación establecida en [39], se notan, en conjunto, como B^* y que permiten expresar la ecuación A.31 en la forma [4, 39]:

$$(A.32) \quad r = B^* \cdot x$$

Como consecuencia, la matriz que determinaba la transformación lineal del sistema de coordenadas normales en el sistema de coordenadas internas rectilíneas, que se ha definido en la ecuación A.30 y llamado L , no será, en este caso, una matriz sino un conjunto de tensores de multiplicación, a los que, en conjunto, se notarán por L^* y que permiten expresar las coordenadas internas en términos de las coordenadas normales adimensionales en la forma resumida:

$$(A.33) \quad r = L^* \cdot q'$$

esto es, de forma extendida:

$$(A.34) \quad r_i = L_i^s q'_s + \frac{1}{2!} L_i^{st} q'_s q'_t + L_i^{stu} q'_s q'_t q'_u \dots \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, m; \quad s, t, u = 1, 2, \dots, n$$

Teniendo en cuenta que la transformación entre las coordenadas cartesianas y las coordenadas normales adimensionales es lineal, siguiendo el esquema A.26 del apartado anterior, la misma se puede expresar en la forma:

$$(A.35) \quad x = A \cdot q'$$

siendo A la matriz definida por el producto:

$$(A.36) \quad A = N \cdot \mathcal{L} \cdot M^{-1}$$

Los coeficientes que conformarán los tensores de rango dos, tres y cuatro de L^* , que determinan la expresión polinómica multivariante V , dada en la ecuación A.34 serán:

- $L_s^i = B_a^i A_s^a$, que coinciden con los correspondientes elementos de la fila i y de la columna s de la matriz L , definida en la ecuación A.30 para el caso de las coordenadas internas curvilíneas.

- $L_{st}^i = B_{ab}^i A_s^a A_t^b$
- $L_{stu}^i = B_{abc}^i A_s^a A_t^b A_u^c$

para $i = 1, 2, \dots, m$; $s, t, u = 1, 2, \dots, n$; $a, b, c, d = 1, 2, \dots, 3N$. Se ha notado como A_k^f al elemento que ocupa la posición (f, k) de la matriz A .

A.2. Relaciones entre el campo de fuerzas en términos de coordenadas internas y el correspondiente campo de fuerzas en términos de coordenadas normales adimensionales

Con el objetivo de obtener valores numéricos concretos para los CF canónicos de la molécula de borano (BH_3) en coordenadas internas curvilíneas, aplicando la propuesta formulada en el capítulo de teoría general, se ha utilizado, por un lado, un conjunto de valores de constantes de fuerza hasta orden cuatro, esto es, un campo de fuerzas cuártico, calculado expresamente para este trabajo, en coordenadas normales ponderadas en masa y en colaboración con la Dra. D^a. Juana Vázquez Quesada, del Center for Theoretical Chemistry del Department of Chemistry and Biochemistry de la University of Texas at Austin (USA), a un nivel muy alto de teoría, haciendo uso de la metodología coupled cluster, de la que asimismo se hizo uso, por otro lado, a niveles de cálculo semejantes, en un par de trabajos acerca también de la molécula BH_3 , aparecidos en la bibliografía en estas dos últimas décadas [55, 56], pero usando en ambos de ellos coordenadas de simetría, en lugar de coordenadas normales adimensionales, como ha sido hecho esto último en nuestro caso. Los resultados de uno y de los otros se compararán entre sí, y, para ello, se expresará previamente cada uno de ellos en forma canónica en coordenadas internas curvilíneas (CIVs).

El desarrollo polinómico del potencial en términos de las coordenadas normales adimensionales se expresa en la forma establecida en la ecuación A.25. Sus coeficientes ω^i , ω^{ijk} , ω^{ijkl} (que se han expresado en $c m^{-1}$) corresponden a las constantes de fuerza cuyos valores fueron calculados para este trabajo, tal y como se ha comentado anteriormente, en colaboración con la Dra. D^a Juana Vázquez Quesada.

Ha sido necesario, pues, obtener, primero, las expresiones de las transformaciones de las coordenadas normales adimensionales en coordenadas internas, expresiones que se han establecido en el apartado A.1.6.

Posteriormente se han obtenido las expresiones de los CF en términos de coordenadas internas en función de los CF en términos de coordenadas normales adimensionales. Para ello, se ha considerado la expresión polinómica de grado cuatro de V en términos de las coordenadas internas, esto es:

$$(A.37) \quad V = \frac{1}{2!} f^{ij} r_i r_j + \frac{1}{3!} f^{ijk} r_i r_j r_k + \frac{1}{4!} f^{ijkl} r_i r_j r_k r_l,$$

cuyos coeficientes f^{ij} , f^{ijk} , f^{ijkl} constituyen, respectivamente, los CF cuadráticos, cúbicos y cuárticos en términos de las coordenadas internas y, por otro, la correspondiente expresión polinómica de grado cuatro de V en términos de las coordenadas normales adimensionales, establecida en la ecuación A.25.

Dicha expresión de los CF en términos de coordenadas internas, en función de los CF en términos de las coordenadas normales adimensionales adoptará una forma distinta según que las coordenadas internas sean consideradas como rectilíneas ó como curvilíneas. Así, en los siguientes dos subapartados se tratarán uno y otro caso.

A.2.1. Expresión de los CF en términos de coordenadas internas rectilíneas en función de los CF en coordenadas normales

Aplicando la transformación de las coordenadas internas en coordenadas normales adimensionales, establecida en la ecuación A.30, a la expresión del potencial en términos de las coordenadas internas de la ecuación A.37, se obtiene que:

$$(A.38) \quad V = \frac{1}{2!} f^{ij} L_i^a L_j^b q'_a q'_b + \frac{1}{3!} f^{ijk} L_i^a L_j^b L_k^c q'_a q'_b q'_c + \frac{1}{4!} f^{ijkl} L_i^a L_j^b L_k^c L_l^d q'_a q'_b q'_c q'_d$$

$$(i, j, k, l = 1, 2, \dots, m) \quad (a, b, c, d = 1, 2, \dots, n)$$

De esta manera, como la expresión del potencial de la ecuación A.38 ya está en términos de las coordenadas normales adimensionales, la misma debe ser equivalente a la establecida en la ecuación A.25, pudiendo entonces establecerse la equivalencia entre los coeficientes de dichas expresiones polinómicas en la forma:

$$(A.39) \quad \begin{aligned} \omega^a &= f^{ij} L_i^a L_j^b \\ \omega^{abc} &= f^{ijk} L_i^a L_j^b L_k^c \\ \omega^{abcd} &= f^{ijkl} L_i^a L_j^b L_k^c L_l^d \end{aligned}$$

Las constantes de fuerza armónicas en términos de coordenadas normales, por su forma de definir las, son los valores propios que determinan a la matriz diagonal que se ha llamado Λ , definida en la ecuación A.18. Por tanto, solo son no nulas las constantes de fuerza de la forma ω^{aa} que, para simplificar, se ha escrito como ω^a .

A.2.2. Generalización de las expresiones de los CF en términos de coordenadas internas curvilíneas en función de los CF en coordenadas normales

Siguiendo la metodología desarrollada en la referencia [39], considerando la expresión del potencial en términos de las coordenadas internas de la ecuación 2.1, sustituyendo en ella las expresiones de las coordenadas internas curvilíneas en función de las coordenadas normales adimensionales que se han obtenido en las ecuaciones A.34 y A.1.6.2, y comparando la expresión resultante con la expresión del potencial en términos de las coordenadas normales adimensionales que, de forma general, se ha establecido en A.25, se concluyen las siguientes relaciones entre el campo de fuerzas en términos de coordenadas internas curvilíneas y el correspondiente en términos de coordenadas normales adimensionales:

$$(A.40) \quad \begin{aligned} \omega^a &= f^{ij} L_i^a L_j^a \\ \omega^{abc} &= f^{ijk} L_i^a L_j^b L_k^c + f^{ij}(L_i^{ab} L_j^c + L_i^{ac} L_j^b + L_i^{bc} L_j^a) \\ \omega^{abcd} &= f^{ijkl} L_i^a L_j^b L_k^c L_l^d + f^{ijk}(L_i^{ab} L_j^c L_k^d + L_i^{ac} L_j^b L_k^c + L_i^{ad} L_j^b L_k^c + L_i^{bc} L_j^a L_k^d + L_i^{bd} L_j^a L_k^c + L_i^{cd} L_j^a L_k^b) + \\ &+ f^{ij}(L_i^{ab} L_j^{cd} + L_i^{ac} L_j^{bd} + L_i^{ad} L_j^{bc}) + f^{ij}(L_i^{abc} L_j^d + L_i^{abd} L_j^c + L_i^{acd} L_j^b + L_i^{bcd} L_j^a) \end{aligned}$$

Estas expresiones se han utilizado para calcular valores numéricos del campo de fuerzas canónico, en términos de coordenadas internas, asociado a la molécula de BH_3 , a partir de los datos esultantes de nuestro

A.2. Relaciones entre el campo de fuerzas en términos de coordenadas internas y el correspondiente campo de fuerzas en términos de coordenadas normales adimensionales 151

trabajo de colaboración con la Dra. D^a Juana Vázquez Quesada, relativos al CF de dicha molécula expresada en términos de coordenadas normales, y de la matriz \mathcal{L} , datos ya referidos al inicio del apartado [A.2](#).

B

APLICACIÓN DE LAS SERIES DE MOLIEN PARA LA CLASIFICACIÓN DE LAS CONSTANTES DE FUERZA

Para analizar las vibraciones de los átomos de una molécula se debe considerar un determinado sistema de coordenadas que permita describir los desplazamientos de dichos átomos. En términos del sistema considerado, se definen las llamadas constantes de fuerza, cuadráticas, cúbicas, cuárticas, etc, como los coeficientes de la forma polinómica del potencial definida en función de las coordenadas utilizadas. La simetría molecular posibilita una clasificación de las constantes de fuerza, referidas a cualquier sistema de coordenadas, ya que la función potencial debe ser invariante ante cualquier operación del grupo de simetría al que pertenezca la molécula. Dado el significado físico de dichas constantes de fuerza y la relevancia de estos parámetros en el estudio de las vibraciones moleculares, la determinación de la dimensión del conjunto de las clases de equivalencia y de las constantes de fuerza que son equivalentes entre sí es un proceso básico en análisis vibracional.

En este trabajo hemos aplicado el proceso propuesto por E. Martínez [64] para determinar el número de constantes de fuerza distintas que están asociadas a una molécula cuando se utiliza un determinado sistema de coordenadas para describir las vibraciones de sus átomos. Este proceso está basado en el teorema de Molien sobre invariantes algebraicos en grupos finitos. Este teorema proporciona un algoritmo para determinar la dimensión del conjunto cociente que se obtiene cuando se establece una relación de equivalencia en un grupo finito. A continuación se expone de forma resumida este resultado y cómo se ha aplicado al caso de las moléculas $X Y_3(D_{3h})$, $X Y_4(T_d)$ y $X Y_3 Z(C_{3v})$, que son las que se han estudiado en esta tesis.

B.1. Clasificación de las constantes de fuerza en base a la simetría molecular

La clasificación de las constantes de fuerza de un determinado orden asociadas a una molécula en términos de un determinado sistema de coordenadas viene determinada por las operaciones de simetría correspondientes al grupo puntual al que pertenezca la molécula. En la exposición de este proceso de clasificación de las constantes de fuerza se establecen las siguientes consideraciones:

- Se define el grupo G como el grupo algebraico compuesto por cada una de las operaciones correspondientes al grupo puntual de simetría, al que pertenece una determinada molécula, en el que se ha definido la operación interna composición de operaciones.
- Se define \mathcal{X} como el conjunto de las coordenadas que se estén considerando para describir los desplazamientos atómicos de la vibración molecular considerada. Cada una de las operaciones de simetría $g \in G$ se va a aplicar sobre el conjunto \mathcal{X} .
- Se van a considerar, por separado, los distintos conjuntos de constantes de fuerza de un determinado orden (cuadrático, cúbico, cuártico, etc), que se han definido como los respectivos coeficientes de los monomios (cuadráticos, cúbicos, cuárticos, etc) de la expresión polinómica del potencial. Así, por ejemplo, una constante de fuerza cúbica se notará por \mathcal{F}^{ijk} y estará asociada al monomio $x_i x_j x_k$ de la expresión polinómica del potencial, asociado a la molécula que se esté considerando, siendo $x_i, x_j, x_k \in \mathcal{X}$.
- Se definen como $\mathcal{F}(\mathcal{X})^n$ a los conjuntos de constantes de fuerza de orden n definidas en términos del sistema de coordenadas que forma el conjunto \mathcal{X} .

Se establece una relación de equivalencia en cada uno de los conjuntos $\mathcal{F}(\mathcal{X})^n$ de las constantes de fuerzas de un determinado orden, correspondientes a una determinada molécula, en términos de un determinado sistema de coordenadas. Dicha relación se define de la siguiente forma:

Definición B.1.1. *Relación de equivalencia entre las constantes de fuerza del mismo orden correspondientes a una molécula debido a la simetría molecular.*

- *Sea una molécula \mathcal{M} , un conjunto de coordenadas \mathcal{X} (definido para referenciar los desplazamientos atómicos correspondientes a una de las vibraciones de esa molécula) y G el grupo puntual de simetría al que pertenece dicha molécula.*
- *Se considera la forma polinómica del potencial, V , referido al sistema de coordenadas, \mathcal{X} , cuyos coeficientes son las llamadas constantes de fuerza.*

Se establece la siguiente relación entre las constantes de fuerza del mismo orden:

Una constante de fuerza es equivalente a otra si existe una transformación de simetría $g \in G$ de forma que, las coordenadas que forman parte de los monomios asociados a la primera constante de fuerza se transformen por g , una a una, en las coordenadas que forman parte de los monomios asociados a la segunda constante de fuerza.

La relación definida en B.1.1 es de equivalencia y permite clasificar al conjunto de las constantes de fuerza de una molécula de un determinado orden.

Ejemplo B.1.2. Como ejemplo, consideremos una determinada operación de simetría $g \in G$ y un monomio cúbico de la forma $x_i x_j x_k$, siendo $x_i, x_j, x_k \in X$. A este monomio le corresponderá como coeficiente en la expresión polinómica del potencial la constante de fuerza de orden tres \mathcal{F}^{ijk} . Entonces, \mathcal{F}^{ijk} será equivalente a \mathcal{F}^{rst} si $\exists g \in G$ tal que la imagen por g del conjunto $\{x_i, x_j, x_k\}$ coincide con el conjunto $\{x_r, x_s, x_t\}$.

B.2. Teorema de Molien para determinar el número de clases de equivalencia entre las constantes de fuerza

El teorema de Molien aporta un algoritmo que permite calcular el número de clases de equivalencia que se establecen entre los distintos grupos de constantes de fuerza, esto es, entre las constantes de fuerza cuadráticas, entre las cúbicas, entre las cuárticas, etc, en términos del sistema de coordenadas al que estén referidas.

Definición B.2.1 (Potencia simétrica). *Sea una molécula perteneciente a un grupo de simetría G , cuyos desplazamientos atómicos están descritos por un conjunto de coordenadas¹ \mathcal{X} , se define la potencia simétrica de grado n de \mathcal{X} como el conjunto de monomios homogéneos en \mathcal{X} de grado n , esto es:*

$$(B.1) \quad S^n(\mathcal{X}) = \{x_1^{p_1} x_2^{p_2} \cdots x_i^{p_i} : p_1 + p_2 + \cdots + p_i = n; x_1, x_2, \dots, x_i \in \mathcal{X}; p_1, p_2, \dots, p_i \in \mathbb{N}\}$$

Ejemplo B.2.2. Si $\mathcal{X} = \{a, b, c\}$, los conjuntos de las potencias simétricas de grados uno y dos serían los siguientes:

$$(B.2) \quad \begin{aligned} S^1(\mathcal{X}) &= \{a, b, c\} \\ S^2(\mathcal{X}) &= \{a^2, ab, ac, b^2, bc, c^2\} \end{aligned}$$

Proposición B.2.3. *Se considera la aplicación Φ entre el conjunto $S^n(\mathcal{X})$ y el conjunto $F^n(\mathcal{X})$ de las constantes de fuerza de orden n referidas a las coordenadas contenidas en \mathcal{X} de la siguiente forma:*

$$(B.3) \quad \Phi(x_1^{p_1} x_2^{p_2} \cdots x_i^{p_i}) = \frac{\partial^n V}{\partial x_1^{p_1} \partial x_2^{p_2} \cdots \partial x_i^{p_i}},$$

siendo V la expresión polinómica del potencial de grado n .

Esta aplicación es biyectiva y además se verifica que:

$$(B.4) \quad \Phi(g(x)) = g(\Phi(x)), \quad x \in S^n(\mathcal{X})$$

Esta propiedad permite identificar a los monomios del conjunto $S^n(\mathcal{X})$ con el conjunto de las constantes de fuerzas de orden n . Además, para cualquier operación de simetría, g , del grupo G se conserva esta identificación.

Definición B.2.4 (Órbita). *Dado un conjunto F donde se ha definido una relación de equivalencia a partir de una operación de simetría, se define como órbita a una clase de elementos simétricamente equivalentes de F*

Definición B.2.5 (Matriz asociada a una operación de simetría). *Dada una operación de simetría $g \in G$ definida en un conjunto \mathcal{X} , compuesto por p elementos, la matriz asociada a la operación de simetría g está definida, por filas, por las coordenadas, para cada $x_i \in \mathcal{X}$, de $g(x_i)$ con respecto al sistema de coordenadas \mathcal{X} . Dicha matriz tendrá dimensión $p \times p$ y se notará como $\Delta(g)$.*

Teorema B.2.6 (Teorema de Molien). *El número de órbitas del conjunto $S^n(\mathcal{X})$ viene dado por el coeficiente de t^n en el desarrollo en serie de potencias de la siguiente expresión racional en t :*

$$(B.5) \quad M(t) = \frac{1}{|G|} \sum_{g \in G} \frac{1}{\det(\Delta(e) - t \Delta(g))}$$

Se ha representado por $|G|$ al número de elementos que generan al grupo G , por $\Delta(g)$ a la matriz asociada a la operación $g \in G$ definida en el conjunto \mathcal{X} y por e al elemento identidad del grupo G .

Así, si se calcula la función $M(t)$, definida en B.5 para una molécula cuyo grupo de simetría asociado es G y cuyos desplazamientos atómicos para una determinada vibración de la misma se han referido en términos de un sistema de coordenadas que componen el conjunto \mathcal{X} , el desarrollo en serie de potencias de $M(t)$, en

¹Estas coordenadas pueden ser de cualquier tipo: desplazamientos cartesianos, coordenadas internas, coordenadas de simetría, etc.

un entorno de $t = 0$, tendrá la expresión:

$$(B.6) \quad a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + \dots$$

Aplicando el teorema de Molien, se deduce que el número de clases de equivalencia, en el conjunto de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas, cuárticas, etc referidas al sistema de coordenadas \mathcal{X} , coincide, respectivamente, con a_2, a_3, a_4 y así sucesivamente.

B.3. Aplicación del teorema de Molien para determinar el número de constantes de fuerza asociadas a las moléculas del tipo $X Y_3(D_{3h})$

B.3.1. Grupo de simetría D_{3h}

El grupo de las operaciones de simetría, al que se ha llamado G en la exposición teórica anterior, será, en este caso, $G = D_{3h}$.

Las operaciones de este grupo de simetría se definen considerando los elementos de simetría que lo caracterizan. Dichos elementos, que pasan todos por el átomo central X , son los siguientes: un eje de rotación C_3 (perpendiculares al plano molecular) y tres ejes de rotación C_2 (conteniendo a cada uno de los tres átomos Y), un plano de simetría σ_h (correspondiente al plano molecular cuando la molécula está en equilibrio), tres planos de simetría σ_v (perpendiculares al plano molecular y determinados por cada uno de los tres átomos Y), y un eje de rotación-reflexión S_3 determinado por el eje de rotación C_3 y por el plano de simetría σ_h .

Las operaciones de simetría que generan al grupo G se obtienen a través de éstos elementos y son las siguientes:

- Operación E , es la operación de simetría que deja invariante a cada átomo.
- Operación C_3 , es la rotación de 120° con respecto al eje C_3 .
- Operación C_3^2 , es la rotación de 240° con respecto al eje C_3 .
- Tres operaciones C_2^1 que son tres rotaciones de 180° respecto a cada uno de los ejes C_2 .
- Operación σ_h , es la reflexión con respecto al plano horizontal de simetría σ_h .
- Tres operaciones σ_v que son tres reflexiones con respecto a cada uno de los planos de simetría verticales σ_v .
- Operación S_3^1 , es la rotación de 120° respecto al eje C_3 seguida de una reflexión con respecto al plano σ_h .
- Operación S_3^2 , es la rotación de 240° respecto al eje C_3 seguida de una reflexión con respecto al plano σ_h .

El conjunto G de las operaciones de simetría que se definen para esta molécula, que en este caso son las operaciones que generan al grupo D_{3h} , está compuesto por estas 12 operaciones antes descritas.

Para clasificar las constantes de fuerza asociadas a este tipo de moléculas se necesita establecer el conjunto de coordenadas con respecto a las cuales está definido el potencial V . Se va a tratar aquí tanto el caso de las constantes de fuerza definidas en términos del sistema de coordenadas internas de valencia simples (CIVs) como del sistema de coordenadas de simetría independientes (CSIs) que se han utilizado en el desarrollo de esta tesis.

B.3.2. Numero de clases de equivalencia entre las constantes de fuerza asociadas a las moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$ referidas a coordenadas internas de valencia simples

B.3.2.1. Sistema de coordenadas internas de valencia simples definidos para este tipo de moléculas

En el estudio de este tipo de moléculas desarrollado en este trabajo se ha considerado el siguiente sistema de siete coordenadas internas de valencia simples (CIVs) para describir los desplazamientos atómicos:

$$(B.7) \quad \begin{aligned} r_i &= \Delta R_i = R_i - R_0 \quad (i = 1, 2, 3) \\ r_{i+3} &= \Delta \theta_i = \theta_i - \theta_0 \quad (i = 1, 2, 3) \\ r_7 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3), \end{aligned}$$

representando: R_i a las respectivas longitudes actuales de los enlaces $X - Y(i)$ y R_0 a la longitud del enlace común $X - Y(i)$ en equilibrio; θ_i a los respectivos ángulos interenlaces actuales y $\theta_0 = \frac{2\pi}{3}$, al ángulo interenlaces de la molécula en equilibrio; γ_i a los ángulos determinados por el vector director de la recta determinada por el enlace $X - Y(i)$ y el plano determinado por los dos enlaces adyacentes $X - Y_j$ ($j \neq i$) para $i = 1, 2, 3$.

El conjunto \mathcal{X} , definido en el apartado B.1, sobre el que actúan las operaciones de simetría del grupo D_{3h} estaría compuesto, en este caso, por las siete coordenadas internas que se han utilizado, esto es:

$$(B.8) \quad \mathcal{X} = \{r_1, r_2, \dots, r_7\}$$

B.3.2.2. Cálculo del número de clases de equivalencia que se establecen en los conjunto de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas referidas a las coordenadas internas de valencia simples.

Se han representado matricialmente cada una de las 12 transformaciones de simetría, descritas en el apartado anterior, considerando la definición B.2.5 de matriz asociada a una operación de simetría g , y se les ha denominado, como se refirió anteriormente, por $\Delta g(\mathcal{X})$. Una vez obtenidas las 12 matrices asociadas a las diferentes operaciones de simetría $g \in G$, se ha aplicado la ecuación B.5 y se ha desarrollado en serie de potencias la expresión racional resultante $M(t)$.

El proceso de cálculo se ha desarrollado utilizando el programa *mathematica* (Anexo: "Series de Molien para las moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$ ") y se ha obtenido, como resultado del desarrollo en serie de $M(t)$, el siguiente polinomio de grado cuatro:

$$(B.9) \quad 1 + 2t + 7t^2 + 16t^3 + 35t^4$$

Así, aplicando el Teorema de Molien, se concluye que existen 7 clases de constantes cuadráticas distintas, 16 cúbicas y 35 cuárticas para este tipo de moléculas cuando dichas constantes de fuerza están expresadas en términos de las coordenadas internas definidas en B.3.1.

B.3.3. Clasificación de las constantes de fuerza referidas a coordenadas de simetría, asociadas a las moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$

B.3.3.1. Sistema de coordenadas de simetría

Dado que el número de grados de libertad vibracionales para moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$ viene dado por $n = 3N - 6 = 3 \times 4 - 6 = 6$, en este trabajo se ha considerado un conjunto de seis coordenadas de simetría independientes para este tipo de moléculas, definidas a partir de una transformación lineal ortonormal del sistema de 7 coordenadas internas definido en la ecuación B.7. Dicha transformación viene determinada por la definición que se tome para las 6 CSIs en función de las 7 CIVs. Dado que dicha definición fue establecida en la forma expresada en la ecuación 2.45, la matriz correspondiente a la citada transformación será la siguiente:

$$(B.10) \quad S = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix}$$

B.3.3.2. Cálculo del número de clases de equivalencia que se establecen en el conjunto de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas referidas a las coordenadas de simetría.

El cálculo de las representaciones matriciales de cada una de las 12 operaciones de simetría, ahora definidas en el conjunto $S(\mathcal{X})$ constituido por las 6 coordenadas de simetría independientes, se ha hecho a partir de las representaciones matriciales $\Delta g(\mathcal{X})$, ya obtenidas para el caso de las coordenadas internas en el apartado B.3.2.2. Teniendo en cuenta que S representa a una transformación ortonormal, se verifica que:

$$(B.11) \quad \Delta g(S(\mathcal{X})) = S \cdot \Delta g(\mathcal{X}) \cdot S^T$$

Una vez calculadas las representaciones matriciales $\Delta g(S(\mathcal{X}))$, se ha aplicado la ecuación B.5 para calcular el número de clases de equivalencia distintas que se establecen entre las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas. El proceso de cálculo se ha desarrollado utilizando el programa *mathematica* (Anexo "Series de Molien para moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$) y se ha obtenido la siguiente expresión polinómica para el correspondiente desarrollo en serie de hasta grado cuatro de la función racional $M(t)$:

$$(B.12) \quad 1 + t + 5t^2 + 9t^3 + 19t^4$$

Se concluye, por lo tanto, que existen 5 clases de equivalencia de constantes de fuerza cuadráticas distintas, 9 cúbicas y 19 cuárticas, para este tipo de moléculas, cuando se expresan estas constantes de fuerza en términos del conjunto de coordenadas de simetría independientes definido en este trabajo, para este tipo de moléculas.

B.4. Aplicación del teorema de Molien para determinar el número de constantes de fuerza asociadas a las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$.

B.4.1. Operaciones de simetría correspondientes al grupo de simetría T_d

El grupo de las operaciones de simetría, G , asociado a este tipo de moléculas estará compuesto por las operaciones de simetría que generan el grupo puntual T_d .

Para establecer los elementos de simetría asociados a este tipo de moléculas, se considera que el átomo X se sitúa en el centro de la molécula y que por él pasan los distintos elementos de simetría que caracterizan al grupo puntual T_d , que son los siguientes: cuatro ejes de rotación C_3 (que pasan por cada uno de los cuatro átomos Y , tres ejes de rotación C_2 (que biseccionan cada dos aristas opuestas del tetraedro determinado por los cuatro átomos Y), seis planos de simetría σ_d (determinado, cada uno de ellos, por cada dos ejes de rotación C_3), tres ejes de rotación-reflexión S_4 (determinados por las rotaciones con respecto a cada uno de los tres ejes C_2 seguida por la correspondiente reflexión en el plano de simetría perpendicular a dicho eje).

Las operaciones de simetría independientes, que generan al grupo T_d , se obtienen a través de éstos elementos de simetría y son las siguientes:

- Operación E , es la operación de simetría que deja invariante a cada átomo.
- Cuatro operaciones C_3 , son las rotaciones de 120° con respecto a cada uno de los cuatro ejes C_3 .
- Cuatro operaciones C_3^2 , son las rotaciones de 240° con respecto a cada uno de los cuatro ejes C_3 .
- Tres operaciones C_2^1 , son las tres rotaciones de 180° respecto a cada uno de los tres ejes C_2 .
- Seis operaciones σ_i , son las reflexiones con respecto a los seis planos de simetría.
- Tres operaciones S_4^1 , son las rotaciones de 90° con respecto a cada uno de los tres ejes C_2 seguida, cada una de ellas, por la reflexión con respecto al plano de simetría σ_d perpendicular al eje considerado.
- Tres operaciones S_4^3 , son las rotaciones de 270° con respecto a cada uno de los tres ejes C_2 seguida, cada una de ellas, por la reflexión con respecto al plano de simetría σ_d perpendicular al eje considerado.

Por lo tanto, el grupo que se ha llamado G en el planteamiento teórico de este proceso de clasificación y que, en este caso, coincide con el grupo puntual T_d está compuesto por estas 24 operaciones antes descritas.

B.4.2. Número de clases de equivalencia entre las constantes de fuerza asociadas a las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$ referidas al sistema de coordenadas internas de valencia simples (CIVs).

B.4.2.1. Sistema de coordenadas internas de valencia simples definidos para este tipo de moléculas

En el análisis de los movimientos vibracionales de los átomos que componen este tipo de moléculas se ha definido el siguiente sistema de 10 coordenadas internas:

$$(B.13) \quad \begin{aligned} r_i &= R_i - R_0 \quad (i = 1, 2, 3, 4) \\ r_5 &= \theta_{12} - \theta_0; \quad r_6 = \theta_{13} - \theta_0; \quad r_7 = \theta_{14} - \theta_0 \\ r_8 &= \theta_{23} - \theta_0; \quad r_9 = \theta_{24} - \theta_0; \quad r_{10} = \theta_{34} - \theta_0, \end{aligned}$$

representando R_0 la longitud común de los cuatro enlaces en equilibrio, θ_0 el ángulo tetraédrico de la molécula en equilibrio, R_i ($i = 1, 2, 3, 4$) las respectivas longitudes de dichos cuatro enlaces en un determinado instante y θ_{ij} el ángulo en un determinado instante entre dos enlaces $X-Y(i)$ y $X-Y(j)$, $i < j$, ($i, j = 1, 2, 3, 4$). De esta forma, para este tipo de moléculas, el conjunto \mathcal{X} que se ha definido en el apartado B.1 estaría generado por estas diez coordenadas internas, esto es:

$$(B.14) \quad \mathcal{X} = \{r_1, r_2, \dots, r_{10}\}$$

B.4.2.2. Aplicación del Teorema de Molien para calcular el número de clases de constantes de fuerza referidas a las coordenadas internas de valencia simples (CIVs).

Se han representado matricialmente cada una de las 24 transformaciones de simetría, descritas en el apartado B.4.1, que generan al grupo G de operaciones de simetría para las moléculas con simetría T_d , tal como se indica en B.2.5, y se ha aplicado la ecuación B.5, establecida en el Teorema de Molien, considerando el conjunto \mathcal{X} de las 10 coordenadas internas de valencia simples (CIVs) definidas en B.13.

El proceso de cálculo se ha desarrollado utilizando el programa *mathematica* (Anexo "Series de Molien para moléculas del tipo $XY_4(T_d)$) y se ha obtenido el siguiente polinomio:

$$(B.15) \quad 1 + 2t + 7t^2 + 20t^3 + 53t^4$$

De esta forma, se concluye que existen 7 clases de constantes de fuerza cuadráticas distintas, 20 cúbicas y 53 cuárticas para las moléculas del tipo XY_4 , con simetría T_d , cuando se expresan estas constantes de fuerza en términos de las coordenadas internas definidas en B.13.

B.4.3. Cálculo del número de clases de equivalencia que se establecen en los conjunto de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas referidas al sistema de coordenadas de simetría independientes (CSIs).

B.4.3.1. Sistema de coordenadas de simetría definido para las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$.

Teniendo en cuenta que el número de grados de libertad vibracionales para las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$ viene dado por $n = 3N - 6 = 3 \times 5 - 6 = 9$, en este trabajo se ha considerado un conjunto de nueve coordenadas de simetría independientes para este tipo de moléculas. Dicho conjunto está detallado en la ecuación 3.22 del Capítulo 3 y está definido a partir de la transformación lineal ortonormal del sistema de diez coordenadas internas de valencia simples (CIVs) establecido en 3.1. Dicha transformación ortonormal tiene la siguiente matriz asociada:

$$(B.16) \quad S = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{2}{\sqrt{12}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

B.4.3.2. Aplicación del Teorema de Molien para calcular el número de clases de constantes de fuerza referidas a las coordenadas de simetría independientes (CSIs)

Utilizando el programa *mathematica* y en el fichero que se adjunta como Anexo "Series de Molien para moléculas del tipo $X Y_4 (Td)$ ", siguiendo el mismo proceso que se ha expuesto en el apartado B.3.3.2 para el caso de las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$, se han calculado las representaciones matriciales de cada una de las 24 transformaciones de simetría, ahora definidas en el conjunto $S(\mathcal{X})$ de las 9 coordenadas de simetría independientes. A partir de las representaciones matriciales obtenidas, se ha aplicado la ecuación B.5 y se ha calculado la función racional $M(t)$. El desarrollo en serie de potencias de dicha función que se ha obtenido es el que sigue:

$$(B.17) \quad 1 + t + 5t^2 + 13t^3 + 33t^4$$

Se concluye, por lo tanto, que existen 5 clases de equivalencia entre las constantes de fuerza cuadráticas, 13 entre las cúbicas y 33 entre las cuárticas, para este tipo de moléculas, cuando se expresan estas constantes de fuerza en términos del sistema de coordenadas de simetría independientes definido en B.16.

B.5. Aplicación del teorema de Molien para determinar el número de constantes de fuerza asociadas a las moléculas del tipo $X Y_3 Z (C_{3v})$

B.5.1. Operaciones de simetría correspondientes al grupo C_{3v}

En las moléculas del tipo $X Y_3 Z$ con simetría C_{3v} se presentan los siguientes elementos de simetría (todos pasan por el átomo X que está situado en el centro de la molécula): un eje de rotación C_3 , que pasa por el átomo Z , y tres planos de simetría σ_v , que pasan, respectivamente, por el átomo Z y cada uno de los tres átomos Y .

Las operaciones de simetría independientes para el grupo puntual C_{3v} , que se definen a través de éstos elementos de simetría, son las siguientes:

- Operación E , es la operación de simetría que deja invariante a cada átomo.
- Una operación C_3^1 , que es la rotación de 120° con respecto al eje C_3 .
- Una operación C_3^2 , que es la rotación de 240° con respecto al eje C_3 .
- Tres operaciones σ_{v1} , σ_{v2} y σ_{v3} son las respectivas reflexiones con respecto a los tres planos de simetría.

Por lo tanto, el conjunto G de operaciones de simetría, que es el grupo C_{3v} , está compuesto por estos 6 elementos de simetría.

B.5.2. Clasificación de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas asociadas a las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$ referidas al sistema de coordenadas internas de valencia simples (CIVs).

B.5.2.1. Sistema de coordenadas internas de valencia simples definidos para las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$

En el estudio del campo canónico en términos de coordenadas internas de valencia simples desarrollado en esta Tesis, se ha considerado el siguiente sistema de diez coordenadas internas:

$$(B.18) \quad \begin{aligned} r_1 &= R_1 - R_{0Z}; & r_{i+1} &= R_{i+1} - R_{0Y} \quad (i = 1, 2, 3) \\ r_5 &= \theta_{12} - \theta_0; & r_6 &= \theta_{13} - \theta_0; & r_7 &= \theta_{14} - \theta_0 \\ r_8 &= \theta_{23} - \theta_1; & r_9 &= \theta_{24} - \theta_1; & r_{10} &= \theta_{34} - \theta_1, \end{aligned}$$

representando R_i a las respectivas longitudes actuales de los tres enlaces $X-Y(i)$, R_{0Z} a la longitud del enlace $X-Z$ en el equilibrio, R_{0Y} a la longitud común de los tres enlaces del tipo $X-Y$ en el equilibrio. Representando asimismo θ_{i+1} a los correspondientes ángulos interenlaces actuales determinados por dos enlaces del tipo $X-Z$ y $X-Y(i)$, θ_{i+1j} a los correspondientes ángulos actuales determinados por cada dos enlaces distintos del tipo $X-Y(i)$ y $X-Y(j)$, para $i = 1, 2, 3$ y $j = i + 1, \dots, 4$; θ_0 al ángulo común determinado por el enlace $X-Z$ y cada uno de los enlaces del tipo $X-Y$ en el equilibrio y θ_1 al ángulo común determinado por cada dos enlaces distintos del tipo $X-Y$ de la molécula en equilibrio.

Cuando se considera este sistema de coordenadas, el conjunto \mathcal{X} , definido en el apartado B.1, sobre el que actúan las operaciones de simetría del grupo C_{3v} estaría generado, en esta caso, por esas diez coordenadas internas:

$$(B.19) \quad \mathcal{X} = \{r_1, r_2, \dots, r_{10}\}$$

B.5.2.2. Cálculo del número de clases de equivalencia que se establecen en los conjunto de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas referidas a las coordenadas internas de valencia simples (CIVs) para las moléculas del tipo XY_3Z

Se han representado matricialmente cada una de las 6 operaciones de simetría, descritas en el apartado B.5.1, que generan al grupo C_{3v} , tal como se indica en B.2.5. Posteriormente, se ha aplicado la ecuación B.5 considerando el conjunto \mathcal{X} de las 10 coordenadas internas definidas en B.18. El cálculo de la función racional $M(t)$ y su posterior desarrollo en serie de potencias se ha hecho utilizando *mathematica*, se adjunta el fichero de cálculo en el Anexo *Series de Molien para las moléculas del tipo $XY_3Z(c_{3v})$* . La parte hasta de grado cuatro del polinomio que se ha obtenido es:

$$(B.20) \quad 1 + 4t + 16t^2 + 54t^3 + 156t^4$$

Aplicando el Teorema de Molien (B.2.6) se concluye que, si se considera el conjunto de coordenadas internas de valencia simples descrito en B.18 para este tipo de moléculas, existen 16 clases distintas de constantes de fuerza cuadráticas, 54 cúbicas y 156 cuárticas.

B.5.3. Clasificación de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas asociadas a las moléculas del tipo $X Y_3 Z(C_{3v})$ referidas a coordenadas de simetría independientes (CSIs)

B.5.3.1. Sistema de coordenadas de simetría independientes (CSIs) consideradas para las moléculas del tipo $X Y_3 Z(C_{3v})$

Dado que el número de grados de libertad vibracionales para este tipo de moléculas pentatómicas viene dado por $n = 3N - 6 = 3 \times 4 - 6 = 9$, se ha considerado un conjunto de nueve coordenadas de simetría independientes, detallado en la ecuación ?? del Capítulo 4, definidas a partir de una transformación ortonormal del conjunto de diez coordenadas internas de valencia simples, dado en la ecuación 4.2.6. La matriz asociada dicha transformación es la siguiente:

$$(B.21) \quad S = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 - \frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

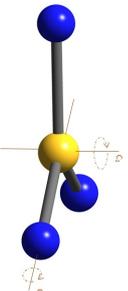
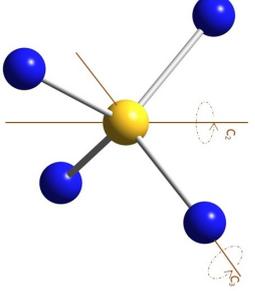
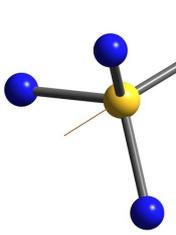
B.5.3.2. Cálculo del número de clases de equivalencia que se establecen en los conjuntos de las constantes de fuerza cuadráticas, cúbicas y cuárticas referidas a las coordenadas de simetría independientes para las moléculas del tipo $X Y_3 Z(C_{3v})$

Siguiendo el mismo proceso que se ha expuesto en el apartado B.3.3.2, para el caso de la molécula $X Y_3(D_{3h})$, se han calculado las representaciones matriciales de cada una de las 6 operaciones de simetría descritas en B.5.1, ahora definidas en el conjunto de las 9 coordenadas de simetría independientes definidas en B.18, se ha aplicado la ecuación B.5 y se ha desarrollado en serie de potencias la expresión racional $M(t)$ obtenida. La parte hasta de grado cuatro del polinomio obtenido es:

$$(B.22) \quad 1 + 3t + 12t^2 + 38t^3 + 102t^4$$

Este polinomio determina, aplicando el teorema de Molien (B.2.6) la existencia de 12 clases de equivalencia distintas entre el conjunto de las constantes de fuerza cuadráticas, 38 entre las cúbicas y 104 entre las cuárticas.

Tabla B.1: Número de constantes de fuerza no equivalentes para moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$, $XY_4(T_d)$ y $XYZ(C_{3v})$ en términos de coordenadas internas de valencia simples (CIVs) y en términos de coordenadas de simetría independientes (CSIs)

Molécula	Sistema de coordenadas internas	Sistema de coordenadas de simetría	Nº de constantes de fuerza distintas en términos de coordenadas internas	Nº de constantes de fuerza distintas en términos de coordenadas de simetría
$XY_3(D_{3h})$ 	$r_1 = R_1 - R_0$ $r_3 = R_3 - R_0$ $r_5 = \theta_{13} - \theta_0$ $r_7 = \frac{1}{\sqrt{3}}(r_1 + r_2 + r_3)$ $r_2 = R_2 - R_0$ $r_4 = \theta_{12} - \theta_0$ $r_6 = \theta_{23} - \theta_0$	$s_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(r_1 + r_2 + r_3)$ $s_2 = r_7$ $s_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2r_1 - r_2 + r_3)$ $s_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2r_4 - r_5 + r_6)$ $s_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_2 - r_3)$ $s_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_5 - r_6)$	Constantes de fuerza cuadráticas: 7 Constantes de fuerza cúbicas: 16 constantes de fuerza cuárticas: 35	Constantes de fuerza cuadráticas: 5 Constantes de fuerza cúbicas: 9 constantes de fuerza cuárticas: 19
$XY_4(T_d)$ 	$r_1 = R_1 - R_0$ $r_3 = R_3 - R_0$ $r_5 = \theta_{12} - \theta_0$ $r_7 = \theta_{14} - \theta_0$ $r_9 = \theta_{23} - \theta_0$ $r_2 = R_2 - R_0$ $r_4 = R_4 - R_0$ $r_6 = \theta_{13} - \theta_0$ $r_8 = \theta_{13} - \theta_0$ $r_{10} = \theta_{34} - \theta_0$	$s_1 = \frac{1}{2}(r_1 + r_2 + r_3 + r_4)$ $s_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2r_5 - r_6 - r_7 - r_8 - r_9 - r_{10})$ $s_3 = \frac{1}{2}(r_1 - r_6 - r_7 - r_8 + r_9)$ $s_4 = \frac{1}{2}(r_1 - r_2 + r_3 - r_4)$ $s_5 = \frac{1}{2}(r_1 - r_2 - r_3 + r_4)$ $s_6 = \frac{1}{2}(r_1 + r_2 - r_3 - r_4)$ $s_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_9 - r_6)$ $s_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_9 - r_6)$ $s_9 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_{10} - r_5)$	Constantes de fuerza cuadráticas: 7 Constantes de fuerza cúbicas: 20 constantes de fuerza cuárticas: 53	Constantes de fuerza cuadráticas: 5 Constantes de fuerza cúbicas: 13 constantes de fuerza cuárticas: 33
$XYZ(C_{3v})$ 	$r_1 = R_1 - R_{0z}$ $r_3 = R_3 - R_{0y}$ $r_5 = \theta_{12} - \theta_0$ $r_7 = \theta_{14} - \theta_0$ $r_9 = \theta_{24} - \theta_0$ $r_2 = R_2 - R_{0y}$ $r_4 = R_4 - R_{0y}$ $r_6 = \theta_{13} - \theta_0$ $r_8 = \theta_{23} - \theta_0$ $r_{10} = \theta_{34} - \theta_0$	$s_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(r_2 + r_3 + r_4)$ $s_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(-r_5 - r_6 - r_7 + r_8 + r_9 + r_{10})$ $s_3 = r_1$ $s_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2r_2 - r_3 - r_4)$ $s_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}(-r_8 - r_9 + 2r_{10})$ $s_5 = \frac{1}{2}(r_1 - r_2 - r_3 + r_4)$ $s_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2r_5 - r_6 - r_7)$ $s_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_3 - r_4)$ $s_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_9 - r_8)$ $s_9 = \frac{1}{\sqrt{2}}(r_6 - r_7)$	Constantes de fuerza cuadráticas: 16 Constantes de fuerza cúbicas: 54 Constantes de fuerza cuárticas: 156	Constantes de fuerza cuadráticas: 12 Constantes de fuerza cúbicas: 38 Constantes de fuerza cuárticas: 102

ÍNDICE GENERAL

Índice de figuras

2.1	Parámetros geométricos correspondientes a las moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$ en el equilibrio ($R_1 = R_2 = R_3$).	30
2.2	Parámetros angulares considerados en el análisis geométrico de las vibraciones de los átomos de las moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$	31
3.1	Coordenadas internas de valencia simples (CIVS) referidas a las deformaciones de los ángulos interenlaces definidas para las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$	53
3.2	Valores de las CFC diagonales cuadráticas f^{*11} y f^{*55} medidas en $aJ\text{Å}^{-2}$ para las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4	75
3.3	Valores de las CFCs cúbicas f^{*111} y f^{*555} medidas en $aJ\text{Å}^{-3}$ para las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4	76
3.4	CFCs cuárticas f^{*1111} y f^{*5555} medidas en $aJ\text{Å}^{-4}$ para las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4	76
3.5	Variación de las constantes f^{*11} , f^{*111} y f^{*1111} en función de la longitud del enlace $C-H$, $Si-H$, $Sn-H$ en Å	78
3.6	Interpolación de las constantes f^{*11} (en $aJ\text{Å}^{-2}$), f^{*111} (en $aJ\text{Å}^{-3}$) y f^{*1111} ($aJ\text{Å}^{-4}$) en función del número atómico de los átomos C , Si y Sn	79
3.7	Interpolación parabólica de las CFCs diagonales f^{*55} , f^{*555} y f^{*5555} en función de la longitud del enlace $X-H$ para las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4	80
3.8	Variación de las constantes f^{*55} (en $aJrad^{-2}$), f^{*555} (en $aJrad^{-3}$) y f^{*5555} ($aJrad^{-4}$) en función del número atómico de los átomos C , Si y Sn	81
4.1	Estructura geométrica de las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$ en equilibrio.	84
4.2	CIVS asociadas a las deformaciones angulares definidas para moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$	85
4.3	Diagrama de barras que representa gráficamente las magnitudes y las variaciones entre los valores de la CFC cuadrática diagonal f^{*11} (expresada en $aJ\text{Å}^{-2}$) relativa a la tensión (stretching) del enlace $X-Z$ para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.	110
4.5	Diagrama de barras que representa gráficamente las magnitudes y las variaciones entre los valores de de la CFC cúbica diagonal f^{*111} asociada a la tensión (stretching) del enlace $X-Z$ para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.	110
4.4	Superficie de interpolación bilineal (imagen de la izquierda) y curvas de nivel de dicha superficie (imagen de la derecha) correspondientes a los valores de la CFC f^{*11} (medida en $aJ\text{Å}^{-2}$) en función de los números atómicos de los átomos X y Z para la serie de 16 moléculas estudiadas.	111
4.6	Representación gráfica de la superficie de interpolación bilineal a trozos de la CFC f^{*111} en función de los números atómicos \mathcal{Z} de los átomos X y Z y curvas de nivel correspondientes a dicha superficie.	111
4.7	Diagramas de barras que representan gráficamente las magnitudes y las variaciones entre los valores, respectivamente, de las CFCs diagonales cuadrática y cúbica f^{*22} (imagen de la izquierda) y f^{*222} (imagen de la derecha) asociadas a la tensión (stretching) del enlace del tipo $X-H$ para la serie de 16 moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.	112

4.8	A la izquierda se representan las curvas de nivel de la superficie de interpolación bilineal construida a partir de los datos de los valores de la CFC cuadrática f^{*22} en función de los números atómicos, \mathcal{Z} , de los átomos X y Z de las 16 moléculas del tipo XH_3Z estudiadas y a la derecha las correspondientes curvas de nivel para la CFC cúbica f^{*222}	113
4.9	Diagrama de barras que representa las magnitudes y la variación de los valores de la CFC cuadrática f^{*55} (medida en $aJ rad^{-2}$) (imagen de la izquierda) y los correspondientes valores de la CFC cúbica f^{*555} (medida en $aJ rad^{-3}$) (imagen de la derecha) de las 16 moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.	114
4.10	A la izquierda se representan las curvas de nivel de la superficie de interpolación bilineal construida a partir de los datos de los valores de la CFC cuadrática f^{*55} (medida en $aJ rad^{-2}$) en función de los números atómicos \mathcal{Z} de los átomos X y Z de las 16 moléculas del tipo XH_3Z estudiadas y a la derecha las correspondientes curvas de nivel para la CFC cúbica f^{*555} (medida en $aJ rad^{-3}$).	115
4.11	A la izquierda el diagrama de barras que representa gráficamente las magnitudes y la variación de los valores de la CFC cuadrática f^{*88} (medida en $aJ rad^{-2}$) y a la derecha el correspondiente diagrama de barras para la CFC cúbica f^{*888} (medida en $aJ rad^{-3}$).	115
4.12	A la izquierda se representan las curvas de nivel de la superficie de interpolación bilineal para la CFC diagonal cuadrática f^{*88} (medida en $aJ rad^{-2}$) en función de los números atómicos \mathcal{Z} de los átomos X y Z de las 16 moléculas del tipo XH_3Z estudiadas y a la derecha las correspondientes curvas de nivel para la CFC diagonal cúbica f^{*888} (medida en $aJ rad^{-3}$).	116
4.13	Figura de la izquierda: gráfica de la función de interpolación lineal a trozos que muestra la variación de la CFC f^{*11} en función del número atómico del átomo X para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas. Figura de la derecha: gráfica correspondiente a la CFC f^{*11} en función del número atómico del átomo Z para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.	118
4.14	Representación de las funciones aproximantes para los valores de la CFC cuadrática f^{*11} en función del número atómico (\mathcal{Z}_X) del átomo X para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.	119
4.15	Representación de las funciones aproximantes para los valores calculados de la CFC cuadrática f^{*11} en función del número atómico (\mathcal{Z}) del átomo Z para la serie de moléculas del tipo XH_3Z estudiadas.	121
4.16	Aproximación racional del valor (medido en $aJ\text{\AA}^{-2}$) de la CFC cuadrática f^{*11} relativa a la deformación del enlace $X-Z$ en función de la longitud de dicho enlace, medida en \AA , para las cuatro series de moléculas del tipo XH_3Z que se obtienen fijando, para cada una de ellas, el átomo Z (F, Cl, Br y I) y variando el átomo X en el sentido (C, Si, Ge y Sn).	122
4.17	Imagen de la izquierda: Variación lineal de los valores (medidos en $aJ\text{\AA}^{-3}$) de la CFC cúbica f^{*111} en función de la variación del número atómico correspondiente al átomo X (C, Si, Ge y Sn). Imagen de la derecha: Variación lineal de dicha CFC en función de la variación del número atómico correspondiente al átomo Z (F, Cl, Br y I).	123
4.18	Aproximación de la variación de la CFC cúbica f^{*111} (en $aJ\text{\AA}^{-3}$) utilizando funciones racionales en función de la variación del número atómico del átomo X para cada una de las cuatro series de moléculas del tipo XH_3F, XH_3Cl, XH_3Br y XH_3I estudiadas.	124
4.19	Aproximación polinómica del valor (medido en $aJ\text{\AA}^{-2}$) de la CFC cuadrática f^{*111} relativa a la deformación del enlace $X-Z$ en función de la longitud de dicho enlace, medida en \AA , para las cuatro series de moléculas del tipo XH_3Z que se obtienen fijando, para cada una de ellas el átomo Z (F, Cl, Br y I) y variando el átomo X en el sentido (C, Si, Ge y Sn).	125
4.20	Aproximación de la variación de la CFC cuadrática f^{*22} utilizando funciones cuadráticas en función de la variación de la longitud del enlace $X-H$, al variar el átomo X , para cada una de las cuatro series de moléculas del tipo XH_3F, XH_3Cl, XH_3Br y XH_3I estudiadas.	127
4.21	Aproximación de la variación de la CFC cúbica diagonal f^{*555} utilizando funciones racionales del número atómico, \mathcal{Z} , del átomo Z para cada una de las cuatro series de moléculas del tipo CH_3Z, SiH_3Z, GeH_3Z y SnH_3Z estudiadas.	131

4.22	Aproximación de la variación de la CFC cuadrática diagonal f^{*88} , utilizando funciones cuadráticas de la variable número atómico, \mathcal{Z} , del átomo X , para cada una de las cuatro series de moléculas del tipo XH_3F , XH_3Cl , $XH_3C l$ y XH_3I estudiadas.	132
4.23	Aproximación de la variación de la CFC cúbica diagonal f^{*888} utilizando funciones cuadráticas del número atómico, \mathcal{Z} , del átomo X para cada una de las cuatro series de moléculas del tipo CH_3Z , SiH_3Z , GeH_3Z y SnH_3Z estudiadas.	134

Índice de tablas

2.1	Equivalencias, debidas a la simetría molecular, entre las constantes de fuerza en términos de CIVs de las moléculas $X Y_3 (D_{3h})$	37
2.2	Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$	38
2.3	Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cúbicas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$	38
2.4	Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuárticas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$	39
2.5	Relaciones de la Regla de la Suma entre las constantes de fuerza canónicas correspondientes a las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$	40
2.6	Matrices de autovectores de la molécula BH_3 calculadas a dos niveles de teoría distintos	45
2.7	Valores de las constantes de fuerza en términos de coordenadas normales para la molécula BH_3 calculadas a los niveles de teoría CCSD(T)/cc-pVTZ y CCSD(T)/cc-pCVQZ (las unidades son $c m^{-1}$) ^(a,b)	46
2.8	Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas en CIVs en función de las constantes de fuerza en CSIs correspondientes a las moléculas del tipo $X Y_3 (D_{3h})$	48
2.9	Valores de las constantes de fuerza canónicas calculadas para la molécula BH_3 en términos de CIVs.	49
3.1	Coeficientes de la aproximación hasta cúbica de la relación de redundancia para las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	55
3.2	Clasificación, debida a la simetría molecular, entre las constantes de fuerza cuadráticas y cúbicas en términos de CIVs de las moléculas $X Y_4 (T_d)$	59
3.3	Clasificación de las constantes de fuerza cuárticas en términos de CIVs de las moléculas $X Y_4 (T_d)$	60
3.4	Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	61
3.5	Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cúbicas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	61
3.6	Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuárticas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	62
3.7	Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza canónicas cuadráticas asociadas a las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	65
3.8	Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza canónicas cúbicas y cuadráticas asociadas a las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	65
3.9	Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza canónicas cuárticas, cúbicas y cuadráticas asociadas a las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	65
3.10	Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas en CIVs en términos de las constantes de fuerza cuadráticas en CSIs correspondientes a las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	68
3.11	Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cúbicas en CIVs en términos de las constantes de fuerza cuadráticas y cúbicas en CSIs correspondientes a las moléculas del tipo $X Y_4 (T_d)$	68

3.12	Expresiones de las constantes canónicas cuárticas en CIVs en función de las constantes de fuerza en CSIs correspondiente a las moléculas del tipo $XY_4(T_d)$	69
3.13	Valores de las constantes de fuerza en términos de coordenadas de simetría publicadas en las referencias [57], [58] y [59] para las moléculas de metano, silano y estannano en términos del sistema de nueve CSIs definido en 3.22.	72
3.14	Valores de las constantes de fuerza canónicas calculadas para moléculas del tipo XH_4 en términos de CIVs (las unidades son en $J, \text{Å}$ y radianes)	73
3.15	Predicciones para las moléculas de GeH_4 y PbH_4 de los valores de sus CFC diagonales f^{*11} , f^{*111} y f^{*1111} utilizando funciones de la longitud del enlace que interpolan los datos calculados para dichas CFC correspondientes a las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4	78
3.16	Predicciones para las moléculas de GeH_4 y PbH_4 de los valores de sus CFC diagonales f^{*11} , f^{*111} y f^{*1111} utilizando funciones racionales del número atómico que interpolan los datos calculados para dichas CFC correspondientes a las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4	79
3.17	Predicciones para las moléculas de GeH_4 y PbH_4 de los valores de sus CFC diagonales f^{*55} , f^{*555} y f^{*5555} utilizando funciones de la longitud del enlace que interpolan los datos calculados para dichas CFC correspondientes a las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4	81
3.18	Predicciones para las moléculas de GeH_4 y PbH_4 de los valores de sus CFC diagonales f^{*55} , f^{*555} y f^{*5555} utilizando funciones racionales del número atómico que interpolan los datos calculados para dichas CFC correspondientes a las moléculas CH_4 , SiH_4 y SnH_4	82
4.1	Coeficientes del desarrollo polinómico hasta grado tres de la relación de redundancia entre las coordenadas internas relativas a deformaciones de ángulos interenlaces definidas para las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$	88
4.2	Expresiones generales de los coeficientes del sumando cuadrático del desarrollo polinómico de las componentes p_5 y p_8 del proyector para las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$	92
4.3	Clasificación, debida a la simetría molecular, entre las constantes de fuerza cuadráticas y cúbicas en términos de CIVs correspondientes a las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$	94
4.4	Clasificación, debida a la simetría molecular, entre de las constantes de fuerza cuárticas en términos de CIVs correspondientes a las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$	95
4.5	Expresiones algebraicas de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$	97
4.6	Algunas expresiones algebraicas de algunas constantes de fuerza canónicas cúbicas en términos de sus correspondientes equivalentes primarias en CIVs para moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$	97
4.7	Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza canónicas cuadráticas correspondientes a las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$	98
4.8	Relaciones de la regla de la suma entre las constantes de fuerza del CFC cúbico completo para las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$	98
4.9	Constantes de fuerza canónicas cuadráticas, f^{*ij} , en función de las constantes de fuerza cuadráticas en coordenadas de simetría, F^{ab} , correspondientes a las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$	101
4.10	Expresiones algebraicas de algunas de las constantes de fuerza canónicas cúbicas en CIVs, f^{*ijk} , en términos de las constantes de fuerza cuadráticas y cúbicas en CSIs, F^{ab} y F^{abc} , correspondientes a las moléculas del tipo $XY_3Z(C_{3v})$	102
4.13	Datos geométricos en el equilibrio de las moléculas del grupo de los haluros XH_3Z de los elementos del Grupo IVB (14) de la Tabla Periódica.	103
4.11	Valores de las constantes de fuerza cuadráticas F^{ab} en términos de CSIs para moléculas del tipo XH_3Z	104
4.12	Valores de las constantes de fuerza cúbicas F^{abc} en términos de CSIs para moléculas del tipo XH_3Z	105
4.16	Datos de los números atómicos	106
4.14	Valores de las constantes de fuerza canónicas cuadráticas f^{*ij} calculadas para moléculas del tipo XH_3Z en términos de CIVs	107

4.15	Valores de las constantes de fuerza canónicas cúbicas f^{*ijk} calculadas para moléculas del tipo XH_3Y en términos de CIVs.	108
4.17	Predicciones de los valores de las CFCs diagonales cuadráticas y cúbicas de las series de moléculas PbH_3F , PbH_3Cl , PbH_3Br y PbH_3I y CH_3At , SiH_3At , GeH_3At y SnH_3At , según los distintos modelos de ajuste que se han expuesto en el apartado 4.6.2	135
4.18	Distancias de enlace $Pb-H$, $Pb-Z$ ($Z = F, Cl, Br, I$) y $X-At$ ($X = C, Si, Ge, Sn$) medidas en Å.	136
B.1	Número de constantes de fuerza no equivalentes para moléculas del tipo $XY_3(D_{3h})$, $XY_4(T_d)$ y $XY_3Z(C_{3v})$ en términos de coordenadas internas de valencia simples (CIVs) y en términos de coordenadas de simetría independientes (CSIs)	164

BIBLIOGRAFÍA

- [1] WOLFRANG, MATHEMATICA: A SYSTEM FOR DOING MATHEMATICS BY COMPUTER, Adisson-Wesley, New York, 1988. (Citado en las páginas [1](#), [36](#), [38](#), [40](#), [44](#), [57](#), [58](#), [65](#), [68](#), [71](#), [87](#), [90](#), [96](#), [100](#) y [103](#).)
- [2] WOLFRANG, MATHEMATICA 10.0, <http://wolfram.com> (Citado en las páginas [1](#), [34](#), [36](#), [38](#), [40](#), [44](#), [57](#), [58](#), [61](#), [65](#), [68](#), [71](#), [87](#), [90](#), [93](#), [96](#), [98](#), [100](#), [103](#) y [117](#).)
- [3] E.B. WILSON, J.C. DECIUS Y P.C. CROSS, *Molecular Vibrations*. McGraw Hill, New York, 1955. (Citado en las páginas [1](#), [1](#), [5](#), [6](#), [9](#) y [10](#).)
- [4] S. CALIFANO, *Vibrational States*. Wiley, London, 1976. (Citado en las páginas [1](#), [1](#), [2](#), [5](#), [6](#), [9](#), [10](#), [53](#), [54](#), [86](#), [139](#), [142](#) y [148](#).)
- [5] M. DIEM, *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy*. Wiley, New York, 1993. (Citado en las páginas [1](#), [1](#), [2](#), [5](#), [6](#), [9](#) y [10](#).)
- [6] I.M. MILLS, *Force Constants Calculations for Small Molecules, in Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, M. Davies (Ed), Elsevier, Amsterdam, 1963. (Citado en las páginas [1](#) y [1](#).)
- [7] L.H. JONES, *Coord. Chem. Rev.*, 1(1966)351-378. (Citado en las páginas [1](#) y [1](#).)
- [8] M. CHALLACOMBE Y J. CIOSLOWSKI, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 1064-1068. (Citado en las páginas [1](#), [1](#) y [116](#).)
- [9] V. PARCHANSKY Y P. BOUR, *J. Chem. Phys.*, 133(2010) 044117(1-17). (Citado en las páginas [1](#) y [1](#).)
- [10] K. KUCZERA Y R. CZERMINSKI, *J. Mol. Struct.*, 105 (1983) 269-280. (Citado en las páginas [1](#), [9](#) y [11](#).)
- [11] K.KUCZERA, *J. Mol. Struct.*, 160 (1987) 159-177. (Citado en las páginas [1](#), [9](#) y [11](#).)
- [12] J.J. LÓPEZ GONZÁLEZ Y M. FERNÁNDEZ GÓMEZ, *J. Mol. Struct.*, 216 (1990) 297-300. (Citado en las páginas [1](#), [12](#) y [139](#).)
- [13] M. FERNÁNDEZ GÓMEZ, J.J. LÓPEZ GONZÁLEZ Y A. CARDENETE ESPINOSA., *J. Mol. Struct.*, 220 (1990) 287-300. (Citado en las páginas [1](#), [12](#) y [139](#).)
- [14] J.J. LÓPEZ GONZÁLEZ, M. FERNÁNDEZ GÓMEZ AND E. MARTÍNEZ TORRES., *J. Mol. Struct.*, 265 (1992) 397-415. (Citado en las páginas [1](#), [12](#) y [139](#).)
- [15] M. FERNÁNDEZ GÓMEZ, J.J. LÓPEZ GONZÁLEZ, N. RAJAMANICKAM Y E. MARTÍNEZ TORRES, *J. Mol. Struct.*, 271 (1992) 237-249. (Citado en las páginas [1](#), [12](#), [52](#), [74](#), [77](#) y [139](#).)
- [16] M.P. FERNÁNDEZ LIENCRES, M.FERNÁNDEZ GÓMEZ, J.J.LÓPEZ GONZÁLEZ Y N. RAJAMANICKAM, *J. Mol. Struct.*, 407 (1997) 101-116. (Citado en las páginas [1](#), [12](#), [84](#), [109](#), [112](#), [113](#), [114](#) y [139](#).)
- [17] E.MARTÍNEZ TORRES, J.J. LÓPEZ GONZÁLEZ Y M.FERNÁNDEZ GÓMEZ, *J. Chem. Phys.*, 110(1999) 3302-3308. (Citado en las páginas [1](#), [9](#), [12](#) y [139](#).)

- [18] A.NAVARRO, M. FERNÁNDEZ GÓMEZ, J.J. LÓPEZ GONZÁLEZ, M.P. FERNÁNDEZ LIENCRES, E. MARTÍNEZ TORRES, J. TOMKINSON Y G. J. KEARLEY., *J. Phys Chem. A*, 103 (1999) 5833-5840. (Citado en las páginas [1](#), [9](#) y [12](#).)
- [19] E. MARTÍNEZ., *J.Mol.Struct.*, 520(2000), 53-61. (Citado en las páginas [1](#), [9](#), [12](#) y [139](#).)
- [20] J. VÁZQUEZ QUESADA, J.J.LÓPEZ GONZÁLEZ, F. MÁRQUEZ, G. PONGOR Y J. E. BOGGS., *J. Phys Chem. A*, 104(2000) 2599-2612. (Citado en las páginas [1](#), [9](#) y [12](#).)
- [21] M.C. JÓDAR MENA, *Datos de las geometrías moleculares y de los espectros vibracionales desde la literatura científica y campos de fuerza canónicos de derivados halogenados del borano (BH₃)*, Memoria de iniciación a la Investigación (MII-DEA), Universidad de Jaén (2001). (Citado en las páginas [1](#), [12](#) y [139](#).)
- [22] J. VÁZQUEZ QUESADA, J.J. LÓPEZ GONZÁLEZ, F. MÁRQUEZ, E. MARTÍNEZ TORRES Y J. E. BOGGS., *J. Phys Chem. A*, 105(2001) 9354-9365. (Citado en las páginas [1](#), [9](#), [12](#) y [139](#).)
- [23] F. PARTAL UREÑA, M. FERNÁNDEZ GÓMEZ, J.J. LÓPEZ GONZÁLEZ Y E. MARTÍNEZ TORRES., *Spectrochim. Acta*, 59(2003) 2815-2839. (Citado en las páginas [1](#), [9](#) y [12](#).)
- [24] E.MARTÍNEZ TORRES, J.J. LÓPEZ GONZÁLEZ Y J. VÁZQUEZ., *J. Mol. Struct.*, 705(2004) 141-145. (Citado en las páginas [1](#), [9](#), [12](#) y [139](#).)
- [25] M.C. ROSALES RÓDENAS, *Campo de Fuerzas Canónico General de Moléculas del Tipo XY₃ (D_{3h})*. Memoria de iniciación a la Investigación (MII-DEA), Universidad de Jaén (2007). (Citado en las páginas [1](#), [9](#), [29](#), [74](#), [75](#), [112](#), [113](#) y [139](#).)
- [26] E.MARTÍNEZ TORRES, *Chem. Phys. Lett.*, 463(2008) 240-245. (Citado en las páginas [II](#), [9](#), [10](#), [27](#), [51](#) y [54](#).)
- [27] E. MARTÍNEZ TORRES, *Chem. Phys. Lett.*, 492(2010) 309-311. (Citado en las páginas [II](#), [9](#) y [51](#).)
- [28] G. FOGARASI Y P. PULAY, *Vibrational Spectra and Structure.*, J. R. Durig (Ed), 14 (1985). Chapter 3, 125-219. (Citado en las páginas [1](#), [6](#), [9](#), [10](#) y [40](#).)
- [29] M.J. FRISCH ET AL., *Gaussian 09, revision C.01* Gaussian Inc, Wallingford, CT, 2010. (Citado en las páginas [2](#) y [5](#).)
- [30] J. GAUSS Y J. F. STANTON, *Chem. Phys. Lett.* 276 (1997) 70-77. (Citado en la página [5](#).)
- [31] J.F. STANTON ET AL. , *CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package*. (Citado en la página [5](#).)
- [32] J. VÁZQUEZ, M.E. HARDING, J.F. STANTON Y J. GAUSS , *J. Chem Theory Comput.*, 7 (2011) 1428-1442. (Citado en la página [5](#).)
- [33] J. C. DECIUS, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949), 1315-1318. (Citado en las páginas [5](#) y [8](#).)
- [34] A.G. CSÁSZAR, *Anharmonic molecular force fields*, *WIREs Comput Mol Sci*, 2 (2012) 273-289. (Citado en la página [6](#).)
- [35] A.G. CSÁSZAR, *Anharmonic molecular force fields, in The Encyclopedia for Computational Chemistry*, P.R. Schleyer (Ed). Wiley, Chichester, 1998. (Citado en la página [6](#).)
- [36] P. PULAY, G. FOGARASI, F. PANG Y E. BOGGS, *J. Am. Chem. Soc.*, 101(1979) 2550-2560. (Citado en las páginas [6](#), [9](#), [10](#) y [40](#).)
- [37] P. PULAY, *Chem. Phys. Lett.*, 353(2002) 400-406 (Citado en las páginas [6](#) y [9](#).)
- [38] P. NETO, *Chem. Phys.* 91(1984), 89-99 (Citado en la página [6](#).)
- [39] A.R. HOY, I.M. MILLS Y G. STREY, *Mol. Phys.* 24, 50 (1972) 1265-1290. (Citado en las páginas [6](#), [7](#), [28](#), [148](#) y [150](#).)
- [40] A. JACKLE Y H.D. MEYER, *J. Chem. Phys.*, 104 (1996), 7974-7984. (Citado en la página [7](#).)
- [41] B. CRAWFORD Y J. OVEREND, *J. Mol. Spectrosc.*, 12 (1964) 308-318. (Citado en la página [9](#).)

- [42] G.STREY, J. Mol. Spectrosc., 17 (1965) 265-275. (Citado en la página 9.)
- [43] P.GRONER Y HS. H.GÜNTARD, J. Mol. Spectrosc., 61 (1976) 151-163. (Citado en la página 9.)
- [44] V.I.PUPYSHEV, S.V.KRASNOSHCHIOKOV Y YU.N.PANCHENKO, J. Mol. Struct., 131 (1985) 347-356. (Citado en la página 9.)
- [45] G.FOGARASI, X.ZHOU, P.W.TAYLOR Y P.PULAY, J. Am. Chem. Soc., 114(1992) 2550-2560. (Citado en las páginas 9 y 10.)
- [46] M.GUSONI Y G. ZERBI, Accademia Nazionale dei Lincei 40 (1966), 1032-1039 (Citado en la página 9.)
- [47] T.C. CHEAM Y S. KRIMM, Spectrochimica Acta A, 40(1984) 503-517. (Citado en la página 9.)
- [48] R.C. FORTENBERRY, X.HUANG, A. YACHMENEV, W.THIEL Y T.J. LEE, Chem. Phys. Lett.,574 (2013)1-12. (Citado en la página 11.)
- [49] R.C. FORTENBERRY, X.HUANG, D.W.SCHWENKE Y T.J. LEE, Spectrochim. Acta A, 119(2014) 76-83. (Citado en la página 11.)
- [50] M. RINGHOLM, D. JONSON, R. BAST, B. GAO, A.J. THORVALDSEN, U. EKSTRÖM, T.HELGAKER Y K. RUUD, J. Chem. Phys., 140(2014), 034103(1-11). (Citado en la página 11.)
- [51] C. DE BOOR, *Approximation of Functions, in "Approximation Theory"*, AMS Short Course, Proc. Symp. Appl. Math., Vol 35, American Mathematics Society (AMS), 1986. (Citado en la página 12.)
- [52] V.I. PUPYSHEV, Y. N. PACHENKO, G.R. DE MARÉ Y C.W. BOCK, Moscow Univ. Chem. Bull. 46 (4) (1991) 753-760. (Citado en la página 19.)
- [53] V.I. PUPYSHEV, Y.N.PANCHENKO, G. R. DE MARE Y C. W. BOCK, J. Mol. Struct., 272 (1992) 145-159. (Citado en la página 19.)
- [54] L.S. LASDON, *Optimization theory for large systems*, Dover Publications, New York, 2002. (Citado en la página 24.)
- [55] J.M.L. MARTIN AND T. LEE, Chem. Phys. Lett.,200(1992) 502-510. (Citado en las páginas 26, 29, 31, 40, 41, 44, 47, 49, 73 y 149.)
- [56] M.S. SCHURMAN, W.D.ALLEN AND H.F. SCHAEFER III, J. Comp. Chem, 26(2005) 1106-1112. (Citado en las páginas 26, 29, 31, 40, 41, 44, 47, 49 y 149.)
- [57] T. LEE, J.M.L. MARTIN AND P.R. TAYLOR, Chem. Phys. Lett.,102(1995) 254-261. (Citado en las páginas 26, 51, 66, 67, 71, 72, 77, 80 y 172.)
- [58] J.M.L.MARTIN, K. BALDRIGE AND T. LEE, Mol. Phys., 97(1999) 945-953. (Citado en las páginas 26, 51, 66, 67, 71, 72, 73, 77, 80 y 172.)
- [59] L.FUSINA, G.D. NIVELLINI, T. SALZILLO, M. LAMMARRA AND R. TARRONI, J. Chem. Phys.,137(2012) 204316. (Citado en las páginas 26, 51, 66, 67, 71, 72, 73, 77, 80 y 172.)
- [60] W. SCHNEIDER Y W.THIEL, J. Chem. Phys., 86(1987) 923-936. (Citado en las páginas 26, 84, 99, 100, 103, 104, 106, 121 y 135.)
- [61] W. SCHNEIDER Y W. THIEL, J. Chem. Phys., 159(1992) 49-66. (Citado en las páginas 26, 84, 99, 100, 103, 105, 106 y 108.)
- [62] P. R. BUNKER AND P. JENSEN, *Fundamentals of Molecular Symmetry* CRC, New York, 2004. (Citado en las páginas 30, 32 y 56.)
- [63] C. ROSALES RÓDENAS, J. VÁZQUEZ QUESADA, E. MARTÍNEZ TORRES AND J.J. LÓPEZ GONZÁLEZ, J. Mol. Mod., 20 (2014) 2222 (1-12). (Citado en las páginas 29 y 31.)
- [64] E. MARTÍNEZ, J.Math. Chem., 50 (2012) 1727-1735. (Citado en las páginas 40 y 153.)
- [65] J.K.G. WATSON, J. Mol. Spectrosc., 41 (1972) 229-230. (Citado en la página 40.)

- [66] A. KALDOR AND R.F. PORTER, J. Am. Chem. Soc.,93 (1971),2140- 2145. (Citado en la página 41.)
- [67] K. KAWAGUCHI, J.E. BUTLER, C. YAMADA, S.H. BAUER, T. MINOWA, H. KANAMORI AND E. HIROTA, J. Chem. Phys., 87(1987) 2438. (Citado en la página 41.)
- [68] K.KAWAGUCHI, J. Chem. Phys.,96(1992) 3411-3420. (Citado en la página 41.)
- [69] K.KAWAGUCHI, Can. J. Phys.,72(1994) 925-935. (Citado en la página 41.)
- [70] T.J. TAGUE JR. AND L. ANDREWS, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994), 4970-4185. (Citado en la página 41.)
- [71] G.A. PITSEVICH, A.E. MALEVICH, E.U. SLEPTSOV AND V.V. SAPESHKO , J. Appl. Spectrosc., 82(2015) 46-52. (Citado en la página 41.)
- [72] M.M. JULIAN, J. Chem. Educ., 75(1998) 497-506. (Citado en la página 52.)
- [73] R. K. BOHN AND W.D. ALLEN , J. Phys. Chem. A, 119 (2015) 1534-1538. (Citado en las páginas 52 y 87.)
- [74] Z. CIHLA AND J. PLIVA, Collect. Czech. Chem. Commun., 26 (1961) 1903-1908. (Citado en la página 53.)
- [75] J.J. LÓPEZ GONZÁLEZ, M. MARTÍNEZ SÁNCHEZ, M. FERNÁNDEZ GÓMEZ AND J. F. ARENAS, Collect. Czec. Chem. Commun., 51 (1986) 1178-1186. (Citado en la página 53.)
- [76] T. SIMANOUCI, J. Chem. Phys., 17(1949) 245-248. (Citado en las páginas 54 y 139.)
- [77] J. DOUGLAS AND RICHARD BURDEN, *Métodos Numéricos* Thomson, Madrid, 2003. (Citado en las páginas 74, 78, 81, 106, 117, 119, 120, 122, 123, 125, 127, 128, 129, 131 y 133.)
- [78] M. D. REBOIRAS, *Química: La Ciencia Básica.*, Paraninfo, Madrid(2006) (Citado en las páginas 74, 77, 80, 81, 106, 109, 111, 113, 117, 119, 120, 122 y 133.)
- [79] K.G. DYALL, P.R. TAYLOR, K. FAEGRI JR. AND H. PARTRIDGE, J. Chem. Phys.,95(1991) 2583-2594. (Citado en las páginas 78 y 81.)
- [80] G. K. DYALL, J. Chem. Phys.,96(1992) 1210-1217. (Citado en las páginas 78 y 80.)
- [81] W. THIEL, Y. YAMAGUCHI Y H.F. SCHAEFFER III, J.Mol. Spectrosc., 132 (1988) 193-206. (Citado en las páginas 84, 99, 106 y 107.)
- [82] S. KONDO, Y. KOGA Y T. NAKANAGA, J. Chem. Phys., 81 (1984), 1951-1959. (Citado en las páginas 84 y 99.)
- [83] D. BEGUE, P. CARBONNIERE Y C. POUCHAN, Rev. Modern Phys., 59 (1987), 1121-1148. (Citado en las páginas 84, 87 y 99.)
- [84] G. KLATT, A. WILLETS AND N.C. HANDY, Chem. Phys. Lett., 249 (1996), 272-278. (Citado en las páginas 84 y 99.)
- [85] E. CANE, L. FUSINA, M. LAMARRA, R. TARRONI Y K. BURCZYK , J. Phys. Chem. A, 112 (2008), 13729-13736. (Citado en las páginas 84 y 99.)
- [86] J. DEMAISON, J. Mol. Spectrosc.,251 (2008) 217-219. (Citado en las páginas 84 y 99.)
- [87] V.F. KRANAK, Y.-C. LIN, M. KARLSSON, J. MINK, S.T. NORBERG Y U. HAUSSERMAN, Inorg. Chem., 54 (2015) 2300-2309. (Citado en las páginas 84 y 99.)
- [88] W. SCHNEIDER Y W. THIEL, Chem. Phys. Lett., 157 (1989), 272-278. (Citado en la página 84.)
- [89] J. BREIDUNG, J. COSLEOU, J. DEMAISON, K. SARKA Y W. THIEL, Mol. Phys., 102 (2004), 1827-1841. (Citado en la página 99.)
- [90] J. BREIDUNG AND W. THIEL, J. Mol. Struct., 599 (2001), 239-254. (Citado en la página 99.)
- [91] W. THIEL, Y. YAMAGUCHI Y H. F. SCHAEFFER III , J. Mol. Specstrosc., 132 (1988), 193-206. (Citado en la página 99.)
- [92] S. KONDO, Y. KOGA, T. NAKANAGA Y S. SAEKI, J. Mol. Spectrosc., 100 (1983), 332-342. (Citado en la página 99.)

- [93] E. KAUPPI, J. Mol. Spectrosc., 167 (1994) 314-322. (Citado en la página 99.)
- [94] G.M. BLACK Y M.M. LAW, J. Mol. Spectrosc., 205 (2001), 280-285. (Citado en la página 99.)
- [95] I.A. ATKINSON Y M. M. LAW, Spectrochim. Acta Part A, 58 (2001), 873-885. (Citado en la página 99.)
- [96] J.J. ZHENG, S. G. HE, S. M. HU Y Q. S. ZHU, Mol. Phys., 101 (2003), 1165-1170. (Citado en la página 99.)
- [97] E.W. WEISSTEIN, *Correlation Coefficient*, From MathWorld—A Wolfram Web Resource <http://mathworld.wolfram.com/CorrelationCoefficient.html> (Citado en las páginas 106, 109, 116, 118, 120, 121, 126, 128 y 129.)
- [98] M. L. ABELL, J.P. BRASELTON, J.A. RAFTER, *Statistics with Mathematica*, Academic Press, San Diego(California), 1999. (Citado en las páginas 117, 119, 120, 127, 128, 129, 132 y 133.)
- [99] M. KAUPP Y P. R. SCHLEYER, J. Am. Chem. Soc, 115 (1993), 1061-1073. (Citado en la página 135.)
- [100] M. ATSUMI Y P. PYYKKÖ, Chem. Eur. J., 15 (2009), 186-197. (Citado en la página 135.)
- [101] K.J. DONALD, B. K. EITTMACK Y C. CRIGGER, J. Phys. Chem. A, 114 (2010), 7213-7222. (Citado en la página 135.)
- [102] P. PYYKKÖ, J. Phys. Chem. A, 119 (2015), 2326-2337. (Citado en la página 135.)
- [103] H. GOLDSTEIN, *Mecánica Clásica*, Reverté, Barcelona,1987 (Citado en la página 142.)
- [104] E.R. COHEN AND B.N. TAYLOR, Rev. Modern Phys., 59 (1987), 1121-1148. (Citado en la página 146.)

