



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS

EXTENSIÓN DEL MODELO DE
ROTACIONES INTERNAS IMPEDIDAS DE
UNO A DOS ÁNGULOS DIEDROS
ACOPLADOS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:
SEBASTIÁN GARCÍA PINEDA

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JULIO MANUEL HERNÁNDEZ PÉREZ

CO-DIRECTOR DE TESIS:
DR. JUAN MANUEL SOLANO ALTAMIRANO

Puebla, Pue, mayo 2025

“No es sorprendente que nuestro lenguaje sea incapaz de describir los procesos que tienen lugar dentro de los átomos, porque, como se ha señalado, se inventó para describir las experiencias de la vida cotidiana, que consta únicamente de procesos que implican cantidades extraordinariamente grandes de átomos...”

Werner Heisenberg

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mi familia directa e indirecta, a la que me ha acompañado desde mi llegada a este mundo como aquella que se fue sumando conforme paso el tiempo ya que ellos siempre me han motivado para seguir creciendo como persona e investigador.

Agradecimientos

Agradezco a mis directores de tesis, por todo su apoyo académico y por siempre tener la disposición para resolver mis dudas. También a mis padres y hermanos que siempre me han apoyado.

Agradezco a la Secretaría de Ciencias, Humanidades, tecnología e innovación (Secihti) por la beca otorgada.

Agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, la Facultad de Ciencias Químicas y al posgrado en Ciencias Químicas, por aceptarme.

Índice general

1. Introducción	1
2. Hipótesis y Objetivos	5
2.1. Hipótesis	5
2.2. Objetivo General	5
2.3. Objetivos Específicos	5
3. Marco Teórico	6
3.1. Obtención de la contribución Vibracional	8
3.2. Descripción de los Movimientos Vibracionales	11
3.3. Rotaciones Internas	13
3.4. Rotaciones Impedidas	15
3.5. Expansión de Fourier	18
3.6. Momento de Inercia	22
3.7. Función de Partición	26
3.8. Cantidades Termoquímicas	28
3.9. Pseudocódigo	30
4. Metodología	35
5. Resultados y discusión	41
5.1. Validación de software desarrollado	41
5.1.1. Expansión de Fourier	42
5.2. Momento de Inercia	51
5.3. Ecuaciones de Onda	53
5.4. Capacidades Caloríficas	61
5.4.1. Etano	61
5.4.2. Propano	63
5.4.3. n-butano	65
5.4.4. n-pentano	76
5.4.5. decano	83
6. Conclusiones	88
7. Perspectivas	89
Referencias	90

Índice de figuras

1.1. Representación del ángulo diedro de 4 átomos enlazados: a) -90° y b) 90°	2
3.1. Vibraciones de tensión: a) simétrica y b) antisimétrica.	11
3.2. Vibraciones de flexión: a) balanceo en el plano, b) tijereteo en el plano, c) aleteo en el plano y d) torsión fuera del plano. Los signos positivos hacen referencia a un movimiento hacia el frente y el signo negativo en el sentido contrario.	12
3.3. a) Rotaciones internas, b) Inversiones de configuración y c) movimientos sobre los anillos.	12
3.4. Rotación interna: a) aleteo fuera del plano de tres átomos que comparten los mismos elementos para el ángulo diedro e b) indicación del movimiento con flechas.	13
3.5. Grupos que pueden presentar rotaciones internas: a) -CH ₃ , b) -NH ₂ y c) -OH.	14
3.6. Comparación de diferentes funciones del potencial de rotación con respecto a $k_B T$	15
3.7. Esquematación de dos rotores internos en una misma molécula, las líneas que se desvanecen hacen referencia a que la estructura sigue y que las rotaciones están en lugares diferentes de la molécula.	18
3.8. Rotaciones internas acopladas de los metilos en el n-butano. Las flechas indican la dirección de desplazamiento de los átomos.	18
3.9. Función periódica de $f(x) = \text{seno}(x)$, con la expansión de Fourier con un valor de $n = 9$	19
3.10. Función lineal de $f(x) = x$, con la expansión de Fourier con un valor de $n = 9$	19
3.11. Función lineal de $f(x) = x$, con la expansión de Fourier con un valor de $n = 99$	20
3.12. Función lineal convertida a periódica con $n = 99$	20
3.13. Representación de la obtención de una función continua a partir de datos discretos.	21
3.14. Metilamina representación de cuando rota toda la molécula (elemento a)) y cuando solo un fragmento rotante gira alrededor de un eje (elemento b)).	24
3.15. Representación de la clasificación de East y Radom con $n = 1$ para el metanol.	24
3.16. Representación de la clasificación de East y Radom con $n = 2$ para el metanol.	25
3.17. Representación de la clasificación de East y Radom con $n = 3$ para el metanol.	25

3.18. Representación gráfica de la obtención de la distancia perpendicular de un punto a una eje.	26
3.19. Elemento de un diagrama que representa el inicio de una función.	30
3.20. Elemento de un diagrama que representa los parámetros de una función y también puede representar valores de retorno.	31
3.21. Elemento de un diagrama que representa las operaciones que se realizan.	31
3.22. Elemento de un diagrama que representa una decisión entre dos bifurcaciones.	32
3.23. Elemento de un diagrama que representa las operación de control de un ciclo.	33
3.24. Elemento de un diagrama que representa una función externa que se ejecuta.	33
3.25. Ejemplo de pseudocódigo de una función que regresa el valor positivo de un número.	34
4.1. Conjunto de trabajo: a) etano, b) propano, c) n-butano, d) n-pentano, e) hexano, f) heptano, g) octano, h) nonano y i) decano.	36
5.1. Pseudocódigo para la implementación de la expansión de Fourier en una dimensión.	43
5.2. Sistema del etano, donde se observa el eje de rotación indicado con color rojo.	44
5.3. Comparación para el etano de valores de energía (círculos grandes) obtenidos variando el ángulo de torsión 10° y 1000 puntos predichos mediante la implementación de la expansión de Fourier.	45
5.4. Sistema de CH ₃ CHClCH ₂ C·HCl, donde se observa un eje de rotación indicado con color rojo.	45
5.5. Comparación de valores de energía (círculos grandes) obtenidos variando el ángulo de torsión 30° y 1000 puntos predichos mediante la expansión de Fourier implementada.	46
5.6. Comparación de valores de energía (círculos grandes) obtenidos variando el ángulo de torsión 10° y 1000 puntos predichos mediante la expansión de Fourier implementada.	46
5.7. Pseudocódigo para la implementación de la expansión de Fourier en dos dimensiones.	48
5.8. Gráfico de la función cos(x + y).	49
5.9. Gráfico de la función discreta predicha por la expansión de Fourier en dos dimensiones.	49
5.10. Gráfico de la función cos(x + y) y el predicho a partir del perfil discreto de dicha función.	50
5.11. Gráfico de la diferencias entre los datos predichos y los esperados de la función cos(x + y).	50
5.12. Molécula de metano utilizada para la validación de la obtención del centro de masas.	51

5.13. Molécula de metano y el centro de masas, donde ambos están en la misma posición observando una esfera con la mitad del color de carbono y la otra mitad del centro de masas.	52
5.14. Molécula de metanol.	52
5.15. Pseudocódigo para la implementación del método FGH1D.	54
5.16. Diagrama de la resolución de la ecuación de onda en dos dimensiones, wave-Fun2D es la función principal y de ahí se derivan las demás funciones.	55
5.17. Diagramas de la implementación utilizadas para la resolución de diversas funciones: $\langle jm d_{11} kn\rangle$, $\langle jm V_{12} kn\rangle$, $\langle j V_1 k\rangle$, $\langle jm \frac{\partial d_{11}}{\partial \theta}\frac{\partial}{\partial \theta} kn\rangle$, $\langle jm \frac{\partial d_{12}}{\partial \theta}\frac{\partial}{\partial \phi} kn\rangle$, $\langle jm \frac{\partial d_{21}}{\partial \phi}\frac{\partial}{\partial \theta} kn\rangle$ y $\langle jm \frac{\partial d_{22}}{\partial \phi}\frac{\partial}{\partial \phi} kn\rangle$	57
5.18. Diagrama de la implementación para determinar $\langle jm \frac{\partial d_{11}}{\partial \theta}\frac{\partial}{\partial \theta} kn\rangle$	60
5.19. Diagrama de la implementación para determinar las partes reales e imaginarias que componen a $\langle jm \frac{\partial d_{12}}{\partial \theta}\frac{\partial}{\partial \phi} kn\rangle$	61
5.20. Etano.	62
5.21. Comparación para el etano de la C_p calculada con el modelo del oscilador armónico (RR-OA), rotor impedido (RI), rotor libre (RL) y el dato reportado experimentalmente vs T.	63
5.22. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del etano vs T.	63
5.23. Propano.	64
5.24. Comparación para el propano de la C_p calculada con el modelo del oscilador armónico (RR-OA), rotor impedido (RI), rotor libre (RL) y el dato reportado experimentalmente vs T.	64
5.25. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del propano vs T.	65
5.26. Confórmeros del n-butano, donde la estructura a) es la de mínima energía, mientras que las estructuras b) y c) son mínimos locales.	66
5.27. Perfil de rotación del eje de torsión formado por los átomos 2 y 3.	66
5.28. Primer modo normal de vibración donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el n-butano.	67
5.29. Segundo modo normal de vibración donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el n-butano.	68
5.30. Cuarto modo normal de vibración donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el n-butano.	68
5.31. Comparación para el n-butano de la C_p calculada con el modelo del oscilador armónico (RR-OA), rotor impedido corrigiendo solo grupos metilo (RI: metilos), rotor impedido corrigiendo todas las rotaciones presentes (RI: Todas) , rotor libre (RL) y el dato reportado experimentalmente vs T.	69

5.32. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano vs T	69
5.33. Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 200 K a 500 K.	70
5.34. Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 500 K a 800 K.	71
5.35. Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 700 K a 1000 K.	72
5.36. Primer modo normal de vibración donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el conformero del mínimo local del n-butano.	73
5.37. Segundo modo normal de vibración donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el conformero de un mínimo local del n-butano.	73
5.38. Tercer modo normal de vibración donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el conformero de un mínimo local del n-butano.	74
5.39. Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 200 K a 500 K.	74
5.40. Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 500 K a 800 K.	75
5.41. Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 700 K a 1000 K.	75
5.42. Primer modo normal de vibración donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el n-pentano.	76
5.43. Segundo modo normal de vibración donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el n-pentano.	77
5.44. Ejemplificación de la rotación interna presente en el cuarto modo normal para la molécula del n-pentano.	77
5.45. Ejemplificación de la rotación interna presente en el quinto modo normal para la molécula del n-pentano.	78
5.46. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-pentano vs T	78
5.47. Comparación para el n-pentano de la C_p calculada con el modelo del oscilador armónico (RR-OA), rotor impedido (RI), rotor libre (RL) y el dato reportado experimentalmente vs T	79
5.48. Vectores de desplazamiento para el segundo modo normal del n-pentano.	79
5.49. Comparación para el n-pentano de la C_p calculada con el modelo del oscilador armónico (RR-OA), rotor impedido (RI), rotor libre (RL) y el dato reportado experimentalmente vs T sin considerar el segundo modo normal como una rotación interna.	80
5.50. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-pentano vs T sin considerar el segundo modo normal como una rotación interna.	81
5.51. Comparación para el n-pentano de la C_p calculada de 200 K a 500 K.	81
5.52. Comparación para el n-pentano de la C_p calculada de 500 K a 800 K.	82
5.53. Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 700 K a 1000 K.	82
5.54. Decano.	83

5.55. Comparación para el n-decano de la C_p calculada con el modelo del oscilador armónico (RR-OA), rotor impedido (RI), rotor libre (RL) y el dato reportado experimentalmente vs T.	84
5.56. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-decano vs T.	84
5.57. Comparación para el n-decano de la C_p calculada de 200 K a 500 K.	85
5.58. Comparación para el n-decano de la C_p calculada de 500 K a 800 K.	86
5.59. Comparación para el n-decano de la C_p calculada de 700 K a 1000 K.	87

Índice de tablas

3.1. Porcentaje de torsión de los tres primeros modos normales del etano. D es ángulo de diedro definiendo un eje de rotación y A es ángulo entre tres núcleos.	17
5.1. Comparación de los momentos de inercia esperados contra los predichos para la molécula del metanol. Los cálculos fueron hechos al nivel de teoría MP2/6-31G(d). Las unidades del momento de inercia son: $\text{Å}^2 * u.m.a.$	53
5.2. Primer modo normal del etano.	62
5.3. Primer modo normal del propano (218.907 cm^{-1}).	64
5.4. Primer modo normal del n-butano (126.9130 cm^{-1}).	67
5.5. Segundo modo normal del n-butano (221.3879 cm^{-1}).	68
5.6. Cuarto modo normal del n-butano (260.4324 cm^{-1}).	68
5.7. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano para el rango de temperatura de 200-500 K.	70
5.8. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano para el rango de temperatura de 500-800 K.	71
5.9. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano para el rango de temperatura de 700-1000 K.	72
5.10. Primer modo normal del conformero del n-butano (112.3641 cm^{-1}).	73
5.11. Segundo modo normal del n-butano (214.986 cm^{-1}).	73
5.12. Tercer modo normal del n-butano (253.6683 cm^{-1}).	74
5.13. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano para el rango de temperatura de 200-500 K.	74
5.14. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano para el rango de temperatura de 500-800 K.	75
5.15. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano para el rango de temperatura de 700-1000 K.	75
5.16. Primer modo normal del n-pentano (114.176 cm^{-1})	76
5.17. Segundo modo normal del n-pentano (116.324 cm^{-1}).	77
5.18. Cuarto modo normal del n-pentano (240.673 cm^{-1}).	77
5.19. Quinto modo normal del n-pentano (247.924 cm^{-1}).	78

5.20. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-pentano para el rango de temperatura de 200-500 K.	81
5.21. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-pentano para el rango de temperatura de 500-800 K.	82
5.22. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-pentano para el rango de temperatura de 700-1000 K.	82
5.23. Doceavo modo normal del n-decano (243.385 cm^{-1}).	83
5.24. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del decano para el rango de temperatura de 200-500 K.	85
5.25. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del decano para el rango de temperatura de 500-800 K.	86
5.26. Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del decano para el rango de temperatura de 700-1000 K.	87

Introducción

En cualquier experimento de la química están implicados una gran cantidad de átomos, los cuales están moviéndose, chocando e interactuando entre sí todo el tiempo. Para poder dilucidar qué sucede, tendríamos que seguir a detalle cada movimiento, choque e interacción, lo que en la naturaleza ocurre libremente; para un análisis teórico/computacional implicaría una gran cantidad de operaciones matemáticas, lo que excede en gran medida la capacidad computacional actual. Para poder sortear esta limitante, se han desarrollado un conjunto de aproximaciones y enfoques que nos acercan a los datos reales.

Sabemos que con la mecánica cuántica podemos predecir propiedades microscópicas con suficiente precisión gracias a aproximaciones como la de Born-Oppenheimer, pero para poder predecir propiedades macroscópicas como las termodinámicas que son el resultado de una gran cantidad de partículas, tenemos que recurrir a otra rama de la física y la química que es la mecánica estadística [11].

Debido a la gran cantidad de moléculas presentes en un sistema macroscópico, se utilizan métodos estadísticos en lugar de intentar considerar el movimiento de cada molécula en el sistema. La mecánica estadística es el puente entre la mecánica cuántica y termodinámica. Utilizando densidad de estados y/o funciones de partición, podemos predecir propiedades como la entropía, capacidad calorífica y entalpía [22, 23].

Para modelar un sistema microscópico es necesario hablar sobre sistemas coordinados, ya que dependiendo de nuestras necesidades podemos construir nuestro sistema en uno u otro, un ejemplo de un sistema coordinado es el cartesiano en el cual definimos el espacio en tres ejes

perpendiculares entre sí, que conocemos como eje X, Y y Z, pero existen otros sistemas coordenados, como el esférico, coordenadas internas, etc. Si utilizamos coordenadas internas tenemos la ventaja de que no tener una dependencia con la orientación molecular, además, nos ayudan a describir el concepto de rotación interna sobre un enlace sencillo.

En coordenadas internas, un descriptor de la geometría es el ángulo diedro. En un sentido más estricto definimos el ángulo diedro como el ángulo entre dos planos que comparten una arista en común.

Conociendo la definición de ángulo diedro, si observamos la proyección de Newman de la figura 1.1, al variar este ángulo podremos observar que el átomo 4 rota alrededor del enlace sencillo formado por los átomos 2 y 3, es por este tipo de cosas que al ángulo diedro también se le conoce como de torsión o rotación.

Las aproximaciones empleadas en los análisis teóricos/computacionales funcionan bien bajo ciertas condiciones, pero en algunos casos pueden fallar. Tal es el caso de la aproximación del oscilador armónico que aún sabiendo que falla en algunos casos debido a su sencillez se sigue utilizando para calcular de la parte vibracional. Es sabido que, cuando observamos en una vibración una rotación de uno o más átomos alrededor de un enlace sencillo (variación de su ángulo diedro), es mejor considerar este movimiento como una rotación interna, si es el caso. Dependiendo de la temperatura, la aproximación del oscilador armónico falla, por lo que se necesita hacer otro tipo de correcciones como lo son el modelo del rotor libre o del rotor impedido [10].

Para saber qué aproximación es mejor de acuerdo a la temperatura de trabajo, necesita-

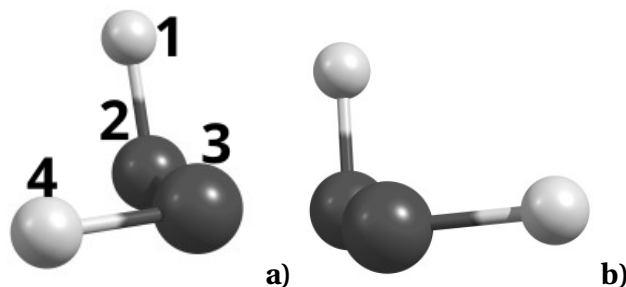


Figura 1.1: Representación del ángulo diedro de 4 átomos enlazados: a) -90° y b) 90° .

mos conocer el perfil de rotación para el movimiento de los átomos. El perfil de rotación se define como la superficie de la energía potencial que recupera la rotación interna de los átomos. De forma práctica se obtiene en función del ángulo diedro (ángulo torsional), mediante un escaneo de la superficie de energía potencial, dejando fijo un tamaño de paso y obteniendo así un perfil discreto. En este perfil discreto podemos determinar la barrera de impedimento de la rotación tomando la diferencia entre el mínimo global y el punto más alto del perfil.

El modelo del rotor libre considera que los átomos que giran alrededor del enlace sencillo, lo hacen sin ningún tipo de impedimento (giran de forma libre). Para que la aproximación del rotor libre de mejores resultados, es necesario que la energía térmica sea mayor a la requerida para superar la barrera de impedimento de la rotación. La altura del perfil de rotación a lo largo del enlace sencillo es específica para cada sistema, por ello no podemos hablar de un valor numérico general.

Entonces, si la energía térmica es mucho menor que la barrera de impedimento la aproximación del oscilador armónico nos proporciona buenos resultados, mientras que si la energía térmica es mucho mayor que la barrera de impedimento es mejor utilizar la aproximación del rotor libre.

El problema que surge al tener dos modelos que se aplican en los extremos es como pasar de uno a otro, y cómo hacerlo mediante una transición suave. Para esta región de transición se necesita utilizar otra aproximación, siendo ésta la aproximación del rotor impedido.

En un mismo sistema puede haber más de un grupo de átomos que rotan en un mismo modo normal, por lo que se obtendrían perfiles de más de una dimensión. Aún sabiendo esto, la primera aproximación es tratar las rotaciones como desacopladas y utilizar métodos de 1 dimensión cuando se utiliza la aproximación del rotor impedido. El término de rotaciones desacopladas se refiere a cuando en un sistema se presentan más de una rotación interna (más de un grupo rota), y estas rotaciones son independientes una de la otra (la rotación de una no afecta a la otra). Sin embargo, es posible que en algunos casos donde las rotaciones están fuertemente acopladas deba a utilizarse un modelo de 2 dimensiones [21, 37, 38].

Resolver la ecuación de onda usando la aproximación del rotor impedido no tiene una

solución analítica. Por lo que es necesario la implementación de una resolución numérica, además, ya que el perfil de rotación es específico de cada especie química, es necesarios varios parámetros de entrada. El tratar de forma correcta cada sistema a una temperatura dada es importante para obtener las mejores estimaciones de los datos termoquímicos. También, una buena descripción de rotaciones obstaculizadas a una temperatura dada puede explicar la reactividad de ciertos sistemas [29].

En este trabajo se desarrolló un programa para implementar la resolución de la ecuación de onda usando la aproximación del rotor impedido en una dimensión. Se desarrollo la implementación de la resolución de la ecuación en dos dimensiones. Para hacer más accesible está aproximación se implementaron diversos programas de cómputo para hacer que los investigadores puedan hacer más rápida su utilización; para la extracción de las frecuencias vibracionales de los archivos, así como para la recuperación y el tratamiento de las energías del perfil de rotación, entre otros. En este trabajo se enfatiza la creación de programas de libre acceso ya que es de vital importancia para no limitar el avance científico.

Finalmente, se exploró el impacto de las diferentes aproximaciones (oscilador armónico, rotor impedido y rotor libre) a la predicción de la capacidad calorífica a presión constante (C_p) a diferentes temperaturas.

Hipótesis y Objetivos

2.1. Hipótesis

El tratar las rotaciones impedidas fuertemente acopladas en más de una dimensión mejorará la predicción de datos termoquímicos.

2.2. Objetivo General

Crear un protocolo de trabajo para tratar las rotaciones impedidas fuertemente acopladas.

2.3. Objetivos Específicos

- Implementar la aproximación del Rotor Impedido en una dimensión.
- Calcular la contribución a la capacidad calorífica a presión constante con rotaciones internas no acopladas.
- Calcular la contribución a la capacidad calorífica a presión constante en sistemas con rotaciones internas acopladas.
- Implementar la aproximación del Rotor Impedido en dos dimensiones.
- Analizar los diferentes intervalos de temperatura de los diferentes sistemas para encontrar un criterio más estricto de cuando utilizar el modelo del rotor impedido.

Marco Teórico

La termodinámica es una rama de la ciencia que se centra en el estudio de la materia, la energía y la interconversión de ésta. Es una ciencia macroscópica, por lo que los resultados de las mediciones realizadas se mantienen invariantes ante cambios del modelo atómico y molecular en uso. Tal es la importancia de esto, que los principales conceptos de la termodinámica se conocieron mucho antes de establecer con detalle las teorías atómicas.

La termodinámica es una disciplina que tiene un amplio campo de aplicación, que va desde la química en el estudio del intercambio de energía en una reacción, hasta la bioquímica en el estudio de la energía necesaria en fenómenos de transporte como la ósmosis. Es una ciencia totalmente lógica, por lo que tiene un inmenso valor práctico. El valor práctico radica en la sistematización de la implementación experimental permitiéndonos sacar conclusiones al comparar diferentes resultados entre el mismo sistema con diferentes condiciones o comparación entre sistemas. Permiéndonos así predecir diferentes resultados para diferentes fenómenos.

Conocer propiedades termodinámicas, como las termoquímicas es de gran ayuda, ya que al disponer de éstas se pueden optimizar diversos procesos. De igual forma, si queremos comprender el comportamiento del universo es, necesario tener las propiedades de los elementos que lo componen [3, 9].

Aún cuando se conocen las metodologías para determinar diversas propiedades termoquímicas, hay sustancias de las que aún desconocemos tales propiedades. Esto puede ser atribuido a diversos factores, tales como las limitaciones en los equipos, condiciones especiales en el manejo de la sustancia, dificultad de síntesis, entre otros. Para una mejor descripción, no sólo

tenemos que utilizar métodos experimentales, sino que podemos recurrir a métodos teóricos para poder predecir diversas propiedades observadas en el experimento.

Cómo se menciono antes, la termoquímica es una ciencia con enfoque macroscópico, trabajando en la escala humana o mayor, por lo que las leyes de la mecánica clásica aún se pueden utilizar. Pero tiene una desventaja, ya que las ecuaciones que se obtienen no proporcionan información a nivel molecular de fenómenos complejos, lo que si pudiéramos obtener si utilizamos un enfoque microscópico. La mecánica cuántica es una ciencia con enfoque microscópico, los electrones, núcleos y moléculas no obedecen a la mecánica clásica, pero, sí a la mecánica cuántica. Cuando se aplica la mecánica cuántica para estudiar a enlaces químicos, estructura molecular o a espectroscopia obtenemos la química cuántica [14].

La química cuántica está gobernada por la ecuación de Schrödinger, ésta nos proporciona los niveles de energía permitidos del sistema. Aún cuando sabemos que el resolver esta ecuación nos da toda la información posible sobre el sistema estudiado, solo es posible resolverla analíticamente para un grupo limitado de sistemas, por ello se han desarrollado diversas aproximaciones para sistemas con varios electrones [17, 28].

Existen diversos métodos aproximados para sistemas moleculares con varios electrones: teoría de Hartree-Fock y la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés; *density functional theory*) son ejemplos de estas aproximaciones. Ambas aproximaciones utilizan una simplificación del movimiento de los electrones a lo largo de un campo potencial [18].

Los métodos basados en DFT son una buena elección ya que cuentan con una buena relación entre costo computacional y precisión obtenida. Uno de los métodos ampliamente utilizados basados en la teoría DFT es el método híbrido B3LYP el cual nos ofrece una buena relación entre precisión y costo computacional [5, 35].

Los datos obtenidos por la química cuántica no son directamente comparables con lo observado en termodinámica, para ello utilizamos la mecánica estadística como un puente entre estas dos ciencias [25].

3.1. Obtención de la contribución Vibracional

Para abundar más en la relación de las rotaciones internas en movimientos vibracionales tenemos que saber cómo se obtienen tales movimientos. Para caracterizar el movimiento de N átomos en una molécula necesitamos conocer su distribución geométrica, las masas de los átomos y el campo de fuerzas que restaura la geometría ante cualquier perturbación.

En esta sección abordaremos el problema de la obtención del campo de fuerza, en específico el cómo se determina de forma teórica el campo de fuerza, ya que a partir de el campo de fuerza podemos analizar el efecto del campo de fuerza sobre las frecuencias vibracionales.

Como lo describimos en la introducción, hay diferentes formas de describir la geometría de nuestro sistema, por lo que es importante definir un sistema coordenado que nos facilite la resolución de las ecuaciones y también que nuestros resultados tengan significado físico. Si elegimos coordenadas de desplazamiento interno tendremos $3N-6$ grados de libertad R_i , la característica de estas coordenadas es que miden el desplazamiento desde el punto de equilibrio, por lo que todos los átomos en la geometría de equilibrio tienen el valor de cero ($R_i = 0$). Al decir que son internas es que es indiferente a la orientación de la molécula por lo que ignoramos la translación y la rotación de ésta. Estas coordenadas no hacen referencia a un tipo especial, más bien nos dice que podemos utilizar un sistema coordenado a nuestro beneficio, siempre y cuando obtengamos una medida del desplazamiento de los átomos.

La energía potencial total en función de las coordenadas R_i se pueden expresar como un desarrollo en serie:

$$V = V_e + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial R_i} \right)_e R_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_e R_i R_j + \dots \quad (3.1)$$

El primer término de la ecuación 3.1 (V_e) es trivial, ya que podemos definirlo de forma arbitraria. El segundo término es cero porque estamos en la posición de equilibrio y por definición al estar los átomos del sistema en su posición de equilibrio hace que la energía deba ser la mínima para todas las coordenadas, por lo que la primera derivada es cero. El tercer término son las constantes de fuerza armónica F_{ij} :

$$F_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_e = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_j \partial R_i} \right)_e; \quad (3.2)$$

siendo las segundas derivadas de la geometría de equilibrio. Son éstos términos los que utilizaremos en la aproximación armónica. Los términos superiores hacen referencia a las contribuciones anarmónicas por lo que para la aproximación armónica son ignorados [27].

El primer término de la ecuación 3.1 al ser arbitrario lo podemos definir como cero por conveniencia, el segundo término de primer orden es cero, por lo que sólo considerando los términos de segundo orden (aproximación armónica) obtenemos que:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right)_e R_i R_j = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j F_{ij} R_i R_j, \quad (3.3)$$

despejando la parte derecha obtenemos la expresión de la energía potencial;

$$2V = \sum_i \sum_j F_{ij} R_i R_j, \quad (3.4)$$

donde los coeficientes F_{ij} definen el campo de fuerza. Cuando los desplazamientos son pequeños obtenemos la expresión para la energía cinética es

$$2T = \sum_i \sum_j M_{ij} \dot{R}_i \dot{R}_j, \quad (3.5)$$

donde $\dot{R}_i = \frac{\partial R_i}{\partial t}$ y los coeficientes M_{ij} son funciones que relacionan la geometría y las masas de los átomos en equilibrio. Ya que es más cómodo el tratar con funciones que involucren al momento P , podemos utilizar la relación:

$$\sum_j G_{ij} M_{jk} = \delta_{ik}, \quad (3.6)$$

donde δ_{ik} es la delta de Kronecker, para llegar a:

$$2T = \sum_i \sum_j G_{ij} P_i P_j, \quad (3.7)$$

siendo P_i el momento y G_{ij} un término relacionado con las propiedades cinéticas del sistema [39].

Las expresiones para las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.7 son siempre las mismas para cualquier conjunto de coordenadas que utilicemos. Sin embargo, las expresiones V y T no son diagonales por lo que necesitamos buscar un nuevo conjunto de coordenadas de desplazamiento Q , con

el fin de hacer diagonales V y T . Este método es introducido por Wilson para obtener ciertas coordenadas internas de una molécula semirígida vibrante [20].

Para definir el nuevo conjunto de coordenadas utilizamos la transformación:

$$R_i = \sum_{k=1} L_{ik} Q_k, \quad (3.8)$$

y buscamos que

$$2V = \sum_k \lambda_k Q_k^2 \quad (3.9)$$

y

$$2T = \sum_k Q_k^2, \quad (3.10)$$

donde tanto V y T son matrices diagonal siendo suficientes para definir Q .

Para determinar las coordenadas Q es necesario encontrar los parámetros de frecuencia λ_k , ya que debido a la relación:

$$4\pi^2 \omega_k^2 = \lambda_k, \quad (3.11)$$

podemos obtener ω_k^2 que son las frecuencias de la k -ésima vibración. La ecuación 3.11 es válida cuando la vibración molecular toma la forma de n independientes movimientos armónicos simples, una por cada coordenada Q_k .

Para encontrar λ utilizamos la siguiente ecuación:

$$\sum_j [(GF)_{ij} - \lambda \delta_{ij}] L_{jk} = 0, \quad (3.12)$$

dónde L_{jk} son los coeficientes de transformación:

$$L_{jk} = \left(\frac{\partial R_j}{\partial Q_k} \right). \quad (3.13)$$

La solución de la ecuación 3.12 nos da la relación de los coeficientes L_{jk} entre sí, por lo que deben normalizarse.

Para encontrar los coeficientes L_{jk} necesitamos la siguiente ecuación secular

$$\begin{bmatrix} (GF)_{11} - \lambda & (GF)_{12} & \cdots \\ (GF)_{21} & (GF)_{12} - \lambda & \cdots \end{bmatrix} = [(GF)_{ij} - \lambda \delta_{ij}] = 0, \quad (3.14)$$

siendo un polinomio de grado n en λ , cuyas raíces son los parámetros de frecuencia buscados.

3.2. Descripción de los Movimientos Vibracionales

Observando el desplazamiento de los átomos en cada modo normal de vibración, donde todos los átomos del sistema busca su máximo desplazamiento y pasan por su posición de equilibrio al mismo tiempo. Si analizamos los movimientos que modifican las longitudes de enlace a lo largo de tres átomos interactuantes los podemos clasificar en diferentes movimientos internos.

Al encontrar movimientos que modifican las longitudes de enlace a lo largo de tres átomos interactuantes, es posible clasificarlos en movimientos de tensión simétricos y asimétricos. Observamos movimientos de tensión simétrica cuando dos átomos se alejan y se acercan a un átomo común con la misma frecuencia, teniendo en el mismo periodo un alejamiento o un acercamiento (ver figura 3.1 **a**). Observamos movimientos de tensión asimétricos cuando los movimientos son contrarios en el mismo periodo de tiempo, un átomo se aleja y otro se acerca a un átomo en común (ver figura 3.1 **b**).

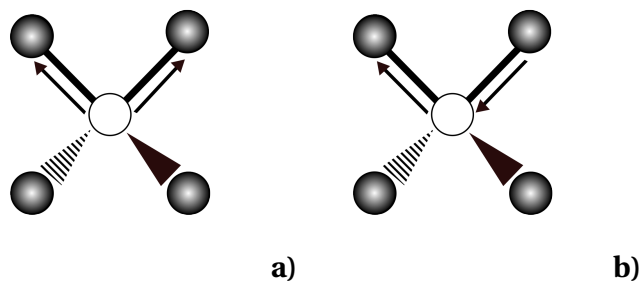


Figura 3.1: Vibraciones de tensión: **a)** simétrica y **b)** antisimétrica.

Si dos átomos que están unidos a un tercero se mueven en el plano en la misma dirección hablamos de balanceo en el plano (ver figura 3.2 **a**), mientras que si se mueven hacia lados contrarios son movimientos de tijeretazo en el plano (ver figura 3.2 **b**). En cambio, si dos átomos tienen movimientos fuera del plano y ambos se mueven en la misma dirección nos encontramos con movimientos de aleteo en el plano (ver figura 3.2 **c**), mientras que si se mueven en dirección contraria es un movimiento de aleteo fuera del plano (ver figura 3.2 **d**). Los movimientos antes descritos son conocidos como vibraciones de flexión (ver figura 3.2) [32].

La combinación de los movimientos de flexión observados en la figura 3.2 dan origen a

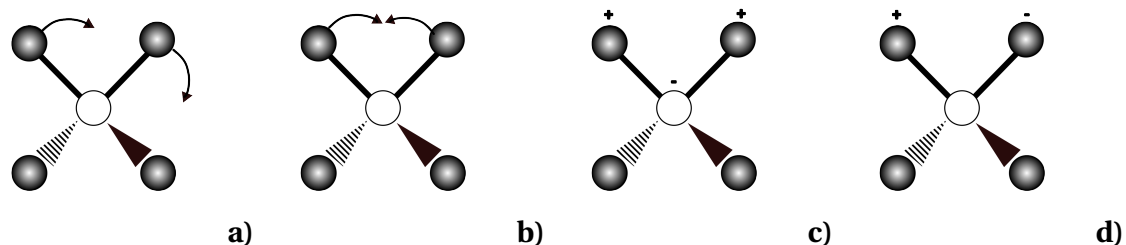


Figura 3.2: Vibraciones de flexión: **a)** balanceo en el plano, **b)** tijereteo en el plano, **c)** aleteo en el plano y **d)** torsión fuera del plano. Los signos positivos hacen referencia a un movimiento hacia el frente y el signo negativo en el sentido contrario.

movimientos de gran amplitud, los cuales se caracterizan por presentar mayores desplazamientos de los átomos con respecto a su posición de equilibrio que los observados normalmente. Algunos ejemplos de estos movimientos son: movimientos de rotaciones internas, de inversión de configuración y los movimientos de anillo (ver figura 3.3).

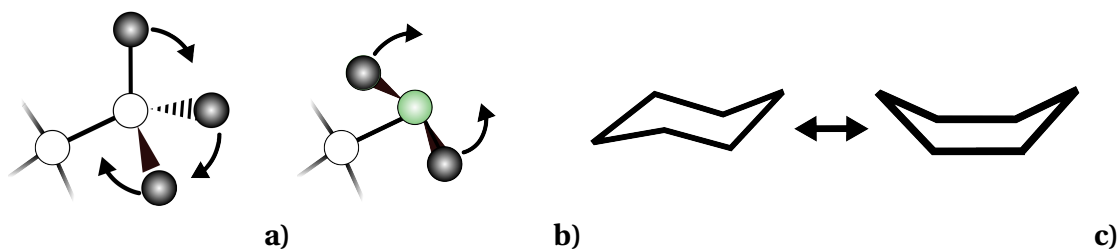


Figura 3.3: **a)** Rotaciones internas, **b)** Inversiones de configuración y **c)** movimientos sobre los anillos.

Estos movimientos son importantes ya que se ha observado que la aproximación utilizada del oscilador armónico es inadecuada para tratarlos. Por lo que, para obtener una correcta descripción de la función de partición y deducir las propiedades termoquímicas, deberíamos utilizar otras aproximaciones tales como la del rotor impedido [?, 1, 41].

Los movimientos de gran amplitud son un fenómeno de gran importancia. Cuando el movimiento interno no se describe bien por movimientos de pequeña amplitud, el análisis de estos se vuelve más complicado y los tratamientos de perturbaciones se vuelven insatisfactorios. Cuando un modo normal hace referencia a un movimiento de gran amplitud, el hamiltoniano nuclear no puede separar el orden cuadrático tanto de la energía cinética como potencial [6].

Otra limitante cuando se trabaja con sistemas que presentan movimientos de gran amplitud es que muchas veces también se acoplan a movimientos de pequeña amplitud, por ejemplo cuando en un mismo modo normal existen movimientos de rotaciones internas en una parte de la molécula y al mismo tiempo en otra hay movimientos de estiramiento simétrico. Incluso, en algunas moléculas podría existir más de un movimiento de gran amplitud en un mismo modo normal [40].

3.3. Rotaciones Internas

En sistemas constituidos por moléculas rígidas sin rotaciones internas u otros movimientos de gran amplitud, se observa una buena concordancia entre las propiedades termodinámicas predichas por métodos teórico/computacionales y las reportadas experimentalmente. Sin embargo, son pocos los sistemas que cumplen este criterio, predominando aquellos que contienen moléculas flexibles y con presencia de movimientos de gran amplitud [42, 43].

Cuando en una vibración molecular se observan movimientos de aleteo fuera del plano, se abre la puerta a la existencia de una torsión alrededor de un eje. La existencia de una rotación interna se confirma cuando todos los átomos que están directamente unidos al eje de torsión tienen movimiento de aleteo fuera el plano en la misma dirección (ver figura 3.4).

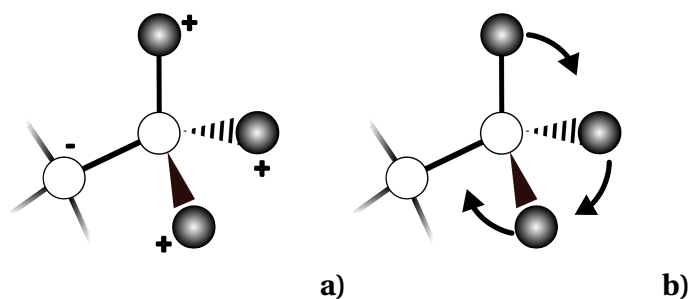


Figura 3.4: Rotación interna: **a)** aleteo fuera del plano de tres átomos que comparten los mismos elementos para el ángulo diedro e **b)** indicación del movimiento con flechas.

Como se puede intuir, en el espacio químico existen miles de moléculas que presenten rotaciones internas. Normalmente están asociadas a enlaces simples en la molécula. Ejemplos

de estas rotaciones se presentan grupos como R-CH₃, R-NH₂ y R-OH (ver figura 3.5).

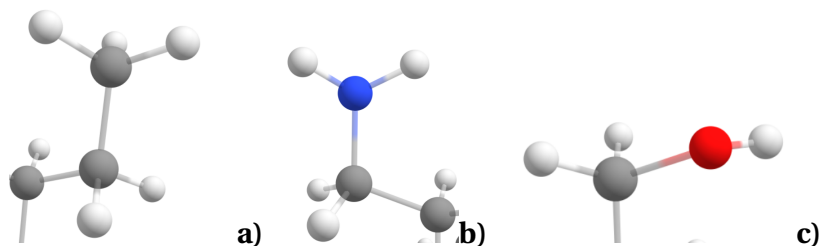


Figura 3.5: Grupos que pueden presentar rotaciones internas: **a)**-CH₃, **b)** -NH₂ y **c)** -OH .

Para identificar las rotaciones internas, primero debemos calcular los modos normales de vibración, para ello se siguen pasos similares a los descritos en la sección 3.1 (obtención de la contribución vibracional). Una vez obtenidos los modos normales, tenemos varias metodologías para identificar rotaciones internas, uno de los métodos que se utiliza es directo al utilizar un programa que nos permita animar los movimientos de los modos normales, para así clasificar los diferentes movimientos que presentan e identificar los que rotan a lo largo de un eje. Este método depende de gran medida del observador por lo que está sujeto a error humano, pero normalmente es la primera aproximación ya que así podemos observar si hay más movimientos presentes y otros fenómenos [4, 7].

De forma experimental, en 1970 Kessler describió una forma de identificar rotaciones impedidas utilizando espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). La RMN provee información para el estudio de movimientos intramoleculares con barreras energéticas en el orden de 5 a 25 kcal/mol [19].

Podemos clasificar las rotaciones en diversas categorías, como simétricas, asimétricas, por el grado de variación del momento de inercia. Una clasificación útil que utilizamos para elegir el método de aproximación usa la energía térmica del sistema y la relación con la barrera de impedimento de la rotación.

Utilizar la aproximación del oscilador armónico si la energía térmica del sistema es mucho menor que la de la barrera de impedimento y en el caso opuesto (temperaturas muy altas) el rotor libre es la aproximación elegida, siendo la aproximación del rotor impedido la transición entre éstas. En otras palabras, si $k_B T \ll V_0$ donde V_0 es la altura de la barrera, utilizamos

la aproximación del oscilador armónico, para el caso donde $k_B T \gg V_0$ utilizamos el rotor libre y cuando $k_B T \approx V_0$ utilizamos el rotor impedido [36]. Lo anterior lo podemos ver en la figura 3.6, donde a la misma temperatura tenemos tres perfiles de rotación de sistemas diferentes (V_1 , V_2 , V_3), la línea naranja representa el valor de energía de $k_B T$ a esa temperatura. Las alturas de las barreras las denotamos como $V_{1,0}$, $V_{2,0}$ y $V_{3,0}$, si comparamos las alturas de la barrera contra $k_B T$, el perfil V_1 debería tratarse como la aproximación del oscilador armónico, V_2 con la del rotor impedido y V_3 con la del rotor libre.

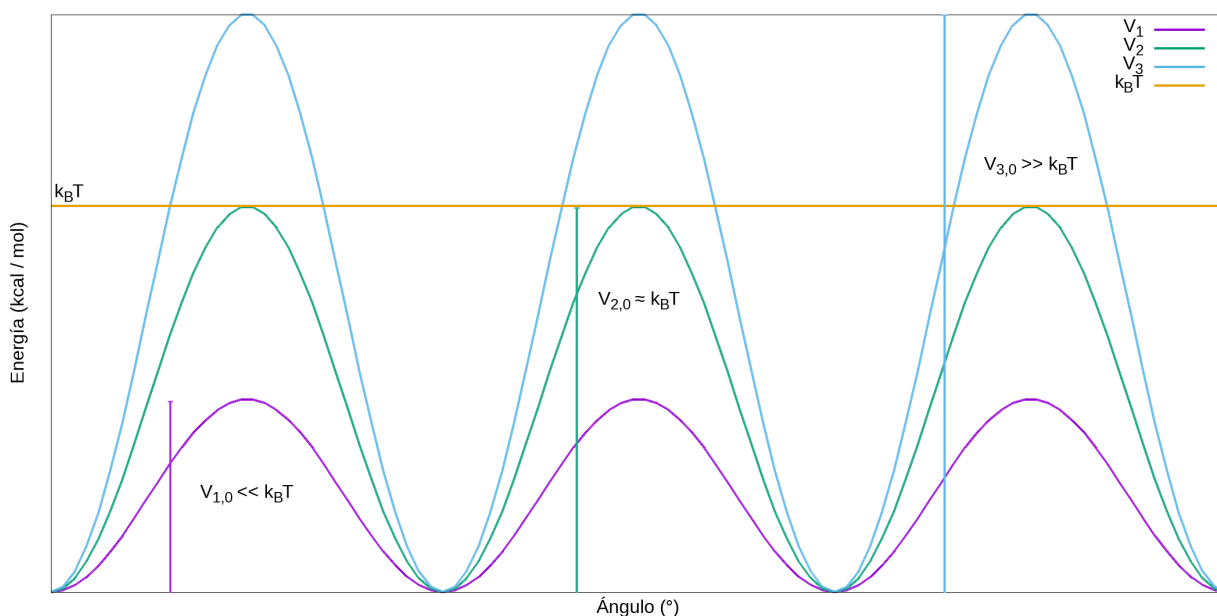


Figura 3.6: Comparación de diferentes funciones del potencial de rotación con respecto a $k_B T$.

3.4. Rotaciones Impedidas

Como se puede observar en la figura 3.6, para que una rotación interna sea tratada como impedida, la energía térmica ($k_B T$) debe ser similar a la energía necesaria para superar la barrera de impedimento. Las rotaciones impedidas son un fenómeno de interés, ya que, corresponden a la interconversión entre los confórmeros rotacionales.

El fallo del modelo armónico en la predicción de la energía asociada en estos movimientos a bajas frecuencias se debe a que las bajas barreras de rotación son superadas en la interconver-

sión de confórmeros, por lo que se acoplan mejor a un movimiento anarmónico.

Desde hace tiempo se han desarrollado diversas metodologías para tratar este tipo de rotaciones internas, pero la más utilizada es el modelo de rotaciones impedidas en una dimensión (1-DHR por sus siglas en inglés; *1 dimensional hindered rotation*). También diversas metodologías se han desarrollado para la identificación de rotaciones impedidas.

Ayala y Schlegel propusieron dos métodos para identificar y caracterizar las rotaciones impedidas, el primero llamado porcentaje de torsión y el segundo llamado *project-out* [4].

En el método de porcentaje de torsión se analiza la contribución de los estiramientos de enlaces y la modificación de los ángulos al modo normal de vibración. Si la mayor contribución de un modo normal es por un ángulo de torsión, ese modo normal puede atribuirse a una rotación interna. Para confirmar que es una rotación interna, se debe descartar que este ángulo de torsión pertenezca a la estructura interna de un anillo, a un movimiento de tijereteo en el plano, o inversión de configuración.

Como ejemplo, en la tabla 3.1 se observa el análisis del porcentaje de torsión para los tres primeros modos normales del etano. Se observa que para el primer modo normal, la mayor contribución se debe a una torsión, por lo que podría clasificarse como una rotación interna. Para el segundo modo normal, aún cuando el ángulo de torsión 1-2 es el que presenta la mayor contribución, esta no supera el 60 % del total del movimiento, por lo que no se puede relacionar como una rotación interna, lo mismo pasa con el tercer modo normal.

Estos métodos además permiten identificar rotaciones acopladas. Cuando en una misma molécula tenemos dos grupos que pueden rotar, es posible que en un mismo modo normal ambos grupos roten, dando pie a las rotaciones acopladas (ver figura 3.7).

Un ejemplo de sistema que presenta rotaciones fuertemente acopladas lo encontramos en el n-butano, en el cual observamos dos modos normales en los que los grupos metilo de los extremos rotan al mismo tiempo (ver figura 3.8).

Uno de los métodos más exitosos para tratar las rotaciones internas es el 1DHR, en este

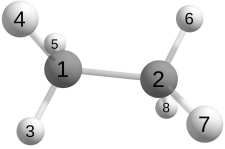
Primer modo normal		Segundo modo normal		Tercer modo normal	
D 1-2	99.9%	D 1-2	42.4%	D 1-2	49.6%
		A 3-1-2	12.3%	A 3-1-2	10.8%
		A 5-1-2	6.1%	A 4-1-2	10.8%
		A 4-1-2	6.1%	A 1-2-8	6.1%
		A 1-2-8	6.1%	A 1-2-6	10.8%
		A 1-2-7	6.1%	A 1-2-7	10.8%
		A 1-2-6	12.3%		

Tabla 3.1: Porcentaje de torsión de los tres primeros modos normales del etano. D es ángulo de diedro definiendo un eje de rotación y A es ángulo entre tres núcleos.

modelo se reduce un problema multidimensional a un producto de rotores en una dimensión. El 1-DHR es una buena aproximación, si las rotaciones no están fuertemente acopladas, ya que en estos casos el aproximar el problema a una dimensión no es correcto [30].

Los niveles de energía $\{e_i\}$ de cada rotación se obtienen resolviendo de forma numérica la ecuación de Schrödinger en una dimensión,

$$-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_{red}} \frac{d^2}{d\theta^2} \psi_i + V(\theta) \psi_i = e_i \psi_i, \quad (3.15)$$

donde I_{red} es el momento de inercia reducido para la rotación y $V(\theta)$ es el potencial de impedimento.

Van Speybroeck y colaboradores han indicado que las rotaciones acopladas sólo son importantes entre rotaciones internas vecinas y que una alta dimensionalidad de un potencial de torsión puede ser bien aproximado por una suma sobre potenciales en dos dimensiones. Un razonamiento similar puede ser utilizado para desacoplar las rotaciones de dos rotaciones impedidas acopladas. Si los dos rotores no son vecinos, pueden ser correctamente aproximadas como una suma de potenciales de una dimensión [38].

Para los casos donde las rotaciones están fuertemente acopladas y no podemos recurrir a criterios de desacoplamiento, necesitamos resolver la ecuación de Schrödinger en dos dimen-

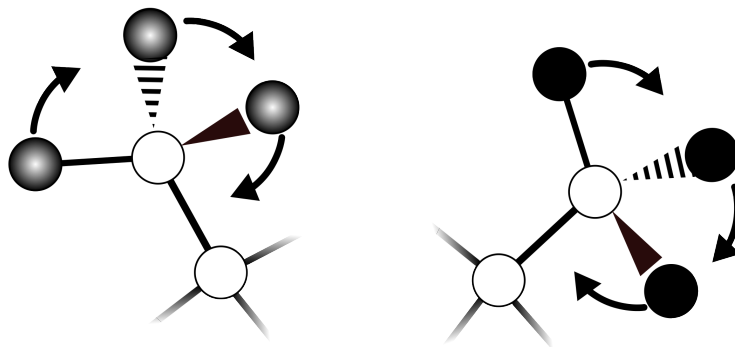


Figura 3.7: Esquemización de dos rotores internos en una misma molécula, las líneas que se desvanecen hacen referencia a que la estructura sigue y que las rotaciones están en lugares diferentes de la molécula.

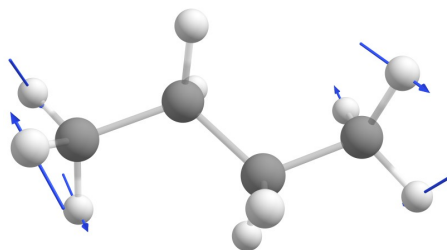


Figura 3.8: Rotaciones internas acopladas de los metilos en el n-butano. Las flechas indican la dirección de desplazamiento de los átomos.

siones [10].

$$T_{tor} \left(\frac{\delta}{\delta\theta_1}, \frac{\delta}{\delta\theta_2} \right) \psi + V(\theta_1, \theta_2) \psi = E\psi. \quad (3.16)$$

3.5. Expansión de Fourier

Con la expansión de Fourier podemos descomponer cualquier onda o señal complicada en un conjunto de ondas sinusoidales [26]. En este caso es posible descomponer el potencial de impedimento V_0 como [30]:

$$V(\theta) = \sum_{k=1}^n [a_k(1 - \cos(k\theta)) + b_k \sin(k\theta)]. \quad (3.17)$$

Esta metodología sirve muy bien para funciones periódicas, como se puede observar en la figura 3.9, donde la línea de color rojo obtenida por la función seno esta sobrepuesta sobre los datos obtenidos por la expansión de Fourier (línea azul).

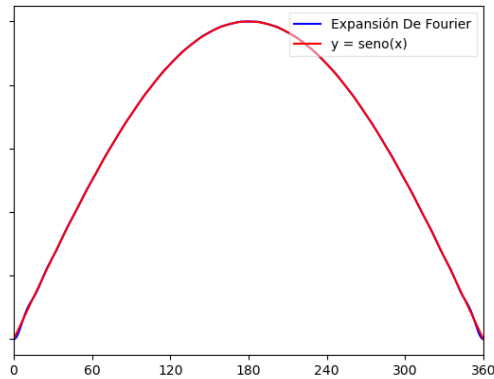


Figura 3.9: Función periódica de $f(x) = \text{seno}(x)$, con la expansión de Fourier con un valor de $n = 9$.

También se puede aplicar a funciones que no son periódicas, un ejemplo sencillo de esto es una función lineal de $f(x) = x$, como se observa en la figura 3.10, donde con $n = 9$ observamos que podemos replicar la tendencia general de la función de ir incrementando el valor de $f(x)$ con forme aumenta x , pero vemos una considerable fluctuación entre los valores reales y los predichos, y se ve más pronunciado en el límite superior del intervalo.

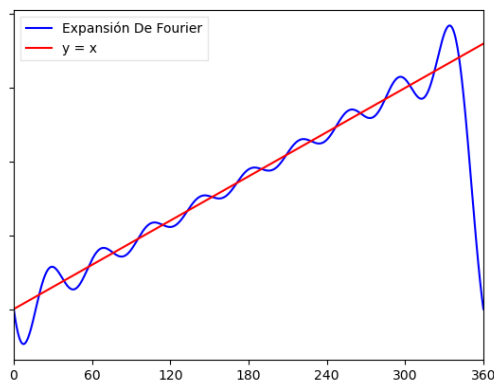


Figura 3.10: Función lineal de $f(x) = x$, con la expansión de Fourier con un valor de $n = 9$.

Si aumentamos el número de coeficientes a $n = 99$ podemos observar en la figura 3.11 que mejoramos en gran medida los valores en la región central del intervalo, pero seguimos teniendo inconsistencias en los límites inferior y superior.

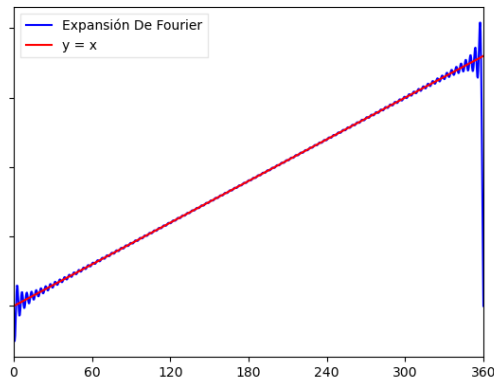


Figura 3.11: Función lineal de $f(x) = x$, con la expansión de Fourier con un valor de $n = 99$.

Para obtener una mejor estimación de una función que no es periódica en un intervalo dado, podemos duplicar este intervalo e invertir los valores de la función original en el segundo intervalo. Como se puede ver en la figura 3.12 haciendo esto, podemos obtener una mejor predicción de la función problema.

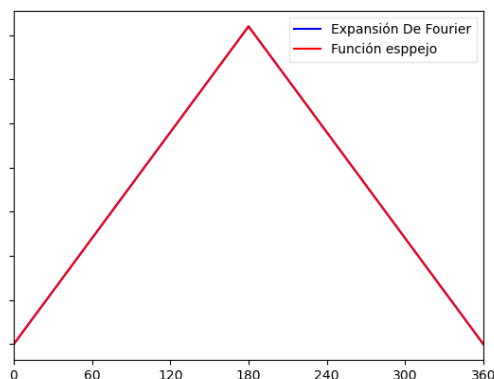


Figura 3.12: Función lineal convertida a periódica con $n = 99$.

La expansión de Fourier se puede utilizar para obtener una función continua a partir de datos discretos, esto se ve ejemplificado en la figura 3.13, donde a partir de 21 datos discretos

podemos obtener un buen ajuste a una función continua. Observando una buena concordancia entre los datos ingresados y los predichos.

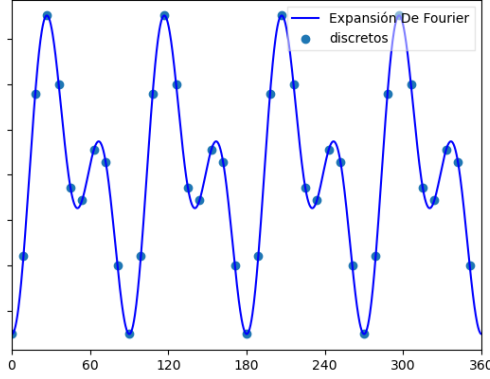


Figura 3.13: Representación de la obtención de una función continua a partir de datos discretos.

Los perfiles de energía potencial presentan una periodicidad de 2π por lo que podemos ajustar los datos discretos obtenidos al rotar el ángulo de torsión, a una función continua mediante esta metodología, haciendo posible su inclusión en la ecuación de onda de una dimensión.

En el caso de que estemos trabajando con un sistema en dos dimensiones (como es el caso de dos rotaciones internas acopladas) la forma de la expansión de Fourier adquiere la forma:

$$\begin{aligned}
 V_{tor}(\theta, \phi) &= V_1(\theta) + V_2(\phi) \\
 &+ \sum_{L_1=1}^{L_{1,max}} \sum_{L_2=1}^{L_{2,max}} c_{L_1,L_2} \cos(L_1\theta) \cos(L_2\phi) \\
 &+ \sum_{P_1=1}^{P_{1,max}} \sum_{P_2=1}^{P_{2,max}} d_{P_1,P_2} \sin(L_1\theta) \sin(L_2\phi) \\
 &+ \sum_{L'_1=1}^{L'_{1,max}} \sum_{L'_2=1}^{L'_{2,max}} c'_{L'_1,L'_2} \cos(L'_1\theta) \sin(L'_2\phi) \\
 &+ \sum_{P'_1=1}^{P'_{1,max}} \sum_{P'_2=1}^{P'_{2,max}} d'_{P'_1,P'_2} \sin(P'_1\theta) \cos(P'_2\phi),
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

en la ecuación 3.18 podemos observar términos cruzados, esto permite recuperar de manera

precisa la forma del sistema discreto [10].

3.6. Momento de Inercia

Todos los sistemas de partículas en la naturaleza son deformables pero una buena aproximación consiste en considerar al sistema como un cuerpo rígido, en el cual las distancias entre las partículas o entre dos puntos del mismo cuerpo se mantienen constantes.

La masa asociada a un sistema le confiere inercia, por lo tanto también podemos definir una cantidad que relacione la inercia con la rotación, esta cantidad es el momento de inercia, que se define como la resistencia del sistema al cambio de su momento angular [34].

Matemáticamente podemos definir al momento de inercia como:

$$I = \int R^2 dm, \quad (3.19)$$

donde R son las distancias al eje, y dm es un diferencial de masa.

Si consideramos a nuestro sistema como discreto entonces tenemos

$$I = \sum_i m_i \rho_i^2, \quad (3.20)$$

donde ρ_i es la distancia perpendicular desde la partícula i al eje coordinado. Sabemos que la forma general del sistema influye significativamente a las propiedades rotacionales. Y para un sistema molecular, y mediante un tratamiento general podemos definir el momento de inercia:

$$I = \sum_i m_i d_i^2, \quad (3.21)$$

siendo d la distancia del i -ésimo núcleo hasta el centro de masa de la molécula.

El momento de inercia es una propiedad fundamental para poder obtener la contribución de la parte rotacional del sistema, junto con los momentos principales y los productos de inercia del sistema.

Los momentos principales se definen como:

$$I_{xx} = \sum_i m_i [(y_i - y_{cm})^2 + (z_i - z_{cm})^2], \quad (3.22)$$

$$I_{yy} = \sum_i m_i [(x_i - x_{cm})^2 + (z_i - z_{cm})^2], \quad (3.23)$$

$$I_{zz} = \sum_i m_i [(x_i - x_{cm})^2 + (y_i - y_{cm})^2], \quad (3.24)$$

y los productos de inercia:

$$I_{xy} = \sum_i m_i (x_i - x_{cm})(y_i - y_{cm}), \quad (3.25)$$

$$I_{xz} = \sum_i m_i (x_i - x_{cm})(z_i - z_{cm}), \quad (3.26)$$

$$I_{yz} = \sum_i m_i (y_i - y_{cm})(z_i - z_{cm}). \quad (3.27)$$

Sabemos que existe un conjunto de ejes coordenados que al transportar nuestro sistema a éste, los productos de inercia se vuelven cero. Estos ejes se conocen como ejes principales, y sus momentos de inercia se etiquetan como I_A , I_B y I_C .

Conociendo I_A , I_B y I_C , podemos determinar las constantes de rotación, que como ya veremos las utilizaremos para calcular la función de partición rotacional

$$\bar{A} = \frac{h}{8\pi I_A c}, \quad (3.28)$$

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi I_B c}, \quad (3.29)$$

$$\bar{C} = \frac{h}{8\pi I_C c}, \quad (3.30)$$

en las ecuaciones 3.28-3.30, c es la velocidad de la luz.

Lo anterior es válido cuando toda la molécula rota, pero cuando solo un fragmento de ésta rota al rededor de un eje de rotación, es necesario hacer otro tratamiento. Lo anterior queda más claro al observar la figura 3.14 donde observamos el eje de rotación de la molécula entera (elemento **a**) y cuando dividimos a la metilamina en sus dos fragmentos rotantes (fragmento 1 y 2 del elemento **b**). Podemos observar que un fragmento rota mientras el otro se queda fijo.

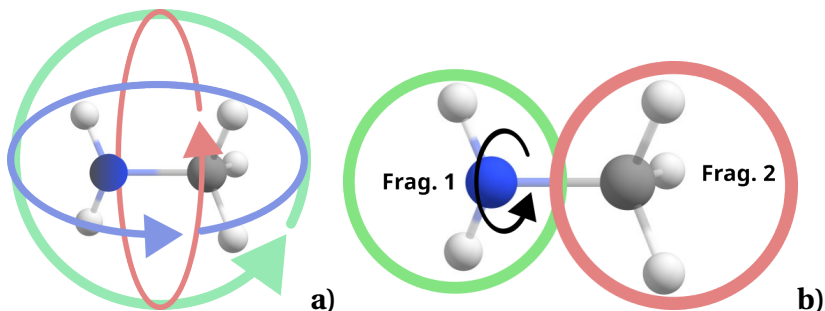


Figura 3.14: Metilamina representación de cuando rota toda la molécula (elemento **a**) y cuando solo un fragmentos rotantes gira alrededor de un eje (elemento **b**)).

Para nuestro caso particular, donde la ecuación de onda tiene la forma de la expresión 3.15, podemos definir el momento reducido de inercia de la siguiente manera:

$$\frac{1}{I_{red}} = \frac{1}{I_L^{2,n}} + \frac{1}{I_R^{2,n}}, \quad (3.31)$$

siendo

$$I_{LoR}^{2,n} = \sum_i m_i d_i^2, \quad (3.32)$$

donde n es un número de clasificación propuesto por East y Radom [8]. Si $n = 1$, el eje de torsión esta unido por los dos átomos que forman el enlace sencillo (ver figura 3.15).

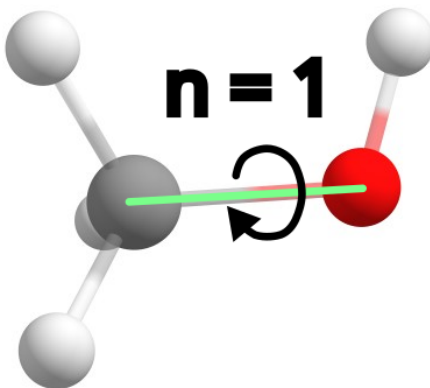


Figura 3.15: Representación de la clasificación de East y Radom con $n = 1$ para el metanol.

Si $n = 2$, el eje de torsión es paralelo al enlace sencillo de los dos átomos que forman el enlace sencillo y pasa por el centro de masa del fragmento menos pesado (ver figura 3.16).

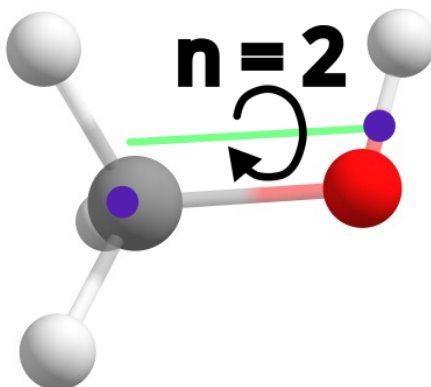


Figura 3.16: Representación de la clasificación de East y Radom con $n = 2$ para el metanol.

Si $n = 3$, el eje de torsión pasa a través de los centros de masa de ambos fragmentos (ver figura 3.17).

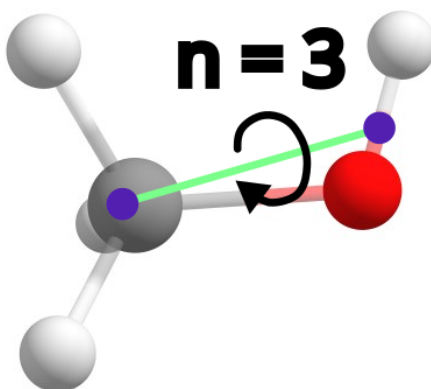


Figura 3.17: Representación de la clasificación de East y Radom con $n = 3$ para el metanol.

Para obtener la distancia perpendicular del átomo i -ésimo (d_i) al eje de rotación, utilizamos la fórmula:

$$d = |r \sin(\theta)| = \left| \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{v} \right|, \quad (3.33)$$

donde el vector \mathbf{r} (flecha verde) va desde el punto a determinar la distancia hacia el eje de rotación (línea continua roja), \mathbf{v} (flecha azul) es el vector paralelo al eje y que cruza por el punto que queremos conocer su distancia. La representación gráfica se puede ver en la figura 3.18.

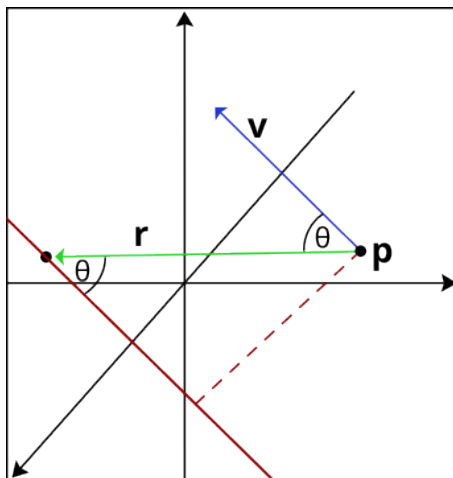


Figura 3.18: Representación gráfica de la obtención de la distancia perpendicular de un punto a una eje.

Como una aproximación, supondremos que el momento reducido de inercia permanece constante mientras sucede la rotación interna, por lo que solo lo determinaremos en una geometría relacionada con la rotación o con la geometría de menor energía.

3.7. Función de Partición

Como ya mencionamos, es necesario conocer la función de partición para poder predecir las propiedades termodinámicas.

Un aproximación que utilizaremos para determinar la función de partición es considerar que podemos separar las diferentes contribuciones de los movimientos, de tal forma que:

$$q = q_{tr} q_{rot} q_{vib} q_{el}, \quad (3.34)$$

donde q_{tr} es la función de partición translacional, q_{vib} es la función de partición vibracional, q_{rot} es la función rotacional y q_{el} es la función de partición electrónica [25].

Si sólo estamos interesados en sistemas en el estado basal, y excluimos a los sistemas excitados, la parte electrónica se vuelve 1, teniendo así:

$$q = q_{tr} q_{rot} q_{vib}, \quad (3.35)$$

cuyas componentes son:

$$q_{tr} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V, \quad (3.36)$$

$$q_{rot} = \frac{(kT/h)^{3/2}}{(ABC)^{1/2}}, \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \quad (3.37)$$

$$q_{rot}^{lineal} = \frac{kT}{\sigma hB}, \quad (3.38)$$

$$q_{vib} = \prod_i (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1}, \quad (3.39)$$

siendo V el volumen, m la masa, h la constante de Plank, σ el número de simetría, A , B , y C son tres constantes que caracterizan al espectro rotacional y ν_i es la frecuencia vibracional.

Hay diferentes propuestas para la función de partición del rotor impedido. Pitzer y Gwinn proponen que la función de partición tiene que considerar el límite de la mecánica clásica y la parte cuántica del oscilador armónico, para así obtener la función de partición de la rotación impedida [16, 31]:

$$q_{hr}^{PG} = q_{class} \frac{q_{HO}}{q_{CHO}}, \quad (3.40)$$

siendo q_{hr} la función de partición del rotor impedido ("hr" por sus siglas en inglés: *Hindered Rotation*), q_{class} la función de partición clásica, q_{HO} es la función de partición del oscilador armónico cuántico ("HO" por sus siglas en inglés; *Harmonic Oscillator*) y q_{CHO} la función de partición del oscilador armónico clásico. Siendo:

$$q_{HO} = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \quad (3.41)$$

y

$$q_{CHO} = \frac{kT}{h\nu}, \quad (3.42)$$

éstas son utilizadas para obtener cálculos rápidos que no requieran toda la forma del potencial, por ello son menos precisas.

En nuestro caso, utilizaremos una función de partición mencionada por Pfaendtner siendo [30]

$$q_{hr} = \frac{1}{\sigma} \sum_j g_j e^{-\frac{e_j}{k_B T}}, \quad (3.43)$$

donde σ_j es el número de simetría interno del fragmento que rota y g_j es la degeneración asociada al estado energético e_j . En este contexto, los datos obtenidos por esta función de partición son más precisos que los obtenidos por q_{HO} y q_{CHO} . Al conocer la función de partición, podemos calcular propiedades termoquímicas utilizando formulas estándar.

3.8. Cantidades Termoquímicas

Con la función de partición podemos determinar la energía del sistema mediante la siguiente expresión:

$$E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln(q)}{\partial T} \right). \quad (3.44)$$

Y al conocer la expresión de la energía, también podemos conocer una expresión para la capacidad calorífica a volumen constante;

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right). \quad (3.45)$$

Mediante la función de partición podemos determinar la contribución entrópica:

$$S = Nk + Nk \ln \left(\frac{q}{N} \right) + NkT \left(\frac{\partial \ln(q)}{\partial T} \right). \quad (3.46)$$

Utilizando estas fórmulas podemos obtener las contribuciones translacionales, rotacionales y vibracionales de cada función de partición.

Comenzaremos por obtener la contribución translacional, utilizando la ecuación 3.36, siendo;

$$V = \frac{kT}{p} \quad (3.47)$$

como primer paso resolveremos la derivada parcial

$$\frac{\partial \ln(q_{tr})}{\partial T} = \frac{3}{2T} \quad (3.48)$$

sustituyendo esto en la ecuación 3.44, nos queda

$$E_{tr} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln(q)}{\partial T} \right) = NkT^2 \left(\frac{3}{2T} \right) = \frac{3}{2}RT. \quad (3.49)$$

Conociendo E , podemos también determinar una expresión para C_v , obteniendo así

$$C_{v,tr} = \frac{\partial E_{tr}}{\partial T} = \frac{3}{2}R. \quad (3.50)$$

Para la entropía necesitamos utilizar la aproximación de Stirling [13] para así obtener

$$S_{tr} = R(\ln(q_{tr}) + 1 + 3/2). \quad (3.51)$$

Con estas ecuaciones [3.47-3.51] tenemos la contribución translacional. Para las contribuciones rotacionales de moléculas lineales necesitamos utilizar la función de partición 3.38, cuya derivada parcial es:

$$\frac{\partial \ln(q_{rot})}{\partial T} = \frac{1}{T} \quad (3.52)$$

utilizando esto en la ecuación para E ;

$$E_{rot} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln(q_{rot})}{\partial T} \right) = RT^2 \frac{1}{T} = RT \quad (3.53)$$

con esta expresión obtenemos la contribución para la capacidad calorífica

$$C_{v,rot} = \frac{\partial E_{rot}}{\partial T} = R \quad (3.54)$$

y la contribución entrópica es

$$S_{rot} = R(\ln(q_{rot}) + 1). \quad (3.55)$$

Para moléculas no lineales utilizamos la función de partición 3.37, y siguiendo un tratamiento similar obtenemos:

$$E_{rot} = \frac{3}{2}RT \quad (3.56)$$

$$C_{v,rot} = \frac{3}{2}R \quad (3.57)$$

$$S_{rot} = R \left(\ln(q_{rot}) + \frac{3}{2} \right). \quad (3.58)$$

Como podemos observar, tanto para la parte translacional como para la rotacional, las expresiones para E y C_v se reducen a constantes cuando definimos la temperatura, esto no sucede con la contribución vibracional.

Para la contribución vibracional utilizamos la función de partición 3.39, obteniendo así las siguientes expresiones:

$$E_{vib} = Nk \sum_i \left(\frac{\Theta_{vi}}{2} + \frac{\Theta_{vi} e^{-\Theta_{vi}/T}}{1 - e^{-\Theta_{vi}/T}} \right) \quad (3.59)$$

$$C_{v,vib} = Nk \sum_i \left[\left(\frac{\Theta_{vi}}{T} \right)^2 + \frac{\Theta_{vi} e^{-\Theta_{vi}/T}}{(1 - e^{-\Theta_{vi}/T})^2} \right] \quad (3.60)$$

$$S_{vib} = R \sum_i \left[\frac{\Theta_{vi}/T}{e^{-\Theta_{vi}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{vi}/T}) \right]. \quad (3.61)$$

Cuando tratamos con rotaciones impedidas en una dimensión, las contribuciones vibracionales se obtienen mediante

$$E_{RI} = \frac{\sum_i e_i g_i e^{-\frac{e_i}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{e_i}{kT}}} \quad (3.62)$$

$$C_{v,RI} = \frac{\left(\sum_i g_i e^{-\frac{e_i}{kT}} * \sum_i g_i \frac{e_i^2}{kT^2} e^{-\frac{e_i}{kT}} \right) - \left(\sum_i g_i \frac{e_i}{kT^2} e^{-\frac{e_i}{kT}} * \sum_i g_i e_i e^{-\frac{e_i}{kT}} \right)}{\left(\sum_i g_i e^{-\frac{e_i}{kT}} \right)^2}. \quad (3.63)$$

Con estas ecuaciones podemos determinar propiedades termoquímicas a partir de las energías permitidas obtenidas en la química cuántica [15].

3.9. Pseudocódigo

Para poder plasmar el código fuente escrito para los diferentes programas, optamos por representarlo en este escrito como pseudocódigo para ofrecer una representación visual de los pasos que sigue el programa para obtener un resultado.

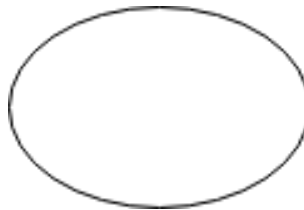


Figura 3.19: Elemento de un diagrama que representa el inicio de una función.

Utilizamos la figura 3.19, para indicar el inicio de nuestra función, así como ahí es donde colocamos el nombre de la función. Esta figura también se utiliza para indicar el final del pro-

grama.



Figura 3.20: Elemento de un diagrama que representa los parámetros de una función y también puede representar valores de retorno.

Para indicar que se necesitan ingresar valores externos de la función, se utiliza la figura 3.20. Cuando hablamos sobre valores externos, pueden ser del tipo sencillos como un carácter, un número, cadena de caracteres, etc. También, puede hacer referencia a valores complejos como lo son los arreglos (conjunto de datos agrupados con una clave numérica organizada), diccionarios (conjunto de datos agrupados mediante la estructura clave-valor, donde la clave no necesariamente tiene que ser numérica y ordenada) y objetos.



Figura 3.21: Elemento de un diagrama que representa las operaciones que se realizan.

Si queremos hacer alguna operación ya sea aritmética o de asignación, utilizamos la figura 3.21. Los operadores aritméticos son los que conocemos normalmente en los cursos de matemáticas: suma (+), resta(-), multiplicación (*), división (/) y modulo(%). Y los operadores de asignación normalmente es el símbolo sencillo de igual (=), pero aquí se representa como una flecha a la izquierda dentro del rectángulo donde en el lado izquierdo de la flecha se encuentra la variable a donde se va a guardar el valor.

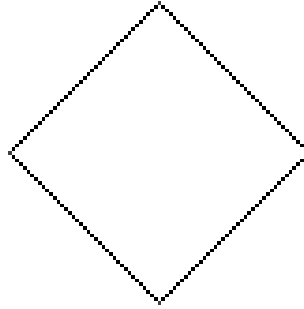


Figura 3.22: Elemento de un diagrama que representa una decisión entre dos bifurcaciones.

Cuando tenemos que representar decisiones que consta de dos bifurcaciones recurrimos a la figura 3.22, también se conoce como sentencia de control ya que controla el flujo del diagrama. En este tipo de operaciones se utilizan comúnmente operaciones de comparación, lógicas y funciones que regresan valores booleanos.

Las operaciones de comparación también son utilizadas en matemáticas siendo los operadores de igualdad ($=$) retorna verdadero si los elementos de ambos lados son iguales de lo contrario retorna falso, menor que ($<$) es verdadero si el elemento de la izquierda es menor que el de la derecha en el otro caso retorna un valor de falso, mayor que ($>$) siendo verdadero si el elemento de la izquierda es mayor que el de la derecha. También tenemos menor o igual que ($<=$) y mayor o igual que ($>=$) donde a parte de validar si un elemento es mayor o menor como en los dos casos anteriores, también verifica si son iguales, en el caso de que se cumpla alguna de las condiciones retorna verdadero en otro caso es falso.

Podemos utilizar varias operaciones de comparación una después de la otra para hacer funciones más complejas. También al utilizar los operadores lógicos, podemos agrupar varias operaciones de comparación. Los operadores lógicos normalmente son 3 (depende del lenguaje de programación utilizado); el operador $\&\&$ regresa verdadero si ambos lados del operador son verdaderos, el operador $\|\|$ regresa verdadero si uno o ambos lados del operador es verdadero y el operador $!$ este operador regresa el valor contrario al aplicarse, si el valor original es verdadero al aplicar este operador el valor final sera falso y viceversa.

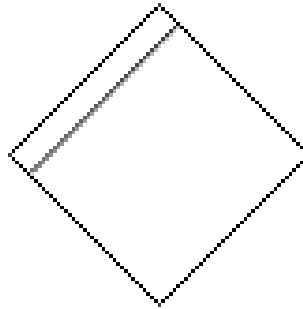


Figura 3.23: Elemento de un diagrama que representa las operación de control de un ciclo.

Muchas veces tenemos que realizar los mismos pasos varias veces, para ello utilizamos ciclos, donde para controlar el final del ciclo utilizamos condiciones que regresan valores booleanos, por ello la figura 3.23 hace referencia a este control del final del ciclo observando una similitud con la que representa decisiones ya que también se utilizan operadores de comparación, lógicos y valores booleanos para el control del ciclo.



Figura 3.24: Elemento de un diagrama que representa una función externa que se ejecuta.

Para hacer mantenible y reutilizable el código, hay funciones que se dividen para hacer más sencilla su implementación. Por ello hay ocasiones que necesitamos invocar funciones externas para seguir el flujo del programa que se esta ejecutando. Para representar esto utilizamos la figura 3.24.

Para ejemplificar lo anterior, utilizaremos una función sencilla, la cual obtiene el valor positivo de un número ingresado, el pseudocódigo se puede observar en la figura 3.25. Podemos notar que para unir todos estos elementos utilizamos flechas de un sentido, esto es acorde a que los programas deberían seguir una dirección.

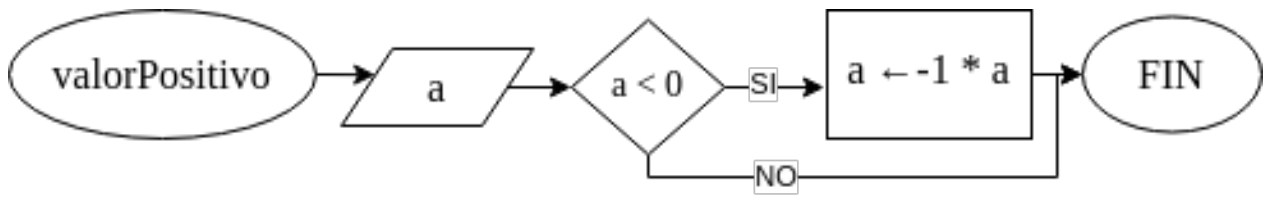


Figura 3.25: Ejemplo de pseudocódigo de una función que regresa el valor positivo de un número.

Metodología

Como primer paso se realizó una búsqueda bibliográfica para encontrar el conjunto de sistemas que presentara rotaciones internas. Como una primera selección los sistemas son cadenas lineales de alcanos, son un buen ejemplo para el estudio de las rotaciones acopladas, ya que presentan dos grupos metilos en los extremos de la cadena que pueden rotar. El alcano con la cadena más corta que estudiaremos es el etano, y el de cadena más larga es el decano (ver figura 4.1).

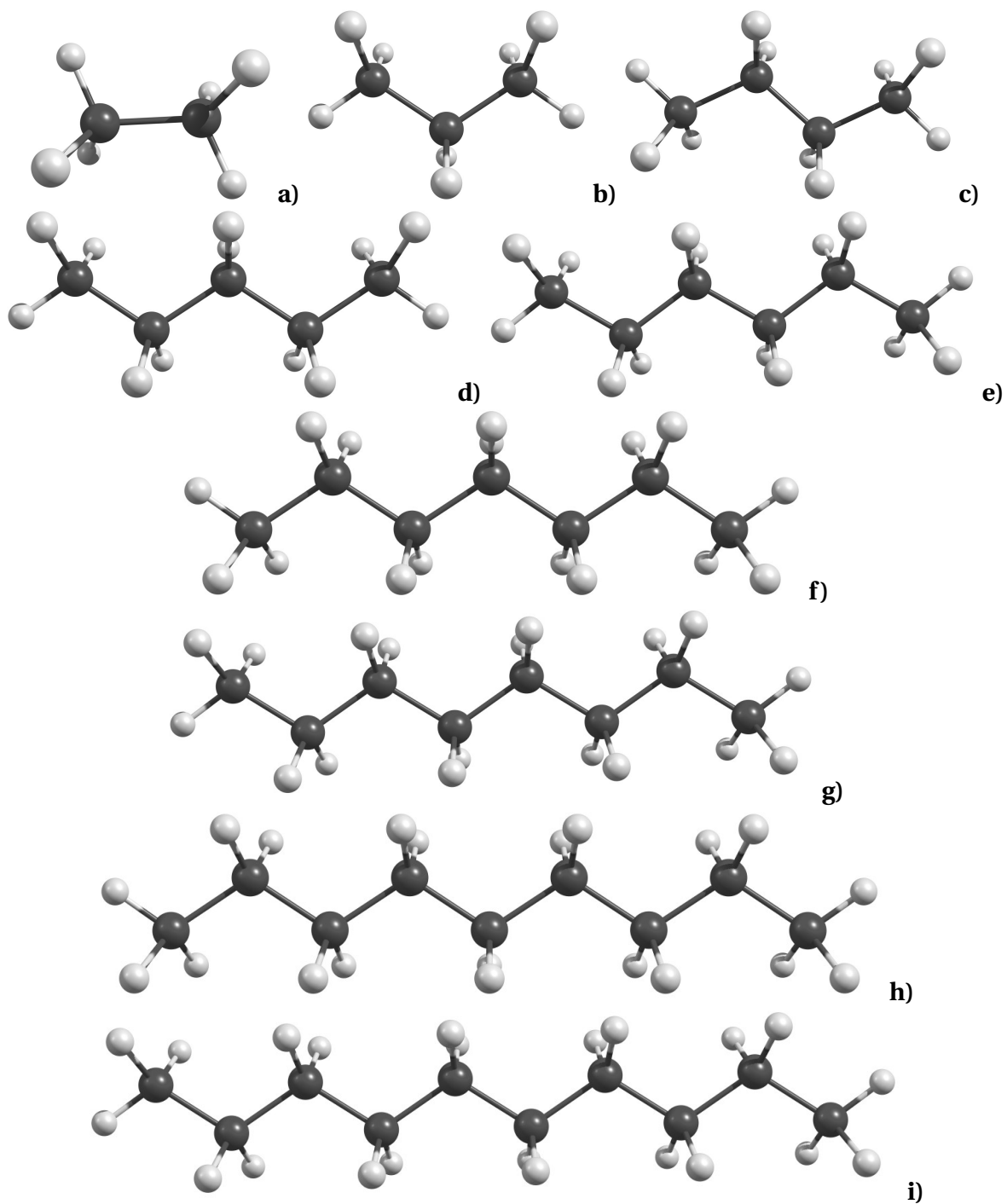


Figura 4.1: Conjunto de trabajo: **a)** etano, **b)** propano, **c)** n-butano, **d)** n-pentano, **e)** hexano, **f)** heptano, **g)** octano, **h)** nonano y **i)** decano.

Una vez definido el grupo de sistemas a trabajar, identificamos los modos normales de vibración que hacen referencia a rotaciones internas, para después obtener la energía asociada rotación impedida en una dimensión. Lo anterior se realiza resolviendo la ecuación de onda en

una dimensión (ecuación 3.15). Para la parte de energía potencial necesitamos obtener un perfil de energía asociado a esa rotación, para ello primero obtenemos datos discretos resolviendo la ecuación de onda electrónica, variando un ángulo de torsión un tamaño de paso constante, registrando la energía asociada a cada elemento de los diferentes puntos alrededor de ese ángulo de torsión.

Las implementaciones de las diferentes ecuaciones en este trabajo son hechas con el lenguaje C++. A menos que se diga lo contrario, se seguirá un enfoque orientado a objetos construyendo múltiples clases. Esto con el fin de que cada clase sea independiente y puedan ser reutilizadas en otros trabajos o programas.

El primer programa realizado tendrá como propósito obtener los elementos discretos del perfil alrededor de la rotación en un eje de torsión. Como una primera aproximación se realizó este programa para crear archivos de entrada para el programa Gaussian09 [12], pero con unas modificaciones puede crear archivos de entrada para el programa NWChem [2] siendo este último un software gratuito.

Con el perfil discreto se realiza un programa que permite ajustar los datos discretos a una función periódica y para ello usamos una expansión de Fourier en una dimensión siguiendo la siguiente metodología:

$$V(\theta) = \sum_{k=1}^n [a_k(1 - \cos(k\theta)) + b_k \sin(k\theta)] \quad (4.1)$$

donde n es el número de datos del perfil. Para obtener los coeficientes a_k y b_k resolvemos el siguiente sistema matricial:

$$\begin{bmatrix} 1 - \cos(\theta_1) & \sin(\theta_1) & \dots & 1 - \cos(n\theta_1) & \sin(n\theta_1) \\ 1 - \cos(\theta_2) & \sin(\theta_2) & \dots & 1 - \cos(n\theta_2) & \sin(n\theta_2) \\ & & \dots & & \\ 1 - \cos(\theta_{m-1}) & \sin(\theta_{m-1}) & \dots & 1 - \cos(n\theta_{m-1}) & \sin(n\theta_{m-1}) \\ 1 - \cos(\theta_m) & \sin(\theta_m) & \dots & 1 - \cos(n\theta_m) & \sin(n\theta_m) \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} a_1 \\ b_1 \\ \dots \\ a_n \\ b_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ \dots \\ E_{m-1} \\ E_m \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

Para fines prácticos usaremos la siguiente notación

$$\begin{bmatrix} 1 - \cos(\theta_1) & \sin(\theta_1) & \dots & 1 - \cos(n\theta_1) & \sin(n\theta_1) \\ 1 - \cos(\theta_2) & \sin(\theta_2) & \dots & 1 - \cos(n\theta_2) & \sin(n\theta_2) \\ & & \dots & & \\ 1 - \cos(\theta_{m-1}) & \sin(\theta_{m-1}) & \dots & 1 - \cos(n\theta_{m-1}) & \sin(n\theta_{m-1}) \\ 1 - \cos(\theta_m) & \sin(\theta_m) & \dots & 1 - \cos(n\theta_m) & \sin(n\theta_m) \end{bmatrix} = A \quad (4.3)$$

donde A es una matriz de $m \times 2n$

$$\begin{bmatrix} a_1 \\ b_1 \\ \dots \\ a_n \\ b_n \end{bmatrix} = x \quad (4.4)$$

siendo x una matriz de $2n \times 1$

$$\begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ \dots \\ E_{m-1} \\ E_m \end{bmatrix} = E \quad (4.5)$$

y E es una matriz de $m \times 1$, siendo determinado por la siguiente expresión:

$$x = (A^T A)^{-1} A^T E, \quad (4.6)$$

el valor de m es determinado por el número de elementos en nuestro espacio de trabajo, mientras que n es determinado por

$$n = \frac{m-2}{2}. \quad (4.7)$$

Para el caso en dos dimensiones, también se realizó un programa para la obtención del perfil discreto; la diferencia con el caso en una dimensión es que en un perfil en dos dimensiones se tiene que considerar dos ángulos de torsión por cada elemento del perfil.

La obtención de los coeficientes de la ecuación 3.18 a diferencia del la expansión de una dimensión, los obtenemos utilizando el método de calculo integral:

$$c_{L_1, L_2} = \frac{k}{4\pi^2} \int_{\theta}^{\theta+2\pi} \int_{\phi}^{\phi+2\pi} f(\theta, \phi) \cos(L_1\theta) \cos(L_2\phi) d\theta d\phi \quad (4.8)$$

$$d_{p_1, p_2} = \frac{k}{4\pi^2} \int_{\theta}^{\theta+2\pi} \int_{\phi}^{\phi+2\pi} f(\theta, \phi) \sin(L_1\theta) \sin(L_2\phi) d\theta d\phi \quad (4.9)$$

$$c'_{L'_1, L'_2} = \frac{k}{4\pi^2} \int_{\theta}^{\theta+2\pi} \int_{\phi}^{\phi+2\pi} f(\theta, \phi) \cos(L'_1\theta) \sin(L'_2\phi) d\theta d\phi \quad (4.10)$$

$$d'_{P'_1, P'_2} = \frac{k}{4\pi^2} \int_{\theta}^{\theta+2\pi} \int_{\phi}^{\phi+2\pi} f(\theta, \phi) \sin(P'_1\theta) \cos(P'_2\phi) d\theta d\phi \quad (4.11)$$

donde

$$\begin{aligned} k &= 1; & \text{si } L_1 &= 0 & \text{y } L_2 &= 0 \\ &= 2; & \text{si } L_1 &= 0 & \text{o } L_2 &= 0 \\ &= 4; & \text{si } L_1 &> 0 & \text{y } L_2 &> 0 \end{aligned} \quad (4.12)$$

teniendo las mismas condiciones para L' , P y P' .

La implementación del programa para resolver la ecuación de onda en una dimensión se realizó siguiendo el método descrito en el artículo *The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions* [24]. Para ello, una vez discretizado nuestro espacio resolvemos la siguiente ecuación secular

$$\sum_j [H_{ij} - E_\lambda \delta_{ij}] \psi_j^\lambda = 0, \quad (4.13)$$

siendo H_{ij}

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta\theta} \left\{ \frac{2}{N} \sum_{i=1}^n \cos(l2\pi(i-j)/N) T_i + V(\theta_i) \delta_{ij} \right\}; \quad (4.14)$$

los valores propios de la ecuación secular son las energías del sistema.

Para resolver la función de onda en dos dimensiones utilizamos el hamiltoniano,

$$H_{tor} \left(\frac{\partial}{\partial\theta}, \frac{\partial}{\partial\phi}; \theta, \phi \right) = T_{tor} \left(\frac{\partial}{\partial\theta}, \frac{\partial}{\partial\phi} \right) + V_{tor}(\theta, \phi) \quad (4.15)$$

y el método variacional, para el cual utilizamos una combinación lineal de funciones de prueba que son soluciones de la ecuación de onda de una partícula en un anillo.

$$\Phi_1(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=-k_{max}}^{k_{max}} c_{1,k} e^{ik\theta} \quad (4.16)$$

y

$$\Phi_1(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{k=-k_{max}}^{k_{max}} c_{1,k} e^{ik\phi}. \quad (4.17)$$

Utilizando las ecuaciones 4.16 y 4.17 y discretizando el espacio, podemos llegar a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned}
 \langle jm|H|kn\rangle = & \frac{\hbar}{2} \{n^2 \langle jm|d_{11}|kn\rangle + 2nk \langle jm|d_{12}|kn\rangle + k^2 \langle hm|d_{22}|kn\rangle\} \\
 & - \frac{\hbar}{2} \langle jm| \frac{\partial d_{11}}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial d_{12}}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\partial d_{21}}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial d_{22}}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \phi}, |kn\rangle \\
 & + \langle j|V_1|k\rangle \delta_{mn} + \langle m|V_2|n\rangle \delta_{jk} + \langle jm|V_{12}|kn\rangle
 \end{aligned} \tag{4.18}$$

donde d_{11} , d_{12} , d_{21} y d_{22} son los elementos de la matriz inversa D^{-1} :

$$D^{-1} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} \\ d_{21} & d_{22} \end{bmatrix} = \frac{1}{|D(\theta, \phi)|} \begin{bmatrix} I_2(\theta, \phi) & \Lambda_{1,2}(\theta, \phi) \\ \Lambda_{1,2}(\theta, \phi) & I_1(\theta, \phi) \end{bmatrix}. \tag{4.19}$$

I_2 es el momento de inercia con respecto al eje de rotación de ϕ y I_1 es el momento de inercia con respecto al eje de rotación de θ , ambos se consideran independientes. $\Lambda_{1,2}(\theta, \phi)$ contiene la información de los momentos de inercia acoplados. Estas expresiones son descritas por Pitzer [31].

Resultados y discusión

5.1. Validación de software desarrollado

Todas las implementaciones de código hechas son realizadas con C++. A menos que se diga lo contrario, los pseudocódigos mostrados se presentan como funciones aisladas, pero se programaron como métodos que pertenecen a una clase, por ellos las variables que se determinan se intercomparten entre el código, a menos que se indique lo contrario, con un cuadro de entrada.

A continuación se presentan los diagramas de los pseudocódigos para la implementación de los diferentes programas. Solo se presentan los pseudocódigos más relevantes, por lo que puede que algunas funciones se excluyen en esta parte ya sea por su fácil deducción a partir de las ecuaciones presentadas antes o por su relevancia.

La optimización de la geometría y el cálculo de las frecuencias vibracionales se efectuó en el programa Gaussian09 [12] al nivel de teoría B3LYP y con la base 6-31g(2df,p). Se pueden utilizar otros niveles de teoría y funciones bases de acuerdo con el sistema que estemos estudiando.

Para la aproximación armónica se utilizaron las frecuencias vibracionales multiplicadas por un factor de 0.9854 (esto se hace para obtener resultados más consistentes con los reportados experimentalmente) en la función de partición de la ecuación 3.39. Si algún modo normal hace referencia a una rotación interna no se utiliza la ecuación 3.39 en su lugar se usa la ecuación 3.43.

Para el problema en una dimensión las energías e_j son obtenidas al resolver la ecuación

4.13. Para el problema en encontrar los elementos de la matriz H (ver ecuación 4.14) necesitamos la forma de la función potencial, para ello utilizamos la ecuación 4.1, la cual es construida a partir de un perfil rotacional de datos discretos, el perfil rotacional discreto es construido al variar un ángulo diedro para después registrar la relación de energía y ángulo asociado en un intervalo de 0 a 360°. Los ángulos se utilizan para construir la matriz A (ver ecuación 4.3), mientras que las energías se utilizan para construir la matriz E (ver ecuación 4.5) para después resolver el sistema matricial de la ecuación 4.6 y así obtener los coeficientes de la expansión.

Par la parte cinética de la ecuación 4.14 utilizamos el momento reducido de inercia (ver ecuación 3.31) para ello extraemos la geometría de equilibrio del sistema en coordenadas cartesianas y angstroms.

Para el problema en dos dimensiones seguimos utilizando la misma función de partición solo que ahora las energías se obtienen al resolver la función de onda en dos dimensiones y utilizando el hamiltoniano de la ecuación 4.15.

5.1.1. Expansión de Fourier

La implementación de la expansión de Fourier de la ecuación 4.1 se puede observar en la figura 5.1. Se diseñó una clase que recibe como entrada el perfil de rotación que consta de un conjunto de pares ordenados ángulo-energía.

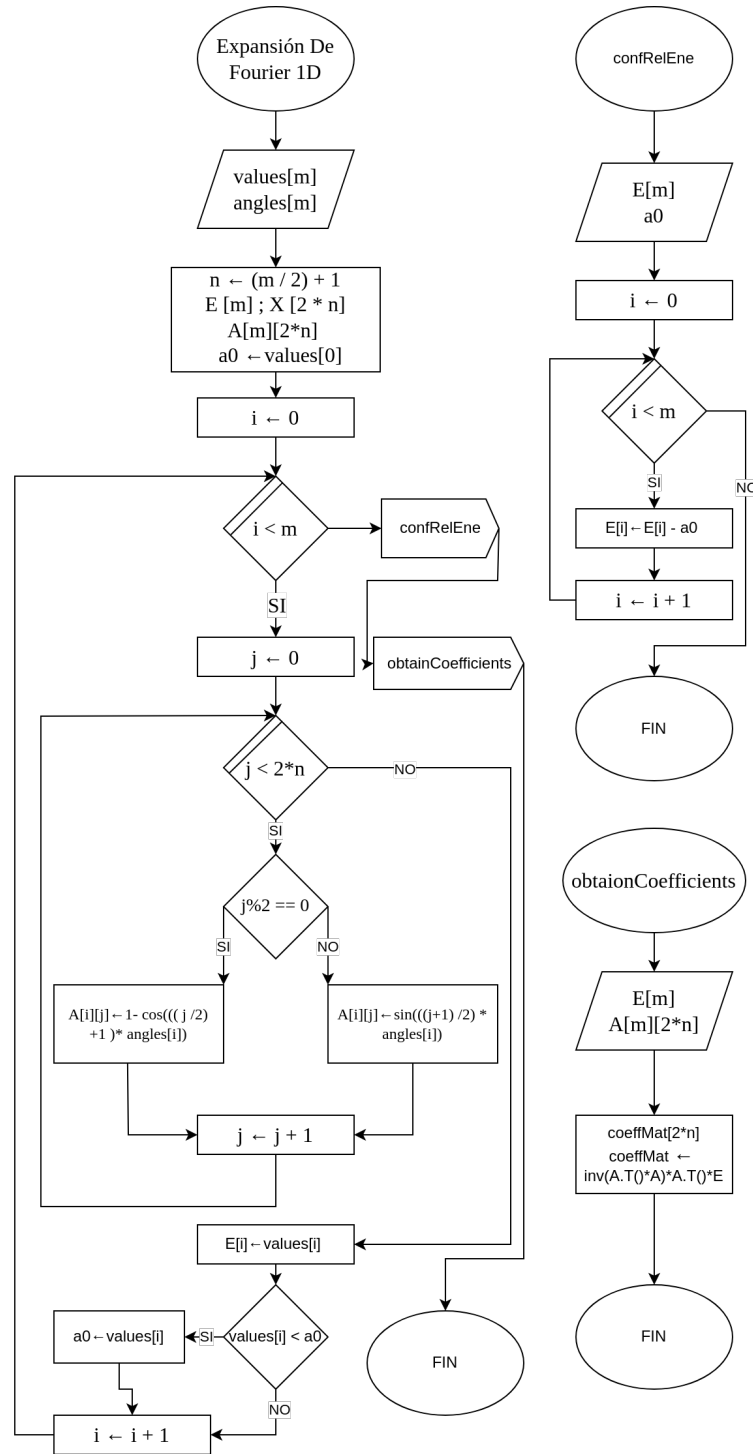


Figura 5.1: Pseudocódigo para la implementación de la expansión de Fourier en una dimensión.

Como se puede observar en la figura 5.1, en el flujo principal después de definir la condición de control del ciclo donde $j < 2 * n$, se determinan los elementos de la matriz A de la ecuación 4.3, donde la condición de control nos dice si es una columna con identificador par o

impar y la función seno o coseno que se va a calcular.

La función **confRelEne** en la figura 5.1 se utiliza para calcular la energía relativa al valor más bajo del perfil de rotación. Mientras que la función **obtainCoefficients** en la misma figura es la encargada de resolver el sistema matricial para encontrar los coeficientes de la expansión haciendo referencia a la ecuación 4.6.

Para validar este programa, se eligió al etano como sistema de referencia (ver figura 5.2) ya que por carácter histórico es la primera molécula en la que se describió una rotación interna.

El etano es una molécula que presenta un solo eje de rotación, y que dicha rotación es periódica, por lo que es un buen ejemplo para probar el resultado de la expansión de Fourier.

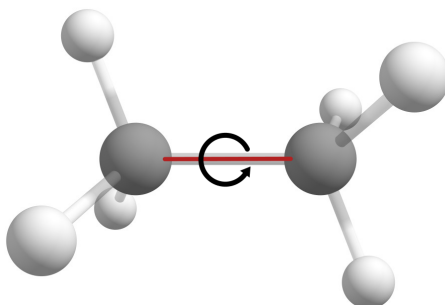


Figura 5.2: Sistema del etano, donde se observa el eje de rotación indicado con color rojo.

Al comparar los datos obtenidos al variar el ángulo de torsión, en intervalos de 10° hasta obtener un perfil de 360° , y los predichos por la expansión de Fourier, observamos que para este caso se ajustan perfectamente como se puede observar en la figura 5.3. Esto es de gran ayuda ya que nos indica que recuperamos la información del potencial de rotación con un buen grado de precisión.

La rotación estudiada en el etano es una rotación periódica, ya que podemos observar que cada 120° se repite el mismo comportamiento. Como este tipo de comportamiento se ajusta bien a un función seno o coseno, es de esperarse de que obtengamos un buen ajuste.

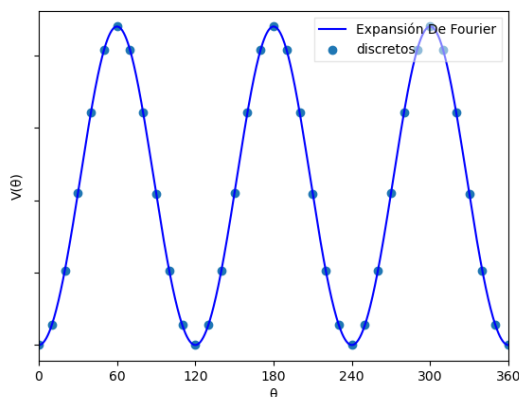


Figura 5.3: Comparación para el etano de valores de energía (círculos grandes) obtenidos variando el ángulo de torsión 10° y 1000 puntos predichos mediante la implementación de la expansión de Fourier.

Si probamos con un sistema que presenta una rotación que no es simétrica, como el $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{C}\cdot\text{HCl}$ que tiene la estructura mostrada en la figura 5.4, observamos que debido a la distribución de los átomos a lo largo del eje de rotación, necesitamos mínimo una rotación de 360° para poder observar el mismo perfil.

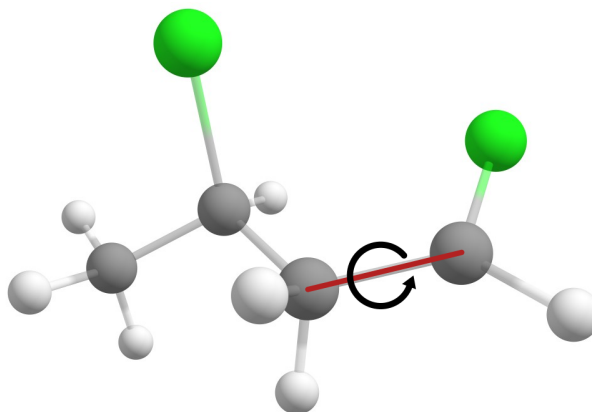


Figura 5.4: Sistema de $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{C}\cdot\text{HCl}$, donde se observa un eje de rotación indicado con color rojo.

Si variamos el ángulo de torsión 30° , obtendremos el perfil con la predicción de la figura 5.5, donde observamos que los datos predichos se ajustan de buena medida ya que todos los puntos se superponen a la función continua.

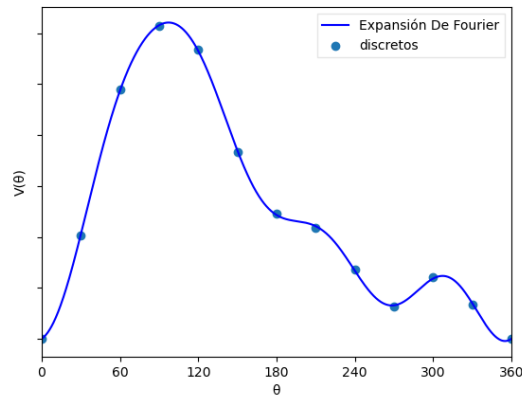


Figura 5.5: Comparación de valores de energía (círculos grandes) obtenidos variando el ángulo de torsión 30° y 1000 puntos predichos mediante la expansión de Fourier implementada.

Si hacemos más fino el perfil y registrando los valores de energía cuando variamos el ángulo de torsión cada 10° observamos que aparecen regiones que no aparecen en la variación de 30° . Por ejemplo, se observa que en la región comprendida entre 100° y 150° en la figura 5.6 el decrecimiento de la energía no es tan pronunciado como en el gráfico de la figura 5.5, más bien tiene una región de menor decrecimiento y después una región pronunciada.

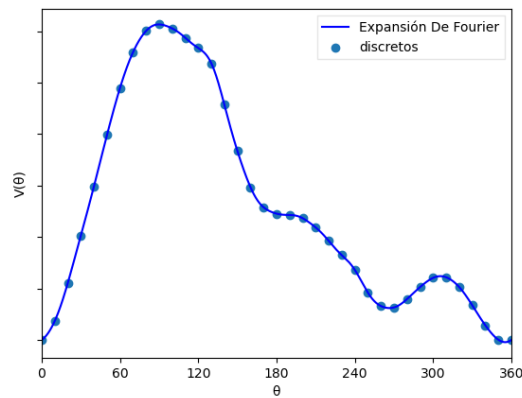


Figura 5.6: Comparación de valores de energía (círculos grandes) obtenidos variando el ángulo de torsión 10° y 1000 puntos predichos mediante la expansión de Fourier implementada.

Hacer un registro más fino del perfil de rotación nos proporciona una mejor descripción de ésta, pero también significa que utilizaremos una mayor cantidad de recursos computacionales para calcularla. Por lo que para fines prácticos es importante encontrar una buena relación

entre precisión y tiempo de cómputo. En nuestro caso, elegimos la variación de 10° del eje de torsión.

La forma de la expansión de Fourier en dos dimensiones es la mostrada en la ecuación 3.18. A diferencia del caso de una dimensión se optó por un enfoque matricial para la obtención de los coeficientes, en este caso se optó por un enfoque integral. El pseudocódigo que se generó se puede observar en la figura 5.7.

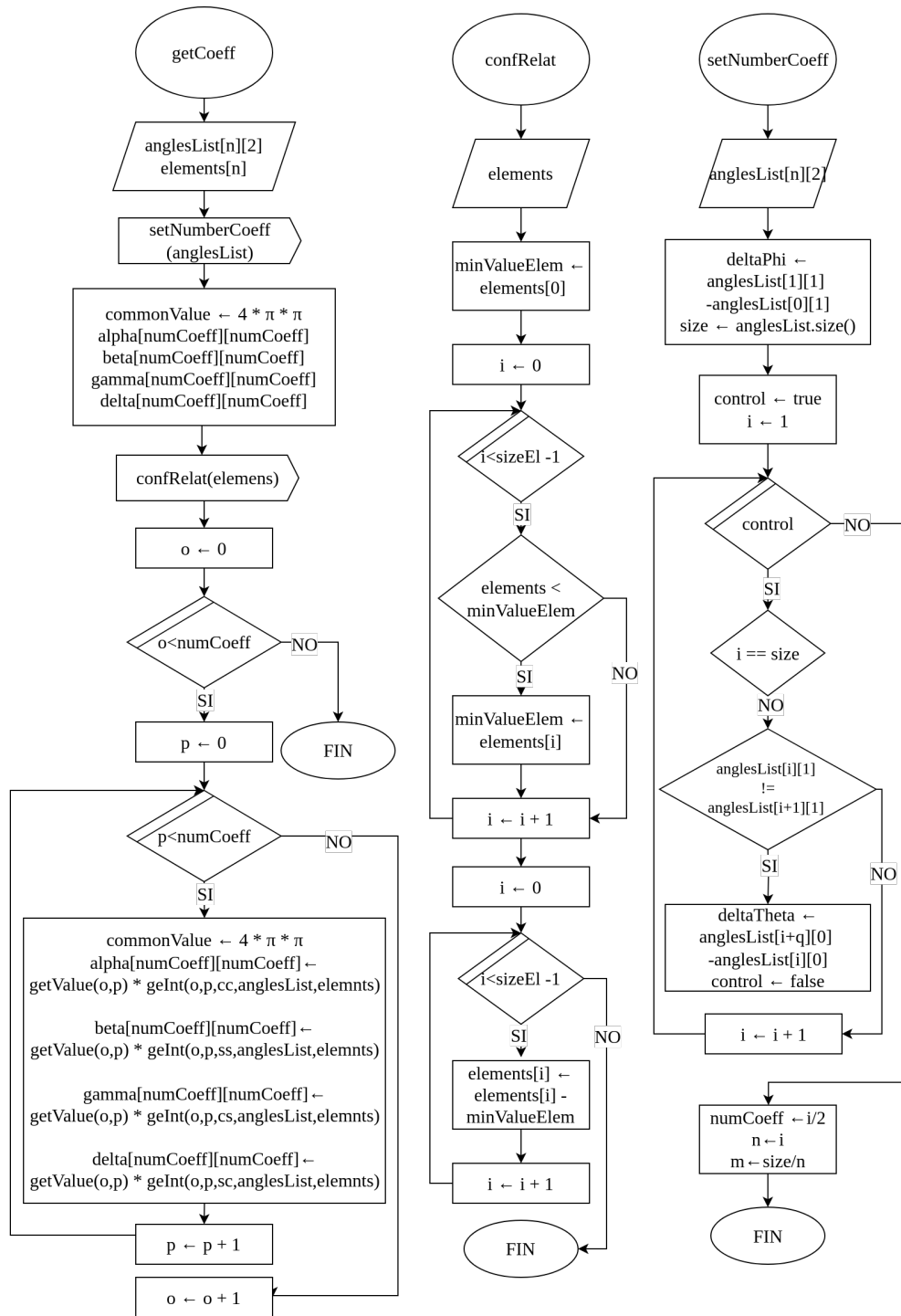


Figura 5.7: Pseudocódigo para la implementación de la expansión de Fourier en dos dimensiones.

Para validar esto, utilizamos la función de $\cos(x + y)$ la cual es una función periódica, el gráfico de esta función se observa en la figura 5.8.

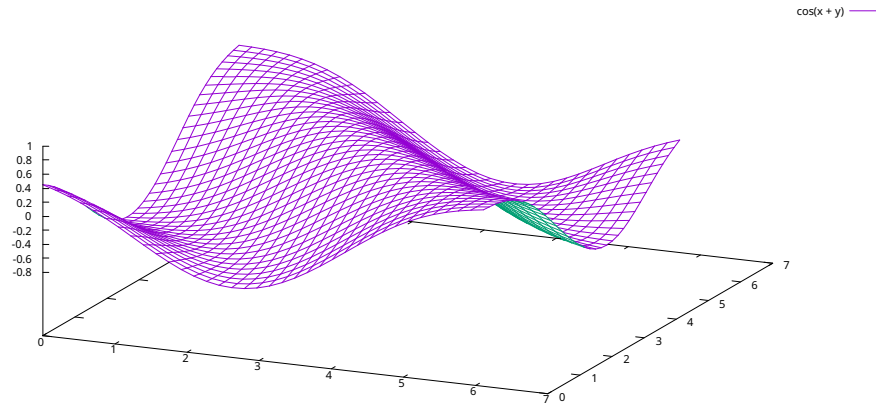


Figura 5.8: Gráfico de la función $\cos(x + y)$.

Al discretizar la función con un paso fijo de 5 grados en el eje X y Y obtenemos un perfil discreto de 5184 puntos, el cual al ingresar a la función **getCoeff** nos retorna los coeficientes utilizados para poder generar el gráfico de la figura 5.9.

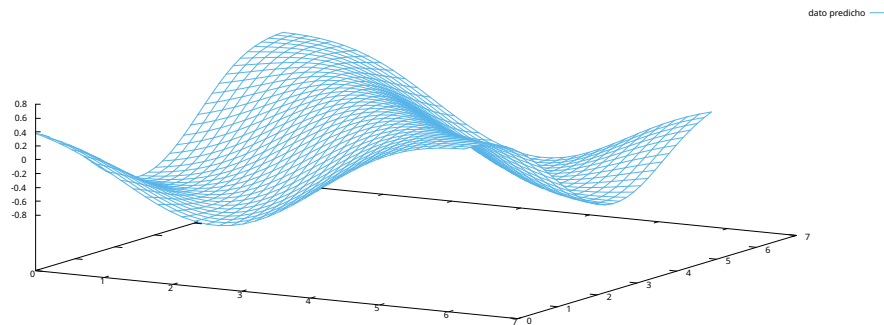


Figura 5.9: Gráfico de la función discreta predicha por la expansión de Fourier en dos dimensiones.

Si sobreponemos ambos gráficos sobrepuestos observando que recuperamos de excelente manera la forma de la función original (ver figura 5.10), confirmando la veracidad de nuestra implementación.

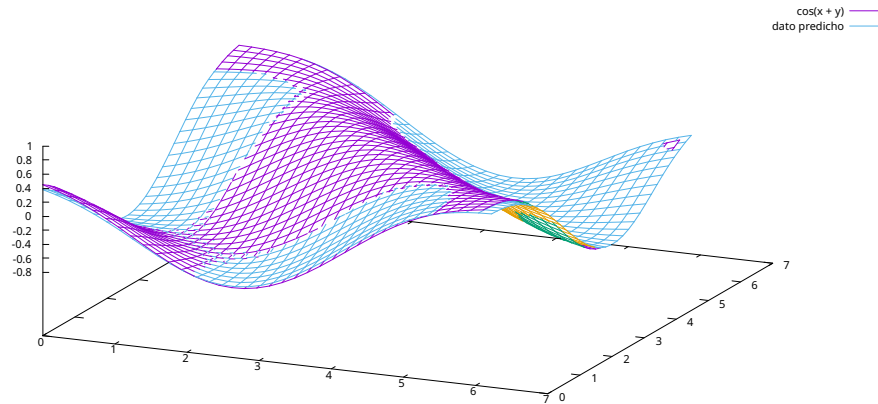


Figura 5.10: Gráfico de la función $\cos(x + y)$ y el predicho a partir del perfil discreto de dicha función.

Si observamos las diferencias entre los datos predichos y los esperados de la función $\cos(x + y)$ (ver figura 5.11) notaremos que la menor diferencia está en la región del centro, mientras que en las esquinas los datos predichos se alejan más de los esperados, aún observando esto al considerar la escala notaremos que las diferencias son pequeñas por lo que consideramos que nuestra implementación nos genera buenos resultados.

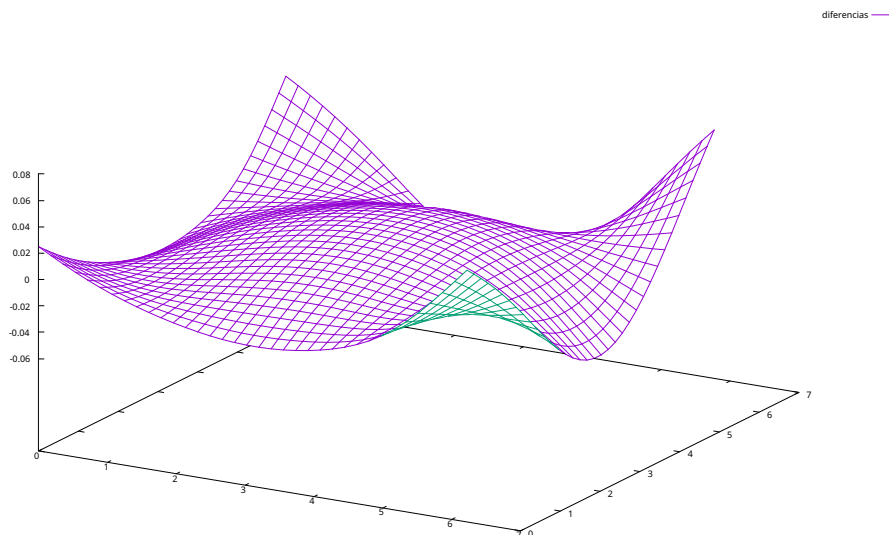


Figura 5.11: Gráfico de la diferencias entre los datos predichos y los esperados de la función $\cos(x + y)$.

5.2. Momento de Inercia

Para la determinación del momento de inercia necesitamos conocer el centro de masas, por ello es necesario validar el programa para la determinación del centro de masas creado.

La validación se realizó al analizar la molécula de metano, ya que su centro de masas debe de coincidir con las coordenadas del átomo de carbono (figura 5.12).

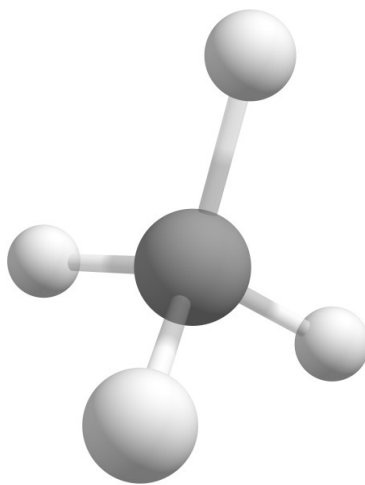


Figura 5.12: Molécula de metano utilizada para la validación de la obtención del centro de masas.

Si el centro de masas (esfera morada) se grafica en el mismo espacio que nuestra molécula (ver figura 5.13), observamos que se sobrepone a la posición del carbono (esfera gris), lo que es indicativo del buen funcionamiento del programa.

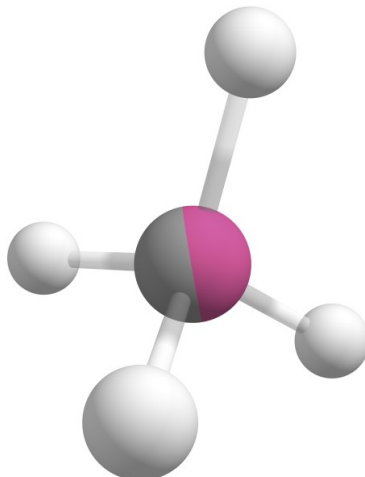


Figura 5.13: Molécula de metano y el centro de masas, donde ambos están en la misma posición observando una esfera con la mitad del color de carbono y la otra mitad del centro de masas.

El programa del momento de inercia se validó con la molécula del metanol, la cual ya conocíamos sus momentos de inercia para $n = 1, 2$ y 3 , donde n nos indica cómo definimos nuestro eje de rotación, como ya se explicó en la sección 3.6 (momento de inercia) desarrollada anteriormente.

Para el metanol (ver figuras 5.14) obtuvimos los datos mostrados en la tabla 5.1, donde los datos de referencia son recuperados de la referencia [8].

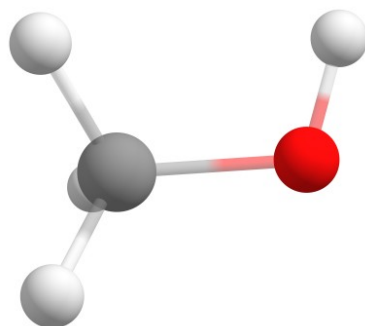


Figura 5.14: Molécula de metanol.

En la tabla 5.1 observamos diferencias pequeñas entre los datos calculados y los de referencia, por lo que podemos decir que nuestra implementación es correcta.

Valor de n	Dato calculados	Dato de referencia [8]	Δ (Diferencia)
1	0.67	0.68	0.01
2	0.67	0.65	0.02
3	0.63	0.63	0.00

Tabla 5.1: Comparación de los momentos de inercia esperados contra los predichos para la molécula del metanol. Los cálculos fueron hechos al nivel de teoría MP2/6-31G(d). Las unidades del momento de inercia son: $\text{Å}^2 * u.m.a.$

5.3. Ecuaciones de Onda

El método utilizado para resolver la ecuación de onda en una dimensión se describe en el pseudocódigo presentado en la figura 5.15, el cual resuelve la ecuación 4.13. Para ello obtenemos como entrada los coeficientes de la expansión de Fourier de la ecuación 4.1, y datos sobre el tamaño de puntos en el espacio que vamos a calcular. Con los datos de entrada configuramos los atributos de la clase, y después hacemos impar si así se requiere el número de puntos en el espacio establecido.

Con la función **FillH** llenamos la matriz H , donde sus elementos se calculan con la función **getHij** que hace referencia a la ecuación 4.14.

La función **eig_sym** es una función de la librería Armadillo C++ [33], la cual sirve para descomponer la matriz H en valores propios y vectores propios, siendo E_λ los valores propios.

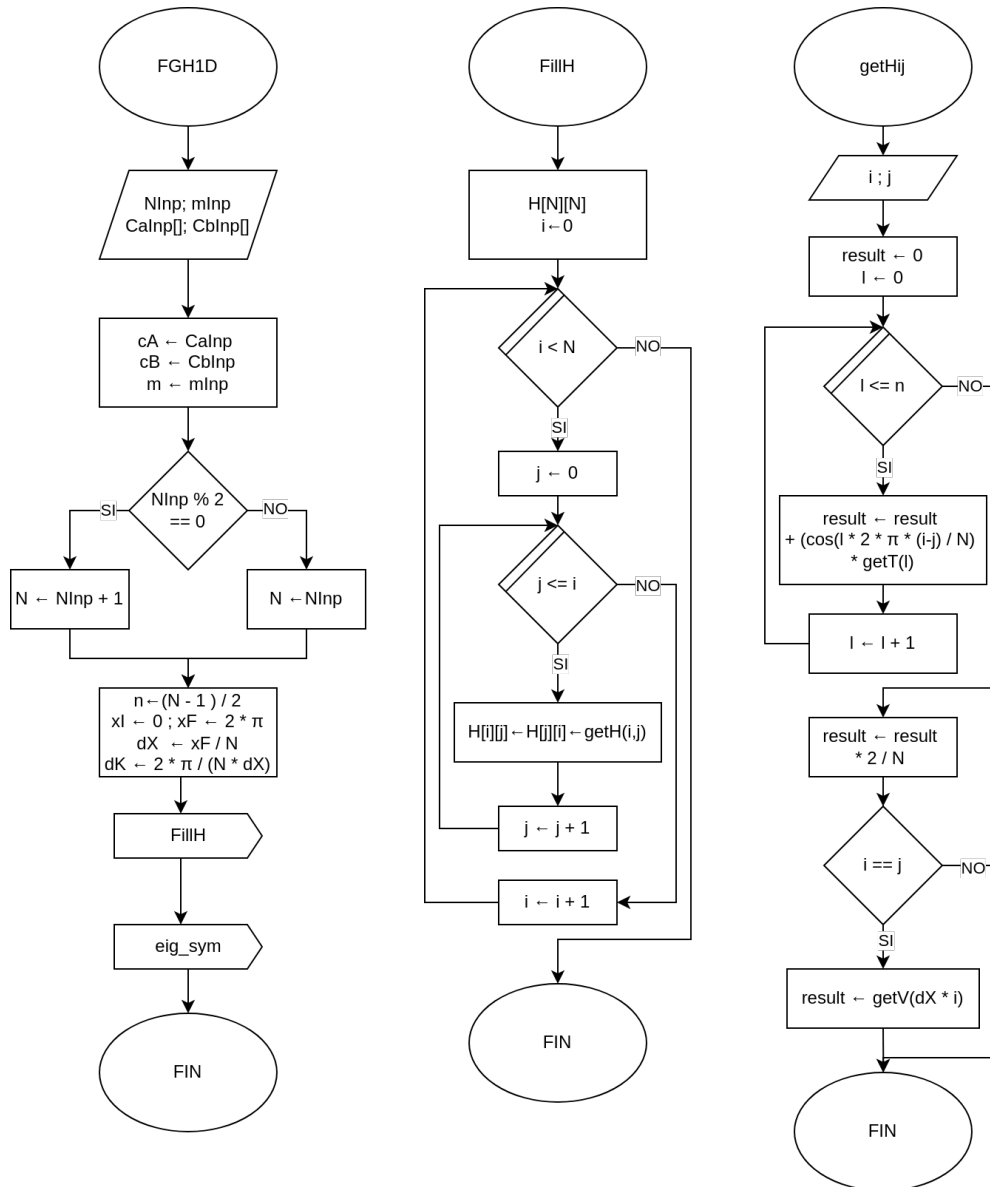


Figura 5.15: Pseudocódigo para la implementación del método FGH1D.

A diferencia del método en una dimensión, para dos dimensiones se necesitan considerar más elementos, por lo que el diagrama de la implementación no es tan sencillo como se puede observar en la figura 5.16.

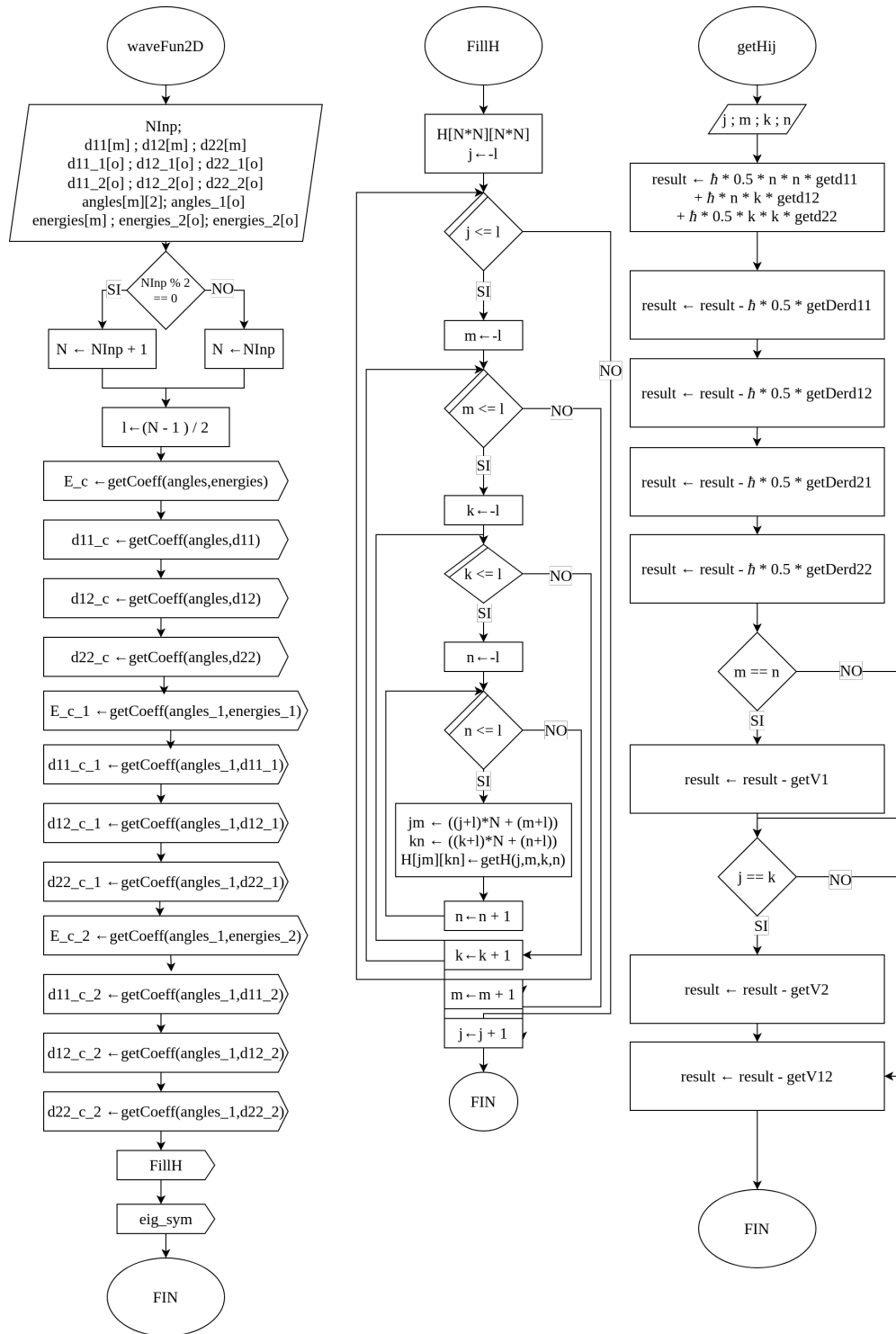


Figura 5.16: Diagrama de la resolución de la ecuación de onda en dos dimensiones, waveFun2D es la función principal y de ahí se derivan das demás funciones.

El la figura 5.16 la función **waveFun2D** es la implementación de la resolución en dos dimensiones con el Hamiltoniano de la ecuación 4.15. Primero tenemos que encontrar los coefi-

cientes que describen los perfiles discretos de la rotación para la energía y los elementos de la matriz D (ecuación 4.19), ya que éstos son utilizados para la obtención de los diferentes elementos de la matriz Hamiltoniana.

Para obtener de los elementos de la matriz Hamiltoniana se utiliza la ecuación 4.18, donde cada parte de esta ecuación se divide en funciones separadas para su mejor tratamiento. Las diferentes expresiones son extraídas del artículo de Fernández y en su información suplementaria [10].

Para el caso de la obtención de $\langle j|V_1|k\rangle$ tiene la siguiente forma

$$\langle j|V_1^{1D}|k\rangle = a_0\delta_{jk} + \frac{a_M}{2}\delta_{|j-k|M} - i\frac{a_{M'}}{2}\text{sgn}(j-k)\delta_{|j-k|M'} \quad (5.1)$$

haciendo referencia al perfil de rotación desacoplado de uno de los fragmentos que rota, siendo a_M y $a_{M'}$ los coeficientes de la expansión de Fourier en 1 dimensión. El elemento $\langle m|V_2|n\rangle$ hace referencia al otro fragmento y tiene la misma expresión cambiando los coeficientes. La implementación de ésta se encuentra en la función **getV1** que se puede observar en la figura 5.17.

Para $\langle jm|V_{12}|kn\rangle$ utilizamos la expresión

$$\begin{aligned} \langle jm|V_{12}|kn\rangle = & \frac{1}{4}\{c_{L_1,L_2}\delta_{|m-n|L_2} - d_{P_1,P_2}\text{sgn}(j-k) \\ & \times \text{sgn}(m-n)\delta_{|j-k|P_1}\delta_{|m-n|P_2}\} \\ & - \frac{i}{4}c'_{L'_1,L'_2}\text{sgn}(m-n)\delta_{|j-k|L'_1}\delta_{|m-n|L'_2} \\ & + d'_{P'_1,P'_2}\text{sgn}(j-k)\delta_{|j-k|P'_1}\delta_{|m-n|P'_2} \end{aligned} \quad (5.2)$$

donde c_{L_1,L_2} , d_{P_1,P_2} , $c'_{L'_1,L'_2}$ y $d'_{P'_1,P'_2}$, son los coeficientes de la expansión de Fourier en dos dimensiones. Su implementación se encuentra en la función **getV12** que se puede observar en la figura 5.17. Las implementaciones de $\langle jm|d_{11}|kn\rangle$, $\langle jm|d_{12}|kn\rangle$ y $\langle jm|d_{22}|kn\rangle$ se parecen mucho a $\langle jm|V_{12}|kn\rangle$, cambiando solo en los coeficientes que se utilizan ya que se utilizan los que describen a la superficie de d_{11} , d_{12} y d_{22} respectivamente. Se describió la implementación de $\langle jm|d_{11}|kn\rangle$ en la figura 5.17.

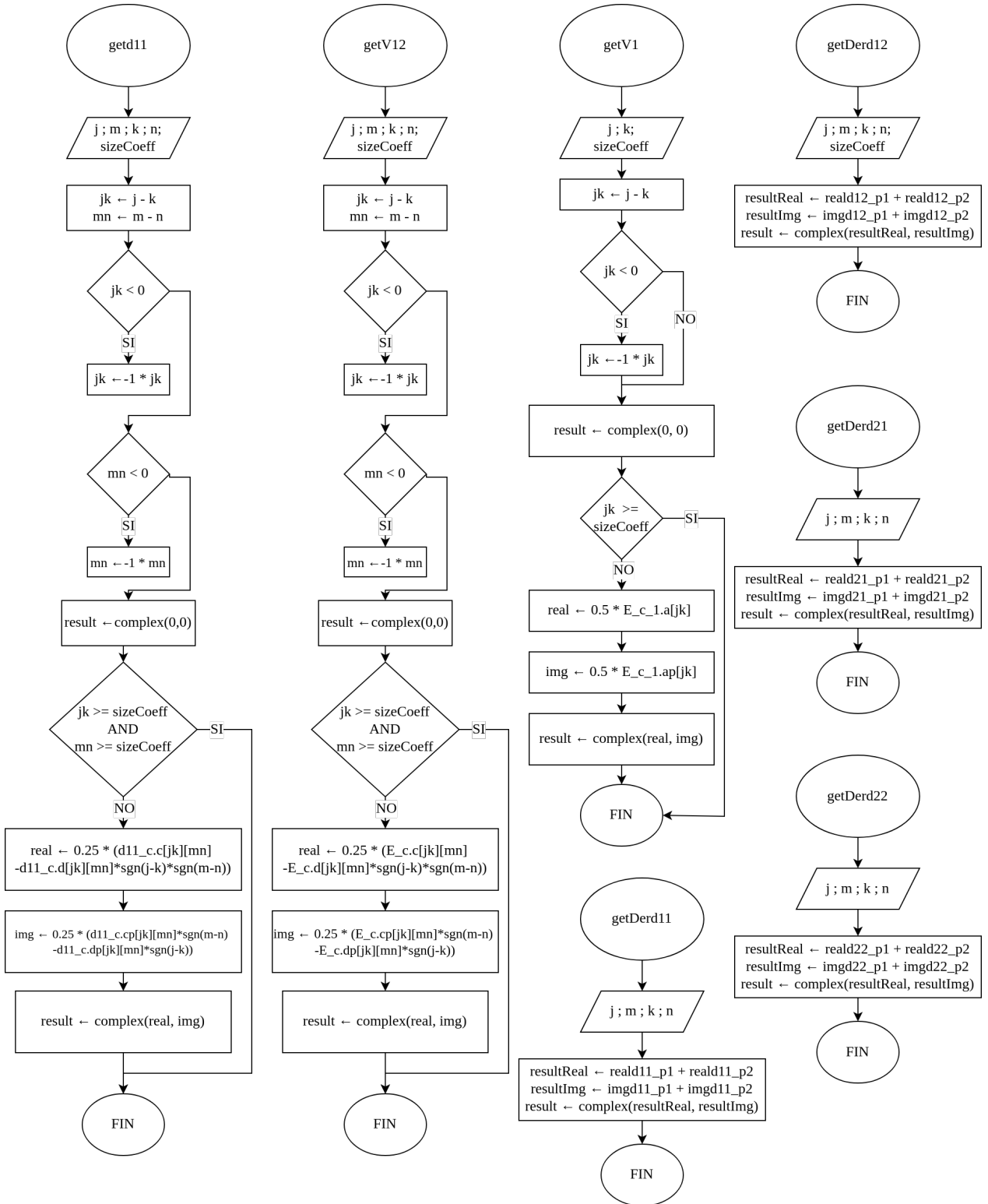


Figura 5.17: Diagramas de la implementación utilizadas para la resolución de diversas funciones: $\langle jm|d_{11}|kn\rangle$, $\langle jm|V_{12}|kn\rangle$, $\langle j|V_1|k\rangle$, $\langle jm|\frac{\partial d_{11}}{\partial \theta}\frac{\partial}{\partial \theta}|kn\rangle$, $\langle jm|\frac{\partial d_{12}}{\partial \theta}\frac{\partial}{\partial \phi}|kn\rangle$, $\langle jm|\frac{\partial d_{21}}{\partial \phi}\frac{\partial}{\partial \theta}|kn\rangle$ y $\langle jm|\frac{\partial d_{22}}{\partial \phi}\frac{\partial}{\partial \phi}|kn\rangle$.

Para $\langle jm | \frac{\partial d_{11}}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} | kn \rangle$, $\langle jm | \frac{\partial d_{12}}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} | kn \rangle$, $\langle jm | \frac{\partial d_{21}}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \theta} | kn \rangle$ y $\langle jm | \frac{\partial d_{22}}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \phi} | kn \rangle$, utilizamos las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar}{2} \langle jm | \left| \frac{\partial d_{11}}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right| | kn \rangle &= n \frac{\hbar}{2} \left\{ M \frac{a_M^{11}}{2} \operatorname{sgn}(m-n) \delta_{jk} \delta_{|m-n|} M - i M' \frac{a_{M'}^{11}}{2} \delta_{jk} \delta_{|m-n|} M' \right\} \\
 &+ n \frac{\hbar}{2} \left\{ L_1 \frac{c_{L_1, L_2}^{11}}{4} \operatorname{sgn}(m-n) \delta_{|m-n| L_1} \delta_{|j-k| L_2} \right\} \\
 &- n \frac{\hbar}{2} \left\{ P_1 \frac{d_{P_1, P_2}^{11}}{4} \operatorname{sgn}(j-k) \delta_{|m-n| P_1} \delta_{|j-k| P_2} \right\} \\
 &- i n \frac{\hbar}{2} \left\{ L'_1 \frac{c'_{L'_1, L'_2}{}^{11}}{4} \operatorname{sgn}(m-n) \operatorname{sgn}(j-k) \delta_{|m-n| L'_1} \delta_{|j-k| L'_2} \right\} \\
 &+ i n \frac{\hbar}{2} \left\{ P'_1 \frac{d'_{P'_1, P'_2}{}^{11}}{4} \delta_{|m-n| P'_1} \delta_{|j-k| P'_2} \right\}
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar}{2} \langle jm | \left| \frac{\partial d_{12}}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \right| | kn \rangle &= k \frac{\hbar}{2} \left\{ M \frac{a_M^{12}}{2} \operatorname{sgn}(m-n) \delta_{jk} \delta_{|m-n|} M - i M' \frac{a_{M'}^{12}}{2} \delta_{jk} \delta_{|m-n|} M' \right\} \\
 &+ k \frac{\hbar}{2} \left\{ L_1 \frac{c_{L_1, L_2}^{12}}{4} \operatorname{sgn}(m-n) \delta_{|m-n| L_1} \delta_{|j-k| L_2} \right\} \\
 &- k \frac{\hbar}{2} \left\{ P_1 \frac{d_{P_1, P_2}^{12}}{4} \operatorname{sgn}(j-k) \delta_{|m-n| P_1} \delta_{|j-k| P_2} \right\} \\
 &- i k \frac{\hbar}{2} \left\{ L'_1 \frac{c'_{L'_1, L'_2}{}^{12}}{4} \operatorname{sgn}(m-n) \operatorname{sgn}(j-k) \delta_{|m-n| L'_1} \delta_{|j-k| L'_2} \right\} \\
 &+ i k \frac{\hbar}{2} \left\{ P'_1 \frac{d'_{P'_1, P'_2}{}^{12}}{4} \delta_{|m-n| P'_1} \delta_{|j-k| P'_2} \right\}
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{\hbar}{2} \langle jm | \left| \frac{\partial d_{21}}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \theta} \right| |kn\rangle &= n \frac{\hbar}{2} \left\{ N \frac{b_N^{21}}{2} \operatorname{sgn}(j-k) \delta_{nm} \delta |j-k| N - i N' \frac{b_{N'}^{21}}{2} \delta_{mn} \delta |j-k| N' \right\} \\
 &+ n \frac{\hbar}{2} \left\{ L_2 \frac{c_{L_1, L_2}^{21}}{4} \operatorname{sgn}(j-k) \delta_{|m-n|L_1} \delta |j-k| L_2 \right\} \\
 &- n \frac{\hbar}{2} \left\{ P_2 \frac{d_{P_1, P_2}^{21}}{4} \operatorname{sgn}(m-n) \delta_{|m-n|P_1} \delta |j-k| P_2 \right\} \\
 &- i n \frac{\hbar}{2} \left\{ L'_2 \frac{c'_{L'_1, L'_2}{}^{21}}{4} \delta_{|m-n|L'_1} \delta |j-k| L'_2 \right\} \\
 &+ i n \frac{\hbar}{2} \left\{ P'_2 \frac{d'_{P'_1, P'_2}{}^{21}}{4} \operatorname{sgn}(m-n) \operatorname{sgn}(j-k) \delta_{|m-n|P'_1} \delta |j-k| P'_2 \right\} \\
 -\frac{\hbar}{2} \langle jm | \left| \frac{\partial d_{22}}{\partial \phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \right| |kn\rangle &= \\
 &k \frac{\hbar}{2} \left\{ N \frac{b_N^{22}}{2} \operatorname{sgn}(j-k) \delta_{mn} \delta |j-k| N - i N' \frac{b_{N'}^{22}}{2} \delta_{mn} \delta |j-k| N' \right\} \\
 &+ k \frac{\hbar}{2} \left\{ L_2 \frac{c_{L_1, L_2}^{22}}{4} \operatorname{sgn}(j-k) \delta_{|m-n|L_1} \delta |j-k| L_2 - P_2 \frac{d_{P_1, P_2}^{22}}{4} \operatorname{sgn}(m-n) \delta_{|m-n|P_1} \delta |j-k| \right. \\
 &- i k \frac{\hbar}{2} \left\{ L'_2 \frac{c'_{L'_1, L'_2}{}^{22}}{4} \delta_{|m-n|L'_1} \delta |j-k| L'_2 - P'_2 \frac{d'_{P'_1, P'_2}{}^{22}}{4} \operatorname{sgn}(m-n) \operatorname{sgn}(j-k) \delta_{|m-n|P'_1} \delta |j-k| \right. \\
 &\left. \left. \right\} \right.
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

$$\tag{5.6}$$

en las cuales podemos ver que obtendremos un número complejo al final, y el primer elemento de cada expresión es la parte en una dimensión. Teniendo esto en cuenta, se implementó en dos partes cada expresión y cada parte se dividió en parte real e imaginaria, dando origen a 4 funciones por cada expresión.

Para el caso de $\langle jm | \frac{\partial d_{11}}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} |kn\rangle$, las implementaciones para obtener este término son las funciones **reald11_p1**, **reald11_p2**, **imgd11_p1** y **imgd11_p2** que se pueden observar en la figura 5.18. Esta implementación se parece a $\langle jm | \frac{\partial d_{22}}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} |kn\rangle$ por lo que se omitió el pseudocódigo de ésta última.

La expresión de $\langle jm | \frac{\partial d_{12}}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} |kn\rangle$ también necesito 4 términos los cuales están implementados en las funciones **reald12_p1**, **reald12_p2**, **imgd12_p1** y **imgd12_p2** que se observan en la figura 5.19. Y esta expresión tiene una similitud con $\langle jm | \frac{\partial d_{21}}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} |kn\rangle$ como se puede ver al comparar las ecuaciones 5.4 y 5.5, por lo que, se omitió su implementación en pseudocódigo

para evitar redundancias.

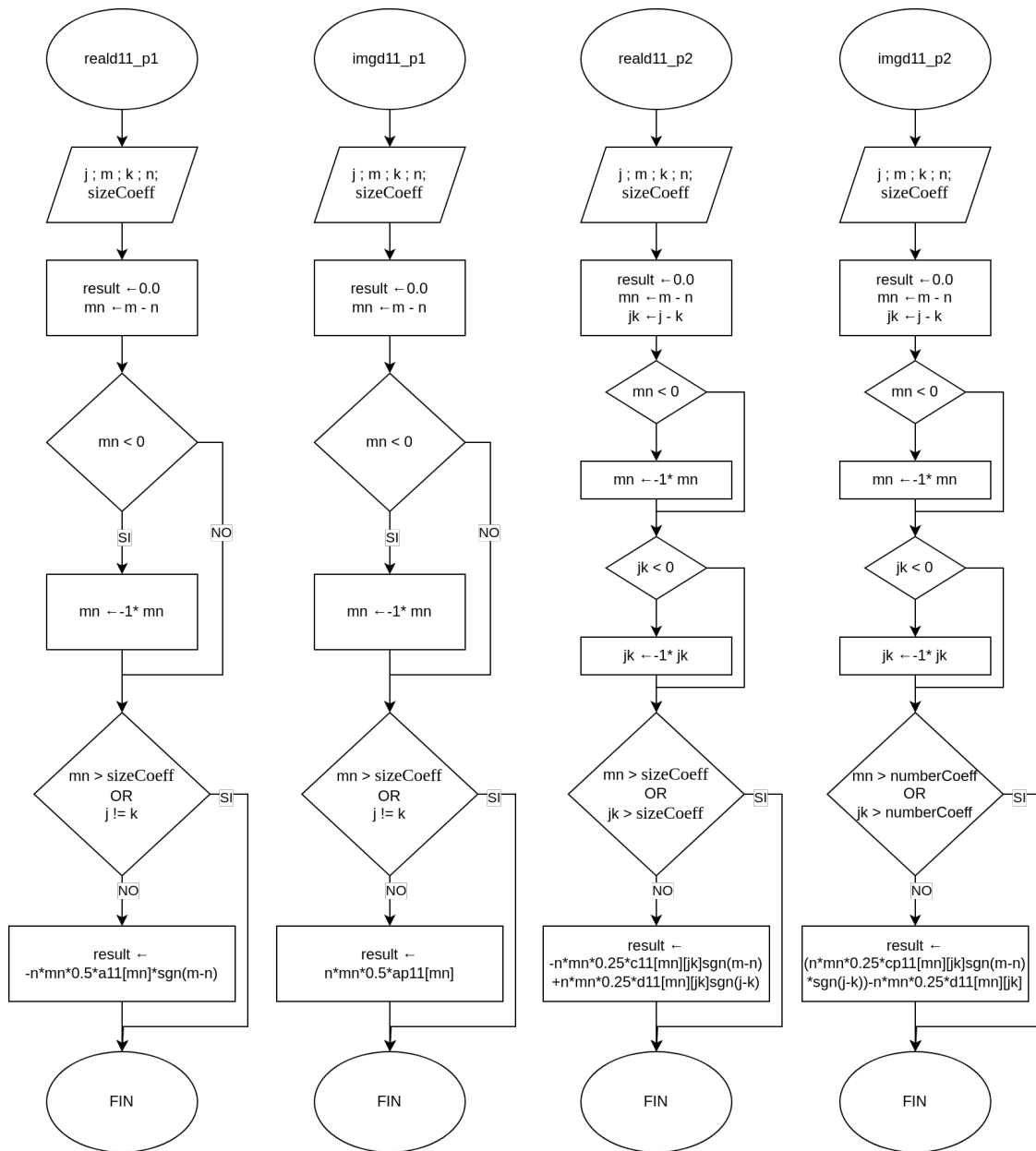


Figura 5.18: Diagrama de la implementación para determinar $\langle jm | \frac{\partial d_{11}}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} | kn \rangle$

Tanto las funciones que se observan en la figura 5.18 como las de la figura 5.19 retornan valores reales. Para convertirlos en complejos, se utiliza la clase `complex`, propia de las librerías estándar de C++. Esto se puede ver en las funciones `getDerd11`, `getDerd12`, `getDerd21` y `getDerd22` descritas en la figura 5.17.

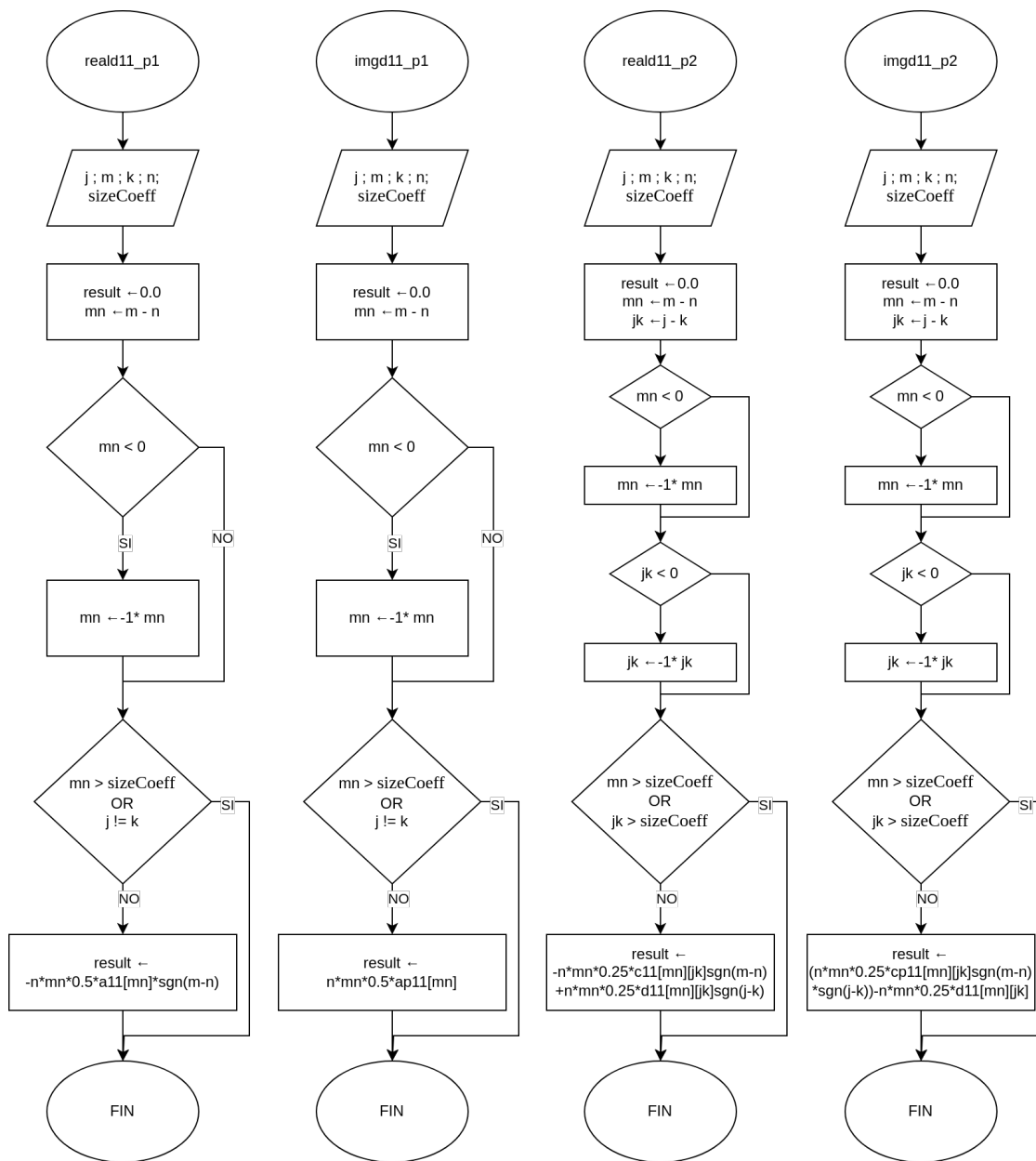


Figura 5.19: Diagrama de la implementación para determinar las partes reales e imaginarias que componen a $\langle jm | \frac{\partial d_{12}}{\partial \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} | kn \rangle$

5.4. Capacidades Caloríficas

5.4.1. Etano

El etano es un referente histórico de moléculas con rotaciones internas ya que se ha descrito que su primer modo normal hace referencia a este movimiento de gran amplitud, tanto experimentalmente como de forma teórica (ver figura 5.20). Cuando hacemos un análisis de la

contribución del desplazamiento de los diferentes movimientos de vibración de la molécula al modo normal, observamos que el movimiento de rotación interna contribuye en un 99.9% (ver tabla 5.2) al primer modo normal. Esto es importante ya que es un criterio para decidir si las contribuciones de la rotación interna tienen un mayor peso en la vibración total del modo normal y, por consiguiente, es mejor utilizar las diferentes aproximaciones para todo el intervalo de temperatura estudiado. Debido a la naturaleza de la vibración, la mayor contribución la tienen otros movimientos de baja amplitud que son bien descritos con la aproximación del oscilador armónico.

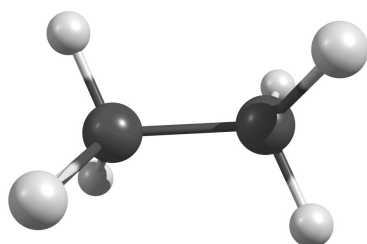


Figura 5.20: Etano.

Eje de Torsión	Contribución (%)
D 1-2	99.90

Tabla 5.2: Primer modo normal del etano.

Los cálculos de C_p usando los modelos del RR-OA, RI, RL se muestran en la figura 5.21 y se comparan contra los datos experimentales. Observamos que el modelo del rotor-rígido y oscilador armónico a bajas temperaturas subestima el valor predicho y a altas temperaturas lo sobrestima. Esto se puede confirmar al analizar las diferencias entre los datos calculados para los diferentes modelos y el dato experimental (ver figura 5.22).

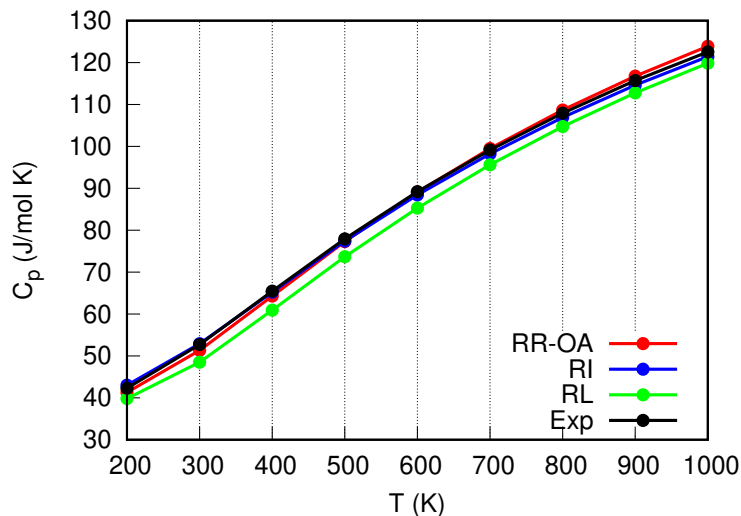


Figura 5.21: Comparación para el etano de la C_p calculada con el modelo del oscilador armónico (RR-OA), rotor impedido (RI), rotor libre (RL) y el dato reportado experimentalmente vs T.

Esto se ajusta bien a que a bajas temperaturas debemos utilizar la aproximación armónica mientras que a altas temperaturas es mejor utilizar el modelo del rotor libre (la aproximación del rotor impedido es una transición entre estos dos modelos). Esto se ve más claro mientras vamos aumentando el tamaño del sistema.

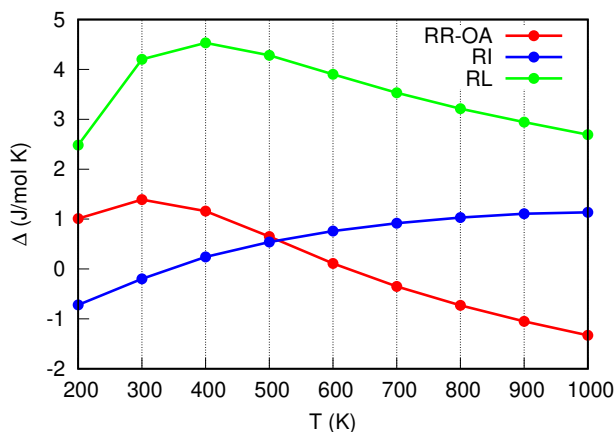


Figura 5.22: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del etano vs T.

5.4.2. Propano

A diferencia del etano, el propano (ver figura 5.23) presenta dos modos normales que hacen referencia a rotaciones internas. El primer modo normal tiene una frecuencia de 218.907

cm^{-1} , cuyas contribuciones de los ángulos de torsión se observan en la tabla 5.3, notando que ambos metilos tienen contribuciones equivalentes al movimiento de ese modo. El segundo modo normal también hace referencia a una rotación, este tiene una frecuencia de 268.706 cm^{-1} .

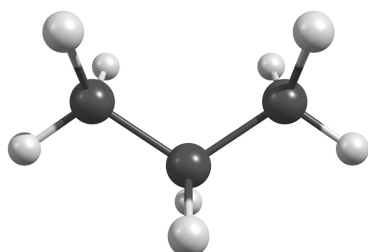


Figura 5.23: Propano.

Eje de Torsión	Contribución (%)
D 1-2	49.70
D 2-3	49.80

Tabla 5.3: Primer modo normal del propano (218.907 cm^{-1}).

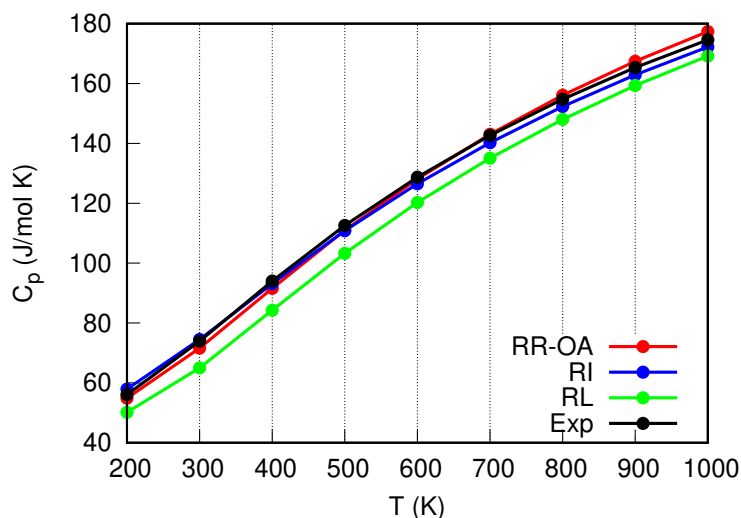


Figura 5.24: Comparación para el propano de la C_p calculada con el modelo del oscilador armónico (RR-OA), rotor impedido (RI), rotor libre (RL) y el dato reportado experimentalmente vs T.

Los datos de predichos de C_p para los diferentes modelos y los valores experimentales reportados se observan en la figura 5.24. Observamos un comportamiento similar que en el etano, la principal diferencia es que la aproximación del rotor libre a bajas temperaturas se aleja del dato experimental en una mayor medida que si lo comparamos con el etano en las mismas temperaturas.

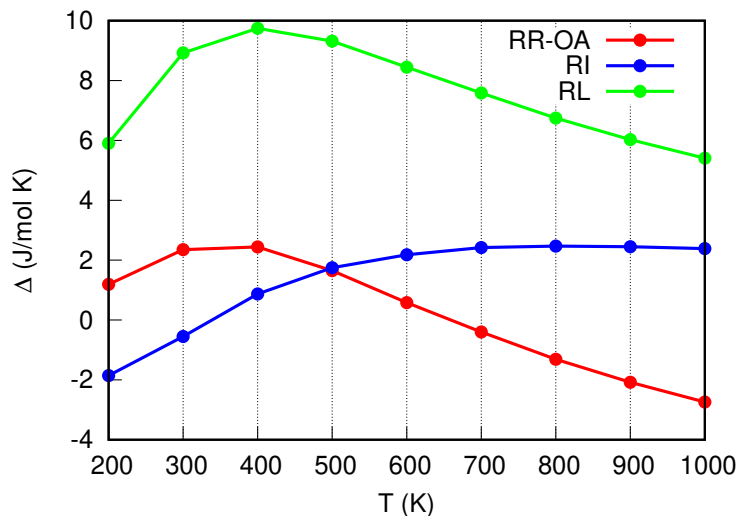


Figura 5.25: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del propano vs T.

En este caso, a altas temperaturas, el modelo del rotor impedido empieza a subestimar de forma considerable el valor predicho, lo que concuerda con la transición al modelo del rotor libre (ver figura 5.25).

5.4.3. n-butano

A diferencia del etano y el propano que solo presentan rotaciones internas de grupos metilos, el n-butano presenta un movimiento de rotación en el enlace sencillo mostrado en la figura 5.28. La rotación interna de este modo normal nos da los tres conformeros para éste sistema, dos de los cuales son enantiómeros (lo que hace que tengan la misma energía (estructura **b**) y **c** de la figura 5.26)), coincidiendo con el número de pozos en el perfil de rotación de esta torsión a lo largo del enlace sencillo del centro (ver figura 5.27).

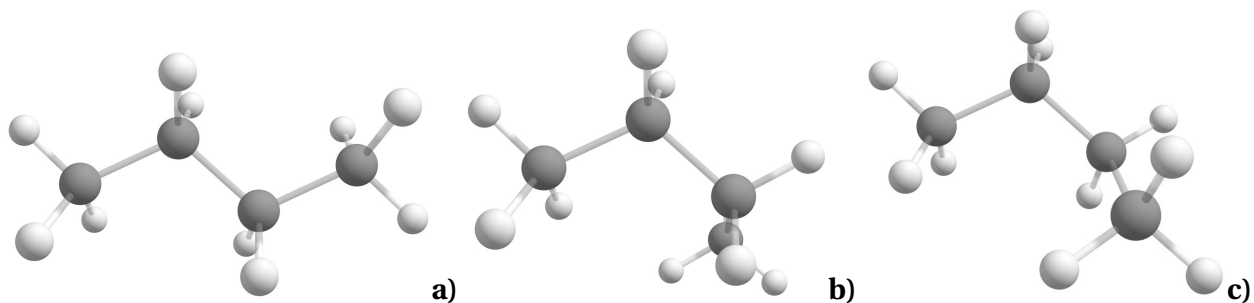


Figura 5.26: Confórmeros del n-butano, donde la estructura **a)** es la de mínima energía, mientras que las estructuras **b)** y **c)** son mínimos locales.

Debido a la presencia de una rotación interna más que en el etano y propano, además de que esta rotación no es de metilos, se esperaba que el comportamiento difiera con lo observado en el etano y propano, pero observamos un comportamiento similar. La complejidad se radica en el hecho de tener que determinar otro punto de transición entre las aproximaciones del oscilador armónico y el rotor libre.

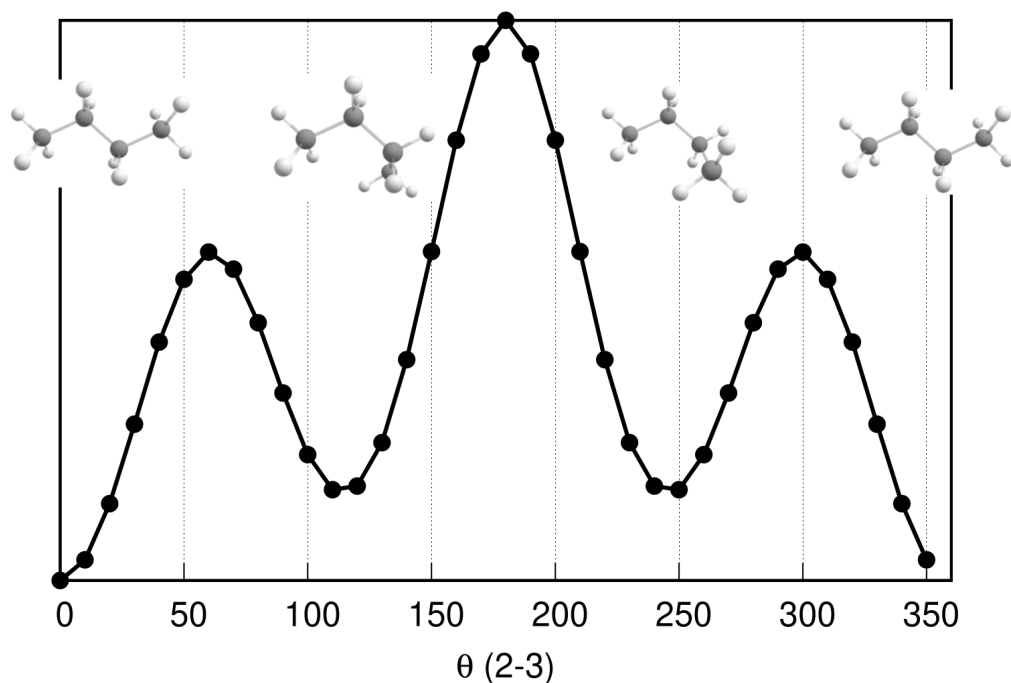


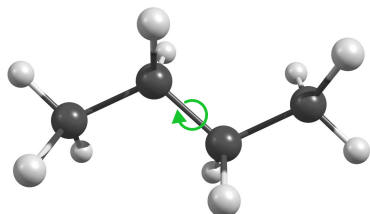
Figura 5.27: Perfil de rotación del eje de torsión formado por los átomos 2 y 3.

También, para medir el impacto de la presencia de confórmeros rotacionales y si esta información es recuperada o no al hacer la aproximación del rotor impedido, se abordarán dos

confórmeros, el de mínima energía y uno de los que se encuentran en un mínimo local. Primero se comparan los datos de la estructura en el mínimo global con los reportados experimentalmente, para después realizar un promedio ponderado de Boltzman de todos los confórmeros. Posteriormente, se analizará si hay mejora en la predicción con respecto al dato experimental o si describiendo de los modos normales como una rotación interna basta para recuperar la información de los confórmeros rotacionales.

El primer confórmero que se analizará es el etiquetado como a) en la figura 5.26. Este confórmero presenta dos modos normales que hacen referencia a una rotación interna de metilos con rotaciones acopladas, siendo el segundo con frecuencia de 221.432 cm^{-1} y el cuarto con 260.432 cm^{-1} . También, se observa que el primer modo normal hace referencia a una rotación interna de etilos.

Observando la tabla 5.4, notamos que la mayor contribución del primer modo normal la tiene el eje de torsión que componen los átomos 2 y 3 siendo una rotación unidimensional.



Eje de Torsión	Contribución (%)
D 1-2	15.80
D 2-3	66.40
D 3-4	15.80

Figura 5.28: Primer modo normal de vibración de rotación para el n-butano. **Tabla 5.4:** Primer modo normal del n-butano (126.9130 cm^{-1}).

Si observamos el perfil de rotación 5.27, notamos que a diferencia del perfil de rotación de los metilos que tiene una periodicidad de 120° , en este caso la periodicidad es de 360° . Lo que nos indicaría que en este modo normal la anarmonicidad influye de forma significativa en la predicción.

Observando en la tabla 5.5 que los dos metilos contribuyen en igual proporción al movimiento total del modo vibracional y si analizamos la dirección del movimiento notaremos que giran hacia lados contrarios (ver figura 5.29).

Eje de Torsión	Contribución (%)
D 1-2	45.30
D 3-4	45.30

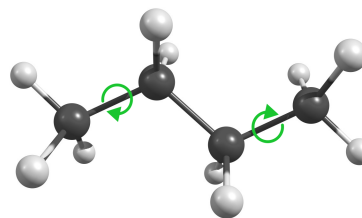
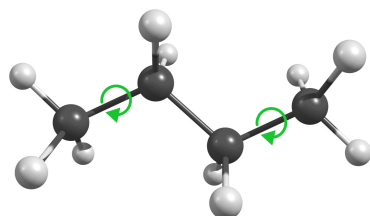


Tabla 5.5: Segundo modo normal del n-butano (221.3879 cm^{-1}).

Figura 5.29: Segundo modo normal de vibración donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el n-butano.

El cuarto modo normal de vibración (ver figura 5.30) hace referencia a dos rotaciones acopladas de los metilos, los cuales giran en el mismo sentido. En tratamientos de uno dimensión o incluso de dos dimensiones no es posible modelar el sentido de las rotaciones, ya que al trabajar con perfiles discretos no es posible darle la dirección de la rotación.



Eje de Torsión	Contribución (%)
D 1-2	49.60
D 3-4	49.60

Figura 5.30: Cuarto modo normal de vibración donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el n-butano.

Tabla 5.6: Cuarto modo normal del n-butano (260.4324 cm^{-1}).

Los resultados obtenidos para cada aproximación se observan la figura 5.31. Observamos que al tratar solo los modos normales de los metilos que hacen referencia a rotaciones internas, de manera general siguen el mismo comportamiento que el etano y propano, pero a diferencia de los dos casos anteriores a bajas temperaturas las tres aproximaciones (Oscilador armónico, rotor impedido y libre) se alejan más del dato experimental.

Esto también se observa al analizar la figura 5.32. Esto se explica por el hecho de que hay un modo normal que hace referencia a una rotación interna que tratándose con la aproximación armónica y cuando la tratamos con la aproximación del rotor impedido observamos una

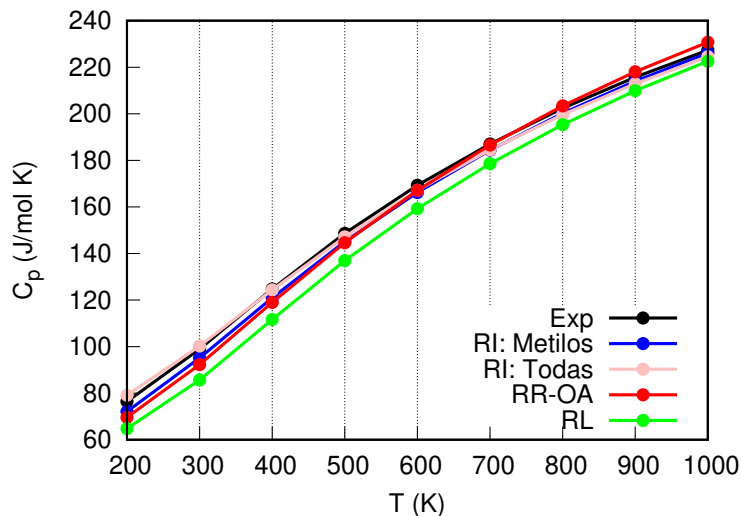


Figura 5.31: Comparación para el n-butano de la C_p calculada con el modelo del oscilador armónico (RR-OA), rotor impedido corrigiendo solo grupos metilo (RI: metilos), rotor impedido corrigiendo todas las rotaciones presentes (RI: Todas), rotor libre (RL) y el dato reportado experimentalmente vs T.

mejor concordancia con el dato experimental (línea rosa en la figura 5.31).

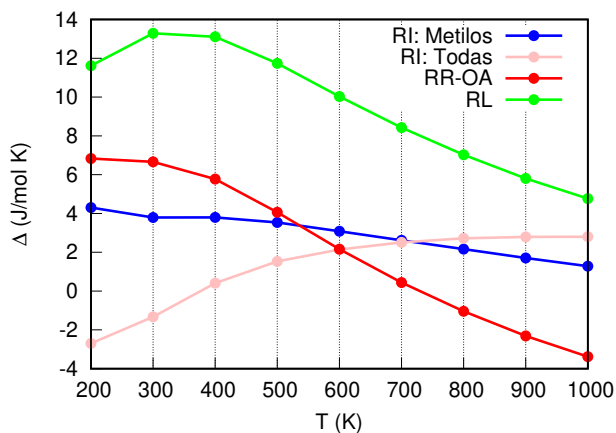


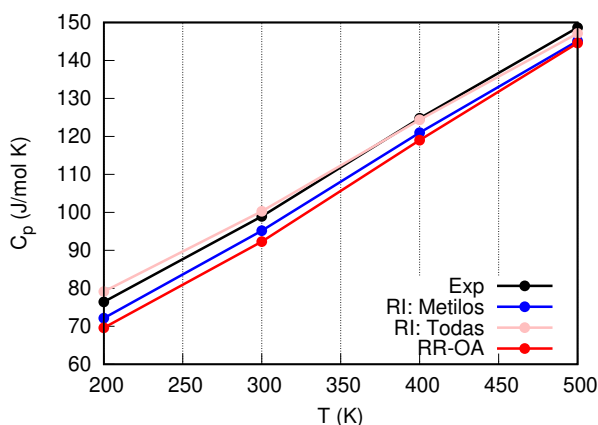
Figura 5.32: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano vs T.

En la figura 5.31 podemos diferenciar tres regiones en donde alguna aproximación es mejor que otra. Para una mejor ejemplificación analizaremos cada una por separado.

Primero analizamos la región donde la aproximación del rotor rígido haciendo correccio-

nes solo para rotaciones internas de grupos metilos y el oscilador armónico subestima el dato experimental. Esto puede ser explicado ya que al haber más de un tipo de rotación interna no basta solo con hacer la buena descripción de los grupos metilo que rotan, sino que es necesario la buena descripción de todas ellas.

Lo anterior se ve bien en región de 200-500K (figura 5.33 y tabla 5.7), donde observamos que tenemos una mejor aproximación al dato experimental cuando hacemos todas las correcciones sobre todos los modos normales que hacen referencia a rotaciones internas, tanto de las rotaciones impedidas acopladas de los dos metilos como las rotaciones de los etilos en este caso.



T (K)	RI: Metilos (J/mol K)	RI: Todas (J/mol K)	RR-OA (J/mol K)
200	4.31	-2.71	6.83
300	3.79	-1.35	6.66
400	3.80	0.40	5.77
500	3.53	1.51	4.06

Figura 5.33: Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 200 K a 500 K.

Tabla 5.7: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano para el rango de temperatura de 200-500 K.

A partir de los 500 K podemos ver una segunda región (ver tabla 5.8) en la cual la aproximación del oscilador armónico presenta la menor diferencia contra el dato experimental entre los modelos estudiados, esta región comprende desde los 500 K hasta los 800 K. Podemos notar una zona en donde la curva predicha por la aproximación del oscilador armónico cruza la curva del 1-DHR; después de esta región, observamos lo descrito sobre la aproximación del oscilador armónico. Esto es importante ya que el punto donde se cruzan ambas aproximaciones se sigue observando en los casos de estudio siguientes. Asimismo, se repite que a partir de unas unidades de temperatura después de este punto la aproximación armónica nos proporciona los mejores resultados hasta cierta temperatura.

T (K)	RI: Metilos (J/mol K)	RI: Todas (J/mol K)	RR-OA (J/mol K)
500	3.53	1.51	4.06
600	3.09	2.12	2.16
700	2.62	2.49	0.44
800	2.16	2.70	-1.04

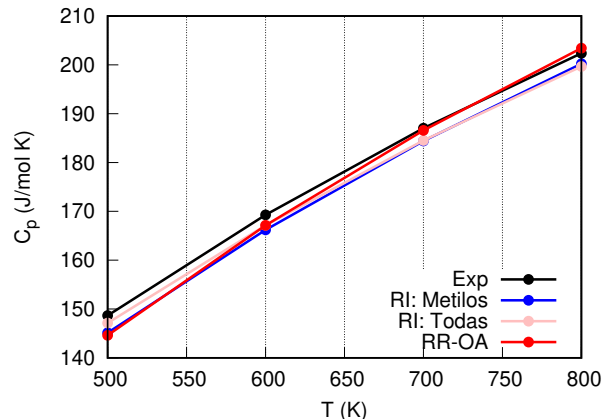
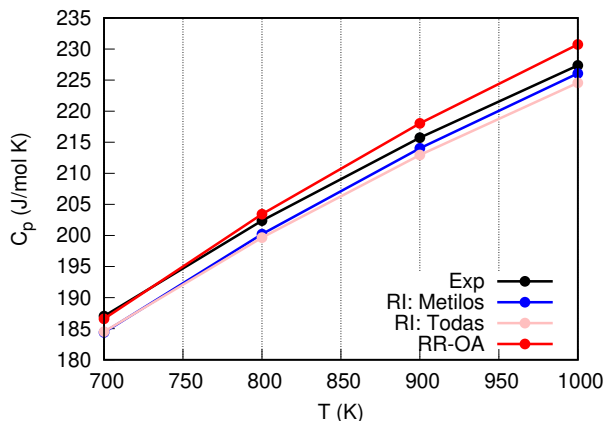


Tabla 5.8: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano para el rango de temperatura de 500-800 K.

Figura 5.34: Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 500 K a 800 K.

A partir de 700 K, observamos que las curvas de los datos de la aproximación del rotor impedido tratando solo rotaciones metilos y la curva donde tratamos todas las rotaciones internas se cruzan. Después de esto, la aproximación armónica empieza a sobrestimar el dato experimental y la aproximación del rotor impedido cuando tratamos solo los metilos empieza a tener los mejores resultados. Ésta región comprende desde los 700 K hasta los 1000 K (ver tabla 5.9).



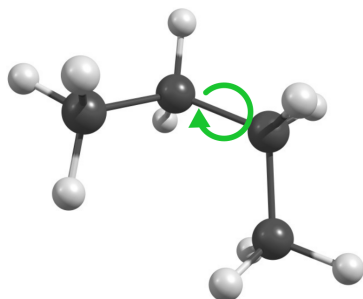
T (K)	RI: Metilos (J/mol K)	RI: Todas (J/mol K)	RR-OA (J/mol K)
700	2.62	2.49	0.44
800	2.16	2.70	-1.04
900	1.71	2.77	-2.31
1000	1.28	2.78	-3.38

Figura 5.35: Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 700 K a 1000 K.

Tabla 5.9: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano para el rango de temperatura de 700-1000 K.

Analizaremos el confórmero que se encuentra en un mínimo local (elemento *b*) de la figura 5.26). Este confórmero presenta tres modos normales de vibración que hacen referencia a rotaciones internas. A diferencia del confórmero de mínima energía, en éste los modos que presentan rotaciones internas son el primero, el segundo y el tercero.

La contribución mayoritaria al movimiento del primer modo, como se puede observar en la tabla 5.10, la tiene el eje de torsión entre los carbonos 2 y 3 (ver figura 5.36). Este tipo de movimiento coincide con el observado en el confórmero del mínimo global.



Eje de Torsión	Contribución (%)
D 1-2	23.60
D 2-3	51.10
D 3-4	23.60

Figura 5.36: Primer modo normal de vibración del conformero del n-butano (112.3641 cm^{-1}) donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el conformero del mínimo local del n-butano.

El segundo modo normal hace referencia a una rotación fuertemente acoplada donde rotan ambos grupos metilos; estas rotaciones son en sentido contrario como se puede ver en la figura 5.37 y presentan la misma contribución al movimiento total del modo normal (ver tabla 5.11). Este modo normal también coincide con el del mínimo global, pero, varía en la magnitud de la frecuencia vibracional.

Eje de Torsión	Contribución (%)
D 1-2	47.70
D 3-4	47.70

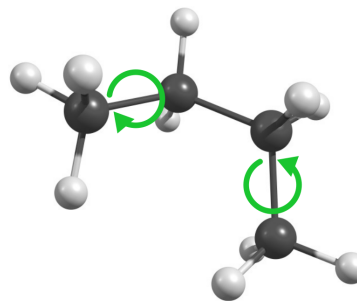
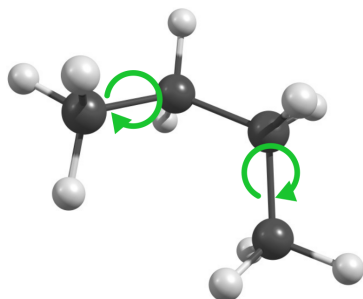


Figura 5.37: Segundo modo normal de vibración del conformero de un mínimo local del n-butano (214.986 cm^{-1}) donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el conformero de un mínimo local del n-butano.

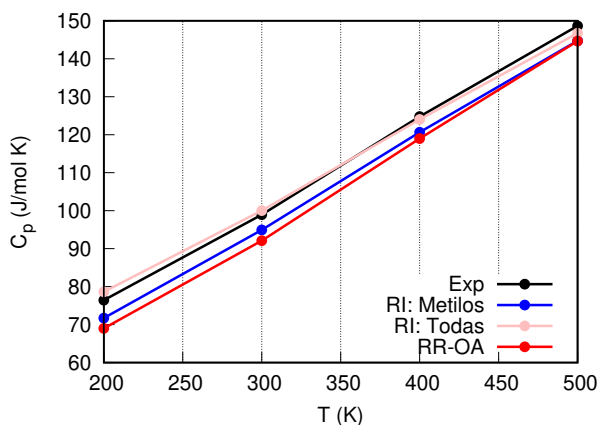
El tercer modo normal difiere de lo observado en el conformero **a**) ya que en éste, la rotación interna aparece en el cuarto modo normal y no en el tercero (ver figura 5.38 y tabla 5.12).



Eje de Torsión	Contribución (%)
D 1-2	42.20
D 2-3	6.00
D 3-4	42.20

Figura 5.38: Tercer modo normal de vibración donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el conformero de un mínimo local del n-butano. **Tabla 5.12:** Tercer modo normal del n-butano (253.6683 cm^{-1}).

El comportamiento general de la C_p es idéntico en ambos conformeros teniendo pequeñas diferencias. Se observan las tres zonas caracterizadas, donde la primer zona es la indicada en la figura 5.39 y tabla 5.13, observando una buena concordancia entre los datos predichos utilizando la aproximación de 1-DHR para todas las rotaciones internas.



T (K)	RI: Metilos (J/mol K)	RI: Todas (J/mol K)	RR-OA (J/mol K)
200	4.72	-2.19	7.45
300	4.02	-1.06	6.86
400	4.12	0.75	5.78
500	3.94	1.93	4.00

Figura 5.39: Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 200 K a 500 K. **Tabla 5.13:** Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano para el rango de temperatura de 200-500 K.

En la segunda zona se observa como la aproximación del oscilador armónico presenta valores más altos que la el tratamiento de las rotaciones internas de los metilos y que empieza a ser mejor aproximación (ver tabla 5.14 y figura 5.40).

T (K)	RI: Metilos (J/mol K)	RI: Todas (J/mol K)	RR-OA (J/mol K)
500	3.94	1.93	4.00
600	3.51	2.57	2.09
700	3.03	2.92	0.39
800	2.56	3.09	-1.07

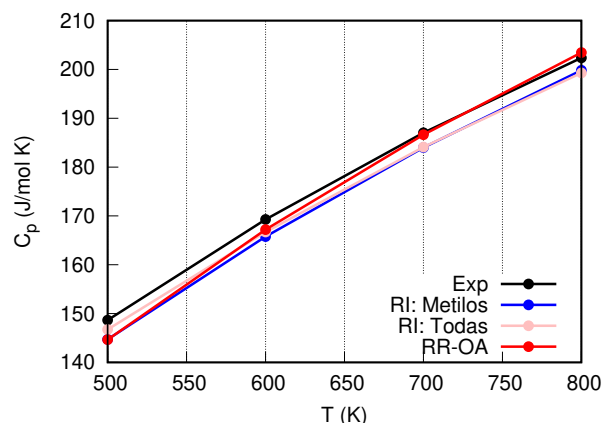
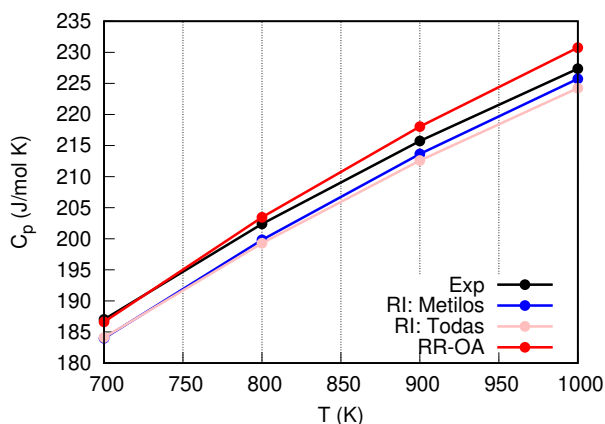


Tabla 5.14: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano para el rango de temperatura de 500-800 K.

Figura 5.40: Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 500 K a 800 K.

En la tercer zona, la aproximación del oscilador armónico deja de tener tanta relevancia, pasando a ser una mejor aproximación el tratamiento del 1-DHR solo de las rotaciones de los metilos (ver tabla 5.15 y figura 5.41).



T (K)	RI: Metilos (J/mol K)	RI: Todas (J/mol K)	RR-OA (J/mol K)
700	3.03	2.92	0.39
800	2.56	3.09	-1.07
900	2.08	3.14	-2.32
1000	1.63	3.12	-3.39

Figura 5.41: Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 700 K a 1000 K.

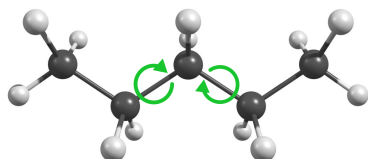
Tabla 5.15: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-butano para el rango de temperatura de 700-1000 K.

Podemos determinar que aun cuando el n-butano tiene confórmers, no es necesario un

tratamiento adicional como un promedio ponderado de Boltzman, ya que al obtener los perfiles de rotación, la información de los conformeros rotacionales está considerada.

5.4.4. n-pentano

El n-pentano presenta dos modos normales de vibración que hacen referencia a rotaciones internas de metilos, y dos que hacen referencia a rotaciones de etilos. El primer modo normal presenta dos rotaciones acopladas en los ejes de torsión compuestos por el segundo y tercer carbono para el primer eje, y por el tercer y cuarto modo para el segundo eje de torsión (ver tabla 5.16). Estas rotaciones son en sentido contrario (ver figura 5.16).



Eje de Torsión	Contribución (%)
D 1-2	14.40
D 2-3	34.80
D 3-4	34.80
D 3-4	14.40

Figura 5.42: Primer modo normal de vibración donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el n-pentano.

Tabla 5.16: Primer modo normal del n-pentano (114.176 cm^{-1})

El segundo modo normal involucra los mismos ejes de torsión que el primer modo normal, la diferencia radica en el sentido del giro, siendo en el segundo modo donde los elementos giran hacia el mismo lado, como se puede ver en la figura 5.43 y tabla 5.17.

Eje de Torsión	Contribución (%)
D 1-2	2.20
D 2-3	44.60
D 3-4	44.60
D 3-4	2.20

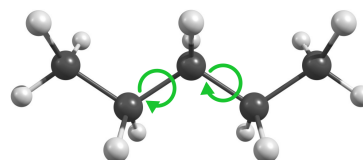
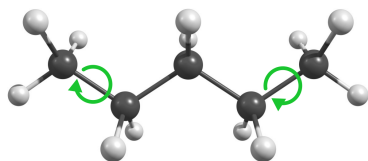


Tabla 5.17: Segundo modo normal del n-pentano (116.324 cm^{-1}).

Figura 5.43: Segundo modo normal de vibración donde se identifica con una flecha verde el eje de rotación para el n-pentano.

En el cuarto y quinto modo normal (ver figuras 5.44 y 5.45 respectivamente), los metilos de los extremos hacen referencia a rotaciones internas. En el cuarto modo (ver tabla 5.18) observamos que la rotación de los metilos representan el 84.6% de los movimientos de los átomos, es decir, la rotación interna tiene la mayor contribución, por lo que podemos considerar este modo normal como una rotación interna.



Eje de Torsión	Contribución (%)
D 1-2	42.30
D 2-3	5.20
D 3-4	5.20
D 4-5	42.30

Figura 5.44: Ejemplificación de la rotación interna presente en el cuarto modo normal para la molécula del n-pentano.

Tabla 5.18: Cuarto modo normal del n-pentano (240.673 cm^{-1}).

Si observamos el quinto modo en la figura 5.45 y la tabla 5.19, notaremos que la mayor contribución al modo normal de los movimientos de los átomos la tienen los ejes de torsión que incluyen los metilos, teniendo un porcentaje de contribución de 77.4%. Si comparamos las otras contribuciones con las del cuarto modo, observamos que para el quinto modo hay una disminución en la contribución de los movimientos de torsión relacionados con los metilos, pero la disminución no es tan significativa como para considerar que dejan de ser el movimien-

to principal.

Eje de Torsión	Contribución (%)
D 1-2	38.70
D 2-3	10.50
D 3-4	10.50
D 4-5	38.70

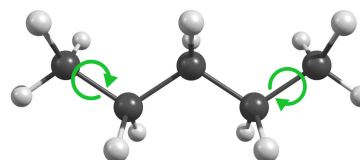


Tabla 5.19: Quinto modo normal del n-pentano (247.924 cm^{-1}).

Figura 5.45: Ejemplificación de la rotación interna presente en el quinto modo normal para la molécula del n-pentano.

Al obtener las predicciones de C_p podemos observar que, en contraste con lo observado en el n-butano, cuando hacemos todas las correcciones de los diferentes modos normales que hacen referencia a rotaciones internas en el n-pentano, los valores predichos sobrestiman el valor experimental (ver figura 5.46).

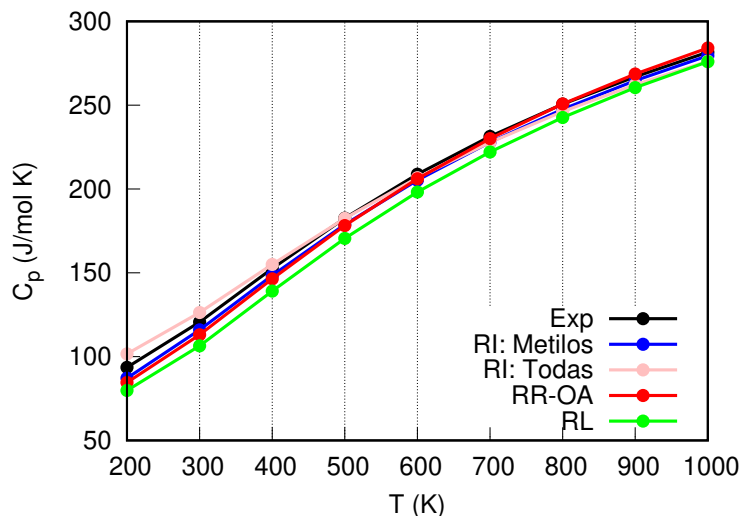


Figura 5.46: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-pentano vs T.

Lo anterior se confirma al observar la diferencia entre el dato experimental y los valores predichos por los diferentes modelos (ver figura 5.47).

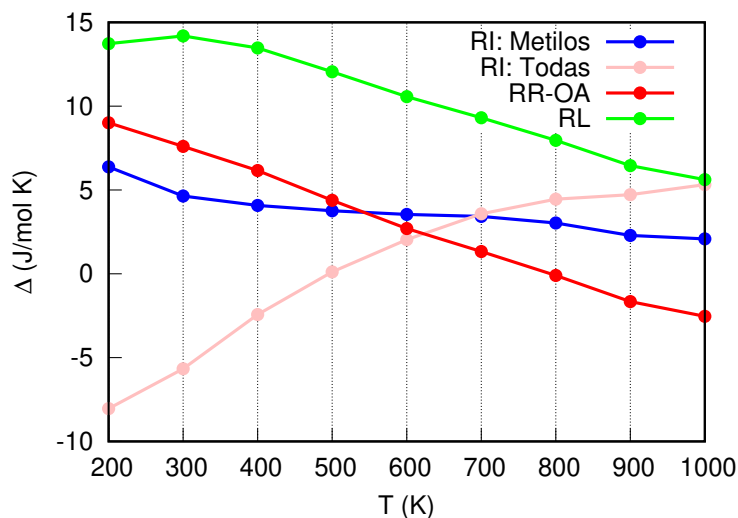


Figura 5.47: Comparación para el n-pentano de la C_p calculada con el modelo del oscilador armónico (RR-OA), rotor impedido (RI), rotor libre (RL) y el dato reportado experimentalmente vs T.

Realizando un análisis más fino en la clasificación de los modos normales, observamos que el segundo modo normal no es propiamente una rotación interna, esto es debido a que el girar hacia el mismo lado genera un impedimento estérico que no permite la rotación (ver figura 5.48).

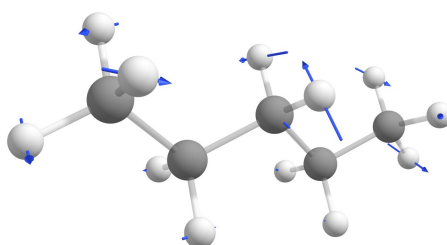


Figura 5.48: Vectores de desplazamiento para el segundo modo normal del n-pentano.

Al no considerar este modo normal como una rotación interna, dejando de lado el tratamiento anarmónico y tratándolo solo con el oscilador armónico, en la figura 5.49, se observa el mismo comportamiento que el n-butano, pero obteniendo un resultado más consistente.

Si observamos la figura 5.50 notaremos que las diferencias a bajas temperaturas disminuyen para todos los casos.

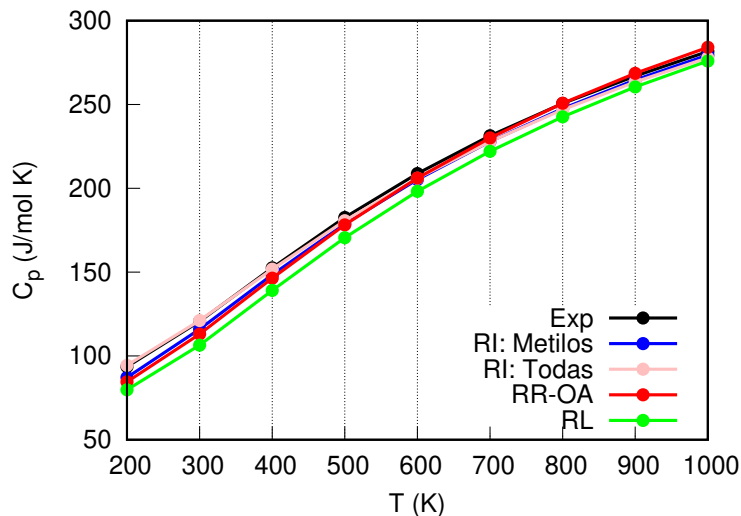


Figura 5.49: Comparación para el n-pentano de la C_p calculada con el modelo del oscilador armónico (RR-OA), rotor impedido (RI), rotor libre (RL) y el dato reportado experimentalmente vs T sin considerar el segundo modo normal como una rotación interna.

Si observamos la primera zona (ver tabla 5.20) que venimos caracterizando, notamos la buena concordancia entre los datos experimentales y la aproximación de 1-DHR cuando consideramos todas las rotaciones internas. También, observamos el punto donde se cruzan las curvas del oscilador armónico y el rotor impedido cuando se tratan únicamente las rotaciones internas de los grupos metilos, para después observar como se empieza a acercar la corrección armónica al dato experimental.

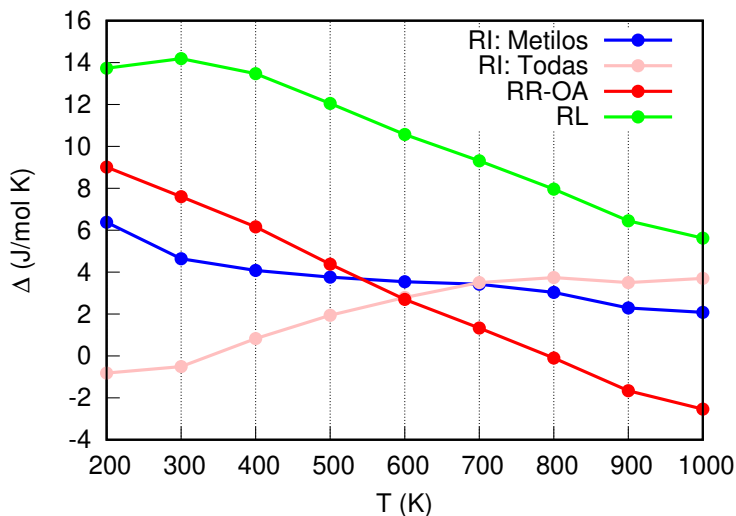
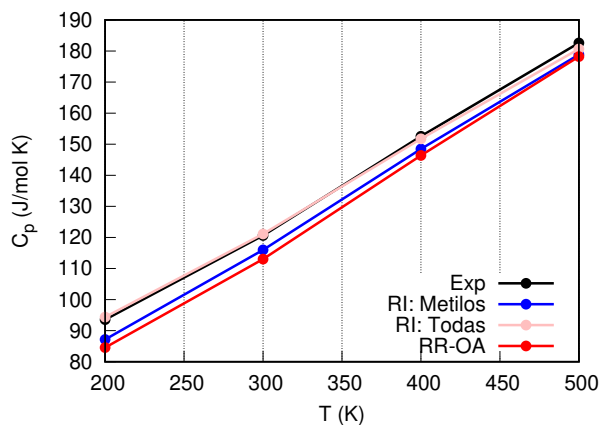


Figura 5.50: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-pentano vs T sin considerar el segundo modo normal como una rotación interna.



T (K)	RI: Metilos (J/mol K)	RI: Todas (J/mol K)	RR-OA (J/mol K)
200	6.38	-0.82	9.01
300	4.64	-0.51	7.60
400	4.08	0.83	6.16
500	3.76	1.94	4.38

Figura 5.51: Comparación para el n-pentano de la C_p calculada de 200 K a 500 K.

Tabla 5.20: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-pentano para el rango de temperatura de 200-500 K.

En la segunda zona (ver tabla 5.21 y figura 5.52), al igual que los casos anteriores, el comportamiento es consistente. Observamos que la predicción utilizando el oscilador armónico está por encima de la predicción con la corrección de solo los metilos y se empieza a acercar más al dato experimental.

T (K)	RI: Metilos (J/mol K)	RI: Todas (J/mol K)	RR-OA (J/mol K)
500	3.76	1.94	4.38
600	3.54	2.79	2.70
700	3.42	3.50	1.33
800	3.03	3.74	-0.10

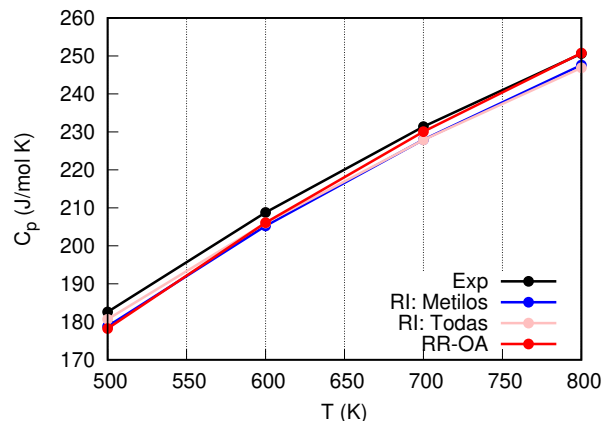
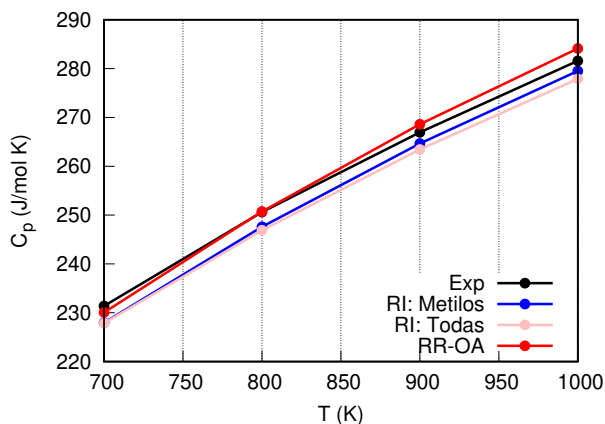


Tabla 5.21: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-pentano para el rango de temperatura de 500-800 K.

Figura 5.52: Comparación para el n-pentano de la C_p calculada de 500 K a 800 K.

En la última zona (ver figura 5.53 y tabla 5.22) confirmamos que el comportamiento es el mismo que observamos en los casos anteriores, lo que nos confirma la tendencia que estamos encontrando.



T (K)	RI: Metilos (J/mol K)	RI: Todas (J/mol K)	RR-OA (J/mol K)
700	3.42	3.50	1.33
800	3.03	3.74	-0.10
900	2.29	3.50	-1.66
1000	2.08	3.70	-2.54

Figura 5.53: Comparación para el n-butano de la C_p calculada de 700 K a 1000 K.

Tabla 5.22: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-pentano para el rango de temperatura de 700-1000 K.

5.4.5. decano

Los sistemas del hexano, heptano, octano y nonano tienen el mismo comportamiento que los explicados anteriormente y, como se demostrará a continuación, el decano también sigue el mismo comportamiento, por lo que para fines prácticos solo describiremos el decano.

El decano es el hidrocarburo con la cadena más larga que analizamos (ver figura 5.54). En este sistema se observaron dos modos normales que hacen referencia a rotaciones internas asociadas con los grupos metilos; doceavo modo normal con una frecuencia de 243.385 cm^{-1} y el treceavo modo normal con una frecuencia de 244.584 cm^{-1}). Observamos en la tabla 5.23 que ambos metilos no contribuyen de una forma equivalente en el movimiento del modo normal, pero, incluso con esto siguen siendo la mayor contribución al movimiento total.

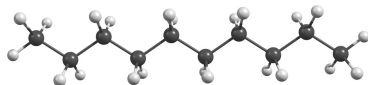


Figura 5.54: Decano.

Eje de Torsión	Contribución (%)
D 1-2	41.20
D 3-4	8.70
D 7-23	7.10
D 24-27	34.80

Tabla 5.23: Doceavo modo normal del n-decano (243.385 cm^{-1}).

Podemos observar en la figura 5.55 que aun cuando aumentamos el tamaño de nuestro sistema y también los ejes de torsión a un número significativo, la predicción de C_p presenta el mismo comportamiento que en los casos anteriores.

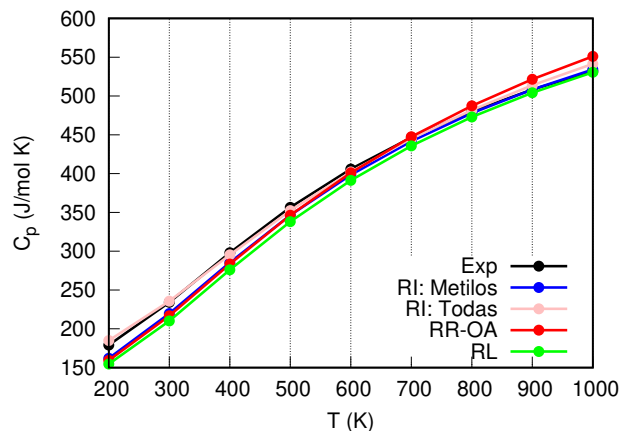


Figura 5.55: Comparación para el n-decano de la C_p calculada con el modelo del oscilador armónico (RR-OA), rotor impedido (RI), rotor libre (RL) y el dato reportado experimentalmente vs T.

Si observamos las diferencias entre el dato experimental y los diferentes valores predichos por los diferentes modelos en la figura 5.56, notamos que a bajas temperaturas la corrección que nos proporciona los mejores resultados es el RI cuando tratamos todas las rotaciones internas y que las otras correcciones se alejan de forma significativa del dato experimental.

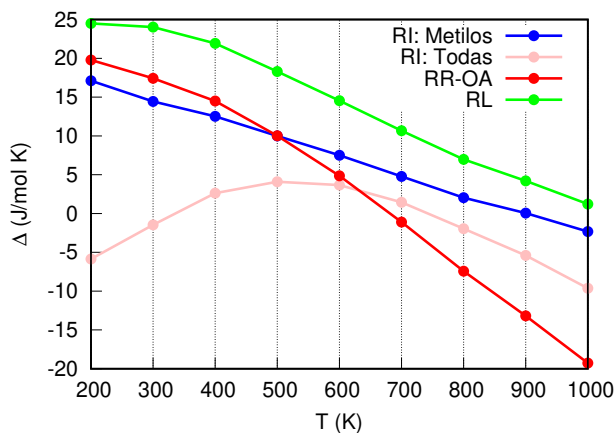
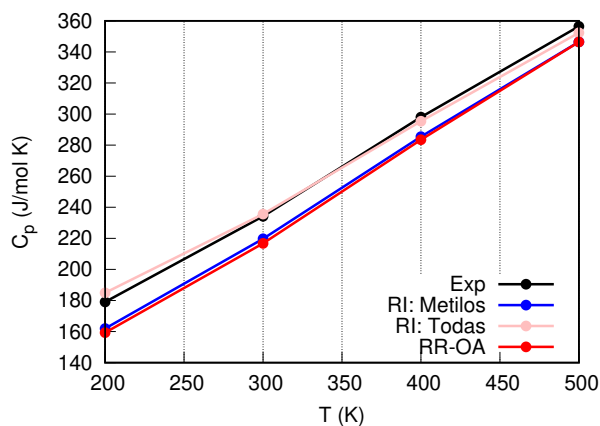


Figura 5.56: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del n-decano vs T.

En la tabla 5.24 al comparar los datos experimentales, podemos observar que a la temperatura de 200 K la aproximación del oscilador armónico tiene una diferencia con el dato experimental de 19.78 J/mol K, siendo la mayor valor entre las predicciones a la misma temperatura. Si

solo consideramos las correcciones de solo los grupos metilo, observamos que también se aleja de forma considerable con una diferencia de 17.11 J/mol K, pero si se hacen las correcciones sobre todos los modos normales que hacen referencia a rotaciones bajamos la diferencia contra el dato experimental hasta 5.86 J/mol K.

Al observar los demás valores en la figura 5.57 y la tabla 5.24, notaremos que para todas las temperaturas, cuando tratamos todas las rotaciones internas con la aproximación del rotor impedido en una dimensión obtenemos la menor diferencia con respecto al dato experimental, lo que resalta la importancia del buen tratamiento de los modos normales para obtener la mejor predicción de la capacidad calorífica.



T (K)	RI: Metilos (J/mol K)	RI: Todas (J/mol K)	RR-OA (J/mol K)
200	17.11	-5.86	19.78
300	14.44	-1.46	17.43
400	12.52	2.62	14.50
500	10.00	4.09	10.02

Figura 5.57: Comparación para el n-decano de la C_p calculada de 200 K a 500 K.

Tabla 5.24: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del decano para el rango de temperatura de 200-500 K.

A partir de 600 K (ver figura 5.58 y tabla 5.25), observamos que empieza una mejor concordancia de los datos predichos cuando utilizamos la aproximación armónica, observando también el punto donde se cruzan las curvas del oscilador armónico y la curva del rotor impedido cuando solo tratamos las rotaciones asociadas con los metilos.

Algo que podemos resaltar es que, a diferencia de los casos anteriores, el rango en el cual la aproximación armónica da los mejores resultados es menor. Esto puede ser explicado debido a que al haber más ejes de rotación hay una mayor mezcla de rotaciones y perfiles, lo que hace

que la aproximación armónica tenga menor contribución.

T (K)	RI: Metilos (J/mol K)	RI: Todas (J/mol K)	RR-OA (J/mol K)
500	10.00	4.09	10.02
600	7.51	3.67	4.86
700	4.78	1.45	-1.10
800	2.04	-1.96	-7.43

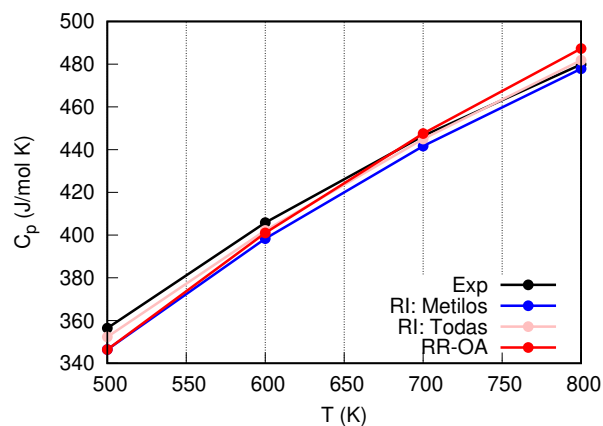


Tabla 5.25: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del decano para el rango de temperatura de 500-800 K.

Figura 5.58: Comparación para el n-decano de la C_p calculada de 500 K a 800 K.

Si observamos la figura 5.59 y la tabla 5.26, notaremos que también está presente el punto donde se cruzan la aproximación del oscilador armónico y la del rotor impedido cuando se tratan todas las rotaciones internas, observando que después de este punto la mejor aproximación es la del rotor impedido cuando solo las rotaciones internas que hacen referencia movimientos de los grupos metilo son tratadas.

Con lo observado hasta aquí, podemos intuir que los hidrocarburos lineales con cadenas más largas seguirán el mismo comportamiento, ya que, para todos los casos que analizamos donde además de rotaciones internas asociadas a grupos metilos también había modo normales con rotaciones internas de otro tipo, observamos el mismo comportamiento.

Para los modos normales que hacen referencia a rotaciones, observamos que no existe una temperatura única para todos los casos en la que podríamos decir que a partir de esa temperatura debemos utilizar cierta aproximación, pero sí existen puntos específicos para cada sistema que podríamos utilizar de referencia para saber cual método de predicción nos da los mejores resultados. Estos puntos específicos se pueden encontrar de forma teórica, al comparar las curvas de los diferentes tratamientos. Para observar dónde se cruzan, podemos utilizar estas curvas

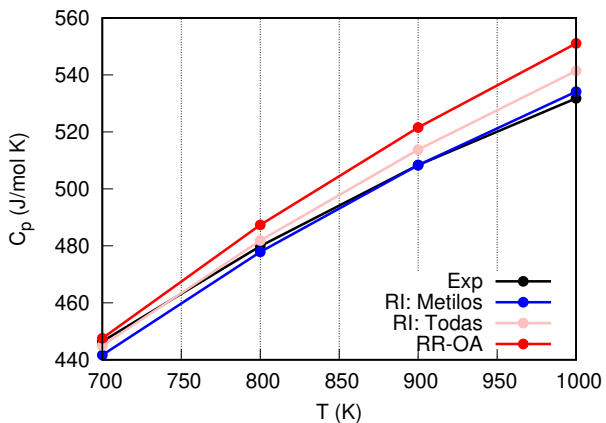


Figura 5.59: Comparación para el n-decano de la C_p calculada de 700 K a 1000 K.

T (K)	RI: Metilos (J/mol K)	RI: Todas (J/mol K)	RR-OA (J/mol K)
700	4.78	1.45	-1.10
800	2.04	-1.96	-7.43
900	0.05	-5.40	-13.19
1000	-2.32	-9.63	-19.27

Tabla 5.26: Diferencias entre el dato experimental y las diferentes predicciones del decano para el rango de temperatura de 700-1000 K.

como referencia para decir que aproximación nos dará los mejores resultados.

Conclusiones

Se determinó una metodología para encontrar el punto en el cual la predicción de C_p con la aproximación del oscilador armónico nos da buenos resultados. Este punto también nos da límites claros que nos dicen cuándo utilizar la aproximación de rotaciones impedidas en 1 dimensión.

En sistemas con rotaciones internas fuertemente acopladas que presentan una cierta simetría rotacional como en el caso en los hidrocarburos lineales, es posible tratar los sistemas de dos dimensiones como una suma de rotaciones en una dimensión, dando una mejora en la predicción de las C_p .

Se creó un programa para resolver la ecuación de onda en dos dimensiones, pero por falta de sistemas que presenten rotaciones acopladas en los cuales el problema no se reduzca a correcciones en una dimensión y que también presenten datos experimentales de C_p no fue posible verificar su validez.

Los códigos generados son re-utilizables para la resolución de otros problemas matemáticos, por ejemplo la implementación de la expansión de Fourier puede ser utilizado para el pasar un perfil discreto de un IR a una función continua, por lo que este trabajo no solo es una aportación a la resolución de problemas con rotaciones internas.

Perspectivas

Probar la validez de nuestro programa en dos dimensiones para sistemas con rotaciones fuertemente acopladas y que no se puedan reducir a un problema en una dimensión.

Bibliografía

- [1] Maike Andresen, Martin Schwell, and Ha Vinh Lam Nguyen. The two-top molecule 3-penten-2-one: Acetyl methyl torsion in alpha,beta-unsaturated ketones. *Journal of Molecular Structure*, 1247, 2022. doi:10.1016/j.molstruc.2021.131337.
- [2] E. Aprà, E. J. Bylaska, W. A. de Jong, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, H. J. J. van Dam, Y. Alexeev, J. Anchell, V. Anisimov, F. W. Aquino, R. Atta-Fynn, J. Autschbach, N. P. Bauman, J. C. Becca, D. E. Bernholdt, K. Bhaskaran-Nair, S. Bogatko, P. Borowski, J. Boschen, J. Brabec, A. Bruner, E. Cauët, Y. Chen, G. N. Chuev, C. J. Cramer, J. Daily, M. J. O. Deegan, T. H. Dunning, M. Dupuis, K. G. Dyllal, G. I. Fann, S. A. Fischer, A. Fonari, H. Früchtl, L. Gagliardi, J. Garza, N. Gawande, S. Ghosh, K. Glaesemann, A. W. Götz, J. Hammond, V. Helms, E. D. Hermes, K. Hirao, S. Hirata, M. Jacquelin, L. Jensen, B. G. Johnson, H. Jónsson, R. A. Kendall, M. Klemm, R. Kobayashi, V. Konkov, S. Krishnamoorthy, M. Krishnan, Z. Lin, R. D. Lins, R. J. Littlefield, A. J. Logsdail, K. Lopata, W. Ma, A. V. Marenich, J. Martin del Campo, D. Mejia-Rodriguez, J. E. Moore, J. M. Mullin, T. Nakajima, D. R. Nascimento, J. A. Nichols, P. J. Nichols, J. Nieplocha, A. Otero-de-la Roza, B. Palmer, A. Panyala, T. Pirojsirikul, B. Peng, R. Peverati, J. Pittner, L. Pollack, R. M. Richard, P. Sadayappan, G. C. Schatz, W. A. Shelton, D. W. Silverstein, D. M. A. Smith, T. A. Soares, D. Song, M. Swart, H. L. Taylor, G. S. Thomas, V. Tipparaju, D. G. Truhlar, K. Tsemekhman, T. Van Voorhis, Á. Vázquez-Mayagoitia, P. Verma, O. Villa, A. Vishnu, K. D. Vogiatzis, D. Wang, J. H. Weare, M. J. Williamson, T. L. Windus, K. Woliński, A. T. Wong, Q. Wu, C. Yang, Q. Yu, M. Zacharias, Z. Zhang, Y. Zhao, and R. J. Harrison. Nwchem: Past, present, and future. *The Journal of Chemical Physics*, 152(18):184102, 2020. doi:10.1063/5.0004997.
- [3] Peter Atkins and Julio Paula. *Atkins' physical chemistry*. Oxford University press, 2008. URL:

- <http://www.worldcat.org/isbn/9780195685220>.
- [4] Philippe Y. Ayala and H. Bernhard Schlegel. Identification and treatment of internal rotation in normal mode vibrational analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 108(6):2314–2325, 02 1998. doi:10.1063/1.475616.
- [5] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648–5652, 04 1993. doi:10.1063/1.464913.
- [6] R. L. Cook. Microwave molecular spectroscopy. In R. A. Meyers, editor, *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, pages 799–852. Academic Press, third edition ed, New York, 2003.
- [7] Eugenia Dzib and Gabriel Merino. The hindered rotor theory: A review. *WIREs Computational Molecular Science*, 12(3):e1583, 2022. URL: <https://wires.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1583>, doi:10.1002/wcms.1583.
- [8] Allan L. L. East and Leo Radom. Ab initio statistical thermodynamical models for the computation of third-law entropies. *The Journal of Chemical Physics*, 106(16):6655–6674, 04 1997. doi:10.1063/1.473958.
- [9] T. Engel, P.J. Reid, A.R. Rodríguez, J.Z. Román, and A.B. Pascual. *Introducción a la Fisicoquímica: Termodinámica*. Pearson Educación, 2007. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=uGC0DiP3g30C>.
- [10] Antonio Fernández-Ramos. Accurate treatment of two-dimensional non-separable hindered internal rotors. *The Journal of Chemical Physics*, 138(13), 2013. doi:10.1063/1.4798407.
- [11] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, E.O. L, H.E. D, C.A. Heras, J.M. Marfil, and R. Gómez. *Lecciones de física de Feynman, I: Mecánica, radiación y calor*. Ediciones Científicas Universitarias. FCE - Fondo de Cultura Económica, 2019. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=2ceGDwAAQBAJ>.
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratt-

- chian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian09. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [13] M.C. Gupta. *Statistical Thermodynamics*. New Age International (P) Limited, 2007. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=GvsKJKsjXEoC>.
- [14] Carl S. Helrich. *Modern thermodynamics with statistical mechanics*. 2009. doi:10.1007/978-3-540-85418-0.
- [15] K.K. Irikura, D.J. Frurip, American Chemical Society. Division of Computers in Chemistry, and American Chemical Society. Meeting. *Computational Thermochemistry: Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics*. ACS symposium series. American Chemical Society, 1998. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=rgfwAAAAMAAJ>.
- [16] Alan D. Isaacson and Donald G. Truhlar. The accuracy of the pitzer-gwinn method for partition functions of anharmonic vibrational modes. *The Journal of Chemical Physics*, 75, 1981. doi:10.1063/1.442569.
- [17] Seogjoo J. Jang. *Quantum Mechanics for Chemistry*. 2023. doi:10.1007/978-3-031-30218-3.
- [18] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, 2017. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=UZOVDQAAQBAJ>.
- [19] Horst Kessler. Detection of hindered rotation and inversion by nmr spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 9(3):219–235, 1970. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.197002191>, doi:10.1002/anie.197002191.

- [20] Anthony R. Lacey. A student introduction to molecular vibrations. *Journal of Chemical Education*, 64(9):756, 1987. doi:10.1021/ed064p756.
- [21] Triet H.M. Le, Tung T. Tran, and Lam K. Huynh. Identification of hindered internal rotational mode for complex chemical species: A data mining approach with multivariate logistic regression model. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 172:10–16, 2018. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169743917306287>, doi:10.1016/j.chemolab.2017.11.006.
- [22] I.N. Levine, A.R. Rodríguez, A.B. Pascual, and J.Z. Román. *Química cuántica*. Pearson Educación, 2001. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=jAgT7h4-7nsC>.
- [23] Ira N. Levine. *Principios de fisicoquímica*. McGraw Hill educación. McGraw Hill, México, 6^a ed. edition, 2014.
- [24] C. Clay Marston and Gabriel G. Balint-Kurti. The fourier grid hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions. *The Journal of Chemical Physics*, 91(6):3571–3576, 09 1989. doi:10.1063/1.456888.
- [25] D.A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. G - Reference, Information and Interdisciplinary Subjects Series. University Science Books, 2000. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=itcpPnDnJM0C>.
- [26] D.A. McQuarrie. *Mathematical Methods for Scientists and Engineers*. University Science Books, 2003. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=FmAAwE8MSwoC>.
- [27] Joseph W. Ochterski. Vibrational analysis in gaussian | gaussian.com — gaussian.com. <https://gaussian.com/vib/>, October 29, 1999. [Accessed 21-02-2025].
- [28] Taku Onishi. *Quantum computational chemistry: Modelling and calculation for functional materials*. 2017. doi:10.1007/978-981-10-5933-9.
- [29] Seiya Ota, Miguel A. Soto, Brian O. Patrick, Saeid Kamal, Francesco Lejl, and Mark J. MacLachlan. pi-extended ligands with dual-binding behavior: hindered rotation unlocks unexpected reactivity in cyclometalated pt complexes electronic supplementary information (esi) available. ccdc 2357023–2357030. for esi and crystallographic data in cif or

- other electronic format see doi: <https://doi.org/10.1039/d4sc04799k>. *Chemical Science*, 15(36):14644–14650, 2024. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2041652024012859>, doi:10.1039/d4sc04799k.
- [30] Xinrui. Broadbelt Linda J. Pfaendtner, Jim. Yu. The 1-d hindered rotor approximation. *Theoretical Chemistry Accounts*, 118:881–898, 2007. doi:10.1007/s00214-007-0376-5.
- [31] Kenneth S. Pitzer and William D. Gwinn. Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation: I. rigid frame with attached tops. *The Journal of Chemical Physics*, 10, 1942. doi:10.1063/1.1723744.
- [32] Alberto. Requena Rodríguez and José. Zuñiga Román. *Espectroscopía*. Pearson Educacion, Madrid, 2003.
- [33] Conrad Sanderson and Ryan Curtin. Armadillo: a template-based c++ library for linear algebra. *Journal of Open Source Software*, 1(2):26, 2016. doi:10.21105/joss.00026.
- [34] Ruben Santamaria. *Molecular dynamics*. 2023. doi:10.1007/978-3-031-37042-7.
- [35] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(45):11623–11627, 1994. doi:10.1021/j100096a001.
- [36] M. L. Strelakov. Partition function of the hindered rotor: Analytical solutions. *Chemical Physics*, 355, 2009. doi:10.1016/j.chemphys.2008.11.003.
- [37] P. Vansteenkiste, V. Van Speybroeck, G. B. Marin, and M. Waroquier. Ab initio calculation of entropy and heat capacity of gas-phase n-alkanes using internal rotations. *Journal of Physical Chemistry A*, 107, 2003. doi:10.1021/jp027132u.
- [38] P. Vansteenkiste, V. Van Speybroeck, E. Pauwels, and M. Waroquier. How should we calculate multi-dimensional potential energy surfaces for an accurate reproduction of partition functions? *Chemical Physics*, 314(1):109–117, 2005. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010405000340>, doi:10.1016/j.chemphys.2005.01.029.

-
- [39] E.B. Wilson, J.C. Decius, and P.C. Cross. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. Dover Books on Chemistry Series. Dover Publications, 1980. URL: <https://books.google.com.mx/books?id=CPkvsDrPiv0C>.
- [40] Bryan M. Wong, Ryan L. Thom, and Robert W. Field. Accurate inertias for large amplitude motions: improvements on prevailing approximations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(23):7406–7413, 2006. PMID: 16759129. doi:10.1021/jp057504+.
- [41] Jingjing Zheng, Steven L. Mielke, Kenneth L. Clarkson, and Donald G. Truhlar. Mstor: A program for calculating partition functions, free energies, enthalpies, entropies, and heat capacities of complex molecules including torsional anharmonicity. *Computer Physics Communications*, 183, 2012. doi:10.1016/j.cpc.2012.03.007.
- [42] C. Červinka, M. Fulem, and K. Růžička. Evaluation of uncertainty of ideal-gas entropy and heat capacity calculations by density functional theory (dft) for molecules containing symmetrical internal rotors. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58(5):1382–1390, 2013.
- [43] Ctirad Červinka and Michal Fulem. Evaluation of accuracy of ideal-gas heat capacity and entropy calculations by density functional theory (dft) for rigid molecules. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 57(1):227–232, 2012. doi:10.1021/je201095b.