

Tema 13

PROPIEDADES DE LAS REPRESENTACIONES IRREDUCIBLES

ESQUEMA/RESUMEN

TEOREMA DE LA ORTOGONALIDAD TOTAL Y OTROS TEOREMAS

PROPIEDADES DE LAS RI DE UN GRUPO DERIVADAS DEL TEOREMA DE LA ORTOGONALIDAD TOTAL

- Primera propiedad: $\sum_i l_i^2 = h$
- Segunda y tercera propiedades:

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R)^* = h \delta_{ij}$$

- Cuarta propiedad: El número de RI de un grupo es igual al número de clases
- Quinta propiedad:

$$a_i = h^{-1} \sum_R \chi(R) \chi(R)^* = h^{-1} \sum_k n_k \chi(C_k) \chi(C_k)^*$$

- Representación regular
- El teorema célebre

TABLA DE CARACTERES DE UN GRUPO

- Contenido
- Construcción
- Grupos continuos

UN ORGANIGRAMA

OBJETIVOS

A pesar de que es posible construir un número infinito de representaciones de un grupo de simetría, según vimos en el Tema 12, existen unas cuantas representaciones fundamentales a partir de las cuales pueden construirse las demás. Estas representaciones son las denominadas irreducibles (RI). Cualquier otra representación se llama reducible porque puede transformarse o reducirse a suma directa de ciertas RI. Vamos a estudiar en este tema las propiedades de las RI de los grupos de simetría puntual, que no son más que consecuencias de un teorema fundamental de la teoría de la representación denominado «teorema de la ortogonalidad total». No se pretende que el alumno sea capaz de demostrar este teorema ni otros relacionados con él, sino que entendiendo su significado sepa sacar provecho del mismo aplicándolo a distintos sistemas químicos como veremos en los siguientes temas.

Por todo ello, son objetivos del presente tema:

1. Entender claramente el significado del teorema de la ortogonalidad total, así como el de sus consecuencias, es decir, las propiedades características de las RI de un grupo.
2. Conocer y manejar con soltura la información contenida en las tablas de caracteres de un grupo puntual.

1. TEOREMA DE LA ORTOGONALIDAD TOTAL Y OTROS TEOREMAS

Los elementos de las matrices que constituyen las RI de un grupo cumplen una serie de propiedades que se engloban en el denominado teorema de la ortogonalidad total, propuesto por Wigner, y al que se hace referencia en algunos manuales con las siglas GOT (*Great Orthogonality Theorem*). Introducimos aquí este teorema sin demostrarlo, pues requiere un tratamiento algo laborioso y está descrito con suficiente claridad en muchos textos. Al alumno con interés en dicha demostración le remitimos a cualquiera de las referencias 1 a 9 que figuran al final del tema. En las páginas que siguen vamos a centrar nuestra atención en las consecuencias y aplicaciones de este teorema que son realmente las que tienen importancia en las aplicaciones químicas de la teoría de grupos. Primero haremos un resumen de la notación que se va a utilizar, después enunciaremos algunos teoremas importantes, necesarios para demostrar el teorema de la ortogonalidad total y útiles en muchas ocasiones, y finalmente expondremos el citado teorema.

Notación

- h : Orden del grupo (número de elementos del grupo).
- l_i : Dimensión de la RI Γ_i (dimensión de las matrices cuadradas que componen la RI Γ_i).

- R : Símbolo genérico de las operaciones de simetría de un grupo.
- $\Gamma_i(R)_{mn}$: Elemento de la fila m y columna n de la matriz asociada al operador $\hat{R}$ correspondiente a la operación de simetría R en la RI Γ_i .
- C_k : Clase k -ésima del grupo.

Teorema 1

Cualquier representación de un grupo formada por matrices cuadradas y no singulares puede transformarse en una representación unitaria mediante una transformación de semejanza.

Este teorema implica la existencia de una matriz no singular X y su inversa X^{-1} que efectúan dicha transformación de semejanza. Una representación como la indicada es, por tanto, siempre equivalente a una representación unitaria.

Las matrices de las representaciones matriciales de un grupo de simetría son cuadradas y no singulares; de otro modo no tendrían inversa, como requiere su estructura de grupo. De hecho, podemos comprobar que las matrices que hemos venido usando para las operaciones de simetría son unitarias, aunque esto no es necesario según la definición general de representación. La razón para ello es que se han construido sobre bases ortonormales. Con esta condición, es fácil demostrar que la representación resultante debe ser unitaria (Apéndice A.6-1 del manual de la Ref. 8 y Ref. 10).

Teorema 2 (Lema de Schur)

La única matriz que conmuta con todas las matrices de una representación irreducible es una matriz constante (esto es, múltiplo de la correspondiente matriz unidad de orden n : 1_n).

Pueden establecerse dos corolarios de este teorema. Si la única matriz que conmuta con todas las matrices de una representación es una matriz constante, la representación es irreducible. Por otro lado, si existe una matriz no constante que conmuta con todas ellas, la representación es reducible. En definitiva, este teorema proporciona un criterio para saber si una representación es reducible o irreducible.

Teorema 3

Dadas dos RI de un mismo grupo Γ_1 y Γ_2 de dimensiones l_1 y l_2 y una matriz rectangular $\mathbf{M}$ de dimensión $l_1 \times l_2$ tal que:

$$\mathbf{M}\Gamma_1(R) = \Gamma_2(R)\mathbf{M}$$

para cualquier R del grupo se verifica que:

1. Si $l_1 \neq l_2$, $\mathbf{M} = \mathbf{0}$ (matriz cero de dimensión $l_1 \times l_2$)
2. Si $l_1 = l_2$, pueden darse dos posibilidades
 - 2.a. que $\mathbf{M} = \mathbf{0}$
 - 2.b. o bien $|\mathbf{M}| \neq 0$. En este último caso, $\mathbf{M}$ tiene inversa y las dos RI son equivalentes

$$\mathbf{M}\Gamma_1(R)\mathbf{M}^{-1} = \Gamma_2(R)$$

Es un teorema que puede ayudar a determinar la posible equivalencia de dos representaciones.

Teorema de la ortogonalidad total

Este teorema fundamental sobre RI unitarias y no equivalentes describe las relaciones de ortogonalidad entre ellas, y entre las filas y columnas de sus matrices. Puede establecerse como sigue:

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}] [\Gamma_j(R)_{m'n'}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \quad [13.1]$$

donde el símbolo (*) indica que es necesario tomar el complejo conjugado del factor que figura en el primer miembro cuando se manejan números complejos, y el símbolo δ se refiere a la función delta de Kronecker.

Para percibir el significado de este teorema es útil hacer una interpretación geométrica del mismo en el sentido de que establece las propiedades de ortogonalidad de un conjunto de vectores en un *espacio*

elemento-grupo. Este es un espacio vectorial h -dimensional en el que cada eje o componente se asigna a un elemento R del grupo ($R_1, R_2, R_3, \dots, R_h$). Los vectores se designan por tres subíndices: el relativo a la representación, i , y los subíndices mn que indican la fila y columna dentro de la representación matricial. El teorema de la ortogonalidad total establece que todos estos vectores son mutuamente ortogonales, y el cuadrado de su módulo es h/l_i .

Esta interpretación de la expresión [13.1] puede verse más claramente si se descompone en otras tres expresiones más simples contenidas en ella:

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}] [\Gamma_j(R)_{mn}]^* = 0 \quad , \quad \text{si } i \neq j \quad [13.2]$$

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}] [\Gamma_i(R)_{m'n'}]^* = 0, \quad \text{si } m \neq m' \text{ y/o } n \neq n' \quad [13.3]$$

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}] [\Gamma_i(R)_{mn}]^* = \frac{h}{l_i} \quad [13.4]$$

La primera igualdad [13.2], expresa que si los vectores difieren únicamente en que han sido elegidos de RI diferentes, son ortogonales. La segunda, [13.3], indica que si son elegidos de la misma RI pero tomando distintos elementos de las matrices de la RI, también son ortogonales. La última igualdad, [13.4], expresa que el cuadrado del módulo de estos vectores es h/l_i .

Por ejemplo, para el grupo C_{2h} según vimos en el tema anterior, dos RI monodimensionales son:

	I	C_2	i	σ_h
Γ_2	1	-1	-1	1
Γ_3	1	-1	1	-1

Los elementos de estas RI son matrices de dimensión 1×1 , es decir, números. Podemos comprobar que los vectores cuyas componentes son los elementos de estas RI son ortogonales:

$$1 \cdot 1 + (-1)(-1) + (-1) \cdot 1 + 1(-1) = 0$$

y el cuadrado de su módulo es $h/l_i = 4/1 = 4$:

$$1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 + 1^2 = 4 \quad ; \quad 1^2 + (-1)^2 + 1^2 + (-1)^2 = 4$$

2. PROPIEDADES DE LAS RI DE UN GRUPO DERIVADAS DEL TEOREMA DE LA ORTOGONALIDAD TOTAL

2.1. Primera propiedad

La suma de los cuadrados de las dimensiones de las RI de un grupo es igual al orden del grupo, es decir:

$$\sum_i l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \dots = h \quad [13.5]$$

En una matriz cuadrada de dimensión l hay l^2 elementos. Por tanto, en una RI, Γ_i , podrán formarse como máximo l_i^2 vectores h -dimensionales. El teorema de la ortogonalidad total indica que los posibles $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \dots$ vectores de todas las RI del grupo son ortogonales. Pero como los vectores son de dimensión h , sólo pueden existir, como máximo, h vectores ortogonales entre sí:

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \dots \leq h \quad ; \quad \sum_i l_i^2 \leq h$$

Al final del apartado 2.7 veremos que, de hecho, se cumple la igualdad [13.5]. En particular, el carácter $\chi_i(I)$ correspondiente a la operación identidad en una RI Γ_i es igual al orden de la representación l_i :

$$\chi_i(I) = l_i$$

y por tanto [13.5] puede escribirse también así:

$$\sum_i [\chi_i(I)]^2 = h \quad [13.6]$$

2.2. Segunda propiedad

La suma de los cuadrados de los caracteres de las matrices de una RI dada es igual al orden del grupo:

$$\sum_R [\chi_i(R)][\chi_i(R)]^* = h \quad [13.7]$$

Si la RI tiene solamente caracteres reales:

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h \quad [13.8]$$

Según el teorema de la ortogonalidad total para una misma RI y utilizando solamente elementos de la diagonal principal de las matrices de la RI:

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mm}][\Gamma_i(R)_{m'm'}]^* = \frac{h}{l_i} \delta_{mm'} \quad [13.9]$$

Sumando el primer miembro sobre m y m' , y simplificando la notación:

$$\begin{aligned} & \sum_{m'} \sum_m \sum_R \Gamma_i(R)_{mm} \Gamma_i(R)_{m'm'}^* = \\ &= \sum_R \left[\underbrace{\sum_m \Gamma_i(R)_{mm} \sum_{m'} \Gamma_i(R)_{m'm'}^*}_{\text{suma de los elementos de la diagonal principal}} \right] = \sum_R \chi_i(R) \chi_i(R)^* \end{aligned} \quad [13.10]$$

Sumando sobre m y m' el segundo miembro de [13.9]:

$$\sum_m \sum_{m'} \frac{h}{l_i} \delta_{mm'} = \frac{h}{l_i} \sum_m \left(\sum_{m'} \delta_{mm'} \right) = \frac{h}{l_i} \sum_m (1) = \frac{h}{l_i} l_i = h \quad [13.11]$$

con lo que queda demostrada la igualdad [13.7].

Esta propiedad puede servir para determinar de una forma rápida si una representación dada es irreducible.

2.3. Tercera propiedad

Los vectores cuyas componentes son los caracteres de dos RI diferentes son ortogonales. Para dos RI Γ_i y Γ_j diferentes:

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R)^* = 0 \quad , \quad \text{si } i \neq j \quad [13.12]$$

Si en [13.2] $m = n$ y simplificamos la notación:

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mm} \Gamma_j(R)_{mm}^* = 0 \quad , \quad \text{si } i \neq j \quad [13.13]$$

$$\begin{aligned} \sum_R \chi_i(R) \chi_j(R)^* &= \sum_R \left[\sum_m \Gamma_i(R)_{mm} \sum_m \Gamma_j(R)_{mm}^* \right] = \\ &= \sum_m \sum_m \left[\sum_R \Gamma_i(R)_{mm} \Gamma_j(R)_{mm}^* \right] = 0 \end{aligned}$$

Una de las sumas sobre m de esta última expresión se refiere evidentemente a los elementos $\Gamma_i(R)_{mm}$ y la otra a los elementos $\Gamma_j(R)_{mm}$. El término entre corchetes según [13.13] es cero y por tanto también la suma total, lo que demuestra esta tercera propiedad. Ya hemos visto un ejemplo de ella para dos RI del grupo C_{2h} en el apartado 1.

2.4. Cuarta propiedad

El número de RI de un grupo es igual al número de clases del grupo.

La segunda y tercera propiedades de las RI que hemos tratado anteriormente pueden expresarse así:

$$\sum_R \chi_i(R) \chi_j(R)^* = h \delta_{ij} \quad [13.14]$$

Es decir, los caracteres de las RI forman un conjunto de vectores ortogonales en un espacio elemento-grupo.

Según vimos en el tema anterior, dentro de una representación, las matrices asociadas a operaciones de la misma clase de equivalencia tienen el mismo carácter. Si designamos por $\chi_i(\mathcal{C}_k)$ el carácter correspondiente a la clase $\mathcal{C}_k$ en la RI Γ_i , la expresión [13.14] puede escribirse también así:

$$\sum_k \chi_i(\mathcal{C}_k) \chi_j(\mathcal{C}_k)^* n_k = h \delta_{ij} \quad [13.15]$$

donde n_k es el número de elementos de la clase $\mathcal{C}_k$ y la suma se extiende a todas las clases.

Las propiedades de ortogonalidad formuladas según [13.15] indican que los caracteres de las RI de un grupo forman un sistema de vectores ortogonales de un espacio vectorial cuyos ejes o componentes se asignan a cada una de las clases $\mathcal{C}_k$ en lugar de hacerlo a cada uno de los elementos, R , del grupo. Como el número de vectores ortogonales entre sí, en un espacio, no puede exceder la dimensión del mismo, tampoco el número de RI puede superar al de clases. De hecho ambos números son iguales. Esta parte de la demostración tiene cierta complejidad y por ello no la desarrollamos aquí (al alumno interesado le remitimos a las páginas 145 a 149 del manual de la referencia 8, o al trabajo original de la referencia 11).

Esta propiedad junto con la primera permiten determinar el número y dimensiones de las RI de un grupo a partir del número de elementos y de clases. Así, por ejemplo, en el grupo C_{3v} que tiene, según vimos en el apartado 1.2 del Tema 11 para grupos C_{nv} , seis operaciones (I , C_3 , C_3^2 , σ'_v , σ''_v y σ'''_v) y sólo (n impar) tres clases (I , $2C_3$ y $3\sigma_v$), debe haber sólo tres RI. La única solución entera para [13.5] $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = 6$ es $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$. Por tanto, el grupo C_{3v} debe tener dos RI monodimensionales y una bidimensional.

2.5. Quinta propiedad

En el apartado 4 del tema anterior hemos visto que mediante una transformación de semejanza es posible reducir una representación reducible a suma directa de RI. Así, por ejemplo, si una transformación de semejanza reduce cada matriz de una representación Γ en forma de bloques a lo largo de la diagonal principal

$$\Gamma(R) = \begin{pmatrix} \Gamma_1(R) & & & 0 \\ & \Gamma_2(R) & & \\ & & \Gamma_3(R) & \\ 0 & & & \Gamma_1(R) \end{pmatrix}$$

de manera que cada uno de ellos corresponde a una RI del grupo, la transformación se expresa como la suma directa:

$$\Gamma(R) = 2\Gamma_1(R) \oplus \Gamma_2(R) \oplus \Gamma_3(R)$$

El carácter de la representación reducible es evidentemente la suma de los caracteres de las RI Γ_i que la componen, o que han aparecido al reducirla:

$$\chi(R) = 2\chi_1(R) + \chi_2(R) + \chi_3(R)$$

En general

$$\chi(R) = \sum_i a_i \chi_i(R) \quad [13.16]$$

donde a_i es el número de veces que la RI Γ_i aparece al reducir Γ , es decir el número de veces que el bloque correspondiente a la RI Γ_i aparece a lo largo de la diagonal principal y $\chi_i(R)$ es el carácter de la matriz o bloque de la RI Γ_i para la operación R . La suma se extiende a todas las RI del grupo, las que no aparecen al reducir Γ tienen un coeficiente $a_i = 0$.

Vamos a evaluar estos coeficientes a_i , sin necesidad de resolver el no siempre fácil problema de determinar las matrices $\mathbf{X}$ y $\mathbf{X}^{-1}$ que reduzcan completamente Γ . Basta, para ello, considerar los caracteres de todas las representaciones implicadas, como veremos seguidamente. Los caracteres $\chi_i(R)$ forman un sistema de vectores ortogonales, y por tanto los coeficientes a_i del «desarrollo» o «combinación lineal» [13.16] se determinan, como siempre, efectuando los productos escalares por $\chi_i(R)$:

$$\begin{aligned} \sum_R \chi(R) \chi_j(R)^* &= \sum_R \sum_i a_i \chi_i(R) \chi_j(R)^* = \\ &= \sum_i a_i \sum_R \chi_i(R) \chi_j(R)^* = \sum_i a_i h \delta_{ij} = a_j h \end{aligned}$$

y por tanto:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R)^* = \frac{1}{h} \sum_k n_k \chi(\mathcal{C}_k) \chi_i(\mathcal{C}_k)^* \quad [13.17]$$

es decir, el número de veces a_i que la RI Γ_i aparece en la reducible Γ se puede determinar sin más que conocer los caracteres de ambas representaciones y aplicar la expresión [13.17].

Este es un resultado fundamental de la teoría de la representación del que haremos uso constantemente en las aplicaciones químicas de esta teoría. Para poderle aplicar en un caso dado es necesario conocer los caracteres de todas las RI del grupo implicado, por ello se han construido tablas de caracteres de los grupos de simetría puntual que se adjuntan como apéndices en muchos textos o bien se editan de forma independiente (Refs. 12 y 13).

Veamos un ejemplo. La representación Γ del grupo C_{3v} citada en el apartado 4 del Tema 12, se redujo a suma de RI en dicho apartado aplicando una transformación de semejanza. Una forma más rápida de reducción puede efectuarse ahora aplicando [13.17]. La tabla 1 del Tema 12 muestra los caracteres de las RI del grupo C_{3v} . Así pues:

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{1}{6} [1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot 1 \cdot 1] = 1 \\ a_2 &= \frac{1}{6} [1 \cdot 3 + 2 \cdot 1 \cdot 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 1] = 0 \\ a_3 &= \frac{1}{6} [2 \cdot 3 + 2 \cdot (-1) \cdot 0 + 3 \cdot 0 \cdot 1] = 1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Gamma = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3$$

En este caso tan sencillo podría haberse deducido el resultado por inspección directa de la tabla 1 del Tema 12. La suma de los caracteres de Γ_1 y Γ_3 es igual a los caracteres de Γ .

2.6. Representación regular

La *representación regular* de un grupo es una representación matricial reducible que se introduce para facilitar el desarrollo de algunas demostraciones, como la relativa a la igualdad [13.5]. Se trata de una representación h -dimensional que se construye de la siguiente forma: Se escribe la tabla de multiplicación del grupo y se reordenan sus filas de manera que el orden de las filas sea el de las operaciones inversas a las que encabezan las columnas, más adelante puede verse el resultado para la tabla del grupo C_{3v} . Haciéndolo así, la operación identidad, I , aparecerá a lo largo de la diagonal principal de la tabla. La matriz de la representación regular para la operación R se obtiene reemplazando R por un 1 cada vez que aparece en la tabla, y para las restantes operaciones por un 0. Por ejemplo, la representación regular del grupo C_{3v} se obtendría reorganizando su tabla de multiplicación, apartado 3.3 del Tema 10. Una matriz típica de Γ_{reg} se obtendría así:

C_{3v}	I	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
$I^{-1} = I$	I	C_3	C_3^2	σ_v	σ'_v	σ''_v
$C_3^{-1} = C_3^2$	C_3^2	I	C_3	σ''_v	σ_v	σ'_v
$(C_3^2)^{-1} = C_3$	C_3	C_3^2	I	σ'_v	σ''_v	σ_v
$\sigma_v^{-1} = \sigma_v$	σ_v	σ''_v	σ'_v	I	C_3^2	C_3
$(\sigma'_v)^{-1} = \sigma'_v$	σ'_v	σ_v	σ''_v	C_3	I	C_3^2
$(\sigma''_v)^{-1} = \sigma''_v$	σ''_v	σ'_v	σ_v	C_3^2	C_3	I

$$\Gamma_{\text{reg}}(\sigma_v) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Es obvio que en general $\chi_{\text{reg}}(I) = h$, y $\chi_{\text{reg}}(R) = 0$ para $R \neq I$, ya que con este criterio de construcción sólo $\Gamma_{\text{reg}}(I)$ tiene elementos distintos de cero en la diagonal principal, y en ella aparece h veces la unidad.

Las matrices así obtenidas tienen estructura de grupo. Demostrarlo equivale a demostrar que:

$$\Gamma_{\text{reg}}(BC) = \Gamma_{\text{reg}}(B)\Gamma_{\text{reg}}(C)$$

o en términos de elementos matriciales:

$$\Gamma_{\text{reg}}(BC)_{ki} = \sum_{j=1}^k \Gamma_{\text{reg}}(B)_{kj} \Gamma_{\text{reg}}(C)_{ji}$$

donde B y C son dos operaciones cualesquiera del grupo, y los subíndices designan las filas y columnas de la tabla de multiplicación reorganizada. Por construcción, se deduce que:

$$\Gamma_{\text{reg}}(B)_{kj} = \begin{cases} 1 & \text{si } R_k^{-1}R_j = B \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases}$$

y una relación similar verifica $\Gamma_{\text{reg}}(C)$. Por tanto, la suma sobre j será cero a menos que para algún j ambos factores $\Gamma_{\text{reg}}(B)_{kj}$ y $\Gamma_{\text{reg}}(C)_{ji}$ sean simultáneamente distintos de cero. Por el teorema de reorganización (apartado 3.2 del Tema 10), esto sólo ocurre si, y sólo si

$$BC = (R_k^{-1}R_j)(R_j^{-1}R_i) = R_k^{-1}R_i$$

en cuyo caso la suma es igual a la unidad. Por otro lado, este resultado coincide con la definición del primer miembro $\Gamma_{\text{reg}}(BC)_{ki}$. Es decir, las matrices así definidas forman una representación. A veces esta representación se denomina *representación regular de Cayley*.

2.7. El teorema célebre

Este teorema establece que la *representación regular de un grupo contiene a cada RI del mismo un número de veces igual a la dimensión de la RI*.

Aplicando la expresión [13.17] para la descomposición de una representación en suma de RI, el número de veces a_i que la RI Γ_i aparece en Γ_{reg} es:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_{\text{reg}}(R) \chi_i(R) = \frac{1}{h} h \chi_i(I) = l_i$$

donde l_i es la dimensión de Γ_i .

Podemos utilizar este teorema para demostrar la igualdad [13.5]. Por la forma de construir la representación regular, su dimensión es igual a h , el orden del grupo. Y también debe ser igual a la suma de las dimensiones de todas las RI que la componen. Según el teorema célebre, esta suma es:

$$\sum_i l_i l_i = \sum_i l_i^2$$

y por lo tanto:

$$\sum_i l_i^2 = h$$

Este resultado elimina el posible signo «<» de la expresión:

$$\sum_i l_i^2 \leq h$$

deducida en el apartado 2.1 basándonos exclusivamente en el número de vectores ortogonales posibles en un espacio con una dimensión dada.

3. TABLA DE CARACTERES DE UN GRUPO

Acabamos de ver que el conocimiento de los caracteres de las RI de un grupo permite reducir cualquier representación reducible. Este procedimiento es de máxima importancia en las aplicaciones de la teoría de la representación a problemas químicos, por ello es muy útil disponer de tablas en las que figuren los caracteres de las distintas RI de los grupos de simetría. En la referencia 13 hemos recopilado las tablas de caracteres de 70 grupos de simetría puntual.

Aunque la tabla de caracteres proporciona menos información acerca del grupo que la que daría el conjunto completo de matrices de las RI del mismo, da, de hecho, la información suficiente para la mayoría de las

aplicaciones en las que estas RI intervienen. Además es mucho más cómodo manejar caracteres que representaciones matriciales propiamente dichas. Por ejemplo, no es necesario calcular las matrices de la transformación de semejanza que reduce una representación reducible, basta simplemente con conocer los caracteres de las RI y aplicar [13.17].

3.1. Contenido

A continuación veremos cómo se dispone la información en este tipo de tablas. Ya en el Tema 12 (apartado 4, tabla 1), se mostró parcialmente la tabla de caracteres del grupo C_{3v} . En la referencia 13 y en la figura 1 puede ver una tabla más completa de este grupo. En la figura 1 se hace un esquema de la información que tiene la tabla distribuyéndola por zonas. Vamos a comentar el contenido de cada una de ellas.

Zona 1. Grupo de simetría puntual en la notación de Schoenflies. Para los grupos puntuales que corresponden a alguno de los 32 grupos cristalográficos, se indica debajo, entre paréntesis, la notación de Hermann-Mauguin de dichos grupos.

Zona 2. Clases de simetría del grupo. Se utiliza la notación de Schoenflies. La razón de agrupar todas las operaciones de simetría de la misma clase en una sola columna de la tabla es evidente. Como ya dijimos, las matrices asociadas a operaciones de la misma clase, en una representación dada, tienen el mismo carácter. Cada columna de la tabla de caracteres corresponde pues a una clase del grupo. El número que figura delante del símbolo de Schoenflies indica el número de operaciones de simetría que constituyen la clase, es el orden de la clase. Cuando el orden es uno, como sucede siempre en la clase formada por la operación identidad, este número se omite. Así, en la tabla del grupo C_{3v} las cabeceras de las columnas de caracteres son: I , $2C_3(C_3, C_3^2)$ y $3\sigma_v(\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v)$.

Zona 3. En esta columna figuran los símbolos representativos de las RI del grupo. Cada fila de la tabla corresponde a una RI, que se nombra o simboliza al principio de la fila, en esta zona que estamos comentando. Hasta ahora hemos venido utilizando los símbolos Γ_i ($\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots$) para designar algunas RI, ésta es la denominada notación de Bethe, que es

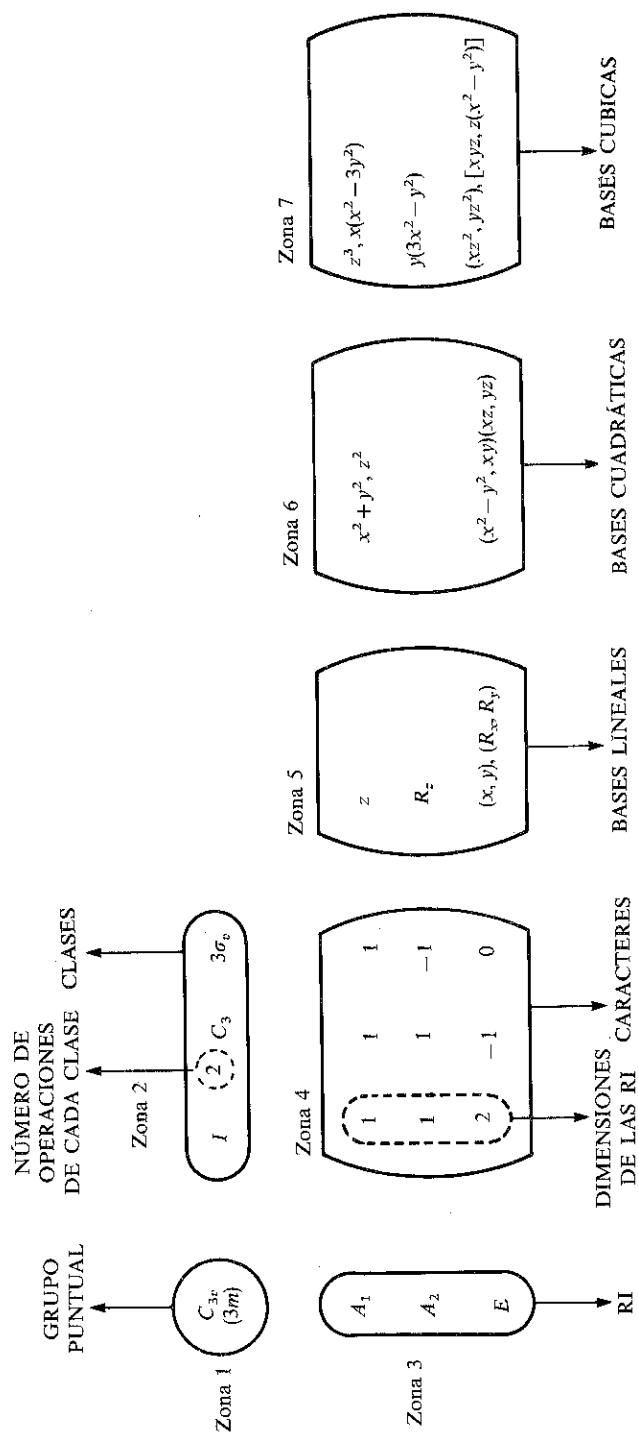


Figura 1.—Esquema para interpretar el contenido de la tabla de caracteres del grupo C_{3v}

muy simple, pero se presta a ambigüedades. Para evitarlo se utiliza la notación propuesta por R. S. Mulliken que se resume en las tablas 1 y 2. Según esta notación:

TABLA 1

**Símbolos de Mulliken para
designar RI según su dimensión**

SÍMBOLO	DIMENSIÓN DE LA RI
<i>A, B</i>	1
<i>E</i>	2
<i>T</i> (o <i>F</i>)	3
<i>G</i>	4
<i>H</i>	5

TABLA 2

**Símbolos de Mulliken para designar RI según sus
propiedades de simetría respecto a ciertas operaciones**

SIMETRÍA	SÍMBOLO		
	Rotación C_n	$C_2 \perp C_n$ ó $\sigma_v(\sigma_d)$	σ_h i
Simétrica	<i>A</i>	1	' <i>g</i>
Antisimétrica	<i>B</i>	2	" <i>u</i>

1. Se utilizan las letras *A* y *B* para designar las RI monodimensionales. Se elige la letra *A* cuando el carácter correspondiente a la rotación C_n en torno al eje principal es +1; se dice en este caso que la RI es *simétrica* respecto a la operación C_n . Si el carácter es -1, se usa la letra *B* y la RI es *antisimétrica* respecto a C_n . En los grupos, como el D_{2h} , con más de un eje principal (el grupo D_{2h}

tiene tres ejes C_2 y ninguno de orden superior), sólo las RI cuyo carácter es $+1$ para todas las rotaciones alrededor de estos ejes se designan por A .

2. Las letras E , T (o F), G y H se usan para designar las RI de dimensión 2, 3, 4 y 5, respectivamente. Las RI tridimensionales se suelen designar por T en los trabajos o publicaciones relativas a la estructura electrónica de las moléculas, mientras que en el tratamiento de las vibraciones moleculares se emplea, en ocasiones, la letra F .
3. Se utiliza el símbolo *prima* ($'$) o *doble prima* ($''$) para distinguir RI simétricas (carácter $+1$) o antisimétricas (carácter -1) respecto a la reflexión en un plano σ_h .
4. El subíndice g (del alemán *gerade*, que significa par) y el u (de *ungerade*, impar) identifican RI simétricas y antisimétricas frente a la operación inversión i , respectivamente.
5. Cuando es necesario distinguir diferentes RI no equivalentes de la misma dimensión se emplean los subíndices 1, 2, 3, ... El subíndice 1 se usa para RI simétricas respecto a rotaciones en torno a ejes C_2 perpendiculares al eje principal o bien respecto a reflexiones en planos verticales (σ_v ó σ_d), y el subíndice 2 para las antisimétricas.

En los grupos lineales $C_{\infty v}$ y $D_{\infty h}$, en lugar de A se utiliza el símbolo Σ , Σ^+ para las RI simétricas respecto a las operaciones σ_v y Σ^- para las antisimétricas. Asimismo, en lugar de E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , ... se utilizan en estos grupos los símbolos: Π , Δ , Φ , Γ , ... Para las RI del grupo esférico $R(3)$ se emplea la notación ya familiar S , P , D , F , ... según su dimensión sea 1, 3, 5, 7, ...

Todas las tablas de caracteres tienen siempre una RI monodimensional totalmente simétrica, es decir una RI cuyos caracteres para todas las clases del grupo son iguales a 1. Este es un teorema trivial, ya que tomando como base una molécula cualquiera puede construirse una RI monodimensional totalmente simétrica de su grupo. Por definición, la molécula quedará en una configuración indiscernible de la original al aplicar cualquier operación de simetría. Esta RI se sitúa siempre en la primera fila de todas las tablas.

Conviene recordar que las RI de un grupo se denominan también *especies de simetría* de dicho grupo. Se habla asimismo, de *especies*

simétricas y antisimétricas respecto a una operación de simetría dada (para una RI monodimensional, carácter +1 y -1 respectivamente).

Zona 4. Contiene los caracteres de las RI del grupo. Como indicamos al comentar la Zona 2 de la tabla, estos caracteres se agrupan por clases, cada columna corresponde a una clase. La razón para ello es, como hemos visto, que las matrices pertenecientes a operaciones de simetría de la misma clase tienen el mismo carácter.

El carácter de la matriz correspondiente a la operación identidad, I , en cualquier representación de un grupo coincide, evidentemente, con la dimensión de la representación. Así, por ejemplo, en una representación tridimensional, dicha matriz tendrá tres unos a lo largo de su diagonal principal, independientemente de la base elegida, es decir, $\chi(I) = 3$. Por ello, esta primera columna de caracteres (Fig. 1) de todas las tablas, que corresponde a la operación identidad, contiene las dimensiones de las RI del grupo.

La mayoría de los caracteres de las RI son números reales, sólo ciertas RI monodimensionales de los grupos C_n , C_{nh} , S_n y T_h tienen caracteres complejos. En este último caso, dichas RI aparecen siempre en parejas de *representaciones complejas conjugadas*. En efecto, imponamos que un grupo de simetría con operaciones P , Q , R , ... y una tabla de multiplicación $PQ = R$, ... tiene una RI monodimensional Γ formada por números complejos p , q , r , ... que dan lugar a una tabla de multiplicación, $pq = r$, ... equivalente a la del grupo. Los complejos conjugados de los números p , q , r , ... al multiplicarse entre sí darán lugar a una tabla de multiplicación de estructura equivalente $p^*q^* = r^*$, ... Es decir, existirá también otra RI monodimensional del grupo formada por los complejos conjugados p^* , q^* , r^* , ...; a esta representación, Γ^* , se la denomina compleja conjugada de Γ . Así, las RI monodimensionales complejas de un grupo aparecen siempre en parejas de representaciones conjugadas. En la notación de Mulliken cada RI de una de estas parejas no recibe un símbolo distinto, sino que ambas se agrupan con una llave y se les asigna el símbolo E correspondiente a una RI bidimensional. La razón de ello es que en las aplicaciones físicas estas RI aparecen invariablemente juntas, formando parejas de RI complejas conjugadas. Por otro lado, la reducción de la representación bidimensional correspondiente a la suma directa de las dos RI monodimensionales complejas conjugadas que la componen no proporciona ninguna información adicional de interés y, en consecuencia, cuando al reducir una representación reducible aparece alguno de estos pares de RI conjugadas, la suma directa se suele expresar en forma «semi-reducida» con el símbolo del par, en lugar de hacerlo en

forma totalmente reducida indicando cada una de las componentes de dicho par. Los caracteres de las RI complejas conjugadas suelen indicarse, como puede ver en las tablas (Ref. 13) con los símbolos ε y ε^* , donde $\varepsilon = \exp(2\pi i/n)$, ε^* es su complejo conjugado y n es el orden del eje principal del grupo en los grupos C_n , C_{nh} y T_h , o coincide con el subíndice n de los grupos S_n (excepto para el grupo S_6 , en el que $n = 3$).

Las filas de las tablas de caracteres verifican la segunda y tercera propiedades de ortogonalidad discutidas en los apartados 2.2 y 2.3, es decir forman vectores mutuamente ortogonales. También *las columnas forman vectores ortogonales*, lo que es fácil de comprobar. Como el número de clases es igual al de RI, se puede formar una matriz cuadrada, $\mathbf{Q}$, que tenga la misma forma que la tabla de caracteres:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \chi_1(\mathcal{C}_1) & \chi_1(\mathcal{C}_2) & \cdots \\ \chi_2(\mathcal{C}_1) & \chi_2(\mathcal{C}_2) & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$$

consideremos también una matriz $\mathbf{Q}'$ relacionada con $\mathbf{Q}$:

$$\mathbf{Q}' = \begin{pmatrix} \frac{n_1 \chi_1(\mathcal{C}_1)^*}{h} & \frac{n_1 \chi_2(\mathcal{C}_1)^*}{h} & \cdots \\ \frac{n_2 \chi_1(\mathcal{C}_2)^*}{h} & \frac{n_2 \chi_2(\mathcal{C}_2)^*}{h} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}.$$

un elemento genérico del producto $\mathbf{Q}\mathbf{Q}'$ es:

$$(\mathbf{Q}\mathbf{Q}')_{ij} = \sum_k \frac{n_k \chi_k(\mathcal{C}_i) \chi_k(\mathcal{C}_j)^*}{h} = \delta_{ij} \quad [13.18]$$

como se deduce de la relación [13.15]. Por tanto $\mathbf{Q}' = \mathbf{Q}^{-1}$. Pero como cualquier matriz conmuta con su inversa $(\mathbf{Q}'\mathbf{Q})_{ij} = \delta_{ij}$, y el resultado de multiplicar las matrices en orden inverso será:

$$\frac{h}{n_k} (\mathbf{Q}'\mathbf{Q})_{ij} = \sum_i \chi_k(\mathcal{C}_i)^* \chi_k(\mathcal{C}_j) = \frac{h}{n_k} \delta_{kl} \quad [13.19]$$

lo que demuestra la ortogonalidad de las columnas de las tablas de caracteres. La expresión [13.19] es una consecuencia directa de [13.15] y no aporta nueva información. Sin embargo, es una ayuda para construir rápidamente las tablas de caracteres como veremos más adelante.

Zonas 5, 6 y 7. En estas zonas se incluyen símbolos de distintas bases para las RI que figuran a la izquierda, en la misma fila. Cuando las RI son de dimensiones 2, 3, 4, ... se encierran entre paréntesis los dos, tres, cuatro, ... miembros o componentes de la base. En la Zona 5 aparecen las *bases lineales*: los ejes de coordenadas x , y y z (véase el apartado de explicaciones complementarias), así como las rotaciones R_x , R_y y R_z en torno a los tres ejes. En algunos textos aparecen las traslaciones T_x , T_y y T_z en lugar de x , y y z , pero las propiedades de simetría de estos desplazamientos son exactamente las mismas que las de los correspondientes ejes de coordenadas. Lo mismo sucede con los orbitales atómicos p_x , p_y y p_z , las funciones matemáticas que los representan son algo complicadas, pero como tienen simetría axial en torno a los ejes x , y y z , respectivamente, su comportamiento frente a las operaciones de simetría es el mismo que el de los ejes de coordenadas que figuran como subíndices. El momento de dipolo eléctrico es un vector de componentes μ_x , μ_y y μ_z , o también M_x , M_y y M_z . Las propiedades de simetría de estas componentes son iguales a las de los subíndices respectivos, por lo que a veces se incluyen en las tablas estas componentes en lugar de los subíndices, otro tanto sucede con las componentes p_x , p_y , p_z del momento lineal. En general, podemos considerar que las bases lineales x , y , y z de las tablas de caracteres representan tanto a los ejes de coordenadas cartesianas como a cualquier otro conjunto de elementos, operaciones, vectores o funciones cuyo comportamiento frente a las operaciones de simetría sea idéntico al de estos ejes. Evidentemente las RI construidas sobre estas bases son exactamente las mismas. Otro tanto podríamos decir de las componentes del vector momento de dipolo magnético, o del vector momento angular L_x , L_y , L_z que expresa la rotación en torno a un eje arbitrario; ambos tipos de componentes se comportan, respectivamente, frente a las operaciones de simetría como las rotaciones R_x , R_y y R_z . Es fácil determinar las propiedades de simetría de estas rotaciones. Basta, para ello, observar el comportamiento frente a las operaciones de simetría del par de vectores que representan cada una de ellas —véase la figura 1 del Tema 12 para R_z — o bien de una flecha circular (Fig. 8, Tema 12, también para R_z).

Considerando la tabla del grupo C_{3v} (Fig. 1) podemos comprobar que el eje z , o la coordenada z , es invariante frente a todas las operaciones de simetría del grupo (el eje z coincide con el eje principal C_3) y por tanto es

base para la RI totalmente simétrica del grupo, A_1 . Una rotación R_z resulta invariante frente a I y C_3 pero se invertiría su sentido frente a una operación σ_v , luego es base para la RI A_2 . En el caso de la RI bidimensional E , el par de coordenadas (x, y) es base para dicha representación, en efecto:

$$\Gamma_{x,y} \equiv \left\{ \begin{matrix} I & C_3 & \sigma_v \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, & \begin{pmatrix} \cos(2\pi/3) & -\sin(2\pi/3) \\ \sin(2\pi/3) & \cos(2\pi/3) \end{pmatrix}, \dots & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \dots \end{matrix} \right\}$$

$$\chi(I) = 2 \quad , \quad \chi(C_3) = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1 = \chi(C_3^2) \quad , \quad \chi(\sigma_v) = 0 = \chi(\sigma_v')$$

$$= \chi(\sigma_v'')$$

Y por tanto:

$$\Gamma_{x,y} \equiv E$$

La Zona 6 agrupa las *bases cuadráticas*: xy , xz , yz , x^2 , y^2 y z^2 , o bien combinaciones lineales del tipo $x^2 - y^2$, $2z^2 - x^2 - y^2$, $x^2 + y^2$ y $x^2 + y^2 + z^2$. En algunos manuales aparecen en su lugar las componentes del tensor de polarizabilidad α_{xx} , α_{xy} , ... que, como en casos anteriores, tienen exactamente las mismas propiedades de simetría que las funciones x^2 , xy , ... Los orbitales d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} tienen la misma simetría que las funciones que figuran como subíndices, por ello, al igual que las componentes del tensor de polarizabilidad, son base para las mismas RI que las funciones cuadráticas antes mencionadas.

Finalmente, en la Zona 7 se incluyen las *bases cúbicas*: xyz , xz^2 , yz^2 , z^3 , $z(x^2 - y^2)$, $x(x^2 - 3y^2)$, $y(3x^2 - y^2)$, $z(5z^2 - 3r^2)$, $x(5z^2 - r^2)$. Los orbitales f_{xyz} , $f_{z(x^2-y^2)}$, $f_{x(x^2-3y^2)}$, $f_{y(3x^2-y^2)}$, $f_{z(5z^2-3r^2)}$ o f_{z^3} , $f_{x(5z^2-r^2)}$ o f_{xz^2} y $f_{y(5z^2-r^2)}$ o f_{yz^2} tienen la misma simetría que las funciones cúbicas de sus subíndices, lo que permite dar también otra interpretación a esta zona de las tablas. En el apartado 8.2 y Apéndice V del texto de F. A. Cotton, recomendado al final de este tema, así como en las referencias 14 a 16 puede ver una amplia discusión sobre la forma y simetría de los orbitales f .

3.2. Construcción

En muchos casos, es posible construir la tabla de caracteres de un grupo por simple inspección, ayudándose de algunas de las propiedades de los caracteres de las RI que hemos venido citando a lo largo del tema. En general, son necesarias las propiedades primera a cuarta, derivadas del teorema de la ortogonalidad total, y una quinta propiedad adicional que se menciona seguidamente. La aplicación de estas propiedades se suele hacer en el orden siguiente:

1. El *número* de RI es igual al número de clases.
2. Las *dimensiones* de las RI vienen determinadas por la expresión [13.5]:

$$\sum_i l_i^2 = h$$

3. Las *filas* de la tabla son vectores ortogonales y normalizados a h . Expresión [13.15]:

$$\sum_k \chi_i(\mathcal{C}_k) \chi_j(\mathcal{C}_k)^* n_k = h \delta_{ij}$$

4. Las *columnas* de la tabla son vectores ortogonales y normalizados a h/n_k . Expresión [13.19]:

$$\sum_i \chi_i(\mathcal{C}_k) \chi_i(\mathcal{C}_l) = \frac{h}{n_k} \delta_{kl}$$

5. Los *elementos* de una fila i están relacionados por:

$$n_j \chi_i(\mathcal{C}_j) n_k \chi_i(\mathcal{C}_k) = l_i \sum_l c_{jkl} n_l \chi_i(\mathcal{C}_l) \quad [13.20]$$

Al multiplicar dos clases $\mathcal{C}_j$ y $\mathcal{C}_k$ del grupo (es decir, sus correspondientes operaciones según la tabla de multiplicación) se obtendrá, en general, un conjunto de clases que se indica así:

$$\mathcal{C}_j \mathcal{C}_k = \sum_l c_{jkl} \mathcal{C}_l \quad [13.21]$$

donde c_{jkl} es el número de veces que la clase $\mathcal{C}_l$ aparece al multiplicar $\mathcal{C}_j$ por $\mathcal{C}_k$. Estos coeficientes c_{jkl} son los que inter-

vienen en [13.20]. Así, por ejemplo, construyendo la tabla de multiplicación del grupo C_{3v} puede comprobarse que sus clases $C_1 \equiv \{I\}$, $C_2 \equiv \{C_3, C_3^2\}$ y $C_3 \equiv \{\sigma_v, \sigma_v', \sigma_v''\}$ dan lugar a los productos: $C_1 C_2 = C_2$, $C_1 C_3 = C_3$, $C_2 C_2 = 2C_1 + C_2$, $C_2 C_3 = 2C_3$ y $C_3 C_3 = 3C_1 + 3C_2$, en los que aparecen los citados coeficientes c_{jkl} .

Vamos a demostrar la propiedad [13.20]. Para cualquier clase $\mathcal{C}_k$ se verifica que $X^{-1}RX = R'$, donde R y R' son dos elementos de $\mathcal{C}_k$ y X un elemento del grupo. Al aplicar esta transformación de semejanza a los distintos elementos R de la clase $\mathcal{C}_k$ se irán obteniendo los correspondientes elementos conjugados R' que por definición pertenecen a $\mathcal{C}_k$. Si se ha aplicado la transformación a todos los elementos R de $\mathcal{C}_k$ se habrá obtenido un conjunto de elementos R' que será igual a la clase $\mathcal{C}_k$, lo que se escribe:

$$X^{-1}\mathcal{C}_k X = \mathcal{C}_k$$

o bien multiplicando por X :

$$\begin{aligned} XX^{-1}\mathcal{C}_k X &= X\mathcal{C}_k \\ \mathcal{C}_k X &= X\mathcal{C}_k \end{aligned}$$

Considerando esta ecuación en términos de una representación matricial de dimensión l_i , podemos introducir una matriz $\mathcal{C}_k$ que sea la suma de todas las matrices de la clase $\mathcal{C}_k$. Como la suma de matrices es conmutativa y la multiplicación por la matriz X es lineal:

$$\mathcal{C}_k X = X\mathcal{C}_k$$

y según el lema de Schur $\mathcal{C}_k$ debe ser una matriz constante, $\eta_k \mathbf{1}$, donde $\mathbf{1}$ es la matriz unidad de dimensión l_i . Aplicándolo a [13.21]

$$\eta_j \eta_k = \sum_l c_{jkl} \eta_l. \quad [13.22]$$

Si evaluamos la traza o carácter de $\mathcal{C}_k$ de dos formas distintas:

$$\text{Tr } \mathcal{C}_k = \text{Tr } \eta_k \mathbf{1} = \eta_k l_i \quad [13.23]$$

$$\text{Tr } \mathcal{C}_k = \text{Tr } \sum_{\mu=1}^{n_k} \Gamma(R_\mu) = n_k \chi_k(\mathcal{C}_k) \quad [13.24]$$

donde $\Gamma_i(R_\mu)$ son las matrices de la clase $\mathcal{C}_k$ en la representación Γ_i , todas ellas tienen el mismo carácter y su número es n_k . Igualando los resultados [13.23] y [13.24]:

$$\eta_k = \frac{n_k \chi_i(\mathcal{C}_k)}{l_i}$$

sustituyendo esta expresión en [13.22] se obtiene directamente la propiedad [13.20].

Normalmente, las tres primeras propiedades citadas son suficientes para construir una tabla de caracteres. Las dos últimas muchas veces sólo sirven para verificar los resultados. Por ejemplo, para el grupo C_{3v} pueden deducirse rápidamente los caracteres de la tabla sin necesidad de conocer las matrices de sus RI. Como este grupo de simetría tiene tres clases, habrá tres RI, dos monodimensionales y una bidimensional, como dedujimos al final del apartado 2.4. Esto determina los caracteres de la primera columna de la tabla: 1, 1 y 2. En la primera fila de todas las tablas se sitúan los caracteres de la RI monodimensional totalmente simétrica del grupo, en este caso: 1, 1, 1. Una vez determinadas la primera fila y la primera columna, los cuatro caracteres restantes se evalúan a partir de la tercera o cuarta propiedad, aplicando la tercera:

$$\left. \begin{aligned} 1 \cdot 1 + \chi_2(C_3) \cdot 1 \cdot 2 + \chi_2(\sigma_v) \cdot 1 \cdot 3 &= 0 \\ 1 \cdot 1 + \chi_2^2(C_3) \cdot 2 + \chi_2^2(\sigma_v) \cdot 3 &= 6 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \chi_2(C_3) &= 1 \\ \chi_2(\sigma_v) &= -1 \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} 2 \cdot 1 + \chi_3(C_3) \cdot 1 \cdot 2 + \chi_3(\sigma_v) \cdot 1 \cdot 3 &= 0 \\ 2 \cdot 1 + \chi_3(C_3) \cdot 1 \cdot 2 + \chi_3(\sigma_v) \cdot (-1) \cdot 3 &= 0 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \chi_3(C_3) &= -1 \\ \chi_3(\sigma_v) &= 0 \end{aligned}$$

Se puede verificar que estos caracteres cumplen las restantes propiedades. Cuando los caracteres deben ser necesariamente números no enteros el cálculo no es tan simple. Sin embargo, si existe un conjunto de números enteros que satisface las citadas propiedades es preferible a la hora de construir la tabla de caracteres.

3.3. Grupos continuos

Los grupos puntuales de las moléculas lineales, $C_{\infty v}$ y $D_{\infty h}$, así como el grupo esférico de todas las rotaciones de un átomo $R(3)$ difieren de los grupos puntuales que hemos tratado anteriormente porque tienen un número infinito de elementos. No obstante, es posible construir representaciones reducibles e irreducibles de estos grupos de la misma manera que para los grupos puntuales finitos.

Si en el grupo $C_{\infty v}$ asignamos, como es habitual, un sistema de ejes cartesiano de modo que el eje z coincida con el eje C_{∞} , y determinamos el efecto de una operación $C_{\infty}(\phi)$ sobre las coordenadas de un punto obtendremos una matriz del tipo [12.23], evidentemente una por cada posible valor de ϕ en el intervalo 0 a 2π . Análogamente cada reflexión σ_v en un plano que contiene al eje z y forma un ángulo β con el eje x viene representada por una matriz como la [12.24], una por cada valor de β en el intervalo 0 a π . La matriz correspondiente a I es la matriz 1_3 . Hemos contenido así una representación del grupo $C_{\infty v}$ que es reducible. En efecto, los elementos $\Gamma_{x,y,z}(R)_{33}$ de todas las matrices de esta representación son iguales a 1 y forman, por tanto, la RI monodimensional totalmente simétrica del grupo (son los elementos de la tercera fila y tercera columna de cada matriz, y corresponden a la coordenada z que resulta invariante). El otro bloque restante de dimensión 2×2 da lugar a otra representación $\Gamma_{x,y}$ que es bidimensional e irreducible como sucede en todos los grupos C_{nv} .

Debido a que el número de elementos y clases de estos grupos es infinito, los teoremas y propiedades que hemos venido describiendo a lo largo del presente capítulo no son aplicables a estos grupos, y es necesario emplear otros procedimientos, más elaborados, para determinar sus RI. Las tablas de caracteres de la referencia 13 muestran los resultados. El número de RI es infinito, pero pueden ordenarse de manera que en la práctica sólo son necesarias las primeras RI. Comentamos seguidamente las tablas de caracteres de estos grupos continuos.

A. $C_{\infty v}$

En este grupo cada par de rotaciones $C_{\infty}(\phi)$ y $C_{\infty}(-\phi)$ forman una clase, hay, por tanto, una clase con dos elementos por cada valor de ϕ . Cada reflexión σ_v forma una clase por sí misma. El grupo tiene dos RI monodimensionales y una secuencia infinita de RI bidimensionales. En la notación de Mulliken estas RI se designarían con los símbolos $A_1, A_2, E_1, E_2, E_3, \dots$, sin

embargo se ha generalizado una notación, ya mencionada, en la que se emplean las letras griegas Σ , Π , Δ , Φ , ..., procedente de las primeras investigaciones espectroscópicas de las moléculas lineales.

B. $D_{\infty h}$

Este grupo puede generarse a partir del $C_{\infty v}$ añadiendo la operación inversión i y las que resultan al multiplicar por i todas las operaciones del $C_{\infty v}$, lo que se indica así: $D_{\infty h} = C_{\infty v} \times i$. Cada RI del grupo $C_{\infty v}$ da lugar a dos RI del $D_{\infty h}$, una simétrica respecto a i , que lleva el subíndice g , y otra antisimétrica, con el subíndice u .

C. $R(3)$

En este grupo se consideran todas las posibles rotaciones en torno a los infinitos ejes que pasan por un punto dado. Las rotaciones del mismo ángulo, en torno a cualquiera de estos ejes, pertenecen a la misma clase. Las RI de R_3 se caracterizan por el número j , de valores $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots$, que resultarán familiares a aquellos que hayan estudiado el tratamiento mecánico-cuántico del momento angular. Hay una RI por cada valor de j y su dimensión es $2j + 1$. La preferencia en usar números enteros al construir RI, siempre que esto es posible, hace que en lugar de estos valores de j , se utilicen otros, identificados por la letra l . Cada RI se caracteriza, pues, por un valor de l , se obtiene así una notación para las RI del grupo $R(3)$ que guarda una estrecha relación con la del momento angular orbital usada en espectroscopía atómica:

Valor de l :	0	1	2	3	4	
Notación RI:	S	P	D	F	G	...
Dimensión RI ($2l + 1$):	1	3	5	7	9	...

En los grupos continuos no se puede aplicar la expresión usual del teorema de la ortogonalidad total [13.1], ni tampoco de las propiedades derivadas, por ejemplo [13.14], ya que estos grupos tienen un número infinito de RI y de clases. Para los grupos continuos es necesario sustituir las sumas por integrales sobre las operaciones del grupo (Ref. 17), así la fórmula de reducción [13.17] se transforma en (Refs. 18 y 19):

$$a_i = \frac{\int \chi(R) \chi_i(R)^* dR}{\int dR} \quad [13.25]$$

donde las integrales se extienden a todo el intervalo de variación continua del parámetro que define R (ϕ en las rotaciones), hasta considerar todas las operaciones del grupo.

La aplicación de la ecuación [13.25] para reducir una representación dada puede resultar tediosa, por ello se han desarrollado distintos procedimientos (Refs. 20-25) que facilitan el proceso de reducción, especialmente de cara a la realización de ejercicios prácticos. Todos ellos proporcionan resultados correctos, y presentan ciertas ventajas y desventajas al compararlos entre sí.

En temas posteriores veremos la aplicación de alguno de estos métodos a problemas de vibraciones moleculares.

4. UN ORGANIGRAMA

Desde el Tema 10 venimos siguiendo un camino que nos ha permitido conocer la forma de caracterizar la simetría de las moléculas y cristales, aplicar conceptos de la teoría de grupos a las propiedades de simetría de estos sistemas y, finalmente, introducirnos brevemente en la teoría de la representación. A lo largo de estos temas se han presentado numerosos conceptos y quizá el estudio de cada uno de ellos ha hecho difícil percibir la estructura que los relaciona, a veces «los árboles no dejan ver el bosque». Por ello, antes de aplicar a distintos sistemas químicos los conocimientos adquiridos, tarea a la que dedicaremos los restantes temas, conviene hacer un alto y echar la vista atrás. Con esta intención, en la figura 2 se muestra un organigrama que resume los conceptos básicos que se han venido describiendo, e indica cómo se relacionan siguiendo un proceso propedéutico.

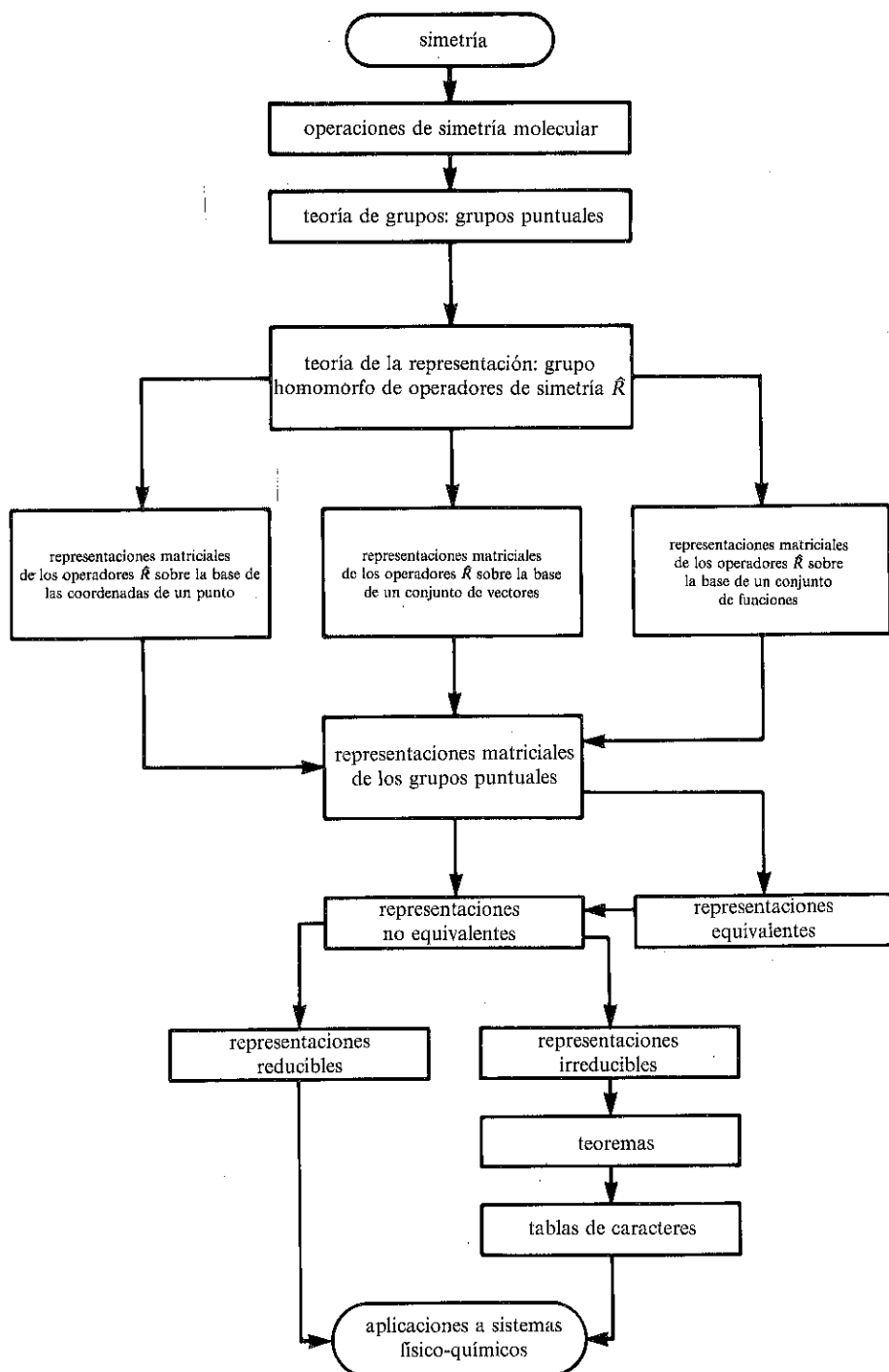


Figura 2.—Organigrama/resumen de los Temas 10 a 13.

EXPLICACIONES COMPLEMENTARIAS

Los ejes de coordenadas cartesianas, así como las coordenadas (x, y, z) de un punto arbitrario se comportan frente a las operaciones de simetría de manera diferente, según hemos visto en el Tema 12. Las matrices de las representaciones construidas sobre estas dos bases tridimensionales correspondientes a un operador de simetría dado son traspuestas una de otra (comparar las expresiones de $\Gamma(\hat{R})$, [12.20], y $\Gamma'(\hat{R})$ obtenidas en el apartado 2.3 del Tema 12). Sin embargo, al carácter de estas representaciones sólo contribuyen los elementos de la diagonal principal de cada matriz, que en ambas representaciones para un operador dado son los mismos. Es decir, las dos representaciones tendrán los mismos caracteres. Por tanto, podemos considerar que los símbolos x, y y z en la zona 5 de las tablas de caracteres se refieren tanto a los ejes como a las respectivas coordenadas de un punto. Ambos conjuntos son base para la misma RI de la tabla.

Otro tanto sucede con el criterio adoptado para el sentido positivo de giro en los operadores de rotación propia e impropia. Puede observarse que las matrices [12.22] y [12.23] tendrán siempre el mismo carácter. El criterio empleado es, por tanto, indiferente al considerar los caracteres o manejar las tablas.

En cuanto al efecto de los operadores de simetría sobre las funciones de posición siguiendo el criterio de Wigner, lo más cómodo en un caso dado consiste en considerar primero el efecto de la correspondiente operación sobre los ejes (contrario o inverso al efecto sobre las coordena-

das), e introducirlo después en la función como si se tratase del efecto sobre las coordenadas. Así, por ejemplo, si aplicamos $\hat{C}_{4z}$ a xy y a $x + y$ en el sentido de giro de las agujas de un reloj (Fig. 10.a, Tema 10):

$$C_{4z}X = -Y \quad ; \quad C_{4z}Y = X$$

y por tanto:

$$\hat{C}_{4z}(xy) = (-y)x = -xy \quad ; \quad \hat{C}_{4z}(x + y) = -y + x = x - y$$

Para las funciones de base cuadráticas incluidas en la zona 6 de las tablas de caracteres puede comprobar que es indiferente el criterio empleado para el sentido de las rotaciones. Los caracteres de las representaciones que se obtienen son los mismos. Aplique, por ejemplo, el operador $\hat{C}_{4z}$ con ambos sentidos de giro ($\hat{C}_{4z}$ y $\hat{C}_{4z}^{-1}$) a las funciones xy y $x^2 - y^2$ y compare los resultados obtenidos.

Bibliografía

1. H. EYRING, J. WALTER y G. E. KIMBALL: *Quantum Chemistry*, cap. 10, Wiley, New York, 1944.
2. E. B. WILSON, J. C. DECIUS y P. C. CROSS: *Molecular Vibrations*, apéndice XI, págs. 341-346, McGraw-Hill, New York, 1955.
3. E. P. WIGNER: *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, págs. 72-84, Academic Press, New York, 1959.
4. R. MCWEENY: *Symmetry. An Introduction to Group Theory and its Applications*, págs. 110-120, Pergamon Press, Oxford, 1963.
5. M. TINKHAM: *Group Theory and Quantum Mechanics*, págs. 20-25, McGraw-Hill, New York, 1964.
6. L. M. FALICOV: *Group Theory and its Physical Applications*, págs. 221-236, Univ. of Chicago Press, Illinois, 1966.
7. L. H. HALL: *Group Theory and Symmetry in Chemistry*, págs. 112-124, McGraw-Hill, New York, 1969.
8. D. M. BISHOP: *Group Theory and Chemistry*, págs. 138-143, Clarendon Press, Oxford, 1973.
9. R. L. FLURRY, Jr.: *Symmetry Groups. Theory and Chemical Applications*, Apéndice 2, págs. 299-305, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1980.
10. G. BURNS: *Introduction to Group Theory with Applications*, pág. 61, Academic Press, New York, 1977.
11. A. SPEISER: *Die Theorie der Gruppen von Endlicher Ordnung*, caps. 11-13, 3.^a ed., Springer-Verlag OHG, Berlin, 1937; reimpresso por Dover Publications, Inc., New York, 1945.

12. P. W. ATKINS, M. S. CHILD y C. S. G. PHILLIPS: *Tables for Group Theory*, Oxford Univ. Press, 1978.
13. A. HERNANZ y L. SESÉ: «Relaciones y tablas matemáticas», *Métodos teóricos de la Química Física*, UNED, Madrid, 1990.
14. C. BECKER: *J. Chem. Educ.*, **41**, 358, 1964.
15. H. G. FRIEDMAN, Jr., G. R. CHOPPIN y D. G. FEUERBACHER: *Ibid*, **41**, 354, 1964.
16. O. KIKUCHI y K. SUZUKI: *Ibid*, **62**, 206, 1985.
17. E. P. WIGNER: *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, cap. 10, pág. 101, ecs. [10.12] y [10.13], Academic Press, New York, 1959.
18. S. M. FERIGLE y A. G. MEISTER: *Am. J. Phys.*, **20**, 421, 1952.
19. J. M. ALVARINO y A. CHAMORRO: *J. Chem. Educ.*, **57**, 785, 1980.
20. L. SCHÄFER y S. J. CYUIN: *Ibid*, **48**, 295, 1971.
21. D. P. STROMMEN y E. L. LIPPINCOTT: *Ibid*, **49**, 341, 1972.
22. J. M. ALVARINO: *Ibid*, **55**, 307, 1978.
23. G. C. LIE: *Ibid*, **56**, 636, 1979.
24. R. L. FLURRY, Jr.: *Ibid*, **56**, 638, 1979.
25. D. P. STROMMEN: *Ibid*, **56**, 640, 1979.

Textos de apoyo

- F. A. COTTON: *La teoría de grupos aplicada a la Química*, págs. 108-157, Editorial Limusa, México, 1977. O bien págs. 81 a 99 de la tercera edición del libro del mismo autor (*Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., Wiley, Chichester, U.K., 1990).
- Ref. 7, cap. 6.
- Ref. 8, cap. 6.

Lecturas recomendadas

- G. DAVIDSON: *Introducción a la teoría de grupos para químicos*, págs. 56-63, Editorial Reverté, Barcelona, 1979.
- S. F. A. KETTLE: *Symmetry and Structure*, cap. 5, aparts. 5.3 y 5.4, págs. 95-103, Wiley, New York, 1985.
- Refs. 20 a 25.

ACTIVIDADES RECOMENDADAS

1. Construir la tabla de caracteres del grupo C_{2h} completando también las zonas correspondientes a las bases lineales, cuadráticas y cúbicas.
2. Consultar en una hemeroteca las referencias 20 a 25. Todas ellas corresponden a la revista *Journal of Chemical Education*. Es muy interesante seguir la polémica que en ellas se suscita, y al mismo tiempo, puede aprender los distintos métodos que se proponen para reducir representaciones de grupos continuos.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1. Demostrar que todas las RI de un grupo abeliano deben ser mono-dimensionales.
2. Construir la tabla de caracteres del grupo cíclico C_3 y verificar que las filas de la tabla (caracteres de sus RI) son vectores ortogonales y normalizados a h .
3. Determinar la notación de Mulliken correspondiente a las RI del grupo T_d cuyos caracteres se dan a continuación

T_d	I	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_3	2	-1	2	0	0
Γ_4	3	0	-1	1	-1
Γ_5	3	0	-1	-1	1

4. Seguidamente se da una tabla de caracteres incompleta del grupo D_3 . Deducir los caracteres que faltan en la tabla *a partir* de las funciones

de base lineales o cuadráticas que figuran en las dos últimas zonas a la derecha de la tabla.

D_3	I	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1			z, R_z	
E	2			$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy), (xz, yz)$

5. De las siguientes coordenadas, rotaciones y funciones: $x, y, z, R_x, R_y, R_z, x^2, y^2, z^2, xy, xz$ e yz , deducir cuáles de ellas forman *base* para las RI del grupo C_{2h} . Completando las zonas de bases lineales y cuadráticas de la tabla de caracteres que se da a continuación:

C_{2h}	I	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1		
B_g	1	-1	1	-1		
A_u	1	1	-1	-1		
B_u	1	-1	-1	1		

6. Los tres orbitales p_x, p_y y p_z forman base para una representación tridimensional del grupo C_{4v} . Determinar los caracteres de dicha representación y reducir ésta a la suma de RI.
7. Los cuatro orbitales $1s$ de los átomos de hidrógeno de la molécula de metano forman base para una representación reducible del grupo de simetría de esta molécula. Determinar los caracteres de dicha representación y reducirla a suma directa de RI.
8. Según la tabla de caracteres del grupo de simetría C_{3v} que se da a continuación, las representaciones reducibles Γ_A y Γ_B de dicho grupo, cuyos caracteres se indican en las dos últimas filas de la tabla, pueden reducirse a suma directa de RI. Determinar las representaciones de esta suma.

C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
Γ_A	2	2	0
Γ_B	4	1	0

9. Verificar que la componente L_z del momento angular

$$L_z = xp_y - yp_x,$$

donde p_x y p_y son componentes del momento lineal, es base para la RI A_2 del grupo C_{3v} .

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1. Sean P y Q dos elementos cualesquiera de un grupo abeliano, e I el elemento unidad del grupo:

$$P^{-1}QP = P^{-1}PQ = IQ = Q$$

Es decir, cada elemento de un grupo abeliano forma una clase por sí mismo. Por otro lado, según la cuarta propiedad, apartado 2.4, derivada del teorema de la ortogonalidad total, el número de RI del grupo debe ser igual al número de clases. Ambas propiedades implican que el número de RI de un grupo abeliano es igual al orden del grupo, h . Aplicando ahora la primera propiedad, expresión [13.5], al grupo abeliano:

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \dots + l_h^2 = h$$

Como las dimensiones de las RI sólo pueden ser números enteros distintos de cero, $l_i = 1, 2, 3, \dots$, los únicos valores posibles de l_i que satisfacen la ecuación anterior son:

$$l_i = 1 \quad , \quad i = 1, 2, 3, \dots, h$$

Por tanto, *las RI de un grupo abeliano son monodimensionales*. Puede comprobar esta propiedad observando, por ejemplo, las tablas de

caracteres de los grupos cíclicos C_n , que como ya vimos son abelianos, o bien las de los grupos C_{nh} .

2. El grupo C_3 es cíclico, sus operaciones de simetría son: C_3 , C_3^2 y $C_3^3 = I$, y como todos los grupos cíclicos también es abeliano. Por tanto, según hemos visto en el ejercicio anterior, debe tener tres RI monodimensionales. Quedan así determinadas la primera fila de la tabla, tres unos, correspondiente a la RI totalmente simétrica del grupo, y la primera columna, otros tres unos, con los caracteres $\chi(I)$ de las tres RI monodimensionales. Sólo faltan por determinar cuatro caracteres de la tabla. Si empleásemos para evaluarlos el mismo procedimiento que hemos empleado en el apartado 3.2 para el grupo C_{3v} , obtendríamos dos parejas de números del tipo $(-1 \pm \sqrt{3})/2$, una por cada RI. En lugar de estos números, se utilizan otros, complejos, mucho más fáciles de manejar.

Construyamos una representación del grupo sobre la base de las coordenadas x, y, z de un punto. Obtendremos tres matrices $\Gamma(\hat{I})$, $\Gamma(\hat{C}_3)$ y $\Gamma(\hat{C}_3^2)$ como las del ejercicio de autocomprobación 2, del Tema 12, pero intercambiando los elementos $\sqrt{3}/2$ y $-\sqrt{3}/2$ porque la base está formada por coordenadas (x, y, z) no vectores unitarios de referencia. Observando estas matrices, se advierte que esta representación puede reducirse a suma directa de la RI totalmente simétrica del grupo C_3 y una representación bidimensional. Hagamos ahora el cambio de la base x, y, z a la compleja $x' = (x - iy)/\sqrt{2}$, $y' = (x + iy)/\sqrt{2}$, $z' = z$:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}$$

Este cambio de base da lugar a una transformación de semejanza mediante la cual la representación anterior se transforma en otra equivalente. Según [12.32] y [12.36] la transformación de $\Gamma(\hat{C}_3)$ será:

$$\Gamma(\hat{C}_3) = \mathbf{A}^{-1} \Gamma(\hat{C}_3) \mathbf{A} = \mathbf{B} \Gamma(\hat{C}_3) \mathbf{B}^{-1}$$

donde $\mathbf{B}$ es la matriz unitaria del cambio de base, y por consiguiente:

$$\Gamma'(\hat{C}_3) = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \alpha + i \sin \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha + i \sin \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon^* & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

donde $\alpha = 2\pi/3$ y $\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$. Análogamente, para las operaciones I y C_3^2 obtendríamos:

$$\Gamma'(\hat{I}) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ y } \Gamma'(\hat{C}_3^2) = \begin{pmatrix} \varepsilon^* & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

En la nueva base, las tres matrices están en forma totalmente reducida, la representación es suma directa de tres RI monodimensionales, las tres del grupo. La tabla de caracteres es:

C_3	I	C_3	C_3^2
A	1	1	1
$E \begin{cases} \Gamma_c \\ \Gamma_c^* \end{cases}$	1	ε	ε^*
	1	ε^*	ε

donde A es la RI totalmente simétrica, y Γ_c y Γ_c^* son las otras dos RI monodimensionales complejas, conjugada una de otra. Esta pareja de RI conjugadas se designa en la notación de Mulliken con la letra E .

Verifiquemos que estas RI tienen las propiedades de ortogonalidad

contenidas en la expresión [13.15]:

$$(1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^*) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 + \varepsilon + \varepsilon^* = 1 + 2 \cos \frac{2\pi}{3} = 0,$$

$$(1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 + \varepsilon^* + \varepsilon = 0$$

$$(1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^*) \begin{pmatrix} 1 \\ \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{pmatrix}^* = (1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^*) \begin{pmatrix} 1 \\ \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{pmatrix} = 1 + \varepsilon^2 + \varepsilon^* \varepsilon^*$$

Por la definición de ε es evidente que:

$$1 = \varepsilon^0 = \varepsilon^3, \quad \varepsilon^* = \varepsilon^2 \quad \text{y} \quad \varepsilon^4 = \varepsilon$$

luego el último producto escalar se convierte en:

$$\varepsilon^3 + \varepsilon^2 + \varepsilon^2 \varepsilon^2 = \varepsilon^3 + \varepsilon^2 + \varepsilon^4 = \varepsilon^3 + \varepsilon^2 + \varepsilon$$

Teniendo en cuenta las relaciones trigonométricas siguientes:

$$\sum_{n=1}^l \cos(2\pi n/l) = 0 \quad ; \quad \sum_{n=1}^l \sin 2\pi n/l = 0$$

el producto citado es igual a cero:

$$\varepsilon^3 + \varepsilon^2 + \varepsilon = \sum_{n=1}^3 \cos(2\pi n/3) + i \sum_{n=1}^3 \sin(2\pi n/3) = 0$$

Por otro lado, los tres vectores se han normalizado a 3, orden del grupo:

$$(1 \quad 1 \quad 1) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 + 1 + 1 = 3$$

$$(1 \quad \varepsilon \quad \varepsilon^*) \begin{pmatrix} 1 \\ \varepsilon \\ \varepsilon^* \end{pmatrix}^* = 1 + 2\varepsilon\varepsilon^* = 1 + 2\varepsilon\varepsilon^2 = 1 + 2\varepsilon^3 = 1 + 2 = 3$$

$$(1 \quad \varepsilon^* \quad \varepsilon) \begin{pmatrix} 1 \\ \varepsilon^* \\ \varepsilon \end{pmatrix}^* = 1 + 2\varepsilon^*\varepsilon = 3$$

En el apartado 4.5 del texto de apoyo de F. A. Cotton se discute también la construcción de la tabla de caracteres del grupo C_3 . Tanto en los grupos cíclicos C_n como en algunos otros grupos, C_{nh} , S_n , ... se efectúan cambios de base como el indicado en este ejercicio para obtener parejas de RI monodimensionales complejas, con las que se puede operar fácilmente, según acabamos de ver. Hay que tener siempre presente, no obstante, que aunque en la notación de Mulliken cada pareja de RI se designa por la letra E , no es una RI bidimensional, sino dos monodimensionales. Al reducir una representación reducible mediante la expresión [13.17], o al aplicar cualquier relación de ortogonalidad, se deben utilizar las RI monodimensionales individuales, Γ_c y Γ_c^* , de cada pareja, si bien observaremos que ambas aparecen siempre el mismo número de veces, por ello en lugar de expresar la suma directa resultante en la forma $\Gamma = \dots \oplus m\Gamma_c \oplus m\Gamma_c^* \oplus \dots$, se suele hacer usando la notación de Mulliken, $\Gamma = \dots \oplus mE \oplus \dots$.

3. Las RI Γ_1 y Γ_2 son monodimensionales y simétricas respecto a los ejes de mayor orden del grupo, C_3 . Luego son RI de tipo A . Como no existe centro de inversión, ni planos σ_h , pero sí σ_d , y respecto de la reflexión en estos planos Γ_1 es simétrica y Γ_2 antisimétrica, recibirán, respectivamente, la notación A_1 y A_2 . (Ver tablas 1 y 2).

La RI bidimensional Γ_3 es única, puede representarse entonces simplemente con la letra E .

Existen dos RI tridimensionales, Γ_4 y Γ_5 , que, como en el caso de Γ_1 y Γ_2 , pueden distinguirse, respectivamente, en la notación de Mulliken con los subíndices 1 y 2 bajo la letra T .

La tabla de caracteres puede escribirse entonces así:

T_d	I	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

4. Según el enunciado, el eje z es base para la RI monodimensional A_2 . Veamos cómo se comporta esta base frente a las operaciones de simetría del grupo:

$$\left. \begin{aligned} \hat{C}_3 z &= z \Rightarrow \chi(C_3) = 1 \\ \hat{C}_2 z &= -z \Rightarrow \chi(C_2) = -1 \end{aligned} \right\} \text{ RI } A_2$$

Hagamos lo mismo sobre la base bidimensional (x, y)

$$\left. \begin{aligned} \hat{C}_3 x &= -\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ \hat{C}_3 y &= \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \end{aligned} \right\} \chi(C_3) = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{C}_2 x &= x \\ \hat{C}_2 y &= -y \end{aligned} \right\} \chi(C_2) = 1 - 1 = 0$$

$$\left. \begin{aligned} & \\ & \end{aligned} \right\} \text{ RI } E$$

Donde el eje z coincide con el eje principal C_3 y el eje x se hace coincidir con uno de los ejes C_2 . Teniendo en cuenta también que todas las operaciones de simetría de la misma clase en una representación, dan lugar al mismo carácter, la tabla de caracteres, prescindiendo de las bases, debe ser:

D_3	I	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0

5. Consideremos primero los ejes x , y y z . Las operaciones de simetría del grupo C_{2h} transforman estos ejes, así como las correspondientes coordenadas en:

	I	C_2	i	σ_h
x	x	$-x$	$-x$	x
y	y	$-y$	$-y$	y
z	z	z	$-z$	$-z$

Luego tanto estos ejes como las coordenadas son base para RI monodimensionales de caracteres:

C_{2h}	I	C_2	i	σ_h
Γ_x	1	-1	-1	1
Γ_y	1	-1	-1	1
Γ_z	1	1	-1	-1

El eje o la coordenada x es base para una RI B_u , y lo mismo sucede con y . El eje o la coordenada z es base, sin embargo, para una RI A_u .

Procediendo de igual forma sobre las rotaciones R_x , R_y y R_z , y sobre las funciones cuadráticas indicadas en el enunciado, se obtienen los resultados que se indican en la siguiente tabla:

C_{2h}	I	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

6. Los orbitales p_x , p_y y p_z tienen, según hemos visto, las mismas propiedades de simetría que los ejes x , y y z . Observando la zona de bases lineales de la tabla de caracteres del grupo C_{4v} , en la referencia 13 por ejemplo, se advierte directamente que la representación indicada en el enunciado puede reducirse a la suma directa: $A_1 \oplus E$. El orbital p_z es base para A_1 y el conjunto (p_x, p_y) para E . Los caracteres se obtienen sumando los de estas dos RI.

Otra forma, no tan directa, de resolver el problema sería determinando el comportamiento de la base frente a las operaciones de simetría del grupo C_{4v} . No es necesario construir la representación matricial propuesta. Basta con considerar los elementos de la diagonal principal, que son los únicos que contribuyen al carácter de la representación. Así, por ejemplo, la identidad no altera ninguno de los orbitales de la base, luego $\chi(I) = 3$. El operador $\hat{C}_4$ no altera el orbital p_z , p_x lo transforma en $-p_y$, y p_y en p_x . El único elemento de la diagonal principal distinto de cero es un 1 correspondiente al orbital p_z , luego $\chi(C_4) = 1$. Procediendo de igual forma con las demás clases:

$$\hat{C}_2 p_z = p_z \quad ; \quad \hat{C}_2 p_x = -p_x \quad ; \quad \hat{C}_2 p_y = -p_y$$

$$\chi(C_2) = -1 - 1 + 1 = -1$$

$$\hat{\sigma}_v p_z = p_z \quad ; \quad \hat{\sigma}_v p_x = p_x \quad ; \quad \hat{\sigma}_v p_y = -p_y$$

$$\chi(\sigma_v) = 1 - 1 + 1 = 1$$

$$\hat{\sigma}_d p_z = p_z \quad ; \quad \hat{\sigma}_d p_x = p_y \quad ; \quad \hat{\sigma}_d p_y = p_x$$

$$\chi(\sigma_d) = 0 + 0 + 1 = 1$$

Los caracteres de la representación son:

C_{4v}	I	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_p	3	1	-1	1	1

que por inspección de la tabla puede comprobarse que son suma de los caracteres de A_1 y E . Si no se advierte directamente que efectivamente $\Gamma_p = A_1 \oplus E$, puede recurrirse a la expresión [13.17] obteniendo $a(A_1) = 1$, $a(E) = 1$ y para las demás RI $a_i = 0$.

- La molécula de metano pertenece al grupo de simetría T_d (Fig. 19 del Tema 11). La base constituida por los cuatro orbitales atómicos (OA) 1s de los átomos de hidrógeno (H_1, H_2, H_3, H_4) se comporta frente a los operadores del grupo como sigue: el operador identidad no altera la base, cada operador $\hat{C}_3$ deja inalterado solamente un OA de la base, además del átomo de carbono central que no pertenece a ella, los operadores $\hat{C}_2$ transforman cada OA en otro diferente, lo mismo que los operadores $\hat{S}_4$; por último, las reflexiones $\hat{\sigma}_d$ transforman en sí mismos dos OA 1s de la base. Los caracteres de la representación del grupo T_d sobre esta base son, en consecuencia:

T_d	I	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_{1s}	4	1	0	0	2

Observando la tabla de caracteres del grupo T_d o aplicando [13.17] se puede reducir esta representación a:

$$\Gamma_{1s} = A_1 \oplus T_2$$

8. Es fácil comprobar en la tabla de caracteres del grupo C_{3v} que:

$$\Gamma_A = A_1 \oplus A_2 \quad \text{y} \quad \Gamma_B = A_1 \oplus A_2 \oplus E$$

En todo caso, a partir de [13.17] se obtienen dichas sumas directas:

Γ_A :

$$a(A_1) = \frac{1}{6}(1 \cdot 2 \cdot 1 + 2 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 1) = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{6}(1 \cdot 2 \cdot 1 + 2 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot (-1)) = 1$$

$$a(E) = \frac{1}{6}(1 \cdot 2 \cdot 2 + 2 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 0 \cdot 1) = 0$$

$$\Gamma_A = A_1 \oplus A_2$$

Γ_B :

$$a(A_1) = \frac{1}{6}(1 \cdot 4 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot 1) = 1$$

$$a(A_2) = \frac{1}{6}(1 \cdot 4 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 0 \cdot (-1)) = 1$$

$$a(E) = \frac{1}{6}(1 \cdot 4 \cdot 2 + 2 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 0 \cdot 0) = 1$$

$$\Gamma_B = A_1 \oplus A_2 \oplus E$$

9. Según ha estudiado en cursos anteriores, el vector momento lineal $\mathbf{p}$ de una partícula de masa m y velocidad $\mathbf{v}$ se define como $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, sus componentes son:

$$p_x = mv_x, \quad p_y = mv_y, \quad p_z = mv_z$$

El momento angular $\mathbf{L}$ de la partícula (momento de su momento lineal), cuyo vector de posición se designa por $\mathbf{r}$, se define por el producto vectorial:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}, \quad \text{es decir } \mathbf{L} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

Sus componentes son, por tanto:

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x$$

En el ejercicio 5, hemos tenido ocasión de determinar las propiedades de simetría de las rotaciones R_x , R_y y R_z . Para ello se emplean simples argumentos gráficos. Así, es evidente gráficamente que la operación σ_h (grupo C_{2h}) no altera una rotación en torno al eje z ; sin embargo cambia de sentido las rotaciones en torno a ejes contenidos en dicho plano, R_x , R_y . Ahora podemos confirmar estos resultados de una forma más precisa teniendo en cuenta que las propiedades de simetría de estas rotaciones son exactamente las mismas que las de los componentes del momento angular correspondientes.

Veamos el efecto de los operadores de simetría del grupo C_{3v} sobre la componente L_z . Por definición, las componentes del momento lineal se comportan frente a los operadores de simetría como las traslaciones respecto de cada uno de los ejes, T_x , T_y , T_z , es decir como los ejes de coordenadas (x, y, z) ; a partir de [12.21], [12.23], [12.28] y considerando un plano σ_v que coincide con el eje x :

$$\hat{I}L_z = L_z$$

$$\hat{\sigma}_v L_z = \hat{\sigma}_v (xp_y - yp_x) = x(-p_y) - (-y)p_x = -L_z$$

$$\hat{C}_3 L_z = \hat{C}_3 (xp_y - yp_x) = \left(-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y \right) \left(\frac{\sqrt{3}}{2}p_x - \frac{1}{2}p_y \right) -$$

$$\begin{aligned}
& -\left(\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right)\left(-\frac{1}{2}p_x - \frac{\sqrt{3}}{2}p_y\right) = -\frac{\sqrt{3}}{4}xp_x + \frac{\sqrt{3}}{4}yp_y - \\
& -\frac{3}{4}yp_x + \frac{1}{4}xp_y + \frac{\sqrt{3}}{4}xp_x + \frac{3}{4}xp_y - \frac{1}{4}yp_x - \frac{\sqrt{3}}{4}yp_y = \\
& = xp_y - yp_x = L_z
\end{aligned}$$

luego: $\chi(I) = 1$, $\chi(\sigma_v) = -1$ y $\chi(C_3) = 1$. Hemos obtenido los caracteres correspondientes a una operación de simetría de cada una de las clases del grupo C_{3v} . Como a todas las operaciones de una clase dada les corresponde el mismo carácter, podemos concluir, observando la tabla de caracteres del grupo C_{3v} , que la componente L_z es base para la RI A_2 ; o lo que es lo mismo, que R_z es base para dicha RI. Otro tanto podríamos hacer para las componentes L_x y L_y .

Tema 14

REPRESENTACIONES Y MECANICA CUANTICA

ESQUEMA/RESUMEN

PROPIEDADES DE SIMETRÍA DEL OPERADOR HAMILTONIANO

- Las funciones de onda como base de RI
- Degeneración normal y accidental
- Uso de las RI para clasificar y designar las funciones de onda

OPERADORES DE PROYECCIÓN

PRODUCTO DIRECTO DE REPRESENTACIONES DE UN GRUPO

- Integrales nulas
- Reglas de selección espectroscópicas. Algunos ejemplos

INTRODUCCIÓN A LAS APLICACIONES DE LA TEORÍA DE GRUPOS . UN ORGANIGRAMA

OBJETIVOS

El tratamiento teórico de sistemas con muchas partículas por los métodos usuales de la mecánica cuántica es una ardua tarea. Así, por ejemplo, la ecuación de Schrödinger para moléculas de interés químico resulta extremadamente difícil de resolver. Afortunadamente, la simetría de tales sistemas facilita de alguna manera su tratamiento. Se introduce en dicha ecuación la simetría, y los resultados que hemos venido obteniendo en su estudio, considerando una propiedad simple, pero muy útil: los operadores de simetría, $\hat{R}$, conmutan con el operador hamiltoniano, $\hat{H}$. Haciendo uso de esta propiedad, veremos cómo es posible deducir algunas peculiaridades de las soluciones de la ecuación de Schrödinger sin necesidad de resolverla. Demostraremos, asimismo, que las funciones de onda son base para representaciones irreducibles del grupo de simetría al que pertenece la molécula. En consecuencia, podremos determinar qué integrales, en las que intervienen estas funciones, son iguales a cero. Con ello, son más fáciles de resolver los determinantes seculares y se obtienen directamente las conocidas reglas de selección espectroscópicas.

En las páginas que siguen se pondrá de manifiesto cómo la teoría de grupos permite incorporar la simetría de los sistemas microscópicos a los procedimientos de cálculo de la mecánica cuántica. La consideración de su simetría introduce, como hemos dicho, simplificaciones en los cálculos.

Al estudiar este tema se encontrará con desarrollos matemáticos de distintas demostraciones. Desde un punto de vista práctico, lo importante

no son las demostraciones en sí mismas, sino los resultados a los que se llega, y que se resaltan mediante recuadros o letra cursiva. La realización de ejercicios del tipo propuesto al final del tema puede ser de gran ayuda para entender el significado y utilidad de dichos resultados, y quizá contribuyan a aclararle algunos aspectos de estos desarrollos teóricos. Aunque en una primera lectura del tema pudiera eludirse el detalle de estas demostraciones, al realizar ejercicios se advertirá la necesidad de entender con claridad los conceptos y técnicas operativas que se manejan, y por tanto, el fundamento riguroso de los mismos.

En este tema el alumno debe dedicar su esfuerzo a alcanzar los siguientes objetivos:

1. Comprender las razones en las que se basan las dos propiedades citadas (los operadores $\hat{R}$ y $\hat{H}$ conmutan, y las funciones de onda de un sistema son base para RI de su grupo de simetría).
2. Entender cómo la degeneración de un sistema está asociada a la simetría del mismo.
3. Manejar con destreza la técnica de los operadores de proyección.
4. Ser capaz de deducir las transiciones de dipolo eléctrico, dipolo magnético y cuadrupolo eléctrico permitidas y prohibidas a partir de la simetría del sistema considerado, más concretamente de la tabla de caracteres de su grupo puntual.

1. PROPIEDADES DE SIMETRÍA DEL OPERADOR HAMILTONIANO

Desde 1930 se han venido desarrollando distintas aplicaciones de la teoría de grupos a la mecánica cuántica (Refs. 1-9). Todas ellas se basan en una propiedad que comentamos seguidamente.

Por definición, una operación de simetría no puede alterar las propiedades físicas de un sistema. Si efectuamos una medida experimental de una propiedad física de una molécula (en una orientación determinada) debe dar el mismo resultado antes y después de realizar la operación. Aunque intuitivamente esta propiedad de las operaciones de simetría resulta evidente, vamos a profundizar en ella.

Una magnitud física fundamental de un sistema es su energía. Prescindiendo de las contribuciones relativistas y de electrodinámica cuántica, la energía de una molécula aislada puede evaluarse a partir de la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = E\Psi \quad [14.1]$$

donde $\hat{\mathcal{H}}$ es el operador hamiltoniano, definido según ciertas condiciones mecano-cuánticas, que puede determinarse de forma unívoca conociendo el número de electrones y núcleos, así como las masas y cargas de estos núcleos. Está constituido este operador por una suma de términos que describen las energías potencial y cinética de la molécula. E es la energía de la molécula cuando se encuentra en el estado descrito por la función

de ondas Ψ . Los estados físicamente aceptables son aquellos en los que Ψ cumple ciertas condiciones en los límites. Estas condiciones reducen los posibles estados a aquellos en los que la energía E tiene unos valores determinados $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$, que definen los posibles niveles de energía de la molécula. Son los valores propios correspondientes a las funciones propias, Ψ , del hamiltoniano de la molécula considerada. Las funciones Ψ dependen de las coordenadas de los núcleos y electrones. Para moléculas con más de tres partículas la resolución de esta ecuación plantea enormes dificultades matemáticas y hay que recurrir a métodos aproximados.

En 1927 Born y Oppenheimer examinaron el problema del movimiento molecular y demostraron que se obtenía una buena aproximación si la energía que caracteriza el movimiento electrónico se separa de la energía correspondiente a los movimientos nucleares (vibración y rotación) del sistema molecular¹. Al considerar los movimientos electrónicos se supone que los electrones se mueven respecto de una estructura fija formada por los núcleos de la molécula situados en sus posiciones de equilibrio; la energía potencial de los electrones resulta de la suma total de las interacciones de Coulomb de atracción electrostática hacia los núcleos y de repulsión mutua. Según esta aproximación:

$$\psi = \psi_{el}\psi_{nuc} \quad [14.2]$$

donde ψ_{el} es una función que depende exclusivamente de las coordenadas de los electrones y ψ_{nuc} de las coordenadas de los núcleos. Si la molécula tiene n electrones y N núcleos, podemos representar mediante X_{el} las $3n$ coordenadas electrónicas $x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, x_3^{(1)}, x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, x_3^{(2)}, \dots, x_1^{(n)}, x_2^{(n)}, x_3^{(n)}$, y mediante X_{nuc} las $3N$ coordenadas nucleares (desplazamientos de los núcleos respecto de sus posiciones de equilibrio) $\xi_1^{(1)}, \xi_2^{(1)}, \xi_3^{(1)}, \xi_1^{(2)}, \xi_2^{(2)}, \xi_3^{(2)}, \dots, \xi_1^{(N)}, \xi_2^{(N)}, \xi_3^{(N)}$. Por tanto:

$$\psi_{el} = \psi_{el}(X_{el}) \quad [14.3]$$

$$\psi_{nuc} = \psi_{nuc}(X_{nuc}) \quad [14.4]$$

Al conjunto de coordenadas X_{el} le denominaremos *configuración electrónica* y a X_{nuc} *configuración nuclear*.

¹ La energía de traslación global de las moléculas (desplazamiento de su centro de masas) no es necesario tenerla en cuenta, puesto que, aun estando contenidas en recipientes muy pequeños, prácticamente es continua, no está cuantizada y no existen niveles discretos de energía.

El operador hamiltoniano de una molécula poliatómica omitiendo términos relativistas y de electrodinámica cuántica puede expresarse así:

$$\begin{aligned}
 \hat{\mathcal{H}} = & \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2}_{E_{\text{cin}} \text{ núcleos}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2}_{E_{\text{cin}} \text{ electrones}} + \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}}_{E_{\text{pot}} \text{ de interacción núcleo-núcleo}} - \\
 & \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}}}_{E_{\text{pot}} \text{ de interacción núcleo-electrón}} + \underbrace{\sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{E_{\text{pot}} \text{ de interacción electrón-electrón}} \quad [14.5]
 \end{aligned}$$

donde el núcleo α tiene una masa m_{α} y un número atómico Z_{α} , $r_{\alpha\beta}$ es la distancia entre los núcleos α y β , $r_{i\alpha}$ es la distancia entre el electrón i y el núcleo α , r_{ij} es la distancia entre los electrones i y j , y finalmente ∇_{α}^2 y ∇_i^2 son los operadores laplacianos para el núcleo α y el electrón i , respectivamente:

$$\nabla_{\alpha}^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial \xi_1^{(\alpha)}} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_2^{(\alpha)}} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_3^{(\alpha)}} \quad [14.6]$$

$$\nabla_i^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x_1^{(i)}} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^{(i)}} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^{(i)}} \quad [14.7]$$

Según la aproximación de Born-Oppenheimer, si mantenemos los núcleos fijos, es decir en una configuración nuclear determinada, mientras se resuelve el movimiento electrónico, podemos omitir el operador de energía cinética nuclear con lo que la ecuación de Schrödinger es:

$$(\hat{H}_{\text{el}} + V_{NN})\psi_{\text{el}} = U\psi_{\text{el}} \quad [14.8]$$

$$\hat{H}_{\text{el}} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad [14.9]$$

$$V_{NN} \equiv \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} \quad [14.10]$$

donde $\hat{H}_{el}$ es el hamiltoniano electrónico y V_{NN} representa la energía potencial de repulsión nuclear. Como V_{NN} es constante para una configuración nuclear dada, se puede omitir en [14.8], con lo que se siguen obteniendo las mismas funciones de onda electrónicas ψ_{el} , simplemente se reducen los valores propios de la energía en la constante V_{NN} . Por tanto:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} \quad [14.11]$$

$$U = E_{el} + V_{NN} \quad [14.12]$$

donde E_{el} es la energía puramente electrónica y U la energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear. Dedicaremos el Tema 15 a la resolución de esta ecuación de Schrödinger electrónica [14.11].

Una vez obtenidas las funciones de onda y energías electrónicas se utiliza la suma U [14.12] como energía potencial en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear:

$$\hat{H}_{nuc}\psi_{nuc} = E\psi_{nuc} \quad [14.13]$$

$$\hat{H}_{nuc} \equiv -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(X_{nuc}) \quad [14.14]$$

En los Temas 17 y 18 trataremos la resolución de la ecuación [14.13]. Hay que hacer notar que la constante E en [14.13] es la energía total de la molécula, ya que $\hat{H}_{nuc}$ incluye tanto los operadores de energía nuclear como los de energía electrónica. Cada estado electrónico tiene una energía electrónica distinta $U(X_{nuc})$, y por consiguiente hay que resolver una ecuación nuclear de Schrödinger [14.13] distinta para cada estado electrónico de la molécula.

Nuestro interés se centra ahora en las propiedades de simetría de $\hat{H}_{el}$ y $\hat{H}_{nuc}$, para ello vamos a ver cómo actúan los operadores de simetría sobre cada uno de los términos que constituyen estos hamiltonianos.

Siguiendo la demostración dada por Schonland, en primer lugar examinemos el término de energía cinética electrónica de $\hat{H}_{el}$. Consideremos un solo electrón de coordenadas (x_1, x_2, x_3) . Al actuar una operación de simetría R de la molécula sobre él le llevará a una posición (x'_1, x'_2, x'_3) , que según [12.19] se podrá expresar así:

$$x'_i = \sum_{j=1}^3 r_{ij} x_j \quad , \quad i = 1, 2, 3 \quad [14.15]$$

donde r_i son los elementos de la matriz que representa al operador $\hat{R}$, $\Gamma(\hat{R})$ [12.20]. Si el sistema de coordenadas tiene ejes mutuamente perpendiculares, la matriz $\Gamma(\hat{R})$ será ortogonal (Ref. 10), es decir:

$$\sum_{k=1}^3 r_{ik} r_{jk} = \delta_{ij} \quad , \quad i = 1, 2, 3 \quad y \quad j = 1, 2, 3 \quad [14.16]$$

Asimismo, según [12.3], si f es una función de las coordenadas $f(x_1, x_2, x_3)$, por definición:

$$\hat{R}f(x'_1, x'_2, x'_3) = f(x_1, x_2, x_3) \quad [14.17]$$

Obteniendo la función $\nabla^2 f$

$$\hat{R}\nabla^2 f(x'_1, x'_2, x'_3) = \nabla^2 f(x_1, x_2, x_3) \quad [14.18]$$

y sustituyendo $f(x_1, x_2, x_3)$ por su valor según [14.17]

$$\hat{R}\nabla^2 f(x'_1, x'_2, x'_3) = \nabla^2 \hat{R}f(x'_1, x'_2, x'_3) \quad [14.19]$$

El segundo miembro de esta ecuación tiene la forma $\nabla^2 g'$, donde

$$g' = \hat{R}f(x'_1, x'_2, x'_3) \quad [14.20]$$

Calculemos las derivadas parciales de g' respecto a x_1, x_2 y x_3 :

$$\frac{\partial g'}{\partial x_k} = \frac{\partial g'}{\partial x'_1} \frac{\partial x'_1}{\partial x_k} + \frac{\partial g'}{\partial x'_2} \frac{\partial x'_2}{\partial x_k} + \frac{\partial g'}{\partial x'_3} \frac{\partial x'_3}{\partial x_k}$$

y como según [14.15]

$$\frac{\partial x'_i}{\partial x_k} = r_{ik}$$

tenemos que

$$\frac{\partial g'}{\partial x_k} = \sum_{i=1}^3 r_{ik} \frac{\partial g'}{\partial x'_i}$$

Derivando nuevamente respecto de x_k

$$\frac{\partial^2 g'}{\partial x_k^2} = \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^3 r_{jk} r_{ik} \frac{\partial}{\partial x'_j} \left(\frac{\partial g'}{\partial x'_i} \right)$$

y sumando las segundas derivadas respecto de los tres valores de k :

$$\begin{aligned} \nabla^2 g' &= \sum_{k=1}^3 \frac{\partial^2 g'}{\partial x_k^2} = \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^3 r_{jk} r_{ik} \frac{\partial}{\partial x'_j} \left(\frac{\partial g'}{\partial x'_i} \right) = \\ &= \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^3 \delta_{ij} \frac{\partial}{\partial x'_j} \left(\frac{\partial g'}{\partial x'_i} \right) = \quad (\text{véase [14.16]}) \\ &= \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x'_i} \left(\frac{\partial g'}{\partial x'_i} \right) = \nabla'^2 g' \end{aligned}$$

Si se sustituye g' por su definición según [14.20]

$$\nabla^2 \hat{R}f(x'_1, x'_2, x'_3) = \nabla'^2 \hat{R}f(x'_1, x'_2, x'_3)$$

Como se verifica que $\nabla^2 f(x'_1, x'_2, x'_3) = \nabla'^2 f(x'_1, x'_2, x'_3)$ la ecuación [14.19] se convierte en:

$$\hat{R} \nabla'^2 f(x'_1, x'_2, x'_3) = \nabla'^2 \hat{R}f(x'_1, x'_2, x'_3)$$

o simplemente, como las variables que intervienen en toda esta ecuación son x'_1 , x'_2 y x'_3 :

$$\hat{R} \nabla^2 f = \nabla^2 \hat{R}f \quad [14.21]$$

Es decir, $\hat{R}$ y ∇^2 conmutan. Construyendo una ecuación como ésta para cada electrón, multiplicándola por $-\hbar^2/2m$ y sumándolas se obtiene que $\hat{R}$ conmuta con el operador o término de energía cinética electrónica de $\hat{H}_{\text{el}}$.

Para demostrar que $\hat{R}$ conmuta con el término de energía cinética nuclear de $\hat{H}_{\text{nuc}}$ supongamos que cuando se aplica la operación R a la estructura formada por los núcleos moleculares en sus posiciones de

equilibrio, se mueve un núcleo cualquiera p a la posición que ocupaba otro núcleo q . Decir que R transforma, en general, una configuración nuclear X_{nuc} en X'_{nuc} equivale a decir que el desplazamiento de la posición de equilibrio de q en X' se obtiene rotando, reflejando o invirtiendo el desplazamiento de p en X . Por tanto, según [12.19] y al igual que hicimos en [14.15]:

$$\xi_i^{(q)} = \sum_{j=1}^3 r_{ij} \xi_j^{(p)} \quad , \quad i = 1, 2, 3 \quad [14.22]$$

Procediendo de forma análoga a como hemos hecho anteriormente para deducir la ecuación [14.21], se obtiene

$$\hat{R} \nabla_p^2 f(X_{\text{nuc}}) = \nabla_q^2 \hat{R} f(X_{\text{nuc}})$$

Puesto que R transforma p en q , p y q deben ser núcleos físicamente idénticos y por ello de la misma masa, así pues:

$$\hat{R} \frac{1}{m_p} \nabla_p^2 f(X_{\text{nuc}}) = \frac{1}{m_p} \hat{R} \nabla_p^2 f(X_{\text{nuc}})$$

sumando para todos los núcleos de la molécula se verifica que $\hat{R}$ conmuta con el término de energía cinética nuclear de $\hat{H}_{\text{nuc}}$.

Consideremos ahora el término de energía potencial $U(X_{\text{nuc}})$ en $\hat{H}_{\text{nuc}}$, que depende exclusivamente de las posiciones *relativas* de los núcleos de la molécula. Las operaciones de simetría de la molécula no alteran estas posiciones relativas, y por tanto tampoco U_{nuc} . Es decir, si R transforma X_{nuc} en X'_{nuc} :

$$U(X_{\text{nuc}}) = U(X'_{\text{nuc}}) \quad [14.23]$$

Según la definición de $\hat{R}$ [12.3]:

$$\hat{R} U(X'_{\text{nuc}}) = U(X_{\text{nuc}}) = U(X'_{\text{nuc}})$$

o bien:

$$\hat{R} U = U$$

y

$$\hat{R} U f(X_{\text{nuc}}) = \hat{R} U \hat{R} f(X_{\text{nuc}}) = U \hat{R} f(X_{\text{nuc}})$$

o lo que es lo mismo, $\hat{R}$ y U conmutan, siendo R una operación del grupo de simetría puntual de la molécula. Se dice que U posee la simetría completa de la estructura molecular y que es *invariante* frente a todas las operaciones del grupo puntual de la molécula. Puesto que esta propiedad la verifican tanto el término de energía cinética como el de energía potencial en [14.14], también la cumplirá $\hat{H}_{\text{nuc}}$.

Finalmente, veamos cómo afectan los operadores de simetría a los dos términos de energía potencial de interacción núcleo-electrón y electrón-electrón en [14.9]. Designando por V la suma de ambos, es evidente que $V = V(X_{\text{el}}, X_{\text{nuc}})$, donde X_{nuc} es, en este caso, la configuración nuclear específica usada para definir la geometría o simetría molecular. Aplicando una operación de simetría R a toda la molécula (electrones y núcleos), las posiciones relativas de todas sus partículas resultan inalteradas:

$$V(X_{\text{el}}, X_{\text{nuc}}) = V(X'_{\text{el}}, X'_{\text{nuc}})$$

Si se aplica ahora R^{-1} solamente a los núcleos, como por definición la estructura que forman los núcleos no sufre modificación física alguna, V sigue inalterado:

$$V(X_{\text{el}}, X_{\text{nuc}}) = V(X'_{\text{el}}, X'_{\text{nuc}}) = V(X'_{\text{el}}, X_{\text{nuc}})$$

Luego, para la configuración nuclear específica que define la simetría molecular, el cambio de configuración electrónica producido por R , $X_{\text{el}} \rightarrow X'_{\text{el}}$, deja V inalterado. Podemos continuar ahora la demostración aplicando $\hat{R}$ sobre V de la misma forma que se ha hecho sobre U , obteniendo un resultado análogo.

En definitiva, ambos operadores hamiltonianos $\hat{H}_{\text{el}}$ y $\hat{H}_{\text{nuc}}$ conmutan con los operadores de simetría $\hat{R}$, o en otras palabras, $\hat{H}_{\text{el}}$ y $\hat{H}_{\text{nuc}}$ son invariantes frente a todos los operadores de simetría correspondientes al grupo puntual de la molécula

$$\hat{R}\hat{H}_{\text{el}}f(X_{\text{el}}) = \hat{H}_{\text{el}}\hat{R}f(X_{\text{el}}) \quad [14.24]$$

$$\hat{R}\hat{H}_{\text{nuc}}f(X_{\text{nuc}}) = \hat{H}_{\text{nuc}}\hat{R}f(X_{\text{nuc}}) \quad [14.25]$$

donde $f(X_{\text{el}})$ y $f(X_{\text{nuc}})$ son funciones de las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente.

Un modo de representar de forma genérica las ecuaciones de Schrödinger [14.11] y [14.13] es:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad [14.26]$$

De esta manera, las propiedades de conmutación [14.24] y [14.25] se pueden expresar sencillamente como:

$$\hat{R}\hat{H} = \hat{H}\hat{R} \quad [14.27]$$

o bien indicando que el conmutador $[\hat{H}, \hat{R}]$ es igual al operador $\hat{0}$ (multiplicar por cero)

$$[\hat{H}, \hat{R}] = \hat{H}\hat{R} - \hat{R}\hat{H} = \hat{0} \quad [14.28]$$

Al unificar la notación, los resultados que vamos a obtener seguidamente serán válidos tanto para el movimiento electrónico como nuclear.

Consideremos primero funciones propias de $\hat{H}$ no degeneradas. Si $\psi^{(l)}$ es una de estas funciones, correspondiente al valor propio $E^{(l)}$:

$$\hat{H}\psi^{(l)} = E^{(l)}\psi^{(l)} \quad [14.29]$$

Aplicando un operador de simetría $\hat{R}$ del sistema molecular a ambos miembros:

$$\hat{R}\hat{H}\psi^{(l)} = \hat{R}E^{(l)}\psi^{(l)}$$

Como $\hat{R}$ y $\hat{H}$ conmutan, [14.27], y $\hat{R}$ es lineal, [12.5]:

$$\hat{H}(\hat{R}\psi^{(l)}) = E^{(l)}(\hat{R}\psi^{(l)}) \quad [14.30]$$

es decir, $\hat{R}\psi^{(l)}$ es también función propia de $\hat{H}$, con el mismo valor propio de energía. Comparando [14.29] y [14.30], teniendo en cuenta que el estado caracterizado por $E^{(l)}$ y $\psi^{(l)}$ es no degenerado y que las funciones $\psi^{(l)}$ y $R\psi^{(l)}$ se suponen normalizadas:

$$\hat{R}\psi^{(l)} = (\pm 1)\psi^{(l)} \quad [14.31]$$

Es evidente, por tanto, que tomando como base monodimensional la función no degenerada $\psi^{(l)}$ se puede construir una representación del grupo puntual de la molécula en el que cada matriz es igual a $+1$ ó -1 . Es decir, $\psi^{(l)}$ es base para una RI monodimensional del grupo de simetría de la molécula.

Generalicemos ahora suponiendo que el estado $E^{(l)}$ es n veces degenerado:

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi_1^{(l)} &= E^{(l)}\psi_1^{(l)} \\ \hat{H}\psi_2^{(l)} &= E^{(l)}\psi_2^{(l)} \\ \hat{H}\psi_3^{(l)} &= E^{(l)}\psi_3^{(l)} \\ &\dots \dots \\ \hat{H}\psi_n^{(l)} &= E^{(l)}\psi_n^{(l)}\end{aligned}$$

Como $\hat{H}$ es un operador lineal (verifica [12.5] y [12.6]) cualquier combinación lineal de $\psi_1^{(l)}, \psi_2^{(l)}, \dots$, etc., será también una solución de [14.26] con el mismo valor propio $E^{(l)}$:

$$\begin{aligned}\hat{H}(a\psi_1^{(l)} + b\psi_2^{(l)} + \dots) &= \hat{H}a\psi_1^{(l)} + \hat{H}b\psi_2^{(l)} + \dots \\ &= a\hat{H}\psi_1^{(l)} + b\hat{H}\psi_2^{(l)} + \dots = aE^{(l)}\psi_1^{(l)} + bE^{(l)}\psi_2^{(l)} + \dots \\ &= E^{(l)}(a\psi_1^{(l)} + b\psi_2^{(l)} + \dots)\end{aligned}$$

Por tanto, todas las soluciones de [14.26] con $E = E^{(l)}$ constituyen un espacio funcional y n de ellas $\psi_1^{(l)}, \psi_2^{(l)}, \dots, \psi_n^{(l)}$ son linealmente independientes, es decir el espacio es n -dimensional.

Si se demuestra que las funciones $\hat{R}\psi_j^{(l)}$, para todos los operadores $\hat{R}$ del grupo y $j = 1, 2, \dots, n$, pertenecen al espacio funcional caracterizado por la energía $E^{(l)}$, entonces se podrían expresar como combinaciones lineales de la forma:

$$\hat{R}\psi_j^{(l)} = \sum_{i=1}^n r_{ij}\psi_i^{(l)} = \sum_{i=1}^n \Gamma^{(l)}(R)_{ij}\psi_i^{(l)} \quad , \quad j = 1, 2, \dots, n \quad [14.32]$$

y de la misma manera que en [12.38] ó [12.39] se indicó para espacios vectoriales, las funciones $\psi_j^{(l)}$ constituirían base para una representación (ver definición en el apartado 2.1 del Tema 12) del grupo puntual de la molécula y los coeficientes r_{ij} formarían las matrices $\Gamma^{(l)}(R)$ de esta representación. Pero la condición inicial es fácil de verificar:

$$\hat{H}(\hat{R}\psi_j^{(l)}) = \hat{R}\hat{H}\psi_j^{(l)} = \hat{R}E^{(l)}\psi_j^{(l)} = E^{(l)}(\hat{R}\psi_j^{(l)})$$

por tanto, $\hat{R}\psi_j^{(l)}$ es solución de [14.26] con un valor propio $E^{(l)}$, es decir, pertenece al espacio funcional correspondiente a $E = E^{(l)}$, y se puede expresar según [14.32] como combinación lineal de las funciones de base de este espacio.

Para demostrar que las matrices $\Gamma^{(l)}(R)$ correspondientes a [14.32] forman realmente una representación del grupo, consideremos dos operaciones sucesivas $\hat{R}$ y $\hat{S}$. Para simplificar la notación omitiremos los superíndices (l) :

$$\begin{aligned}\hat{S}\hat{R}\psi_j &= \hat{S} \sum_{i=1}^n \Gamma(R)_{ij} \psi_i = \sum_{i=1}^n (\hat{S}\psi_i) \Gamma(R)_{ij} = \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \Gamma(S)_{ki} \Gamma(R)_{ij} \psi_k = \sum_{k=1}^n [\Gamma(S)\Gamma(R)]_{kj} \psi_k\end{aligned}$$

Pero por definición de $\Gamma(SR)$:

$$\hat{S}\hat{R}\psi_j = \sum_{k=1}^n \Gamma(SR)_{kj} \psi_k$$

Luego:

$$\Gamma(SR) = \Gamma(S)\Gamma(R)$$

Es decir, el producto de dos matrices correspondientes a dos operaciones de simetría y construidas según [14.32] es otra matriz del mismo tipo y que corresponde a la operación resultante de multiplicar las dos anteriores.

En definitiva, n funciones propias degeneradas y linealmente independientes (l.i.) con un valor propio de energía $E^{(l)}$ forman base para una representación $\Gamma^{(l)}$ del grupo puntual de la molécula. Si se elige un conjunto de funciones de base ortonormal, es fácil deducir que la representación sería unitaria (Ref. 10). La dimensión de $\Gamma^{(l)}$ es igual a la degeneración del nivel $E^{(l)}$. La teoría no indica si $\Gamma^{(l)}$ es reducible o irreducible. Al hacer uso de ella *supondremos* que *todas* las funciones de onda degeneradas asociadas a $E^{(l)}$ se pueden obtener según [14.32] aplicando todos los operadores $\hat{R}$ que conmutan con $\hat{H}$ a una función de onda dada de dicho espacio. Esta es la denominada *degeneración normal*. Cualquier función de onda degenerada, con el mismo valor propio de energía, que no pueda obtenerse mediante este procedimiento se dice que es *accidentalmente degenerada*, indicando con ello que la degeneración

accidental no tiene un origen evidente en la simetría del sistema. Exceptuando esta degeneración accidental, *las representaciones construidas según la transformación* [14.32] *son irreducibles* ya que es imposible con matrices de menores dimensiones expresar dicha transformación general. Se podría interpretar la degeneración accidental como una coincidencia numérica de diferentes niveles de energía, cada uno de ellos asociado a una representación irreducible determinada. O dicho de otro modo, si la representación $\Gamma^{(l)}$ no es irreducible podemos suponer que la degeneración es accidental. En las explicaciones complementarias que figuran al final del tema se hacen algunos comentarios sobre este tipo de degeneración.

Haciendo la citada salvedad, podríamos formular el resultado obtenido por Wigner, y que establece la relación fundamental entre la ecuación de Schrödinger de una molécula y su simetría:

Suponiendo que no existe degeneración accidental, un conjunto de n funciones propias $\psi_j^{(l)}$ linealmente independientes de un nivel de energía $E^{(l)}$ de una molécula, n veces degenerado, es base para una RI n -dimensional $\Gamma^{(l)}$ del grupo puntual de la molécula.

Esta relación entre la teoría de la representación y la ecuación de Schrödinger nos permite utilizar todo lo que ya sabemos acerca de las RI de los grupos puntuales para obtener información acerca de las posibles funciones de onda de una molécula y algunas de sus características, sin necesidad de haber encontrado las soluciones exactas de la ecuación de Schrödinger. Más aún, aunque en la mayoría de los casos sólo es posible obtener soluciones aproximadas, la teoría de grupos puede prestar una gran ayuda para construir y manejar estas funciones de onda aproximadas, que como las exactas, deben ser base para las RI del grupo de simetría de la molécula.

Otra consecuencia práctica de este resultado es la posibilidad de clasificar o caracterizar las funciones de onda de una molécula según sus propiedades de simetría. Vimos, en primer lugar, que los operadores $\hat{H}$ y $\hat{R}$ de una molécula conmutan, condición necesaria para la existencia de un conjunto completo de funciones propias simultáneas de ambos operadores. Este resultado se puso en evidencia al considerar las funciones de onda no degeneradas $\psi^{(l)}$, expresiones [14.29] y [14.31]. Por tanto,

siguiendo la terminología de la mecánica cuántica podemos conocer y asignar simultáneamente valores definidos a las magnitudes correspondientes a sus valores propios. Así, a una función propia $\psi^{(l)}$ con valor propio respecto de $\hat{H}$ igual a $E^{(l)}$, se le puede asociar su valor propio respecto de $\hat{R}$, $+1$ ó -1 . Si es $+1$ se dice que la función de onda es simétrica respecto de $\hat{R}$ y si es -1 antisimétrica. Aplicando todos los operadores $\hat{R}$ del grupo puntual de la molécula a $\psi^{(l)}$ iremos obteniendo sus propiedades de simetría expresadas mediante un conjunto de valores propios (números $+1$ ó -1) que forman la RI monodimensional del grupo para la que es base $\psi^{(l)}$. Podemos designar o caracterizar, por ello, tanto $\psi^{(l)}$ como $E^{(l)}$ con la notación de esta RI (por ejemplo: $\psi_{A_u}, \psi_{B_2}, \psi_{B_g}, E_{A'}, \dots$).

En caso de que haya degeneración no podemos afirmar que todas las funciones propias de $\hat{H}$ lo serán de $\hat{R}$. Según [14.32] al aplicar $\hat{R}$ a un conjunto de n funciones propias de $\hat{H}$ l.i. se obtienen combinaciones lineales de dichas funciones. Los coeficientes de estas combinaciones contienen información sobre las propiedades de simetría del conjunto de funciones frente a $\hat{R}$. Con estos coeficientes se construye una RI n -dimensional del grupo. Por ello, también podemos asignar tanto a $E^{(l)}$ (por ejemplo: $E_{E''}, E_{T_{2g}}, \dots$) como al conjunto de las n funciones propias l.i. la notación de las RI, en este último caso añadiendo algún índice para diferenciar cada una de las n funciones:

$$(\psi_{E''_a}, \psi_{E''_b}; \psi_{T_{2g}a}, \psi_{T_{2g}b}, \psi_{T_{2g}c}; \dots)$$

Esta notación se ha generalizado en todos los campos de la Química, empleándose para designar los estados y niveles de energía de todos aquellos sistemas que presentan propiedades de simetría.

2. OPERADORES DE PROYECCION

Al aplicar los resultados que hasta ahora hemos obtenido a una molécula, átomo, ... o, en general, a un sistema mecano-cuántico concreto, nos encontraremos con dos problemas típicos: la reducción de representaciones reducibles del grupo puntual correspondiente y la elección de una base en la que las matrices de la representación aparezcan en forma totalmente reducida. Son dos problemas inversos, uno relacionado con las transformaciones de semejanza y el otro con los cambios de funciones de base. En frase de Bishop: «dos caras de una misma moneda». El

primer problema se trató en el Tema 13. Vamos a describir ahora una técnica para abordar el segundo. Utilizaremos el teorema de la ortogonalidad total y algunos desarrollos algebraicos.

Supongamos que hemos encontrado un conjunto de l_i funciones $\phi_1^{(i)}, \phi_2^{(i)}, \dots, \phi_{l_i}^{(i)}$ que forman una base ortonormal para la RI Γ_i (de dimensión l_i) de un grupo de orden h . Si se hace lo mismo para todas las k RI del grupo, cada una con su correspondiente base funcional, podemos escribir el conjunto de bases así:

$$\phi_1^{(i)}, \phi_2^{(i)}, \dots, \phi_{l_i}^{(i)} \quad i = 1, 2, \dots, k$$

Para cualquier operador, $\hat{R}$, del grupo, estas bases deben verificar, por definición, una igualdad como la [14.32] (ver apartado 2.1 del Tema 12):

$$\hat{R}\phi_q^{(i)} = \sum_{p=1}^{l_i} \Gamma_i(R)_{pq} \phi_p^{(i)} \quad \begin{matrix} q = 1, 2, \dots, l_i \\ i = 1, 2, \dots, k \end{matrix} \quad [14.33]$$

Como las bases son ortonormales, las matrices $\Gamma_i(R)$ son unitarias. Multiplicando los dos miembros de [14.33] por $[\Gamma_j(R)_{st}]^*$ y sumando sobre todas las operaciones del grupo

$$\sum_R [\Gamma_j(R)_{st}]^* \hat{R}\phi_q^{(i)} = \sum_{p=1}^{l_i} \sum_R [\Gamma_j(R)_{st}]^* [\Gamma_i(R)_{pq}] \phi_p^{(i)} \quad [14.34]$$

pero según el teorema de la ortogonalidad total, expresión [13.1], el segundo miembro de la anterior igualdad será:

$$\sum_{p=1}^{l_i} \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{ps} \delta_{qt} \phi_p^{(i)}$$

Es decir, se anulará para $i \neq j$; pero si $i = j$, será igual a $(h/l_i) \delta_{qt} \phi_s^{(i)}$, ya que el único término distinto de cero será aquel para el que $p = s$. En consecuencia la igualdad [14.34] se podrá escribir así:

$$\hat{P}_{st}^{(j)} \phi_q^{(i)} = \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \delta_{qt} \phi_s^{(i)} \quad [14.35]$$

donde:

$$\hat{P}_{st}^{(j)} = \sum_R [\Gamma_j(R)_{st}]^* \hat{R} \quad [14.36]$$

$\hat{P}_{st}^{(j)}$ es un operador que consiste en una combinación lineal definida de los operadores de simetría $\hat{R}$ con coeficientes que dependen de las matrices de Γ_j .

Si $i = j$ y $q = t$ la expresión [14.35] se convierte en:

$$\hat{P}_{st}^{(i)} \phi_t^{(i)} = \frac{h}{l_i} \phi_s^{(i)} \quad [14.37]$$

Razón por la que Van Vleck denominó acertadamente a estos operadores *máquinas generadoras de funciones de base*. Dada una función de la base para una RI cualquiera Γ_i , mediante [14.37] pueden obtenerse todas las demás.

Consideremos, en particular, los operadores correspondientes a los elementos de la diagonal principal de $\Gamma_j(R)$:

$$\hat{P}_{ss}^{(j)} = \sum_R [\Gamma_j(R)_{ss}]^* \hat{R} \quad , \quad s = 1, 2, \dots, l_j$$

sumando estos l_j operadores se obtiene un nuevo operador

$$\hat{P}^{(j)} = \sum_{s=1}^{l_j} P_{ss}^{(j)} = \sum_R \sum_{s=1}^{l_j} [\Gamma_j(R)_{ss}]^* \hat{R}$$

$$\hat{P}^{(j)} = \sum_R \chi^{(j)*}(R) \hat{R}$$

[14.38]

Mientras que para determinar los operadores $P_{st}^{(j)}$ de [14.36] es necesario conocer el conjunto completo de matrices de Γ_j , el operador $\hat{P}^{(j)}$ puede formularse conociendo simplemente los caracteres de la RI Γ_j .

Según [14.35] y la definición de $\hat{P}^{(j)}$:

$$\hat{P}^{(j)} \phi_q^{(i)} = \sum_{s=1}^{l_j} \frac{h}{l_i} \delta_{ij} \delta_{qs} \phi_s^{(i)} \quad [14.39]$$

Si $i \neq j$:

$$\hat{P}^{(j)} \phi_q^{(i)} = 0 \quad [14.39a]$$

pero si $i = j$:

$$\hat{P}^{(j)}\phi_q^{(j)} = \frac{h}{l_j} \phi_q^{(j)} \quad [14.39b]$$

Cualquier función $\phi^{(i)}$ perteneciente al espacio funcional usado para definir Γ_i puede expresarse necesariamente como combinación lineal de las funciones de la base $(\phi_1^{(i)}, \phi_2^{(i)}, \dots, \phi_{l_i}^{(i)})$. Si $i \neq j$, según [14.39a]:

$$\hat{P}^{(j)}\phi^{(i)} = \hat{P}^{(j)}(a_1\phi_1^{(i)} + a_2\phi_2^{(i)} + \dots a_{l_i}\phi_{l_i}^{(i)}) = 0 \quad [14.40]$$

Pero si $i = j$, según [14.39b]

$$\hat{P}^{(j)}\phi^{(j)} = \frac{h}{l_j} \phi^{(j)} \quad [14.41]$$

Como vemos, $\hat{P}^{(j)}$ es un operador que anula o elimina cualquier función que no pertenezca al espacio funcional sobre el que se define Γ_j , es decir, no sea alguna de las funciones de la base $\phi_1^{(j)}, \phi_2^{(j)}, \dots, \phi_{l_j}^{(j)}$ o bien combinación lineal de ellas. Sin embargo, $\hat{P}^{(j)}$ multiplica por un factor («proyecta fuera») las funciones de dicho espacio. Debido a ello a estos operadores se les denomina *operadores de proyección*.

Tratemos ahora una representación reducible n -dimensional Γ construida sobre las funciones de base $g_1, g_2, \dots, g_n$, y supongamos que al reducir Γ ninguna RI aparece más de una vez. Según hemos visto en el Tema 13, una forma de interpretar la reducción es como un cambio de base, de $g_1, g_2, \dots, g_n$ a:

$$\phi_1^{(1)}, \phi_2^{(1)}, \dots, \phi_{l_1}^{(1)}, \dots; \phi_1^{(i)}, \phi_2^{(i)}, \dots, \phi_{l_i}^{(i)}, \dots; \phi_1^{(k)}, \phi_2^{(k)}, \dots, \phi_{l_k}^{(k)}$$

donde k es el número de RI o de clases del grupo, y cada uno de los subconjuntos $\phi_1^{(i)}, \phi_2^{(i)}, \dots, \phi_{l_i}^{(i)}$ son base para las RI Γ_i del grupo. La transformación de la base original a la nueva base permite expresar cada función g_s como combinación lineal de todas las funciones ϕ :

$$g_s = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{l_i} c_{ij}^{(s)} \phi_j^{(i)} \quad s = 1, 2, \dots, n$$

o bien

$$g_s = \sum_{i=1}^k F_s^{(i)} \quad s = 1, 2, \dots, n \quad [14.42]$$

donde:

$$F_s^{(i)} = \sum_{j=1}^{l_i} c_{ij}^{(s)} \phi_j^{(i)} \quad s = 1, 2, \dots, n$$

Las funciones $F_s^{(i)}$ ($s = 1, 2, \dots, n$) deben pertenecer al espacio funcional sobre el que se ha definido Γ_j , puesto que son combinaciones lineales de sus funciones de base. Y las funciones g_s , [14.42], podrán expresarse como suma de dichas funciones, una de cada uno de los k espacios funcionales (una por RI del grupo). Tomemos ahora una de las RI que aparecen al reducir Γ , por ejemplo Γ_j , y apliquemos el correspondiente operador de proyección $\hat{P}^{(j)}$ a g_s . Según [14.40], [14.41] y [14.42]:

$$\hat{P}^{(j)} g_s = \sum_{i=1}^k \hat{P}^{(j)} F_s^{(i)} = \frac{h}{l_j} F_s^{(j)} \quad \begin{matrix} s = 1, 2, \dots, n \\ j = 1, 2, \dots, k \end{matrix} \quad [14.43]$$

El operador $\hat{P}^{(j)}$ se construye como combinación lineal de los operadores de simetría $\hat{R}$, [14.38]. Y como la representación reducible original Γ se ha definido respecto de la base $g_1, \dots, g_n$, la función $\hat{R}g_s$ debe ser una combinación lineal conocida de las funciones de la base. Por todo ello, la función $\hat{P}^{(j)}g_s$ será una combinación lineal determinada de $g_1, \dots, g_n$. La expresión [14.43] nos dice que esta combinación lineal es proporcional a una función $F_s^{(j)}$ del espacio funcional correspondiente a la representación Γ_j . Si aplicamos $\hat{P}^{(j)}$ a cada una de las funciones de la base $g_1, \dots, g_n$ se obtendrán n combinaciones lineales de estas funciones pertenecientes al espacio funcional de Γ_j . Puede que no sean linealmente independientes las n combinaciones, pero siempre será posible encontrar entre ellas l_j que sí lo sean y puedan, por tanto, formar base para la RI Γ_j .

Mediante este procedimiento, aplicando los operadores de proyección $\hat{P}^{(j)}$, [14.38], correspondientes a las distintas RI que aparecen al reducir Γ , podemos encontrar bases de cada una de estas RI, es decir, determinar la base en la que la representación original Γ aparecería en forma totalmente reducida.

Esta técnica de cálculo tiene gran utilidad y se emplea con profusión en muchas aplicaciones mecano-cuánticas de la teoría de la representación, como tendremos ocasión de comprobar más adelante.

Si la RI $\Gamma^{(j)}$ aparece más de una vez en Γ , la obtención de las bases para $\Gamma^{(j)}$ no es tan inmediata. Por ejemplo, si Γ_j aparece dos veces:

$$g_s = F_s^{(1)} + \dots + F_s^{(j)} + F_s^{(j)} + \dots + F_s^{(k)}$$

$F_s^{(j)}$ y $F_s^{(j)}$ son combinaciones lineales de $\phi_1^{(j)}, \dots, \phi_{l_j}^{(j)}$ que difieren en los coeficientes respectivos, ambas pertenecen al espacio funcional de $\Gamma^{(j)}$, y por tanto el operador $\hat{P}^{(j)}$ es incapaz de separarlas. Siempre se obtendrá una combinación de ambas funciones:

$$\hat{P}^{(j)} g_s = \frac{h}{l_j} (F_s^{(j)} + F_s^{(j)})$$

cada una de las cuales sería suficiente para la definición del espacio funcional de $\Gamma^{(j)}$. No hay ningún método establecido para separarlas, y como se verá en algunos ejercicios hay que recurrir para ello a las características del problema concreto, atendiendo a la forma de las matrices de Γ .

3. PRODUCTO DIRECTO DE REPRESENTACIONES DE UN GRUPO

Supongamos que los dos conjuntos de funciones:

$$\begin{aligned} &\{\phi_1^{(i)}, \phi_2^{(i)}, \dots, \phi_{l_i}^{(i)}\} \\ &\{\phi_1^{(j)}, \phi_2^{(j)}, \dots, \phi_{l_j}^{(j)}\} \end{aligned}$$

son bases, respectivamente, para dos representaciones Γ_i y Γ_j (no necesariamente irreducibles) de un grupo. Por definición de base, para cualquier operador $\hat{R}$ del grupo:

$$\hat{R}\phi_q^{(i)} = \sum_{p=1}^{l_i} \Gamma_i(R)_{pq} \phi_p^{(i)} \quad q = 1, 2, \dots, l_i$$

$$\hat{R}\phi_t^{(j)} = \sum_{s=1}^{l_j} \Gamma_j(R)_{st} \phi_s^{(j)} \quad t = 1, 2, \dots, l_j$$

Formemos ahora el conjunto de las $l_i l_j$ posibles funciones producto

$$\phi_q^{(i)} \phi_t^{(j)} \quad (q = 1, 2, \dots, l_i; \quad t = 1, 2, \dots, l_j)$$

Seguindo el convenio de ordenación denominado *orden de diccionario*, las funciones resultantes serían:

$$\begin{aligned} f_1 &= \phi_1^{(i)} \phi_1^{(j)}, \quad f_2 = \phi_1^{(i)} \phi_2^{(j)}, \quad \dots, \quad f_{l_j} = \phi_1^{(i)} \phi_{l_j}^{(j)} \\ f_{l_j+1} &= \phi_2^{(i)} \phi_1^{(j)}, \quad f_{l_j+2} = \phi_2^{(i)} \phi_2^{(j)}, \quad \dots, \quad f_{2l_j} = \phi_2^{(i)} \phi_{l_j}^{(j)} \\ &\dots \qquad \qquad \dots, \quad f_{l_i l_j} = \phi_{l_i}^{(i)} \phi_{l_j}^{(j)} \end{aligned}$$

Apliquemos los operadores $\hat{R}$ a estas nuevas funciones:

$$\hat{R}(\phi_q^{(i)} \phi_t^{(j)}) = (\hat{R}\phi_q^{(i)})(\hat{R}\phi_t^{(j)}) = \sum_{p=1}^{l_i} \sum_{s=1}^{l_j} \Gamma_i(R)_{pq} \Gamma_j(R)_{st} \phi_p^{(i)} \phi_s^{(j)} \quad [14.44]$$

Definiendo los coeficientes como:

$$\Gamma_{i \times j}(R)_{uv} = \Gamma_i(R)_{pq} \Gamma_j(R)_{st} \quad [14.45]$$

y teniendo en cuenta el orden de diccionario, la suma [14.44] sobre p y sobre s , se convierte en una suma sobre u :

$$\hat{R}f_v = \sum_{u=1}^{l_i l_j} \Gamma_{i \times j}(R)_{uv} f_u, \quad v = 1, 2, \dots, l_i l_j \quad [14.46]$$

Así pues, las $l_i l_j$ funciones producto f_v se transforman por aplicación de los operadores $\hat{R}$ del grupo en combinaciones lineales de ellas mismas. La expresión [14.46] coincide con la definición de $\{f_1, f_2, \dots, f_{l_i l_j}\}$ como base de una representación $\Gamma (= \Gamma_{i \times j})$ $l_i l_j$ -dimensional del grupo. A esta representación se la denomina *producto directo* (o *producto de Kronecker*) de las representaciones Γ_i y Γ_j , y se indica así:

$$\Gamma_{i \times j} = \Gamma_i \times \Gamma_j \quad [14.47]$$

Cada matriz $\Gamma_{i \times j}(R)$ contiene los $(l_i l_j)^2$ posibles productos de cada uno de los l_i^2 elementos de $\Gamma_i(R)$ por cada uno de los l_j^2 elementos de $\Gamma_j(R)$. La matriz $\Gamma_{i \times j}(R)$ se denomina producto directo de $\Gamma_i(R)$ y $\Gamma_j(R)$:

$$\Gamma_{i \times j}(R) = \Gamma_i(R) \times \Gamma_j(R) \quad [14.48]$$

Pero hay que tener cuidado, porque el producto directo de dos matrices es muy diferente de su producto ordinario.

Para ver con más detalle cómo se construyen las matrices $\Gamma_{i \times j}(R)$ veamos cómo están relacionados los subíndices de todos los elementos matriciales que intervienen. Comparando [14.44] con [14.46]:

$$\phi_q^{(i)} \phi_t^{(j)} = f_v \quad ; \quad \phi_p^{(i)} \phi_s^{(j)} = f_u$$

Luego el subíndice v de $\Gamma_{i \times j}(R)_{uv}$ viene determinado por q y t , mientras que u lo está por p y s . Según el orden de diccionario:

$$\begin{array}{llllllllll} q: & 1 & 1 & \dots & 1 & 2 & 2 & \dots & 2 & \dots & l_i \\ t: & 1 & 2 & \dots & l_j & 1 & 2 & \dots & l_j & \dots & l_j \\ v: & 1 & 2 & \dots & l_j & l_j + 1 & l_j + 2 & \dots & 2l_j & \dots & l_i l_j \end{array}$$

La misma tabla sería válida reemplazando las entradas q, t y v por p, s y u , respectivamente. Por ejemplo, si efectuamos el producto directo de una matriz $\mathbf{A}$ (2×2) por otra $\mathbf{B}$ (3×3), la tabla de índices sería:

$$\begin{array}{llllll} q: & 1 & 1 & 1 & 2 & 2 & 2 \\ t: & 1 & 2 & 3 & 1 & 2 & 3 \\ v: & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array} \quad \begin{array}{llllll} p: & 1 & 1 & 1 & 2 & 2 & 2 \\ s: & 1 & 2 & 3 & 1 & 2 & 3 \\ u: & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array}$$

y aplicando la relación entre elementos [14.45]:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{11}b_{13} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} & a_{12}b_{13} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{11}b_{23} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} & a_{12}b_{23} \\ a_{11}b_{31} & a_{11}b_{32} & a_{11}b_{33} & a_{12}b_{31} & a_{12}b_{32} & a_{12}b_{33} \\ a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{21}b_{13} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} & a_{22}b_{13} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{21}b_{23} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} & a_{22}b_{23} \\ a_{21}b_{31} & a_{21}b_{32} & a_{21}b_{33} & a_{22}b_{31} & a_{22}b_{32} & a_{22}b_{33} \end{pmatrix}$$

Esta matriz producto directo puede dividirse en cuatro submatrices:

$$\mathbf{A} \times \mathbf{B} = \begin{pmatrix} a_{11}\mathbf{B} & a_{12}\mathbf{B} \\ a_{21}\mathbf{B} & a_{22}\mathbf{B} \end{pmatrix}$$

que puede ser una forma fácil de recordar la construcción de la matriz producto directo.

El carácter de cada matriz de la representación producto directo será:

$$\begin{aligned} \chi_{i \times j}(R) &= \sum_{v=1}^{l_i l_j} \Gamma_{i \times j}(R)_{vv} = \sum_{p=1}^{l_i} \sum_{s=1}^{l_j} \Gamma_i(R)_{pp} \Gamma_j(R)_{ss} \\ &= \chi_i(R) \chi_j(R) \end{aligned} \quad [14.49]$$

como puede comprobarse en la matriz $\mathbf{A} \times \mathbf{B}$ del ejemplo anterior. Es decir:

El carácter correspondiente a cualquier operación de simetría R en la representación producto directo $\Gamma_i \times \Gamma_j$ es el producto de sus caracteres en las representaciones Γ_i y Γ_j .

Como en la expresión [14.49] el orden de las representaciones Γ_i y Γ_j no altera el resultado, $\Gamma_{i \times j}$ y $\Gamma_{j \times i}$ tendrán los mismos caracteres, esto es, son representaciones equivalentes. Es importante darse cuenta de que esta propiedad se verifica aun cuando, en general, el producto directo de matrices no es conmutativo.

El resultado obtenido en [14.49] puede extenderse al producto de tres o más representaciones:

$$\Gamma_{i \times j \times k} = \Gamma_i \times \Gamma_j \times \Gamma_k$$

$$\chi_{i \times j \times k}(R) = \chi_i(R) \chi_j(R) \chi_k(R)$$

Aunque las representaciones $\Gamma_i, \Gamma_j, \Gamma_k, \dots$ que se multiplican pueden ser reducibles o irreducibles, el caso más frecuente es que se traten de RI. Sus caracteres se dan en las correspondientes tablas y es muy fácil, por

tanto, determinar los caracteres de la representación producto directo. En general, esta representación será reducible y usando [13.17] se podrá descomponer en suma de RI.

3.1. Integrales nulas

Para funciones de una variable, se dice que una función $f(x)$ es *par* o *simétrica* si $f(-x) = f(x)$ para cualquier valor de x . Sin embargo, cuando una función $g(x)$ verifica $g(-x) = -g(x)$ para cualquier valor de x se denomina *impar* o *antisimétrica*. Es evidente que la integral de una función impar sobre un intervalo simétrico es cero, (Fig. 1.b).

La teoría de grupos permite generalizar esta propiedad a integrales sobre regiones de integración invariantes frente a las operaciones de simetría de un grupo. Normalmente es todo el espacio, pues resulta invariante frente a todas las operaciones de simetría puntual.

Sea $\phi^{(i)}$ una función base para una RI Γ_i de un grupo. Vamos a hacer uso de sus propiedades de simetría para determinar si la integral extendida a todo el espacio:

$$\int \phi^{(i)} d\tau$$

es igual a cero. Según la definición de operador de simetría [12.3]:

$$\hat{R}\phi^{(i)}(X') = \phi^{(i)}(X)$$

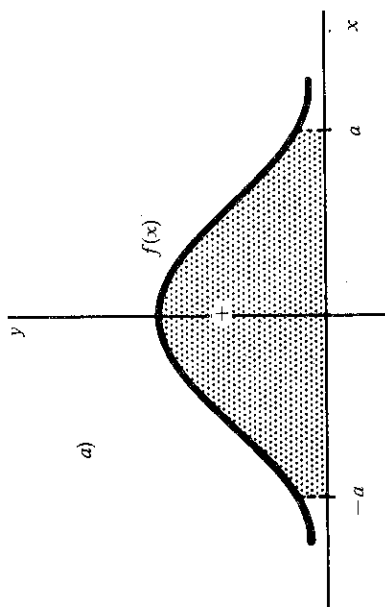
donde X y X' representan valores de las variables del espacio en el que se ha definido ϕ antes y después de aplicar $\hat{R}$, pueden ser configuraciones electrónicas, nucleares, etc. (apartado 1). Integrando sobre todo el espacio (en su caso, sobre todas las posibles configuraciones):

$$\int \phi^{(i)}(X) d\tau = \int \hat{R}\phi^{(i)}(X') d\tau' = \int \hat{R}\phi^{(i)}(X) d\tau$$

Aplicando todos los operadores de simetría $\hat{R}$ del grupo y sumando los resultados:

$$h \int \phi^{(i)}(X) d\tau = \int \sum_R \hat{R}\phi^{(i)}(X) d\tau \quad [14.50]$$

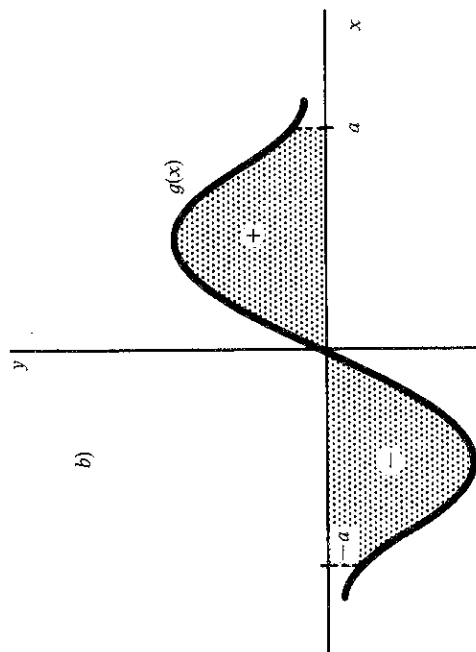
Función par o simétrica



$$f(-x) = f(x)$$

en este ejemplo: $\int_{-a}^a f(x) dx > 0$

Función impar o antisimétrica



$$g(-x) = -g(x)$$

$$\int_{-a}^a g(x) dx = 0$$

Figura 1.—Ejemplos de funciones simétrica y antisimétrica de una sola variable.

El operador de proyección para la RI totalmente simétrica del grupo es, de acuerdo con [14.38]:

$$\hat{P}^{(1)} = \sum_R \hat{R} \quad [14.51]$$

por tanto, [14.50] se podrá expresar así:

$$\int \phi^{(i)}(X) d\tau = \frac{1}{h} \int \hat{P}^{(1)} \phi^{(i)}(X) d\tau \quad [14.52]$$

según [14.40] la función integrando $\hat{P}^{(1)} \phi^{(i)}$ es igual a cero a menos que $i = 1$, o lo que es lo mismo, la integral $\int \phi^{(i)} d\tau$ es igual a cero si $\phi^{(i)}$ no es base para la RI totalmente simétrica del grupo.

En el caso de que Γ_i sea una RI monodimensional se comprueba inmediatamente esta propiedad, en efecto:

$$\int \phi^{(i)} d\tau = \int \hat{R} \phi^{(i)} d\tau = \chi_i(R) \int \phi^{(i)} d\tau$$

Si $\Gamma_i \neq \Gamma_1$ (representación totalmente simétrica del grupo), existirá una operación R para la que $\chi_i(R) \neq 1$ ($\chi_i(R) = -1$) y por consiguiente la anterior igualdad sólo se verifica si la integral $\int \phi^{(i)} d\tau$ es igual a cero.

Hay que tener presente que hemos establecido una condición *suficiente* para que la integral de una función sea cero, pero *no necesaria*. Pueden obtenerse integrales nulas aun cuando la función integrando no sea base para la RI totalmente simétrica del grupo.

En el caso más general de que $\phi^{(i)}$ fuese una de las funciones de base para una representación reducible Γ_p , reduciendo la representación siempre se podría expresar $\phi^{(i)}$ como combinación lineal de las funciones de base para las RI obtenidas en la suma directa. El operador de proyección $\hat{P}^{(1)}$ «proyectaría fuera» los términos de esta combinación que fuesen base para Γ_1 , si éstos existen. Es decir, según [14.52]:

La integral $\int \phi^{(i)} d\tau$ será cero a menos que al reducir Γ_i aparezca en la suma directa la RI totalmente simétrica del grupo, o bien Γ_i sea esta RI.

Apliquemos estos resultados a un tipo de integrales que aparecen con frecuencia tanto en mecánica cuántica como en espectroscopía:

$$\int \psi^{(i)}(X)^* F^{(j)}(X) \psi^{(k)}(X) d\tau \quad [14.53]$$

donde $\psi^{(i)}(X)$ y $\psi^{(k)}(X)$ son funciones de onda electrónicas o nucleares, asociadas a los niveles de energía $E^{(i)}$ y $E^{(k)}$, respectivamente, y que pertenecen al espacio funcional de las RI Γ_i y Γ_k . $F^{(j)}$ es una función determinada de la configuración X (electrónica o nuclear) perteneciente al espacio funcional de la RI Γ_j . La integración se lleva a cabo sobre todas las configuraciones (valores posibles de las coordenadas electrónicas o nucleares).

La función integrando, evidentemente, es una de las funciones de base de la representación producto directo $\Gamma_i^* \times \Gamma_j \times \Gamma_k$ ($\psi^{(i)*}$ pertenece a Γ_i^* , en los grupos con caracteres reales $\Gamma_i^* = \Gamma_i$) reduciendo esta representación:

$$\Gamma_i^* \times \Gamma_j \times \Gamma_k = a_p \Gamma_p + a_q \Gamma_q + \dots$$

podremos expresar las funciones de base originales $\psi^{(i)}(X)^* F^{(j)}(X) \psi^{(k)}(X)$ como combinación lineal de funciones de base de las RI obtenidas en la suma directa:

$$\psi^{(i)}(X)^* F^{(j)}(X) \psi^{(k)}(X) = c_p \phi^{(p)} + c_q \phi^{(q)} + \dots$$

Aplicando $\hat{P}^{(1)}$ como en [14.52] a la función integrando se obtendría que la integral [14.53] es cero si la RI totalmente simétrica del grupo no aparece al reducir la representación producto directo $\Gamma_i^* \times \Gamma_j \times \Gamma_k$.

Esta condición también puede expresarse de otra manera. Consideremos el producto directo $\Gamma_i^* \times \Gamma_l$ donde Γ_i y Γ_l son dos RI de un grupo. Según [14.49], para la clase $\mathcal{C}_p$

$$\chi_{i^* \times l}(\mathcal{C}_p) = \chi_i(\mathcal{C}_p)^* \chi_l(\mathcal{C}_p)$$

La RI totalmente simétrica Γ_1 del grupo verifica para cualquier clase del grupo que $\chi_1(\mathcal{C}_p) = 1$. El número de veces a_1 que esta RI aparecerá al reducir $\Gamma_i^* \times \Gamma_l$ será de acuerdo con [13.17]:

$$a_1 = \frac{1}{h} \sum_p n_p \chi_{i^* \times l}(\mathcal{C}_p) \chi_1(\mathcal{C}_p)^* =$$

$$= \frac{1}{h} \sum_p n_p \chi_i(\mathcal{C}_p)^* \chi_l(\mathcal{C}_p)$$

y según [13.15] esta última suma conduce a:

$$a_1 = \delta_{il}$$

Esto es, Γ_1 aparecerá una vez en $\Gamma_i^* \times \Gamma_l$ si $i = l$, y ninguna si $i \neq l$. El producto directo de dos RI Γ_i y Γ_l contiene la representación totalmente simétrica del grupo si y sólo si Γ_i es la representación compleja conjugada de Γ_l .

Apliquemos este resultado al producto $\Gamma_i^* \times \Gamma_j \times \Gamma_k$, suponiendo que Γ_l simboliza a cada una de las RI resultantes de la reducción de $\Gamma_j \times \Gamma_k$. La condición que vimos anteriormente puede formularse así: La integral [14.53] es cero si $\Gamma_j \times \Gamma_k$ no contiene la RI Γ_i . Es decir, dicha integral se anulará si al reducir $\Gamma_j \times \Gamma_k$ no aparece en la suma directa Γ_i .

En mecánica cuántica, por ejemplo, son frecuentes integrales de la forma:

$$\int \psi^{(i)}(X)^* \hat{H} \psi^{(k)}(X) d\tau \quad [14.54]$$

donde $\hat{H}$, el operador hamiltoniano, es invariante frente a todas las operaciones de simetría del grupo considerado, es decir, es base para la RI totalmente simétrica del grupo ($\Gamma_j = \Gamma_1$ y evidentemente $\Gamma_1 \times \Gamma_k = \Gamma_k$). Por tanto, las integrales del tipo [14.54] se anulan a menos que las funciones de onda $\psi^{(i)}$ y $\psi^{(k)}$ pertenezcan a la misma RI ($i = k$).

3.2. Reglas de selección espectroscópicas

Otro caso interesante sobre el valor de una integral según la simetría de la función integrando es el de las conocidas reglas de selección espectroscópicas que ya habrá estudiado en cursos anteriores. Estas reglas tienen su origen generalmente en las propiedades de simetría del sistema considerado.

Entre los estados estacionarios de un sistema pueden tener lugar distintos tipos de transiciones espectrales, con la consiguiente absorción o emisión de energía, dependiendo del mecanismo de interacción con la

radiación (de dipolo eléctrico, de dipolo magnético, de cuadrupolo eléctrico, etc.). El tratamiento mecano-cuántico mediante la teoría de perturbaciones para las transiciones entre estados estacionarios permite obtener que la probabilidad de transición espectral entre dos estados estacionarios a y b está determinada por integrales de la forma:

$$P_{ab} = \int \psi_a^* \hat{\mathbf{M}} \psi_b d\tau \equiv \langle a | \hat{\mathbf{M}} | b \rangle \quad [14.55]$$

denominadas frecuentemente *momentos de transición*. $\hat{\mathbf{M}}$ hace referencia al mecanismo de interacción. En las transiciones de dipolo eléctrico $\hat{\mathbf{M}}$ es el *operador momento de dipolo eléctrico*, $\hat{\boldsymbol{\mu}}$, mientras que en las de dipolo magnético es el *operador momento de dipolo magnético*, $\hat{\mathbf{m}}$. La intensidad de las líneas o bandas espectrales de emisión o absorción correspondientes a dicha transición es proporcional al valor de su momento de transición.

Las reglas de selección determinan cuáles son las transiciones espectrales posibles entre los distintos estados accesibles a una molécula o átomo y vienen fijadas por el valor de integrales como la [14.55]. Cuando esta integral se anula, la probabilidad de una transición entre a y b es cero y se dice que la transición es *prohibida*; en cualquier otro caso la transición es *permitida*.

Las funciones de onda no degeneradas de sistemas con centro de simetría (átomos, partícula en una caja, oscilador armónico, rotor rígido, moléculas centrosimétricas, ...) pueden ser simétricas (pares) o anti-simétricas (impares) respecto de la operación inversión sobre el centro de simetría (para los estados degenerados siempre es posible construir combinaciones lineales de las funciones de onda degeneradas con paridad definida). Pues bien, para que en estos sistemas estén permitidas las transiciones de dipolo eléctrico entre dos estados a y b la integral $\langle a | \hat{\boldsymbol{\mu}} | b \rangle$ debe ser distinta de cero, es decir, la función integrando debe ser par. Como el vector momento de dipolo eléctrico cambia de sentido bajo la operación inversión², el operador $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ es impar. Por tanto, para que la función integrando sea par el producto $\psi_b^* \psi_a$ debe ser impar, es decir las paridades del estado inicial y final deben ser diferentes. Hemos deducido así una de las reglas de selección más generales e importantes, la llamada

² Esto es sólo un argumento para demostrar que $\boldsymbol{\mu}$ es impar. Los sistemas centrosimétricos no pueden tener momento dipolar. Como se verá más adelante, las propiedades de simetría de las componentes de $\boldsymbol{\mu}$ son las mismas que las de las coordenadas x , y , z , es decir impares frente a la inversión.

regla de Laporte: las transiciones con emisión o absorción de radiación de dipolo eléctrico sólo son permitidas cuando tienen lugar entre un estado par y otro impar o viceversa.

Las funciones hidrogenoides $s, p, d, f, \dots$ tienen la misma paridad que el número cuántico $l(0, 1, 2, \dots)$, es decir son pares si el valor asociado de l es par e impares si l es impar. Por ello sólo están permitidas las transiciones de dipolo eléctrico $s \rightarrow p, p \rightarrow s, p \rightarrow d, d \rightarrow p$, etc. En átomos polielec-trónicos, la paridad de los términos espectrales depende de la del número cuántico de momento angular total L con lo que pueden deducirse inmediatamente las transiciones permitidas entre términos espectrales, es decir las conocidas reglas de selección en espectroscopía atómica. En las moléculas centrosimétricas, los estados pares e impares se indican, respectivamente, mediante las letras g (inicial de *gerade*, par en alemán) y u (*ungerade*, impar), como vimos en temas precedentes. Es evidente, por tanto, que en estas moléculas estarán prohibidas las transiciones de dipolo eléctrico $g \nrightarrow g$ y $u \nrightarrow u$.

El vector momento de dipolo magnético $\mathbf{m}$ tiene tres componentes $\mathbf{m}_x, \mathbf{m}_y, \mathbf{m}_z$ cuyas propiedades de simetría son las mismas que las de las rotaciones R_x, R_y, R_z en torno a los tres ejes de coordenadas, respectivamente. Como se dijo en el Tema 13 estas rotaciones no se alteran ni en dirección ni sentido por la inversión, es decir, tanto $\mathbf{m}$ como el correspondiente operador $\hat{\mathbf{m}}$ son pares. En consecuencia, el integrando es par solamente cuando los estados inicial y final tienen la misma paridad. En otras palabras: *las transiciones con emisión o absorción de radiación de dipolo magnético sólo son permitidas cuando tienen lugar entre estados de la misma paridad.*

En algunas técnicas de espectroscopía molecular, como espectroscopía visible-ultravioleta y espectroscopía infrarroja, el mecanismo de interacción entre la radiación y las moléculas es de dipolo eléctrico. Las reglas de selección en estos casos vienen determinadas por integrales del tipo [14.55] donde $\hat{\mathbf{M}}$ se sustituye por $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ y las funciones de onda ψ_a y ψ_b corresponden a estados electrónicos en espectroscopía visible-ultravioleta y vibracionales en espectroscopía infrarroja.

El operador $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ puede expresarse como suma de tres componentes $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y$ y $\hat{\mu}_z$:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \hat{\mu}_x + \hat{\mu}_y + \hat{\mu}_z = \sum_i q_i \hat{\mathbf{x}}_i + \sum_i q_i \hat{\mathbf{y}}_i + \sum_i q_i \hat{\mathbf{z}}_i \quad [14.56]$$

donde q_i es la carga de la partícula i y $\hat{\mathbf{x}}_i, \hat{\mathbf{y}}_i, \hat{\mathbf{z}}_i$ son los operadores de

posición en coordenadas cartesianas de la partícula i . La integral [14.55] correspondiente puede descomponerse así en tres integrales:

$$\langle a|\hat{\mu}|b\rangle = \langle a|\hat{\mu}_x|b\rangle + \langle a|\hat{\mu}_y|b\rangle + \langle a|\hat{\mu}_z|b\rangle \quad [14.57]$$

que expresan contribuciones a la probabilidad de transición (o a la intensidad de la banda espectral) debidas a la interacción con el campo eléctrico oscilante de la radiación en las direcciones x , y o z .

La transición de dipolo eléctrico entre los estados a y b estará permitida y dará lugar a una banda activa (visible-ultravioleta o infrarroja, según los casos) si al menos uno de los sumandos de [14.57] es distinto de cero. Los operadores $\hat{\mu}_x$, $\hat{\mu}_y$, $\hat{\mu}_z$ como las componentes $\hat{\mu}_x$, $\hat{\mu}_y$, $\hat{\mu}_z$ del vector momento de dipolo eléctrico μ se comportan frente a las operaciones de simetría como las coordenadas x , y , z , respectivamente, [14.56], es decir son base para las mismas RI que dichas coordenadas. Luego, para que alguno de los sumandos sea distinto de cero el producto directo de las especies de simetría (RI) a las que pertenecen ψ_a y ψ_b debe ser igual o contener a alguna de las especies para las que son base las coordenadas x , y , z . La función de ondas del estado fundamental de la mayoría de las moléculas pertenece a la especie totalmente simétrica, Γ_1 , de su grupo puntual. Si éste es uno de los estados implicados en la transición, supongamos que es el a , el citado producto directo será $\Gamma_a \times \Gamma_b = \Gamma_1 \times \Gamma_b = \Gamma_b$, y ψ_b debe pertenecer a la misma especie que alguna de las coordenadas x , y , z para que la integral [14.57] sea distinta de cero. Lo que puede determinarse rápidamente consultando la zona 5 de las tablas de caracteres, si se conoce la simetría de la molécula.

Además de las reglas de selección hemos obtenido las de polarización. En efecto, si sólo uno de los sumandos de [14.57] es distinto de cero, por ejemplo el de la componente z , sólo contribuye a la probabilidad de transición la interacción del campo eléctrico de la radiación en la dirección z , se dice en este caso que la transición (y la banda espectral asociada) está polarizada en la dirección z . Cuando solamente uno de los sumandos se anula, por ejemplo el de la componente x , la transición (y la banda) está polarizada en un plano, en este caso el yz .

Llegamos de esta manera a la siguiente regla:

Una transición de dipolo eléctrico está permitida y tiene polarización en las direcciones x , y ó z si el producto directo de las RI de los dos estados implicados es o contiene la RI a la que pertenece la coordenada x , y o z , respectivamente.

El estudio mecano-cuántico de la actividad óptica o «quiralidad» conduce a la siguiente expresión (Ref. 11) del momento de transición para transiciones o bandas de absorción ópticamente activas:

$$\langle a|\hat{\mu}|b\rangle \cdot \langle b|\hat{m}|a\rangle \quad [14.58]$$

Como vemos no basta con que la transición sea eléctricamente permitida (no todas las transiciones electrónicas dan lugar a bandas de absorción ópticamente activas). La transición debe ser eléctrica y magnéticamente permitida, pero además ambos momentos no deben ser ortogonales para que su producto escalar sea distinto de cero, es decir, deben contener alguna componente paralela no nula. Al igual que hicimos en [14.57], el segundo factor del producto escalar [14.58] se puede descomponer en tres integrales:

$$\langle b|\hat{m}|a\rangle = \langle b|\hat{m}_x|a\rangle + \langle b|\hat{m}_y|a\rangle + \langle b|\hat{m}_z|a\rangle \quad [14.59]$$

Los operadores $\hat{m}_x$, $\hat{m}_y$, $\hat{m}_z$ pertenecen a las mismas especies de simetría que las rotaciones R_x , R_y , R_z , respectivamente, que aparecen en la zona 5 de las tablas de caracteres. Si suponemos que ψ_a pertenece a la especie totalmente simétrica del grupo, como sucede en el estado fundamental de la mayoría de las moléculas, para que alguno de los sumandos de [14.59] sea distinto de cero ψ_b debe pertenecer a la misma especie de simetría que alguna de las rotaciones R_x , R_y , R_z .

Consideremos ahora conjuntamente los dos factores de [14.58] en varios ejemplos. Para una molécula perteneciente al grupo C_{4v} las transiciones entre estados $A_1 \rightarrow A_1$ y $A_1 \rightarrow E$ serán eléctricamente permitidas (véase la zona 5 de la tabla de caracteres) y pueden dar lugar a bandas de absorción en el espectro visible-ultravioleta. Pero las transiciones $A_1 \rightarrow A_2$, $A_1 \rightarrow B_1$ y $A_1 \rightarrow B_2$ estarán prohibidas. Sin embargo, la transición $A_1 \rightarrow A_1$ que es eléctricamente permitida, no lo es magnéticamente, la $A_1 \rightarrow A_2$ es magnéticamente permitida pero eléctricamente prohibida, las transiciones $A_1 \rightarrow E$ están permitidas en ambos casos, no obstante, el hecho de que x , y y R_x , R_y aparezcan entre paréntesis en la zona 5 indica que E es un estado degenerado (RI bidimensional), y no puede distinguirse entre las componentes x e y de $\hat{\mu}$ y $\hat{m}$; en este caso, aunque la transición podría ser ópticamente activa, la actividad sería de la misma magnitud y signo opuesto para cada una de las contribuciones a la transición degenerada, la suma de ambas contribuciones será igual a cero y no aparecerá actividad óptica *observable* para estas transiciones, a menos que se rompa la degeneración por una perturbación que disminu-

ya la simetría de la molécula y la especie E se desdoble en dos especies no degeneradas. En temas posteriores trataremos este tipo de perturbaciones.

Podríamos hacer un análisis similar para los demás grupos de simetría puntual. Por ejemplo, para el grupo C_2 todas las transiciones que parten de un estado fundamental A , $A \rightarrow B$ y $A \rightarrow A$, pueden ser ópticamente activas. Sin embargo, para el grupo C_s aunque todas las transiciones son eléctrica y magnéticamente permitidas, ninguna puede ser ópticamente activa porque el producto escalar de los momentos de transición eléctrico y magnético es cero. Por ejemplo, en una transición $A' \rightarrow A'$ todas las componentes son cero excepto:

$$P_x = \langle a | \hat{\mu}_x | b \rangle \neq 0 \quad , \quad P_y = \langle a | \hat{\mu}_y | b \rangle \neq 0 \quad , \quad M_z = \langle a | \hat{m}_z | b \rangle \neq 0$$

pero el producto escalar:

$$(P_x, P_y, 0)(0, 0, M_z) = 0$$

En general, para que el producto escalar [14.58] sea distinto de cero ambos momentos deben tener alguna componente paralela distinta de cero, es decir, deben aparecer en la zona 5 de la tabla de caracteres la coordenada y la rotación respecto de esa coordenada en la misma RI.

Un análisis detallado de los grupos puntuales siguiendo el iniciado en los ejemplos anteriores, indica que sólo puede darse actividad óptica en moléculas pertenecientes a grupos que no contienen planos de simetría, centro de inversión o ejes de rotación impropia. Las moléculas que son superponibles con su imagen especular tienen estos elementos de simetría. Encontramos así la célebre regla de Pasteur. Una formulación precisa y general de esta condición se dio en el apartado 5.2 del Tema 11. (Una molécula es ópticamente inactiva si tiene algún eje S_p , donde $p = 1, 2, 3, \dots$. La existencia de un plano o un centro de simetría son casos particulares de la misma: $S_1 = \sigma$ y $S_2 = i$).

Esta regla se refiere a la denominada *actividad óptica natural* porque es posible, mediante perturbaciones externas con un campo magnético, conseguir que sustancias ópticamente inactivas, según dicha regla, tengan actividad óptica.

Veamos finalmente las reglas de selección para transiciones de cuadrupolo eléctrico. El operador cuadrupolo eléctrico $\hat{Q}$ es un tensor de

segundo orden (ver apéndice) y puede representarse en forma de una matriz cuyos elementos en lugar de números son funciones Q_{ij} :

$$\begin{pmatrix} Q_{xx} & Q_{xy} & Q_{xz} \\ Q_{yx} & Q_{yy} & Q_{yz} \\ Q_{zx} & Q_{zy} & Q_{zz} \end{pmatrix}$$

Haciendo consideraciones energéticas puede demostrarse que $Q_{ij} = Q_{ji}$ y además $Q_{xx} + Q_{yy} + Q_{zz} = 0$, es decir, sólo hay cinco elementos o componentes independientes. Las propiedades de simetría de estas componentes son las mismas que las de las funciones cuadráticas que figuran como subíndices, excepto que hay que tener en cuenta que $x^2 + y^2 + z^2 = 0$. Como hay cinco componentes independientes en lugar de las tres que había en los operadores de momento de dipolo eléctrico y magnético, normalmente el número de transiciones permitidas es mayor. Sustituyendo $\hat{M}$ por $\hat{Q}$ en [14.55] se obtiene el momento de transición de cuadrupolo, que podrá descomponerse en suma de cinco integrales. Y evidentemente, para que una transición de cuadrupolo eléctrico sea permitida el producto directo de las RI de los estados implicados debe ser o contener alguna RI para la que sean base las funciones cuadráticas producto de dos coordenadas cartesianas, y que aparecen en la zona 6 de las tablas de caracteres (hay que hacer la excepción $x^2 + y^2 + z^2 = 0$). Así por ejemplo, para una molécula perteneciente al grupo C_{4v} , las únicas transiciones prohibidas serán entre estados para los que el producto directo de sus especies de simetría sea igual a la especie A_2 (consulte las tablas de caracteres). Por esta razón, las transiciones de cuadrupolo $A_1 \nrightarrow A_2$ y $B_1 \nrightarrow B_2$ ($B_1 \times B_2 = A_2$) están prohibidas.

El producto directo de una especie de simetría real y monodimensional por sí misma es siempre igual a la especie totalmente simétrica del grupo, $\Gamma_i \Gamma_i = \Gamma_1$. Las transiciones de cuadrupolo $i \rightarrow i$ entre estados con especies de simetría de este tipo están prohibidas en los grupos de simetría cúbicos o icosaédricos, ya que en ellos la función $x^2 + y^2 + z^2$ es base para Γ_1 y en este tipo de transiciones hay que imponer la restricción $x^2 + y^2 + z^2 = 0$. Sin embargo, para grupos de simetría inferior a la cúbica, podemos comprobar en las tablas de caracteres que estas transiciones están permitidas. Así para el C_{4v} , $x^2 + y^2$ es base para A_1 y lo mismo z^2 , pero se trata de dos funciones independientes entre sí.

En los temas que siguen trataremos algunas otras reglas de selección. En general hay que hacer una observación a todas ellas. Estas reglas son válidas en la medida en la que el modelo, normalmente simplificado, que estamos usando se adapta al sistema físico real. Interacciones no tenidas

en cuenta pueden conducir a la aparición de líneas o bandas asociadas a transiciones prohibidas. Por otro lado, transiciones permitidas pueden dar lugar a bandas tan débiles (por ejemplo, debido a la escasa población del estado inicial) que no sean experimentalmente observables.

4. INTRODUCCION A LAS APLICACIONES DE LA TEORIA DE GRUPOS. UN ORGANIGRAMA

Los temas que van a desarrollarse a continuación (Temas 15, 16, 17 y 18) se dedican a hacer una introducción de aquellas aplicaciones de la teoría de grupos en química que estimamos fundamentales. Es imposible en un espacio tan breve describir todas las aplicaciones químicas que se han hecho de esta teoría, e incluso profundizar en las fundamentales. Para ello es necesario recurrir a manuales especializados o monografías, algunos de los cuales se citan al final de cada tema. A pesar de estas limitaciones, es conveniente que el alumno conozca los campos y técnicas de la Química en los que es muy útil la aplicación de la teoría de grupos, y en qué medida esta teoría permite establecer relaciones entre unos campos y otros. Esto puede despertar su interés por un estudio más detallado de las posibilidades de la teoría de grupos en relación con aquellos aspectos que le resulten especialmente atractivos.

Con este objetivo, en la figura 2 se muestra un organigrama que indica de forma simplificada las relaciones entre la teoría de grupos, diferentes tratamientos mecano-cuánticos y técnicas espectroscópicas o de difracción.

La posición central que se ha asignado a la teoría de grupos en el organigrama no pretende realzar su importancia en detrimento de los demás apartados, sino que es debida a que le hemos conferido el papel de un «nodo informático». No es que de la teoría de grupos deriven las demás teorías o técnicas sino que es precisamente a través de ella como es posible relacionar los conocimientos que sobre la estructura de la materia proporcionan dichas teorías o técnicas.

Se han publicado muchos libros tanto sobre la teoría de grupos como sobre sus aplicaciones; además de los que hasta ahora hemos venido citando, en las referencias 12 a 25 se indican algunos otros que están concebidos u orientados desde un punto de vista principalmente teórico y en los que se pone énfasis en la relación entre la teoría de grupos y diversos tratamientos mecano-cuánticos.

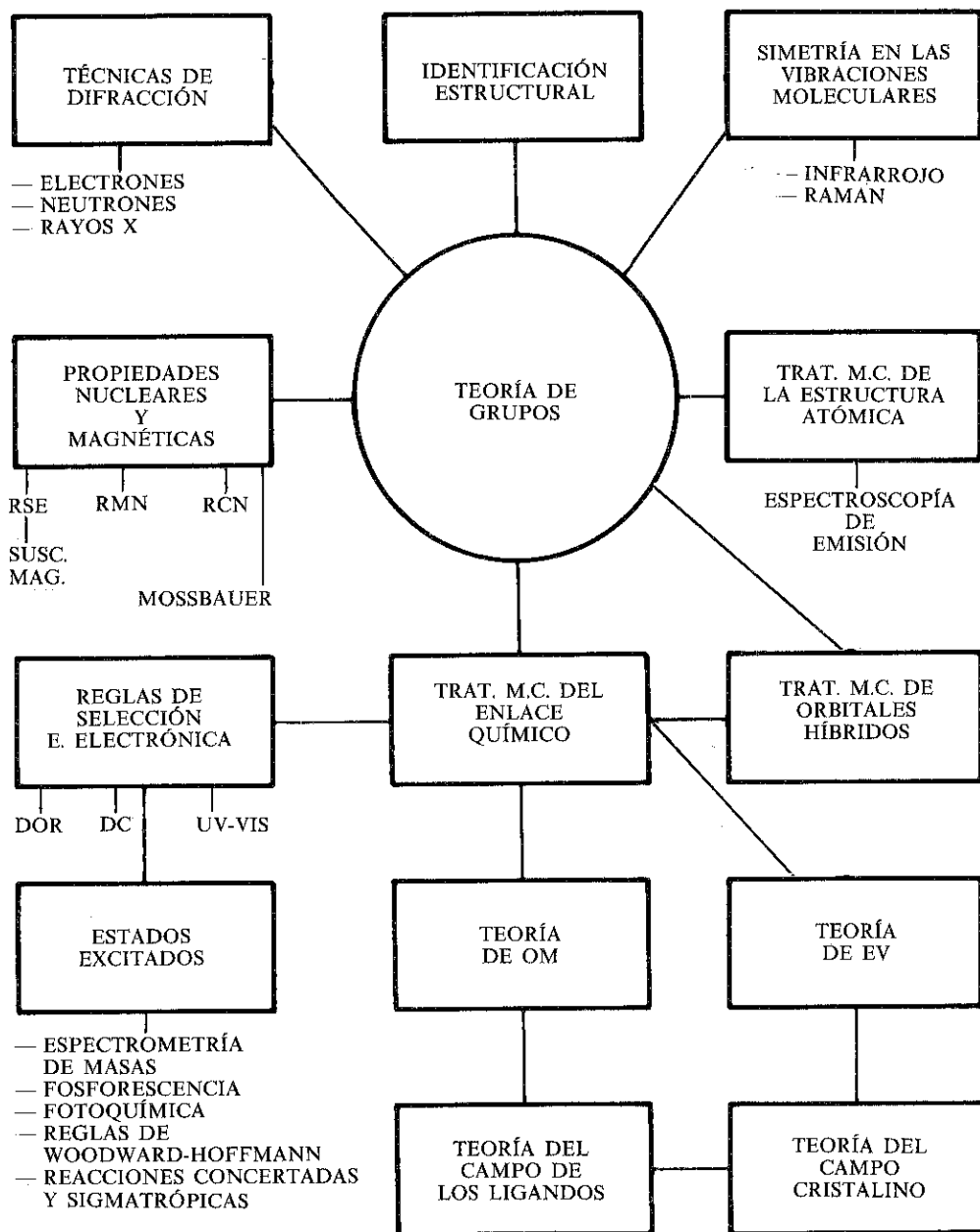


Figura 2.—Relación entre la teoría de grupos y algunas de las teorías y técnicas espectroscópicas más importantes en Química. Significado de las abreviaturas: TRAT. M.C., tratamiento mecánico-cuántico; RSE, resonancia de spin electrónico; RMN, resonancia magnética nuclear; RCN, resonancia de cuadrupolo nuclear; SUSC. MAG., susceptibilidad magnética; MOSSBAUER, espectroscopía Mossbauer; E. ELECTRÓNICA, espectroscopía electrónica; DOR, dispersión óptica rotatoria; DC, dicroísmo circular; UV-VIS, ultravioleta-visible; OM, orbitales moleculares; EV, electrones de valencia.

EXPLICACIONES COMPLEMENTARIAS

La degeneración accidental aparece con poca frecuencia, excepto en aquellos sistemas en los que el hamiltoniano incluye un parámetro que varía de forma continua, como por ejemplo la intensidad de un campo eléctrico o magnético. En estos casos, para ciertos valores del parámetro en cuestión, puede aparecer degeneración accidental al coincidir o cruzarse dos niveles de energía. Este tipo de degeneración es excepcional, impredecible y normalmente fácil de reconocer cuando tiene lugar. Generalmente, un estudio más profundo muestra que o bien no es exacto que exista degeneración o no se ha advertido la presencia de cierta simetría en el hamiltoniano que explicaría o justificaría la degeneración.

Hay otra excepción a la afirmación de que la representación a la que pertenece (o para la que son base) las funciones de onda de un nivel degenerado es irreducible. Puede darse en moléculas cuyo grupo puntual posea RI monodimensionales con caracteres complejos, como por ejemplo en los grupos C_n . Según indicamos en el apartado 3.1, zona 4, del Tema 13, este tipo de RI se agrupan por parejas de modo que uno de los conjuntos de caracteres es el complejo conjugado del otro. Al par de RI complejas conjugadas se le denomina E , símbolo usado en la notación de Mulliken para las RI bidimensionales, indicando niveles de energía doblemente degenerados. La razón de ello es la siguiente. Si tomamos complejos conjugados en la ecuación de Schrödinger: $(\hat{H}\psi)^* = (E\psi)^*$. El operador $\hat{H}$, según hemos visto, no contiene magnitudes complejas

(siempre que no se aplique un campo magnético), es un operador real, y los valores de E también son reales, por lo que:

$$\hat{H}\psi^* = E\psi^*$$

Es decir, la función ψ^* , compleja conjugada de ψ , es también función propia de $\hat{H}$, con el mismo valor propio E . Si ψ es real, $\psi^* = \psi$, y esta función será base para una RI con caracteres reales. Supongamos ahora que ψ es compleja. Al aplicar un operador de simetría $\hat{R}$:

$$\hat{R}\psi = r\psi$$

donde r es el carácter de la RI monodimensional Γ para la que ψ es base. Entonces tenemos que:

$$\hat{R}\psi^* = r^*\psi^*$$

de modo que ψ^* será base para otra RI monodimensional Γ^* cuyos caracteres r^* son los complejos conjugados de los de Γ .

Por tanto, si una molécula posee un nivel de energía asociado a una función de onda base para una RI monodimensional Γ de caracteres complejos, dicho nivel debe ser degenerado, pues según acabamos de ver existe otra función propia de H con el mismo valor propio de energía, su compleja conjugada. Esta última función es base para una RI diferente Γ^* , compleja conjugada de la anterior. Ambas RI aparecerán siempre emparejadas al reducir representaciones.

Bibliografía

1. E. WIGNER: *Gruppentheorie und ihre Anwendung auf Quantenmechanik der Atomspektren*, Braunschweig (1931). Versión en inglés: Texto de la referencia 3 citado en el apartado de bibliografía correspondiente al Tema 13.
2. C. ECKART: *Rev. Mod. Phys.*, **2**, 344, 1930.
3. E. BAUER: *Introduction a la théorie des groupes*, París, 1933.
4. VAN DER WAERDEN: *Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik*, Springer, Berlin, 1932.
5. H. WEYL: *Theory of Groups and Quantum Mechanics*, Methuen, London, 1931.
6. V. HEINE: *Group Theory in Quantum Mechanics*, Pergamon Press, Oxford, 1960.
7. G. YA. LYUBARSKII: *The Application of Group Theory in Physics*, Pergamon Press, Oxford, 1960.
8. C. D. H. CHISHOLM: *Group Theoretical Techniques in Quantum Chemistry*, Academic Press, New York, 1976.
9. I. G. KAPLAN: *Symmetry of Many-Electron Systems*, Academic Press, New York, 1975.
10. D. M. BISHOP: *Group Theory and Chemistry*, Apéndice A.6-1, pág. 113, Clarendon Press, Oxford, 1973.
11. E. CHARNEY: *The Molecular Basis of Optical Activity*, págs. 148-153, John Wiley, New York, 1979.
12. S. B. PIEPHO y P. N. SCHATZ: *Group Theory in Spectroscopy (With Applications to Magnetic Circular Dichroism)*, Wiley-Interscience, New York, 1973.
13. S. L. ALTMANN: *Induced Representations in Crystals and Molecules: Point, Space and Nonrigid Molecules Groups*, Academic Press, London, 1978.
14. C. J. BRADLEY y A. P. CRACKNELL: *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids*.

Representation Group Theory of Point Groups and Space Groups, Oxford Univ. Press, Oxford, 1972.

15. J. C. DONINI: *Recent Advances in Group Theory and Their Application to Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1979.
16. G. S. EZRA: *Symmetry Properties of Molecules*, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
17. P. R. BUNKER: *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1979.
18. M. HAMMERMESH: *Group Theory and its Application to Physical Problems*, Addison-Wesley, Reading (Mass.), USA, 1962.
19. V. HEINE: *Group Theory in Quantum Mechanics. An Introduction to Present Usage*, Pergamon, Oxford, 1964.
20. R. KEOWN: *An Introduction to Group Representation Theory*, Academic Press, 1975.
21. W. LEDERMANN: *Introduction to Group Characters*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1977.
22. E. M. LOEBL (ed.): *Group Theory and its Applications*, Academic Press, New York, vol. 1, 1968, vol. 2, 1971, vol. 3, 1974.
23. B. L. SILVER: *Irreducible Tensor Methods. An Introduction for Chemists*, Academic Press, New York, 1976.
24. N. V. V. S. SWAMY y M. A. SAMUEL: *Group Theory Made Easy for Scientists and Engineers*, John Wiley, New York, 1979.
25. W. K. TUNG: *Group Theory in Physics. An Introduction to Symmetry Principles, Group Representations, and Special Functions in Classical and Quantum Physics*, Wiley, New York, 1984.
26. I. N. LEVINE: *Química Cuántica*, Editorial AC, Madrid, 1977.

Textos de apoyo

- D. S. SCHONLAND: *Molecular Symmetry. An Introduction to Group Theory and its Uses in Chemistry*, Cap. 6, apartado 6.6, págs. 109-116; y cap. 7, págs. 117-137. Van Nostrand Reinhold, London, 1965.
- D. M. BISHOP: *Group Theory and Chemistry*, Cap. 7, apartado 7.6, págs. 125-128; y cap. 8, págs. 151-163, Clarendon Press, Oxford, 1973.
- F. A. COTTON: *La teoría de grupos aplicada a la Química*, cap. 5, Editorial Limusa, México, 1977. O bien Chap. 5 de la tercera edición del libro del mismo autor (*Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., Wiley, U.K., 1990).

Lecturas recomendadas

- D. C. HARRIS y M. D. BERTOLUCCI: *Symmetry and Spectroscopy*, cap. 2 (A skirmish with quantum mechanics), págs. 62-92, Oxford Univ. Press, New York, 1978.

ACTIVIDADES RECOMENDADAS

1. Una aproximación a la función potencial de una molécula diatómica homonuclear puede expresarse mediante el desarrollo en serie:

$$U(x) = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + \dots$$

Donde x es la distancia núcleo-núcleo. Basándose en la simetría de la molécula, deducir qué términos del desarrollo deben ser iguales a cero.

2. Haciendo uso de las tablas de caracteres (Ref. 13 del Tema 13) compruebe que sólo son posibles transiciones electrónicas ópticamente activas en moléculas que no tienen ningún eje S_p ($p = 1, 2, 3, \dots$) Recuerde que $S_1 = \sigma$ y $S_2 = i$.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1. Construir el término de energía potencial de interacción núcleo-electrón de la molécula de amoníaco y comprobar su invarianza frente a las operaciones de simetría del grupo puntual de esta molécula.
2. Empleando argumentos de simetría determinar cuál es la máxima degeneración posible en los niveles de energía de los siguientes sistemas:
 - a) Partícula confinada en el interior de un tetraedro regular.
 - b) OM de una molécula icosaédrica.
 - c) OM de las moléculas de benceno y antraceno.
3. En el apartado 4 del Tema 12 se construyó una representación reducible Γ del grupo de simetría de la molécula de amoníaco (Fig. 7, Tema 12) sobre la base de los tres OM σ N—H ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$). Reducir esta representación y obtener tres combinaciones lineales de estos OM σ que sean base para la representación suma directa, es decir, para cada una de las RI que aparecen al reducir Γ .
4. Los seis OA p que intervienen en la formación del sistema OM π de la molécula de *trans-trans*-hexatrieno forman base para una representación del grupo de simetría de esta molécula. Reducir esta representa-

ción y encontrar una base formada a partir de OA p en la que la representación aparezca en forma totalmente reducida.

5. Determinar las representaciones producto directo $E \times E$ (RI del grupo C_{4v}); $A_1 \times E$, $A_1 \times A_2$ y E^2 (grupo C_{3v}). Reduciéndolas a suma de RI.
6. ¿Por qué están prohibidas las transiciones de dipolo eléctrico $d - d$ en complejos de metales de transición de estructura octaédrica?
7. El estado fundamental de la molécula de ciclopropano pertenece a la especie de simetría totalmente simétrica de su grupo puntual, mientras que los estados vibracionales excitados pertenecen a las distintas especies del grupo. De las transiciones que parten del estado fundamental, ¿cuáles pueden dar lugar a bandas de absorción en espectroscopía infrarroja?, ¿estarán polarizadas?
8. Deducir las posibles transiciones de dipolo eléctrico y dipolo magnético permitidas y prohibidas, así como su polarización, en una molécula de simetría C_{4v} .
9. ¿Qué transiciones de cuadrupolo eléctrico estarán prohibidas en una molécula de simetría C_{2h} ?

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1. Consideremos que un electrón de la molécula está situado en un punto P , (Fig. 3). Según [14.5], para ese electrón el término de energía potencial de interacción núcleo-electrón es:

$$V_{\text{Ne}} = -e^2 \left(\frac{7}{r_0} + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} \right)$$

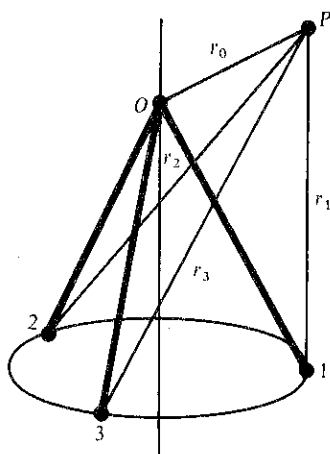


Figura 3

Cualquier operación de simetría del grupo de esta molécula, C_{3v} , deja invariante al átomo de nitrógeno e intercambia los átomos de hidrógeno 1, 2 y 3 (Fig. 3). Por tanto, su efecto sobre V_{Ne} será intercambiar el orden de los tres últimos sumandos; es decir, V_{Ne} será invariante. Haciendo lo mismo para los demás electrones de la molécula se puede concluir que el término de energía potencial de interacción núcleo-electrón es invariante frente a las operaciones de simetría del grupo C_{3v} .

2. Las funciones propias del operador hamiltoniano de estos sistemas deben ser base para RI de sus grupos de simetría. El número de funciones propias necesario para formar base de una RI es igual a la dimensión de dicha RI. Consultando las tablas de caracteres de los grupos correspondientes a dichos sistemas se obtiene directamente:

a) Simetría T_d . RI de mayor dimensión: T_1 y T_2 . Máxima degeneración posible: 3.

b) Simetría I_h . RI: H_g y H_u . Máxima degeneración posible: 5.

c) Molécula de benceno: simetría D_{6h} . RI: E_{1g} , E_{2g} , E_{1u} y E_{2u} . Máxima degeneración posible: 2.

Molécula de antraceno: simetría D_{2h} . RI monodimensionales. No hay degeneración.

En todos estos ejemplos nos referimos a la degeneración normal. La posibilidad de degeneración accidental no se considera.

Una molécula icosaédrica tiene simetría más elevada que el sistema tetraédrico propuesto, y éste a su vez que la molécula de benceno (grupo de simetría intermedia). La molécula de menor simetría es la de antraceno. Se observa que al disminuir la simetría disminuye también la posibilidad de degeneración. En las tablas de caracteres se puede comprobar que esta relación entre simetría y degeneración es general. Al estudiar los sistemas mecano-cuánticos de la partícula en una caja mono, bi y tridimensional, se advierte que en la caja monodimensional no existe degeneración, en la bidimensional (D_{2h} y D_{4h}) sólo si las dos dimensiones de la caja son iguales (D_{4h}) pueden aparecer estados doblemente degenerados, y en la tridimensional no existe cuando las tres dimensiones son distintas (D_{2h}); hay estados doblemente degenerados cuando dos de ellas son iguales (D_{4h}) y triplemente degenerados cuando son iguales las tres (caja cúbica: T_d).

Para un estudio del tratamiento mecanocuántico de estos sistemas véanse las páginas 80 a 86 de la referencia indicada en el apartado de lecturas recomendadas del presente tema y el capítulo 2 de la referencia 26.

Estos son ejemplos de cómo la teoría de grupos permite obtener información sobre las soluciones de la ecuación de Schrödinger sin resolverla.

3. En el apartado 4 del Tema 12 se redujo Γ a $\Gamma_1 \oplus \Gamma_3$ (en la notación de Schoënfliés $A_1 \oplus E$), como puede comprobar ahora fácilmente aplicando la ecuación [13.17]. Construyamos los operadores de proyección $\hat{P}^{(A_1)}$ y $\hat{P}^{(E)}$ según [14.38]:

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(A_1)} &= \hat{I} + \hat{C}_3 + \hat{C}_3^{-1} + \hat{\sigma}_v + \hat{\sigma}'_v + \hat{\sigma}''_v \\ \hat{P}^{(E)} &= 2\hat{I} - \hat{C}_3 - \hat{C}_3^{-1}\end{aligned}$$

Aplicando $\hat{P}^{(A_1)}$ a σ_1 :

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(A_1)}\sigma_1 &= \hat{I}\sigma_1 + \hat{C}_3\sigma_1 + \hat{C}_3^{-1}\sigma_1 + \hat{\sigma}_v\sigma_1 + \hat{\sigma}'_v\sigma_1 + \hat{\sigma}''_v\sigma_1 = \\ &= \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_1 + \sigma_3 + \sigma_2 = 2(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)\end{aligned}$$

Como puede comprobar, esta combinación lineal es base para la RI A_1 . Debido a que σ_1 , σ_2 y σ_3 son ortonormales, al normalizar la combinación lineal se tiene que el producto escalar es $1^2 + 1^2 + 1^2 = 3$, y por tanto la función normalizada es:

$$S^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$$

El mismo resultado se obtiene aplicando $\hat{P}^{(A_1)}$ a σ_2 y σ_3 . Vamos a determinar las dos restantes funciones de base para la representación suma directa. Aplicando ahora $\hat{P}^{(E)}$ a σ_1 , σ_2 y σ_3 resultan las tres funciones:

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(E)}\sigma_1 &= 2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3, \quad \hat{P}^{(E)}\sigma_2 = 2\sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_1, \\ \hat{P}^{(E)}\sigma_3 &= 2\sigma_3 - \sigma_1 - \sigma_2\end{aligned}$$

que no son linealmente independientes pues su suma es cero (como era de esperar, pues $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$ es base para A_1 y en consecuencia $\hat{P}^{(E)}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = \hat{P}^{(E)}\sigma_1 + \hat{P}^{(E)}\sigma_2 + \hat{P}^{(E)}\sigma_3$ debe anularse). Podemos elegir una de ellas, por ejemplo $\hat{P}^{(E)}\sigma_1$ y la diferencia entre las otras dos $\hat{P}^{(E)}\sigma_2 - \hat{P}^{(E)}\sigma_3$. Se obtienen así dos funciones $2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3$ y $3(\sigma_2 - \sigma_3)$ que una vez normalizadas quedan así:

$$S_a^{(E)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3) \quad \text{y} \quad S_b^{(E)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_3)$$

y su producto escalar es:

$$(S_a^{(E)}, S_b^{(E)}) = \frac{1}{\sqrt{12}}[2 \cdot 0 + (-1) \cdot 1 + (-1) \cdot (-1)] = 0$$

es decir, son ortogonales entre sí, y forman base para la RI E . Puede verificar también que $S_a^{(E)}$ y $S_b^{(E)}$ son ortogonales a $S^{(A_1)}$. Podemos concluir que $S^{(A_1)}$, $S_a^{(E)}$ y $S_b^{(E)}$ son base para una representación equivalente a la representación Γ del apartado 4 del Tema 12 en la que las matrices aparecen en forma totalmente reducida o factorizada en bloques, precisamente la representación suma directa $A_1 \oplus E$ ($\Gamma_1 \oplus \Gamma_3$), obtenida entonces mediante una transformación de semejanza y ahora mediante un cambio de base.

Podríamos haber ahorrado tiempo en la determinación de $S^{(A_1)}$ considerando simplemente que la combinación lineal suma es invariante frente a las operaciones de simetría del grupo, pues éstas intercambian entre sí los orbitales, es decir, solamente el orden de los sumandos. La experiencia en este tipo de ejercicios demuestra que muchas veces no es necesario recurrir a los operadores de proyección para obtener combinaciones lineales de la simetría adecuada.

4. La molécula de *trans-trans*-hexatrieno pertenece al grupo C_{2h} (Fig. 4). Los seis orbitales $p\pi$ ($\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots, \phi_6$) forman base para una representación matricial del grupo de simetría de la molécula

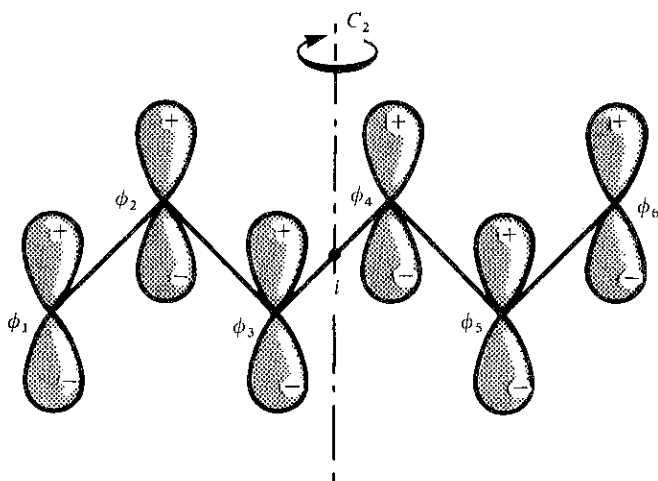


Figura 4

cuyos caracteres son:

C_{2h}	I	C_2	i	σ_h
Γ_π	6	0	0	-6

Las operaciones C_2 e i intercambian entre sí los orbitales (elementos de la diagonal principal iguales a 0) y la operación σ_h cambia de signo cada uno de ellos, transforma su lóbulo positivo en el negativo y viceversa (elementos de la diagonal principal iguales a -1).

Reduciendo esta representación mediante [13.17]:

$$\Gamma_\pi = 3B_g \oplus 3A_u$$

Debemos encontrar seis combinaciones lineales, tres de la especie B_g y otras tres de la A_u :

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(B_g)} &= \hat{I} - \hat{C}_2 + \hat{i} - \hat{\sigma}_h \\ \hat{P}^{(B_g)}\phi_1 &= \hat{I}\phi_1 - \hat{C}_2\phi_1 + \hat{i}\phi_1 - \hat{\sigma}_h\phi_1 = \phi_1 - \phi_6 - \phi_6 + \phi_1 = \\ &= 2(\phi_1 - \phi_6)\end{aligned}$$

normalizando:

$$S_1^{(B_g)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_6)$$

Aplicando ahora $\hat{P}^{(B_g)}$ a ϕ_2 y ϕ_3 se obtendrán:

$$S_2^{(B_g)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_5) \quad \text{y} \quad S_3^{(B_g)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 - \phi_4)$$

Estas tres funciones tienen simetría, o son bases para, B_g .

Para la especie A_u :

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(A_u)} &= \hat{I} + \hat{C}_2 - \hat{i} - \hat{\sigma}_h \\ \hat{P}^{(A_u)}\phi_1 &= \phi_1 + \phi_6 + \phi_6 + \phi_1 = 2(\phi_1 + \phi_6) \\ S_1^{(A_u)} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_6)\end{aligned}$$

y procediendo análogamente para ϕ_2 y ϕ_3 se obtendrán:

$$S_2^{(A_u)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_5) \quad ; \quad S_3^{(A_u)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 + \phi_4)$$

Estas seis funciones, combinaciones lineales de los OA $p\pi$, son base para la representación suma directa $3B_g \oplus 3A_u$, equivalente a la representación original Γ_π .

5. $E \times E$ (C_{4v}):

El producto directo $E \times E$ se puede simbolizar también como E^2 . Una base para E es (x, y) y otra (xz, yz) . Por tanto, la representación producto directo podría formarse a partir de la base (x^2z, xyz, yxz, y^2z) donde el orden de los productos es importante, así xyz e yxz hay que considerarlos como dos productos diferentes para generar correctamente la representación. Sólo es necesario obtener una matriz de un elemento de cada clase:

$$\begin{array}{ccccc}
 I & C_4 & C_2 & \sigma_v & \sigma_d \\
 \left(\begin{array}{ccc} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} & & 1 \\ & -1 & \\ -1 & & \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 1 & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 1 & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} & & 1 \\ & 1 & \\ 1 & & \end{array} \right)
 \end{array}$$

Se han escrito únicamente los elementos distintos de cero. La representación $E \times E$ es de dimensión 4, por tanto reducible, y además no está en forma diagonal. Una matriz que diagonaliza estas matrices es:

$$X = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

Efectuando la transformación de semejanza $X^{-1}\Gamma_{E \times E}(R)X$ con cada matriz de $E \times E$, $\Gamma_{E \times E}(R)$, se obtiene:

$$\begin{array}{ccccc}
 I & C_4 & C_2 & \sigma_v & \sigma_d \\
 \left(\begin{array}{ccc} \textcircled{1} & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} \textcircled{-1} & & \\ & -1 & \\ & & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} \textcircled{1} & & \\ & 1 & \\ & & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} \textcircled{1} & & \\ & -1 & \\ & & -1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} \textcircled{-1} & & \\ & 1 & \\ & & -1 \end{array} \right)
 \end{array}$$

La representación está ahora en forma totalmente reducida y podemos ver claramente las RI contenidas en $E \times E$. Se encierran con un círculo los caracteres de una de ellas, la B_1 . Comparando los caracteres con los de una tabla del grupo C_{4v} es claro que:

$$E \times E = A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$$

El mismo proceso se efectúa rápidamente multiplicando los caracteres de E por sí mismos:

C_{4v}	I	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
E	2	0	-2	0	0
$E \times E$	4	0	4	0	0

y reduciendo $E \times E$ según [13.17].

$A_1 \times E$, $A_1 \times A_2$ y E^2 (C_{3v}):

Observando la tabla de caracteres se obtiene directamente

C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
$A_1 \times E$	2	-1	0
$A_1 \times A_2$	1	1	-1
E^2	4	1	0

Comparando los caracteres de las representaciones $A_1 \times E$ y $A_1 \times A_1$ con los de la tabla es evidente que

$$A_1 \times E = E \quad \text{y} \quad A_1 \times A_2 = A_2$$

Al multiplicar por la RI totalmente simétrica del grupo se obtiene siempre la representación correspondiente al otro factor.

Para el producto directo $E \times E \equiv E^2$ puede también advertirse directamente que:

$$E^2 = A_1 \oplus A_2 \oplus E$$

o bien, llegar a este resultado aplicando [13.17].

6. Las transiciones de dipolo eléctrico $d - d$ en complejos octaédricos están prohibidas por simetría. Es un caso particular de la regla de selección de Laporte. La paridad de los estados inicial y final es la misma ($l = 2$, paridad: par).

Si consultamos la tabla de caracteres del grupo O_h vemos que los orbitales (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy}) son base para la RI T_{2g} y los (d_{z^2} , $d_{x^2 - y^2}$) para la E_g . Es decir, se trata de transiciones $g \rightarrow g$ (par $\rightarrow$ par) y por tanto el momento de transición será:

$$\langle \psi_g | \hat{\mu} | \psi_g \rangle = 0$$

Ya que la función integrando $\psi_g^* \hat{\mu} \psi_g$ será impar o antisimétrica, u , respecto de la inversión (el operador $\hat{\mu}$ también lo es), es decir, no puede ser base o contener la RI totalmente simétrica del grupo A_{1g} (par).

7. Consultando la tabla de caracteres del grupo D_{3h} , zona 5, se deduce directamente que sólo las transiciones:

$$A'_1 \rightarrow E' \quad \text{y} \quad A'_1 \rightarrow A''_2$$

están permitidas y darán lugar a bandas de absorción en infrarrojo. Las del primer tipo serán plano-polarizadas en xy ó ($\perp$) y las del segundo estarán polarizadas en la dirección z ($\parallel$).

8. Obtengamos primero los posibles productos directos entre cada dos RI del grupo C_{4v} :

C_{4v}	A_1	A_2	B_1	B_2	E
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E
A_2		A_1	B_2	B_1	E
B_1			A_1	A_2	E
B_2				A_1	E
E					$A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$

La tabla es simétrica respecto de su diagonal principal y por ello no se escriben en la tabla los productos directos simétricos. Teniendo en cuenta la información contenida en la tabla de caracteres y en esta tabla de productos directos podemos construir la siguiente tabla de transiciones permitidas:

C_{4v}	A_1	A_2	B_1	B_2	E
A_1	$\mu_{\parallel}$	$m_{\parallel}$	—	—	$\mu_{\perp} m_{\perp}$
A_2		$\mu_{\parallel}$	—	—	$\mu_{\perp} m_{\perp}$
B_1			$\mu_{\parallel}$	$m_{\parallel}$	$\mu_{\perp} m_{\perp}$
B_2				$\mu_{\parallel}$	$\mu_{\perp} m_{\perp}$
E					$\mu_{\parallel}$

Veamos, por ejemplo, una transición de dipolo eléctrico entre los estados B_1 y E , $B_1 \times E = E$. Este tipo de transiciones están permitidas por las componentes x e y del operador momento de dipolo eléctrico, pero no por la componente z , son planopolarizadas, lo que se indica en la tabla mediante $\mu_{\perp}$. También es magnéticamente permitida, (R_x, R_y) , y planopolarizada, lo que se indica así: $m_{\perp}$. La transición $A_2 \rightarrow A_2$, $A_2 \times A_2 = A_1$, no es magnéticamente permitida, pero sí eléctricamente debido a la componente z del operador de momento de dipolo eléctrico, y está polarizada en la dirección de dicha componente, $\mu_{\parallel}$. Las transiciones eléctrica y magnéticamente prohibidas, como la $A_2 \rightarrow B_1$ ($A_2 \times B_1 = B_2$) se indican con un guión —. En la transición de dipolo magnético $E \rightarrow E$ si ambos estados son independientes, se podrá encontrar una función base para A_2 que haga que la transición sea permitida. Pero si los dos estados E no son independientes no es posible encontrar una función independiente de simetría A_2 y el momento de transición será cero.

9. Estarán permitidas todas las transiciones entre estados de la misma paridad: $g \rightarrow g$ y $u \rightarrow u$. Es decir, entre estados en los que el producto directo de sus especies de simetría es g : A_g ó B_g . Ya que sólo para estas especies del grupo son base las funciones cuadráticas x^2 , y^2 , z^2 , xy , xz e yz .

Prohibidas estarán las transiciones $g \nrightarrow u$ y $u \nrightarrow g$. La especie resultante del producto directo de las especies de ambos estados será siempre u : A_u ó B_u . Para estas especies no son base las funciones cuadráticas citadas.

Tema 15

SIMETRIA, TEORIAS DEL ENLACE QUIMICO Y ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA

ESQUEMA/RESUMEN

ORBITALES DE SIMETRÍA

- CLAS
- Simplificación de la aproximación de Hückel

ORBITALES HÍBRIDOS

ORBITALES MOLECULARES PARA MOLÉCULAS AB_n

COMPUESTOS DE METALES EN «SANDWICH»

SIMETRÍA DEL CAMPO LIGANDO

- Desdoblamiento de términos en un entorno químico

ALTERACIONES DE LA SIMETRÍA. TABLAS DE CORRELACIÓN

SIMETRÍA Y ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

OBJETIVOS

En este tema vamos a ver cómo considerando la simetría de las moléculas se facilita la resolución de su ecuación de Schrödinger electrónica [14.11] descrita en el tema anterior.

En primer lugar, siguiendo el procedimiento de OM-CLOA, utilizaremos combinaciones lineales de orbitales atómicos adaptadas a la simetría de la molécula (CLAS), con lo que se simplificará el cálculo de las integrales en las que intervienen. Asimismo, teniendo en cuenta los requerimientos de simetría para los orbitales híbridos y para los orbitales moleculares (OM) de moléculas de tipo AB_n , comprobaremos cómo se simplifica considerablemente la construcción u obtención de estos orbitales.

Empleando argumentos de simetría también es posible predecir cualitativamente las alteraciones de los estados y términos espectrales de un ion, átomo o molécula cuando se producen perturbaciones o cambios que modifican su simetría.

Finalmente se indicarán las transiciones espectrales entre estos estados electrónicos permitidas y prohibidas por simetría.

Dentro de este contexto, los objetivos del presente tema son:

1. Entender claramente el concepto de CLAS y su utilidad en los procedimientos de cálculo de OM.

2. Entrenarse en la obtención de funciones con ciertas propiedades de simetría y predecir resultados cualitativos de la ecuación de Schrödinger electrónica para sistemas con simetría.
3. Saber deducir los efectos que sobre los estados de un sistema puede producir un cambio de simetría.
4. Conocer los criterios que determinan si una transición espectral entre estados electrónicos está permitida o prohibida por simetría.

No es objeto de este tema la descripción detallada de las distintas teorías sobre el enlace químico. Suponemos que el alumno ha tenido ocasión de conocer, al menos sus fundamentos, en cursos anteriores. En todo caso, si al estudiar el tema se le plantean dificultades a este respecto, puede ayudarle la lectura del capítulo 10 de la referencia 1, donde se hace un resumen de estas teorías, o bien de las referencias 2 a 5 para un estudio más profundo.

1. ORBITALES DE SIMETRIA

En la ecuación de Schrödinger [14.11] para una molécula poliatómica, se observa que el hamiltoniano electrónico no relativista, $\hat{H}_{el}$ [14.9] contiene un término de interacción electrón-electrón (ver [14.5]) que mezcla las coordenadas electrónicas (las «posiciones» de cada electrón dependen de las de los demás, es decir sus coordenadas están correlacionadas) e impide que la ecuación sea separable en coordenadas de cada electrón, y pueda obtenerse la solución exacta fácilmente. Hay que recurrir, por ello, a ciertas aproximaciones. En la teoría de orbitales moleculares (OM) se hacen las siguientes:

- 1.^a Las funciones de onda electrónicas, ψ_{el} , se construyen a partir de orbitales moleculares que se extienden, en general, a toda la molécula.
- 2.^a La forma de estos OM se restringe a combinaciones lineales de orbitales atómicos (CLOA), ϕ_i :

$$\psi_k = \sum_i c_{ki} \phi_i \quad [15.1]$$

- 3.^a Se tratan de forma independiente la parte de la función de onda en la que intervienen electrones σ y en la que intervienen electrones π .
- 4.^a Finalmente, dependiendo de los métodos empleados, se hacen aproximaciones sobre el valor de algunas integrales, métodos

semiempíricos, por ejemplo, el de Hückel, o bien se establecen determinados parámetros variables en las expresiones de los OM y se minimiza el valor esperado de la energía:

$$\bar{E}_{el} = \frac{\int \psi_{el}^* \hat{H}_{el} \psi_{el} d\tau}{\int \psi_{el}^* \psi_{el} d\tau} \quad [15.2]$$

con respecto a dichos parámetros variables (cálculo variacional), métodos *ab initio*.

La simetría de una molécula puede hacerse intervenir en la solución aproximada de su ecuación de Schrödinger electrónica de dos modos. Primeramente, $\hat{H}_{el}$ conmuta con los operadores de simetría $\hat{R}$ del grupo de la molécula, [14.24], por tanto, según vimos en el apartado 14.1, las funciones de onda electrónicas son base para RI del grupo, y pueden clasificarse en especies de simetría. Cuando se utilizan OM aproximados, cada OM debe tener lógicamente la misma simetría, o en otras palabras, pertenecer a la misma especie que la función electrónica que aproxima o en la que interviene (para una demostración rigurosa consultar la referencia 6). Al construir los OM deben emplearse, por ello, combinaciones lineales de orbitales atómicos que sean base para RI, es decir, que estén de acuerdo o se «adaptan» a la simetría de la molécula. Son las denominadas *combinaciones lineales adaptadas a la simetría* (CLAS, o bien SALC en la bibliografía inglesa), *orbitales de simetría* u *orbitales de grupo*, S_m .

En segundo lugar, otra consecuencia de la invarianza de $\hat{H}_{el}$ frente a $\hat{R}$, es que integrales del tipo [14.54] que aparecerán al resolver la ecuación de Schrödinger serán cero a menos que las funciones de onda que intervienen sean base para la misma RI. De aquí que empleando orbitales de simetría para resolver dicha ecuación se evite el cálculo de las integrales que no reúnan el anterior requisito.

Para obviar el problema del término de interacción electrón-electrón de $\hat{H}_{el}$, en la aproximación de Hartree-Fock o del campo autoconsistente (SCF) la función de onda electrónica ψ_{el} (1, 2, ..., n), donde los números 1, 2, ..., n representan las coordenadas de los n electrones de la molécula, se expresa de forma aproximada a partir de funciones que dependen de las coordenadas de un solo electrón; estas funciones son los denominados *orbitales moleculares*. Al utilizar funciones independientes para cada electrón se desprecia la correlación que existe entre la posición de cada

electrón y las de los demás. El error cometido con esta aproximación en la energía electrónica se denomina, por ello, *energía de correlación*.

La expresión de ψ_{el} debe verificar dos leyes fundamentales. Cada electrón debe ser tratado en la misma de igual manera, ya que son indistinguibles, y ψ_{el} debe cambiar de signo al intercambiar dos de los electrones, es decir debe ser antisimétrica respecto al intercambio, lo que conduce al principio de exclusión de Pauli. Ambas condiciones las satisfacen las expresiones conocidas como *determinantes de Slater*:

$$\psi_{el}(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad [15.3]$$

donde cada elemento del determinante $\psi_k(j)$ simboliza el OM k en función de las coordenadas del electrón j , se dice que el electrón j ocupa el OM k . Una expresión más completa de los determinantes de Slater requeriría que cada OM $\psi_k(j)$ estuviese multiplicado por la correspondiente función de spin $\alpha(j)$ o $\beta(j)$, de manera que cada elemento del mismo sería un *spin-orbital* $\psi_k(j)\alpha(j)$ o $\psi_k(j)\beta(j)$.

Introduciendo [15.3] en [15.2] y haciendo un cálculo variacional para minimizar E_{el} se obtiene un conjunto de ecuaciones diferenciales *mono-electrónicas*, ecuaciones de Hartree-Fock, cuya deducción alargaría innecesariamente este apartado. Estas ecuaciones tienen la forma:

$$\hat{H}^{ef}(k)\psi_k(k) = \epsilon_k\psi_k(k) \quad k = 1, 2, \dots, n \quad [15.4]$$

donde ϵ_k son constantes denominadas energías orbitales y $\hat{H}^{ef}$ es el operador hamiltoniano de Hartree-Fock efectivo, llamado también simplemente operador de Hartree-Fock y representado a veces por $\hat{F}$. Este operador en unidades atómicas para un electrón dado, por ejemplo el 1, es:

$$\hat{H}^{ef}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad [15.5]$$

El primer término de $\hat{H}^{ef}$ en [15.5] es el operador de energía cinética de un electrón, el segundo es el operador de energía potencial para las atracciones entre un electrón y los núcleos de la molécula. Los operadores

$\hat{J}_j$ y $\hat{K}_j$ están relacionados con los operadores $1/\hat{r}_{ij}$ de $\hat{H}_{el}$. [14.9], sus expresiones pueden consultarse en las referencias 3 y 4. $\hat{J}_j$ se denomina *operador de Coulomb* porque conduce a términos de energía correspondientes a repulsiones entre nubes de carga. $\hat{K}_j$ es el *operador de canje*, que no tiene una interpretación física sencilla, sino que proviene del requerimiento de que la función de onda electrónica sea antisimétrica respecto del intercambio de electrones. La suma de este tercer término se extiende a los $n/2$ orbitales espaciales ocupados en la molécula de n electrones. Se advierte claramente la similitud de [15.4] con la ecuación de Schrödinger electrónica [14.11]. Puede demostrarse que $\hat{H}^{ef}(k)$, como sucedía con el operador hamiltoniano original $\hat{H}_{el}$, conmuta con los operadores de simetría $\hat{R}$ del grupo puntual de la molécula, por tanto, los OM ψ_k asociados a una energía orbital ε_k forman un espacio funcional cuya base lo es también de una RI del grupo puntual. Es una situación totalmente análoga a la que describimos para las funciones de onda electrónicas, ψ_{el} , en el tema anterior. Los OM pueden clasificarse, por tanto, en especies de simetría. Como consecuencia de ello, se ha generalizado el uso de los símbolos de las RI para caracterizar o etiquetar a los OM asociados. Una vez se hayan obtenido los OM, ψ_k , la energía total electrónica se calcula a partir de [15.2].

Para resolver las ecuaciones [15.4] en la aproximación OM-CLOA se introducen combinaciones lineales del tipo [15.1], así en general:

$$\begin{aligned}\hat{H}^{ef} \sum_i c_{ki} \phi_i &= \varepsilon_k \sum_i c_{ki} \phi_i \\ \sum_i c_{ki} (\hat{H}^{ef} \phi_i - \varepsilon_k \phi_i) &= 0\end{aligned}$$

multiplicando por ϕ_j :

$$\sum_i c_{ki} (\phi_j \hat{H}^{ef} \phi_i - \phi_j \varepsilon_k \phi_i) = 0$$

e integrando a todo el espacio, se obtiene para cada j :

$$\sum_i c_{ki} (\langle \phi_j | \hat{H}^{ef} | \phi_i \rangle - \varepsilon_k \langle \phi_j | \phi_i \rangle) = 0, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad [15.6]$$

Se llega de esta manera a un sistema de ecuaciones homogéneo en las incógnitas c_{ki} . Para que este sistema tenga solución distinta de la trivial el determinante de los coeficientes debe ser igual a cero:

$$|\langle \phi_j | \hat{H}^{ef} | \phi_i \rangle - \varepsilon_k \langle \phi_j | \phi_i \rangle| = 0 \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, n \\ j = 1, 2, \dots, n \end{matrix} \quad [15.7]$$

es el llamado *determinante secular*, y [15.7] la *ecuación secular* que se escribe usualmente así:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \varepsilon_k S_{11} & H_{12} - \varepsilon_k S_{12} & \cdots & H_{1n} - \varepsilon_k S_{1n} \\ H_{21} - \varepsilon_k S_{21} & H_{22} - \varepsilon_k S_{22} & \cdots & H_{2n} - \varepsilon_k S_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - \varepsilon_k S_{n1} & H_{n2} - \varepsilon_k S_{n2} & \cdots & H_{nn} - \varepsilon_k S_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad [15.8]$$

donde:

$$H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H}^{ef} | \phi_j \rangle \quad \text{y} \quad S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad [15.9]$$

Calculando o haciendo estimaciones sobre el valor de estas integrales es posible evaluar las energías orbitales ε_k mediante la ecuación secular [15.8]. Para cada ε_k la resolución del sistema [15.6] proporciona los coeficientes c_{ki} que definen cada OM, [15.1].

Si, como hemos sugerido anteriormente, en la construcción de los OM en lugar de utilizar directamente CLOA de tipo general, [15.1], se hubiesen empleado combinaciones lineales de orbitales de simetría:

$$\psi_k = \sum_i c_{ki} S_i \quad [15.10]$$

en el determinante secular aparecerían integrales del tipo [15.9]:

$$H_{ij} = \langle S_i | \hat{H}^{ef} | S_j \rangle \quad \text{y} \quad S_{ij} = \langle S_i | S_j \rangle \quad [15.11]$$

El operador $\hat{H}^{ef}$, como $\hat{H}_{el}$, es invariante frente a las operaciones de simetría del grupo de la molécula, es decir, es base para la RI totalmente simétrica, por tanto las integrales [15.11] serán iguales a cero a menos que S_i y S_j sean base para la misma RI del grupo. Se evita así el cálculo de dichas integrales y la ecuación secular resultante es más fácil de resolver. Como veremos seguidamente el determinante secular resulta «factorizado» en bloques de menores dimensiones que el original.

Siguiendo este procedimiento vamos a tratar el caso particular de los OM π de moléculas conjugadas planas. En primer lugar se aplica la

aproximación 3.^a de la teoría de OM enunciada al principio de este apartado, también denominada *aproximación π -electrónica*. La ecuación de Schrödinger electrónica se considera separable en dos ecuaciones que dependen solamente de las coordenadas de los electrones σ y π , respectivamente. En la ecuación para los electrones π se utiliza un hamiltoniano $\hat{H}_\pi$:

$$\hat{H}_\pi = \sum_k \hat{H}^{\text{ef}}(k) \quad [15.12]$$

que promedia las repulsiones entre los electrones π . Se llega así a una ecuación secular [15.8] cuyas integrales se establecen en el método de Hückel, así:

$$H_{ii} = \alpha$$

$$H_{ij} = \begin{cases} \beta & (\text{si } \phi_i \text{ y } \phi_j \text{ corresponden a átomos directamente enlazados}) \\ 0 & (\text{en cualquier otro caso}) \end{cases}$$

$$S_{ij} = \delta_{ij} \quad (\text{delta de Kronecker})$$

En cursos anteriores habrá aplicado este método a distintos sistemas π -electrónicos. Ahora puede comparar el tratamiento efectuado cuando se utilizan orbitales de simetría en lugar de OA en la construcción y posterior resolución de la ecuación secular.

Veamos, por ejemplo, el sistema de OM π en la molécula de trimetilenciclopropano (Fig. 1). La molécula pertenece al grupo D_{3h} .

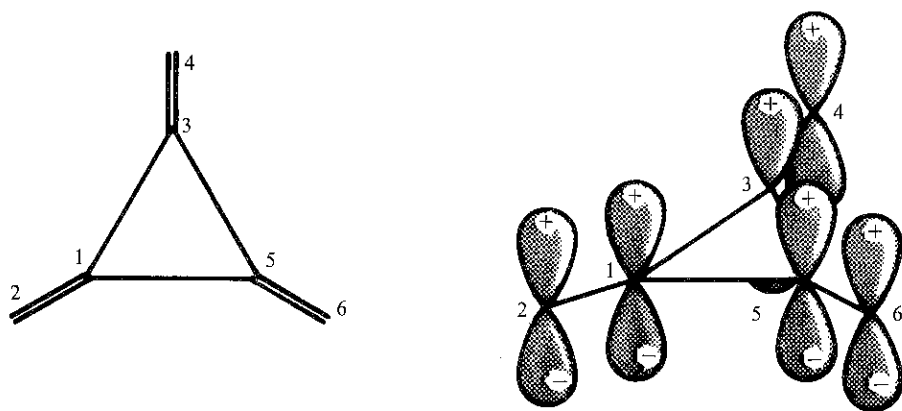


Figura 1.—Geometría de la molécula de trimetilenciclopropano y una posible orientación de los OA π .

Cada átomo de carbono contribuye al sistema π con un OA $p\pi$ orientado en dirección perpendicular al plano molecular. Los seis OA forman base para una representación reducible del grupo D_{3h} (matrices 6×6). Aunque pueden determinarse sus caracteres y reducirse (se lo proponemos como actividad recomendada), es preferible utilizar el grupo generatriz C_{3v} ($D_{3h} = C_{3v} \times \sigma_h$) que es mucho más simple, tiene sólo tres clases frente a las seis del D_{3h} y los cálculos resultan más sencillos. Los caracteres son:

C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_π	6	0	2

Fijándonos solamente en la diagonal principal de cada matriz de la representación, evidentemente la operación I no altera ningún OA de la base, una operación C_3 intercambia entre sí todos los OA y una reflexión σ_v deja inalterados solamente dos de ellos. Reduciendo Γ_π :

$$\Gamma_\pi = 2A_1 \oplus 2E$$

Luego de los seis OM que vamos a obtener dos pertenecerán a la especie A_1 del grupo C_{3v} (se formarán por combinaciones lineales de dos CLAS de esta especie) y los cuatro restantes a la especie E (formados a partir de cuatro CLAS de la especie E). Hemos obtenido un importante resultado para los OM π de esta molécula considerando solamente su simetría y sin haber abordado siquiera la resolución de su correspondiente ecuación de Schrödinger: *de los seis OM habrá dos parejas que serán doblemente degenerados y los dos restantes no tendrán degeneración.*

Obtengamos ahora los dos CLAS A_1 y las cuatro E . Antes de aplicar el operador de proyección podemos advertir que en esta molécula hay dos grupos de OA $p\pi$, el constituido por (ϕ_1, ϕ_3, ϕ_5) y el formado por (ϕ_2, ϕ_4, ϕ_6) . Ningún OA del primer grupo puede transformarse mediante operadores de simetría en OA del segundo grupo y viceversa, pero dentro de cada grupo los OA $p\pi$ son equivalentes. Es evidente, pues, que al aplicar un operador de proyección a un OA $p\pi$ dado obtendremos CLAS en las que sólo intervendrán OA del grupo al que pertenece dicho orbital. Por tanto, las dos CLAS A_1 pueden deducirse fácilmente haciendo consideraciones geométricas, deben ser simétricas respecto a todos los operadores del grupo C_{3v} , luego evidentemente:

$$S_1^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_3 + \phi_5) \quad ; \quad S_2^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_2 + \phi_4 + \phi_6)$$

Al mismo resultado se llegaría aplicando el operador $\hat{P}^{(A_1)}$. Para las CLAS E:

$$\hat{P}^{(E)} = 2\hat{I} - \hat{C}_3 - \hat{C}_3^{-1}$$

$$\hat{P}^{(E)}\phi_1 = 2\phi_1 - \phi_3 - \phi_5 \quad ; \quad S_{1a}^{(E)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_3 - \phi_5)$$

Esta es una de las CLAS de uno de los pares de funciones de base para la especie E. Para completar el primer par de CLAS debemos buscar otra ortogonal a la anterior. Aplicando $\hat{P}^{(E)}$ a los otros dos OA y combinando los resultados:

$$\left. \begin{aligned} \hat{P}^{(E)}\phi_3 &= 2\phi_3 - \phi_5 - \phi_1 \\ \hat{P}^{(E)}\phi_5 &= 2\phi_5 - \phi_1 - \phi_3 \end{aligned} \right\} \hat{P}^{(E)}\phi_3 - \hat{P}^{(E)}\phi_5 = 3(\phi_3 - \phi_5) \sim \phi_3 - \phi_5$$

normalizando se llega finalmente a la CLAS:

$$S_{1b}^{(E)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 - \phi_5)$$

que es ortogonal a $S_{1a}^{(E)}$. En este par de CLAS sólo intervienen OA del anillo de ciclopropano. Haciendo un tratamiento análogo para los OA fuera del anillo, se obtiene:

$$S_{2a}^{(E)} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_2 - \phi_4 - \phi_6) \quad ; \quad S_{2b}^{(E)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_4 - \phi_6)$$

Para expresar los resultados obtenidos usando el grupo generatriz C_{3v} en RI del grupo original D_{3h} comparemos las tablas de caracteres de ambos grupos. La RI A_1 del C_{3v} es totalmente simétrica y sólo puede corresponderse con las A'_1 ó A''_2 del D_{3h} , ya que son las únicas que mantienen un carácter igual a 1 para las clases comunes I , $2C_3$ y $3\sigma_v$. Si consideramos que los orbitales $p\pi$ tienen un lóbulo positivo por encima del plano y otro negativo por debajo (Fig. 1) es evidente que la reflexión σ_h intercambia un lóbulo por otro, es decir, invierte el signo del orbital, y por tanto, invierte también el signo de $S_1^{(A_1)}$ y $S_2^{(A_1)}$ que son antisimétricas respecto de σ_h . Luego ambas CLAS son bases para la RI A''_2 del D_{3h} . Respecto de la RI E del C_{3v} sólo puede corresponderse con las E' y E''

del D_{3h} , pero únicamente la E'' es antisimétrica respecto a σ_h , como se advierte en las expresiones de $S_{1a}^{(E)}$, $S_{1b}^{(E)}$, $S_{2a}^{(E)}$ y $S_{2b}^{(E)}$. Así pues:

$$S_1^{(A_2'')} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_3 + \phi_5)$$

$$S_2^{(A_2'')} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_2 + \phi_4 + \phi_6)$$

$$S_{1a}^{(E'')} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_3 - \phi_5)$$

$$S_{1b}^{(E'')} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 - \phi_5)$$

$$S_{2a}^{(E'')} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_2 - \phi_4 - \phi_6)$$

$$S_{2b}^{(E'')} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_4 - \phi_6)$$

Si construimos el determinante secular [15.8] a partir de OA, como habrá hecho en cursos anteriores, obtendrá integrales del tipo [15.9] y un determinante de dimensiones 6×6 . Sin embargo, empleando las CLAS que acabamos de obtener, las integrales [15.11] que combinen CLAS de A_2'' y E'' o bien CLAS de E'' pero ortogonales serán iguales a cero. El determinante secular se factoriza en tres bloques, uno de dimensiones 2×2 perteneciente a la especie A_2'' y dos idénticos 2×2 de la especie E'' obtenidos a partir de los conjuntos $(S_{1a}^{(E'')}, S_{2a}^{(E'')})$ y $(S_{1b}^{(E'')}, S_{2b}^{(E'')})$, respectivamente. Calculemos las integrales.

Bloque A_2'' :

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle S_1 | H_\pi | S_1 \rangle = \frac{1}{3} \langle \phi_1 + \phi_3 + \phi_5 | H_\pi | \phi_1 + \phi_3 + \phi_5 \rangle = \\ &= \frac{1}{3} (3\alpha + 6\beta) = \alpha + 2\beta \end{aligned}$$

$$H_{22} = \frac{1}{3} \langle \phi_2 + \phi_4 + \phi_6 | H_\pi | \phi_2 + \phi_4 + \phi_6 \rangle = \frac{1}{3} (\alpha + \alpha + \alpha) = \alpha$$

$$H_{12} = H_{21} = \frac{1}{3} \langle \phi_1 + \phi_3 + \phi_5 | H_\pi | \phi_2 + \phi_4 + \phi_6 \rangle =$$

$$= \frac{1}{3} (\beta + \beta + \beta) = \beta$$

Uno de los bloques E'' :

$$H_{1a1a} = \langle S_{1a} | H_\pi | S_{1a} \rangle = \alpha - \beta$$

$$H_{2a2a} = \alpha$$

$$H_{1a2a} = H_{2a1a} = \beta$$

Puede comprobar que para el otro bloque E'' los resultados son idénticos a los del anterior, es decir:

$$H_{1b1b} = \alpha - \beta \quad ; \quad H_{2b2b} = \alpha \quad ; \quad H_{1b2b} = H_{2b1b} = \beta$$

y que las restantes posibles integrales son iguales a cero ($H_{12a} = H_{21b} = H_{1a1b} = H_{1a2b} = \dots = 0$). En definitiva, la ecuación secular sería:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} A_2'' \\ E'' \end{array} \left\{ \begin{array}{c} S_1 \\ S_2 \\ S_{1a} \\ S_{2a} \\ S_{1b} \\ S_{2b} \end{array} \right. \left| \begin{array}{cc|cc|cc} \overbrace{S_1 \quad S_2}^{A_2''} & & \overbrace{S_{1a} \quad S_{2a} \quad S_{1b} \quad S_{2b}}^{E''} & & & \\ \alpha + 2\beta - \varepsilon & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & \alpha - \beta - \varepsilon & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & \alpha - \beta - \varepsilon & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - \varepsilon \end{array} \right| = 0 \end{array} \quad [15.13]$$

El determinante secular se ha factorizado en bloques a lo largo de la diagonal principal. Por las propiedades de los determinantes, será igual al

producto de los determinantes de cada uno de los bloques. Es decir, la ecuación secular inicial de grado seis (si hubiésemos empleado OA en lugar de CLAS habría que determinar las raíces de un polinomio en ε de sexto grado) se descompone, en este caso, en dos ecuaciones seculares de segundo grado:

Bloque A_2'' :

$$\begin{vmatrix} \alpha + 2\beta - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad ; \quad \varepsilon^2 - 2(\alpha + \beta)\varepsilon + \alpha^2 - \beta^2 + 2\alpha\beta = 0$$

$$\varepsilon_{\pm}(a_2'') = \alpha + \beta \pm \sqrt{2}\beta \quad [15.14]$$

Bloques E'' :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \beta - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad ; \quad \varepsilon^2 - (2\alpha - \beta)\varepsilon + \alpha^2 - \beta^2 - \alpha\beta = 0$$

$$\varepsilon_{\pm}(e'') = \alpha - \beta/2 \pm \frac{\sqrt{5}}{2}\beta \quad [15.15]$$

La energía relativa de los seis OM se indica en el diagrama de la figura 2. La energía del estado electrónico fundamental es:

$$E_{\pi} = 2\varepsilon_+(a_2'') + 4\varepsilon_+(e'') = 6\alpha + 2(\sqrt{2} + \sqrt{5})\beta$$

La energía de deslocalización será:

$$E_D = E_{\pi} - 3E_{\pi}(\text{etileno}) = 6\alpha - 2(\sqrt{2} + \sqrt{5})\beta - 3(2\alpha + 2\beta) = 1,30\beta$$

menor que para el benceno (2β), el trimetilenciclopropano es menos aromático que el benceno.

En la figura 1 se advierte que los enlaces 1-2, 3-4 y 5-6 no son simétricamente equivalentes a los 1-3, 1-5 y 3-5. Una mejor aproximación consistiría en introducir un nuevo parámetro β' de manera que:

$$\begin{aligned} \beta_{12} &= \beta_{34} = \beta_{56} = \beta \\ \beta_{13} &= \beta_{35} = \beta_{15} = \beta' \end{aligned}$$

con esta aproximación los resultados que se obtendrían serían:

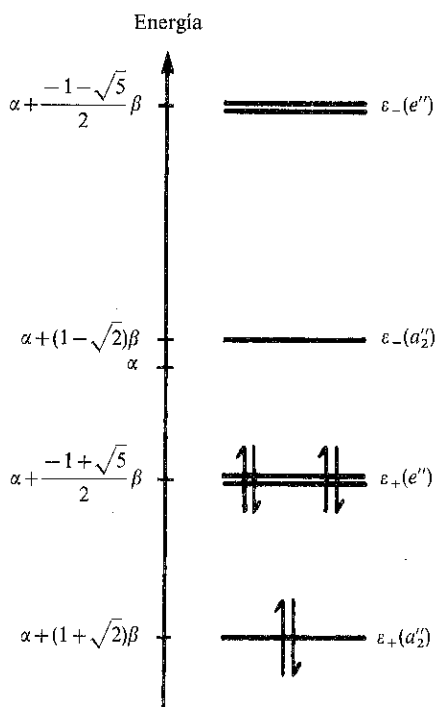


Figura 2.—Diagrama de energía de los orbitales de Hückel para el trimetilenciclopropano. Se indica la ocupación electrónica de los orbitales de menor energía.

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\pm}(a'_2) &= \alpha + \beta' \pm (\beta^2 + \beta'^2)^{1/2} \\ \varepsilon_{\pm}(e'') &= \alpha - 1/2\beta' \pm 1/2(4\beta^2 + \beta'^2)^{1/2}\end{aligned}$$

Una forma de operar frecuente consiste en tomar α como origen de energías y β la unidad de energía ($\alpha = 0$, $\beta = 1$), con lo cual las expresiones [15.14] y [15.15] toman los valores:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\pm}(a'_2) &= 1 \pm \sqrt{2} \\ \varepsilon_{\pm}(e'') &= (-1 \pm \sqrt{5})/2 \\ E_{\pi} &= 2(\sqrt{2} + \sqrt{5})\end{aligned}$$

Introduciendo estos valores de las energías orbitales en el sistema [15.6], se obtendrían, a su vez, tres sistemas homogéneos cuya resolución proporciona los coeficientes c_{ki} que definen los OM.

Bloque A_2'' :

$$\left. \begin{aligned} c_1(2 - \varepsilon) + c_2 &= 0 \\ c_1 - c_2\varepsilon &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ tomando } c_1 = 1 \quad ; \quad c_2 = \begin{cases} -1 - \sqrt{2} & (\varepsilon_-) \\ -1 + \sqrt{2} & (\varepsilon_+) \end{cases}$$

y normalizando los dos OM A_2'' :

$$\psi_{-}^{(A_2'')} = \frac{1}{[2(2 + \sqrt{2})]^{1/2}} [S_1 - (1 + \sqrt{2})S_2]$$

$$\psi_{+}^{(A_2'')} = \frac{1}{[2(2 - \sqrt{2})]^{1/2}} [S_1 - (1 - \sqrt{2})S_2]$$

Bloques E'' :

$$\left. \begin{aligned} c_{1a}(-1 - \varepsilon) + c_{2a} &= 0 \\ c_{1a} - 2_{2a}\varepsilon &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ y un sistema idéntico para } c_{1b} \text{ y } c_{2b}$$

$$\text{tomando } c_{1a} = 1 \quad ; \quad c_{2a} = \begin{cases} (1 - \sqrt{5})/2 & (\varepsilon_-) \\ (1 + \sqrt{5})/2 & (\varepsilon_+) \end{cases}$$

$$\psi_{-}^{(E'')} = \left(\frac{2}{5 - \sqrt{5}} \right)^{1/2} \left(S_{1a} + \frac{1 - \sqrt{5}}{2} S_{2a} \right)$$

$$\psi_{+}^{(E'')} = \left(\frac{2}{5 + \sqrt{5}} \right)^{1/2} \left(S_{1a} + \frac{1 + \sqrt{5}}{2} S_{2a} \right)$$

$$\psi_{-}^{(E'')} = \left(\frac{2}{5 - \sqrt{5}} \right)^{1/2} \left(S_{1b} + \frac{1 - \sqrt{5}}{2} S_{2b} \right)$$

$$\psi_{+}^{(E'')} = \left(\frac{2}{5 + \sqrt{5}} \right)^{1/2} \left(S_{1b} + \frac{1 + \sqrt{5}}{2} S_{2b} \right)$$

teniendo en cuenta la composición de los orbitales de simetría se llegarían a las siguientes expresiones de los OM en función de los OA:

$$\psi_{-}^{(A_{2})} = \frac{1}{[6(2+\sqrt{2})]^{1/2}} [\phi_1 - (1+\sqrt{2})\phi_2 + \phi_3 - (1+\sqrt{2})\phi_4 + \phi_5 - (1+\sqrt{2})\phi_6]$$

$$\psi_{+}^{(A_{2})} = \frac{1}{[6(2+\sqrt{2})]^{1/2}} [\phi_1 - (1-\sqrt{2})\phi_2 + \phi_3 - (1-\sqrt{2})\phi_4 + \phi_5 - (1-\sqrt{2})\phi_6]$$

$$\left\{ \begin{aligned} \psi_{-}^{(E'')} &= \frac{1}{[3(5-\sqrt{5})]^{1/2}} \left[2\phi_1 + (1-\sqrt{5})\phi_2 - \phi_3 - \frac{1-\sqrt{5}}{2}\phi_4 - \phi_5 - \frac{1-\sqrt{5}}{2}\phi_6 \right] \\ \psi_{-}^{(E'')} &= \frac{1}{(5-\sqrt{5})^{1/2}} \left[\phi_3 + \frac{1-\sqrt{5}}{2}\phi_4 - \phi_5 - \frac{1-\sqrt{5}}{2}\phi_6 \right] \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} \psi_{+}^{(E'')} &= \frac{1}{[3(5+\sqrt{5})]^{1/2}} \left[2\phi_1 + (1+\sqrt{5})\phi_2 - \phi_3 - \frac{1+\sqrt{5}}{2}\phi_4 - \phi_5 - \frac{1+\sqrt{5}}{2}\phi_6 \right] \\ \psi_{+}^{(E'')} &= \frac{1}{(5+\sqrt{5})^{1/2}} \left[\phi_3 + \frac{1+\sqrt{5}}{2}\phi_4 - \phi_5 - \frac{1+\sqrt{5}}{2}\phi_6 \right] \end{aligned} \right.$$

Recordemos los pasos que nos han conducido a estos resultados. En primer lugar, las aproximaciones sobre las que se basan, desde la de Born-Oppenheimer y las que conlleva el método OM-CLOA, a las de Hartree-Fock, aproximación π -electrónica y de Hückel. Todo ello da lugar a que estos resultados sean frecuentemente considerados sólo de forma cualitativa y se recurra a procedimientos químico-cuánticos más elaborados para reproducir con mayor precisión los resultados experimentales. Las etapas al aplicar el método de Hückel han sido:

1. Elección de un conjunto de OA implicados en la formación de los OM y que sean base para una representación reducible del grupo de simetría de la molécula.
2. Reducción de esta representación. Se obtienen así las propiedades o características de simetría de los OM y su posible degeneración sin necesidad de resolver la ecuación de Schrödinger.
3. Construcción de los orbitales de simetría. Bien por consideraciones

geométricas y de simetría, bien aplicando la técnica de los operadores de proyección. Para RI n -dimensionales ($n > 1$) se eligen conjuntos de CLAS ortonormales.

4. Construcción del determinante secular. Agrupando CLAS de la misma especie y evaluando las integrales [15.11] respecto de estas CLAS el determinante se factoriza en bloques de cada especie.
5. Resolución de los determinantes de cada uno de estos bloques y obtención de las energías orbitales.
6. Introduciendo estas energías en el sistema homogéneo [15.6], un sistema para cada bloque, se calculan los coeficientes de la combinación lineal de CLAS que definen cada OM de la misma especie.

Los coeficientes de la suma directa de RI, es decir, el número de veces que aparece cada RI en la representación reducible son precisamente las dimensiones de los bloques en que se factoriza el determinante secular. Aquí se advierte la conveniencia de usar conjuntos de CLAS ortonormales. Así si al reducir una representación del grupo C_{3v} se obtiene $3E \oplus 2A_2 \oplus A_1$, el determinante secular se factorizará en dos bloques 3×3 , uno 2×2 y otro 1×1 , pertenecientes a las RI E , A_2 y A_1 , respectivamente.

En muchos textos puede seguir el desarrollo de este procedimiento para otros sistemas π -electrónicos, como el benceno (Refs. 7-12), trivinilmetilo, naftaleno, tetrametilenciclobutano, biciclooctatrieno, radicales alilo y ciclopropenilo (Refs. 8-10), *cis* y *trans*-1,2-butadieno, ciclobutadieno, radical ciclopentadienilo (Refs. 9, 10), biciclohexatrieno (Ref. 9) y estireno (Ref. 10). Además de polienos conjugados también pueden abordarse, introduciendo nuevos parámetros para las integrales, sistemas π -electrónicos con heteroátomos, como la piridina (Ref. 9), furano, NO_2 ... (Ref. 10). Asimismo, pueden desarrollarse procedimientos análogos para el tratamiento de sistemas de OM σ (Ref. 9) haciendo las aproximaciones oportunas en el valor de las integrales que aparecen en el determinante secular.

Finalmente, conviene indicar que aunque en algún caso una CLAS puede estar formada por un solo OA, un OM por una sola CLAS y una función de onda electrónica de la molécula por un solo OM (por ejemplo, en el ion-molécula de hidrógeno, H_2^+), en general son conceptos diferentes que no deben confundirse.

2. ORBITALES HIBRIDOS

Los orbitales usados en la construcción de los OM deben tener ciertas propiedades de simetría. Por ejemplo, en la formación de enlaces σ los orbitales que intervienen deben ser simétricos en torno al eje del enlace. En la molécula de metano, CH_4 , con cuatro enlaces C—H equivalentes dirigidos hacia los vértices de un tetraedro, cada OM localizado está formado por un orbital del átomo de carbono y un orbital del átomo de hidrógeno correspondiente. La contribución de cada átomo de hidrógeno, el orbital $1s$, es simétrica respecto al eje del enlace correspondiente, sin embargo entre los OA del átomo de carbono $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, no hay cuatro que sean equivalentes y simétricos respecto a los ejes de los enlaces. Es necesario construir combinaciones lineales de estos OA para obtener cuatro orbitales que reúnan estas características. Este procedimiento se denomina *hibridación* y las combinaciones lineales resultantes son los *orbitales híbridos*, introducidos en 1931 por L. Pauling (Ref. 13).

La teoría de grupos facilita la resolución de dos problemas de la hibridación: la determinación de los OA que pueden combinarse para formar los orbitales híbridos de la simetría adecuada y la evaluación real de las combinaciones lineales de estos orbitales, es decir, el cálculo de los coeficientes de la combinación. Vamos a tratar cada uno de estos problemas separadamente.

En primer lugar, examinemos la simetría de los OA. Las funciones de onda hidrogenoides, que habrá utilizado en cursos anteriores, tienen la forma:

$$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

donde la función radial $R_{n,l}(r)$, depende, para un valor dado de los números cuánticos n , l , solamente de la coordenada r , la distancia al núcleo, es decir, tiene simetría esférica y es invariante frente a cualquier operación de simetría respecto de un elemento que pase por su núcleo. Luego las propiedades de simetría de $\phi_{n,l,m}$ dependen de su parte angular, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$, los conocidos armónicos esféricos que están tabulados en muchos textos (por ejemplo, referencia 7, apartado 8.2 y apéndice V). Teniendo en cuenta que las coordenadas cartesianas y esféricas de un punto están relacionadas:

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad ; \quad y = r \sin \theta \sin \phi \quad ; \quad z = r \cos \theta$$

podemos expresar los armónicos en función de r , x , y y z . Así, por ejemplo, para $\text{sen}^2 \theta \text{sen } 2\phi$:

$$\begin{aligned}\text{sen}^2 \theta \text{sen } 2\phi &= 2 \text{sen}^2 \theta \text{sen } \phi \cos \phi = 2(\text{sen } \theta \cos \phi)(\text{sen } \theta \text{sen } \phi) = \\ &= 2\left(\frac{x}{r}\right)\left(\frac{y}{r}\right) = \frac{2}{r^2} xy = f(r)xy\end{aligned}$$

Por ello, cualquier orbital con esta dependencia angular se indica con el subíndice xy (por ejemplo, d_{xy}). Este es el origen de los subíndices en las denominaciones de los OA p , d , f , ... (los orbitales s no tienen dependencia angular y por tanto se omite el subíndice).

Si consideramos moléculas con un único átomo central A rodeado por un conjunto de átomos a los que está unido, la distribución de los átomos en torno a A determina el grupo puntual de la molécula. Por A pasan todos sus elementos de simetría, por tanto los OA de A pueden clasificarse según sus propiedades de simetría respecto de las operaciones generadas por dichos elementos. Pero estas propiedades son las mismas que las de las funciones que figuran como subíndices en la notación de los OA. Por ello, cualquiera que sea el grupo puntual al que pertenezca la molécula un OA p_z del átomo central se transforma frente a las operaciones de simetría del grupo de la misma forma que la coordenada z , un orbital $d_{x^2-y^2}$ como la función cuadrática $x^2 - y^2$ y un orbital f_{xyz} como la función cúbica xyz . Como los orbitales s son invariantes frente a todas las operaciones de simetría del grupo son base para la RI totalmente simétrica. Los demás tipos de OA también son base para RI del grupo, según puede deducirse fácilmente consultando las zonas 5, 6 y 7 de su tabla de caracteres. Podemos así clasificar en especies de simetría los OA del átomo A .

Los OA del átomo de fósforo en la molécula bipiramidal trigonal de PF_5 (grupo D_{3h} , Fig. 3), pertenecen a las especies:

$$\begin{aligned}A'_1: & s, d_{z^2} \\ E': & (p_x, p_y), (d_{x^2-y^2}, d_{xy}) \\ A''_2: & p_z \\ E'': & (d_{xz}, d_{yz})\end{aligned}$$

Veamos ahora cuáles de estos orbitales pueden combinarse para formar los cinco orbitales híbridos necesarios para la formación de los cinco OM σ del PF_5 . Al imponer al conjunto de estos cinco orbitales híbridos las

condiciones de simetría axial en torno a cada enlace y de equivalencia respecto de las operaciones de simetría del grupo D_{3h} se está exigiendo que sea base para una representación reducible del grupo. Representando cada orbital híbrido como un vector, según se muestra en la figura 3, podemos determinar fácilmente los caracteres de la representación construida sobre la base de los orbitales híbridos:

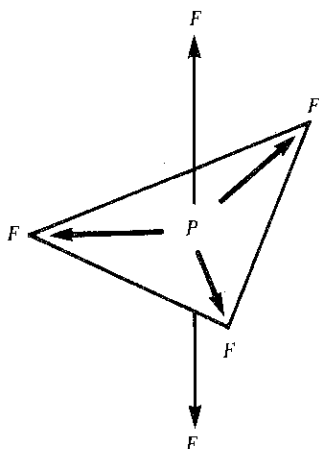


Figura 3.—Estructura bipiramidal trigonal de la molécula de PF_5 mostrando la orientación espacial de los cinco orbitales híbridos del átomo central.

D_{3h}	I	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_σ	5	2	1	3	0	3

Sólo es necesario fijarse en el número de vectores (orbitales híbridos) que resultan inalterados por la acción de las operaciones de simetría.

$$\Gamma_\sigma = 2A'_1 \oplus A'_2 \oplus E'$$

Luego en la formación de los orbitales híbridos deben participar dos OA A'_1 , uno A'_2 y dos E' . Por tanto, son posibles las siguientes combinaciones de OA:

- | | |
|---|--|
| 1) $ns, (n+1)s, p_z, p_x$ y p_y | 4) $nd_{z^2}, (n+1)d_{z^2}, p_z, d_{xy}$ y $d_{x^2-y^2}$ |
| 2) $ns, (n+1)s, p_z, d_{xy}$ y $d_{x^2-y^2}$ | 5) s, d_{z^2}, p_z, p_x y p_y |
| 3) $nd_{z^2}, (n+1)d_{z^2}, p_z, p_x$ y p_y | 6) s, d_{z^2}, p_z, d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ |

En moléculas de simetría D_{3h} , haciendo consideraciones energéticas resultan poco probables las cuatro primeras combinaciones. En el PF_5 la combinación (5) es la más probable y los híbridos se denominan dsp^3 . En el MoCl_5 gaseoso parece que se usa una combinación de (5) y (6) ya que las energías de los OA $4d$ y $5p$ del molibdeno son muy próximas. Los híbridos formados por la combinación (6) se denominan d^3sp . La forma general de las combinaciones adecuadas para el molibdeno en el MoCl_5 es:

$$\phi_{\text{Mo}} = a(dsp^3) + b(d^3sp) \quad \text{con} \quad a \simeq b$$

En la hibridación para la formación de OM π hay que tener en cuenta que los enlaces π tienen un plano nodal que contiene al eje del enlace. Los OA que intervienen en este tipo de híbridos deben tener también planos nodales que coincidan con el del enlace, se dice que deben tener «carácter π ». Veamos, por ejemplo, una molécula plano-simétrica AB_3 , como el BF_3 o NO_3^- , perteneciente al grupo D_{3h} . Suponemos que cada átomo B dispone de dos OA π ortogonales entre sí, es decir, sus planos nodales son perpendiculares, como sucede con los OA $2p_x$ y $2p_y$. Para representar a estos OA π asignamos a cada átomo B un par de vectores perpendiculares entre sí (Fig. 4). Cada vector orientado hacia el lóbulo positivo del orbital, y en cada pareja, un vector es perpendicular al plano molecular, y el otro está en dicho plano y es perpendicular al eje del enlace. Los seis orbitales híbridos necesarios para el átomo A deben tener la misma orientación que los seis vectores de B, luego para construir la representación reducible, como en el ejemplo anterior, podemos trabajar con estos seis vectores y las propiedades de simetría se podrán determinar con mayor claridad que si los situásemos sobre el átomo A. Hay que tener en cuenta, a este respecto, que si una operación de simetría invierte el sentido de un vector, su contribución al carácter será -1 . Por otro lado, ninguna operación de simetría transformará vectores del plano en vectores fuera de él y viceversa; en consecuencia la base estará formada

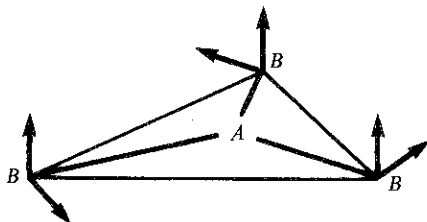


Figura 4.—Orientación relativa de los OA de B adecuados para la formación de enlaces π en una molécula AB_3 de simetría D_{3h} .

por dos grupos de tres vectores equivalentes, los perpendiculares ($\perp$) y los paralelos ($\parallel$) al plano molecular, de manera que cada grupo forma, a su vez base para una representación reducible del grupo D_{3h} . Cada matriz de la representación sobre la base de los seis orbitales resultará factorizada en dos bloques, cada uno de ellos correspondiente a un tipo de vectores de la base, lo que se expresa así:

$$\Gamma_{\pi} = \Gamma_{\pi}(\perp) \oplus \Gamma_{\pi}(\parallel)$$

Los caracteres de estas representaciones son:

D_{3h}	I	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_{π}	6	0	-2	0	0	0
$\Gamma_{\pi}(\perp)$	3	0	-1	-3	0	1
$\Gamma_{\pi}(\parallel)$	3	0	-1	3	0	-1

y reduciéndolas:

$$\Gamma_{\pi}(\perp) = A_2'' \oplus E'' \quad ; \quad \Gamma_{\pi}(\parallel) = A_2' \oplus E' \quad ; \quad \Gamma_{\pi} = A_2' \oplus A_2'' \oplus E' \oplus E''$$

Para que el átomo A forme tres enlaces π perpendiculares al plano molecular con los átomos B , se deben utilizar tres orbitales híbridos contruidos a partir de un OA de la especie A_2'' y un par de OA de la especie E'' . Según la tabla de caracteres del grupo D_{3h} , los orbitales que tienen esta simetría son:

$$\begin{array}{cc} A_2'' & E'' \\ p_z & d_{xz}, d_{yz} \end{array}$$

Por tanto, los únicos orbitales que pueden participar en la formación de los tres orbitales híbridos son p_z , d_{xz} y d_{yz} , es decir, se trata de tres híbridos pd^2 que formarán los OM π perpendiculares al plano. Los híbridos paralelos al plano deben construirse a partir de un OA A_2' y dos OA E' , pero al consultar la tabla de caracteres vemos que no existe ningún OA s , p ó d que pertenezca a la especie A_2' aunque existen dos opciones para los E' . Es decir, no podemos formar un conjunto de tres enlaces $A-B \pi(\parallel)$ en el plano molecular que sean equivalentes. Esto no significa que no se puedan formar enlaces $\pi(\parallel)$, ni tampoco que sólo puedan formarse dos de estos enlaces. Sino que sólo puede haber dos enlaces $\pi(\parallel)$ distribuidos o compartidos por igual entre las tres parejas $A-B$. Esta situación suele darse con cierta frecuencia. Por ejemplo, en

una molécula octaédrica del tipo AB_6 , la representación construida sobre la base de los doce orbitales híbridos (considerar los vectores π y π' de la figura 6) Γ_π tiene los caracteres:

O_h	I	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_π	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

y puede reducirse a:

$$\Gamma_\pi = T_{1g} \oplus T_{2g} \oplus T_{1u} \oplus T_{2u}$$

Consultando la tabla de caracteres del grupo O_h , podemos ver qué OA de A forman base para estas RI (tres OA para cada especie):

T_{1g}	T_{2g}	T_{1u}	T_{2u}
ninguno	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	p_x, p_y, p_z	ninguno

Si suponemos que en la formación de los seis enlaces σ se han invertido los OA p del átomo A , sólo disponemos de los tres OA T_{2g} d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} para formar enlaces π . Concluimos, entonces, que pueden existir tres enlaces π distribuidos o compartidos por igual entre las seis parejas A-B.

Abordemos ahora el problema de determinar la forma matemática explícita de los orbitales híbridos. Para ilustrar el procedimiento empleado trataremos el caso de una molécula plana AB_3 de simetría D_{3h} (Fig. 5).

D_{3h}	I	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_σ	3	0	1	3	0	1

$$\Gamma_\sigma = A'_1 \oplus E'$$

Los tres orbitales híbridos de A ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_3 que intervienen en los tres enlaces σ con los átomos B están formados por un OA A'_1 y un par de OA E' . Si consideramos el plano molecular como el xy , ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_3 pueden formarse a partir de los orbitales s , p_x y p_y del átomo A . Lo que queremos determinar, son precisamente los coeficientes c_{ij} de las expresiones

$$\begin{aligned}\phi_1 &= c_{11}s + c_{12}p_x + c_{13}p_y \\ \phi_2 &= c_{21}s + c_{22}p_x + c_{23}p_y \\ \phi_3 &= c_{31}s + c_{32}p_x + c_{33}p_y\end{aligned}\quad [15.16]$$

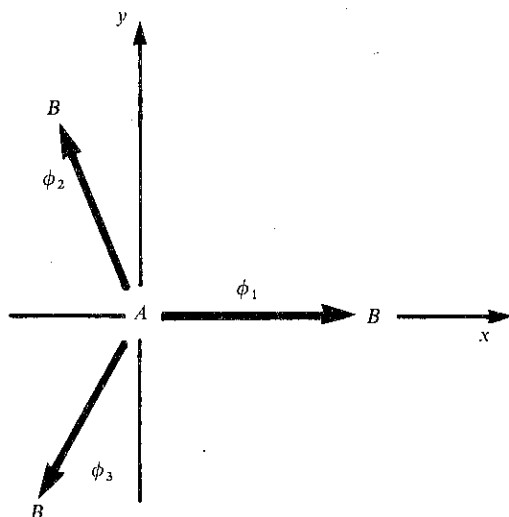


Figura 5.—Orientación relativa de los orbitales híbridos de A para la formación de enlaces σ en una molécula AB_3 del grupo D_{3h} .

que en forma matricial podrían formularse así:

$$\begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{pmatrix}}_{\mathbf{C}} \begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} \end{pmatrix}}_{\mathbf{D} = \mathbf{C}^{-1} = \tilde{\mathbf{C}}} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{pmatrix}$$

Para determinar los coeficientes c_{ij} , es decir, la matriz $\mathbf{C}$, se evalúa primero la matriz $\mathbf{D}$ y después su inversa, $\mathbf{D}^{-1} = \mathbf{C}$, que en este caso es muy fácil, pues se trata de matrices ortogonales y su inversa coincide con su traspuesta $\mathbf{D}^{-1} = \tilde{\mathbf{D}}$. La matriz $\mathbf{D}$ representa la transformación de un conjunto de tres funciones de base equivalentes en un conjunto de combinaciones lineales que son base para las RI del grupo de simetría de

la molécula, es decir, en un conjunto de CLAS en las que intervienen orbitales híbridos en lugar de orbitales atómicos. Luego, aplicando los operadores de proyección a los orbitales híbridos podemos determinar los coeficientes d_{ij} que definen estas combinaciones:

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(A'_1)} &= \hat{I} + \hat{C}_3 + \hat{C}_3^2 + \hat{C}_{2a} + \hat{C}_{2b} + \hat{C}_{2c} + \hat{\sigma}_h + \hat{S}_3 + \hat{S}_3^2 + \hat{\sigma}_{va} + \hat{\sigma}_{vb} + \hat{\sigma}_{vc} \\ \hat{P}^{(E')} &= 2\hat{I} - \hat{C}_3 - \hat{C}_3^2 + 2\hat{\sigma}_h - \hat{S}_3 - \hat{S}_3^2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(A'_1)}\phi_1 &= \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_1 + \phi_3 + \phi_2 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_1 + \phi_3 + \phi_2 = \\ &= 4(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \\ P^{(E')}\phi_1 &= 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 = 2(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \\ P^{(E')}\phi_2 &= 2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1 + 2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1 = \\ &= 2(2\phi_2 - \phi_1 - \phi_3) \\ P^{(E')}\phi_3 &= 2(2\phi_3 - \phi_1 - \phi_2)\end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} P^{(E')}\phi_2 - P^{(E')}\phi_3 \sim \phi_2 - \phi_3$$

Restando las dos últimas combinaciones se obtiene otra que es ortogonal a $P^{(E')}\phi_1$. Es el mismo procedimiento que empleamos en el apartado anterior para obtener la CLAS $S_{1b}^{(E)}$ del trimetilenciclopropano. Normalizando se obtiene el conjunto:

$$\begin{aligned}\Phi_1(A'_1) &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \\ \Phi_2(E') &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3) \\ \Phi_3(E') &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)\end{aligned}$$

La matriz de los coeficientes d_{ij} es:

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

y su inversa (igual a su matriz traspuesta) será:

$$\mathbf{D}^{-1} = \tilde{\mathbf{D}} = \mathbf{C} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{-1}{\sqrt{6}} & \frac{-1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & 2 & 0 \\ \sqrt{2} & -1 & \sqrt{3} \\ \sqrt{2} & -1 & -\sqrt{3} \end{pmatrix}$$

Introduciendo estos coeficientes c_{ij} en las expresiones [15.16] de los orbitales híbridos obtenemos:

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s + 2p_x) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s - p_x + \sqrt{3}p_y) \\ \phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sqrt{2}s - p_x - \sqrt{3}p_y) \end{aligned} \quad [15.17]$$

Un método alternativo, aunque normalmente algo más laborioso, para determinar los coeficientes c_{ij} , consiste en hacer uso de las relaciones de equivalencia entre los orbitales híbridos, además de las de ortogonalidad y normalización. Así, por ejemplo:

$$\begin{aligned} \hat{C}_3\phi_1 &= \phi_3 & ; & & \hat{C}_{2a}\phi_2 &= \phi_3 \\ \hat{C}_3\phi_3 &= \phi_2 & ; & & \hat{C}_{2b}\phi_1 &= \phi_3 \\ \hat{C}_3\phi_2 &= \phi_1 & ; & & \hat{C}_{2c}\phi_1 &= \phi_2 \\ & \dots & & & \dots & \end{aligned}$$

Empleando relaciones como éstas en las que intervienen los operadores de simetría del grupo D_{3h} y sustituyendo en ellas ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_3 por las expresiones [15.16], se van estableciendo relaciones entre los coeficientes c_{ij} que conducen finalmente a valores como los obtenidos en [15.17].

Conviene recordar finalmente que la hibridación no corresponde a un fenómeno físico real. Se trata de una aproximación construida para describir el enlace químico cuando el modelo simple de OA no conduce a buenos resultados.

En el texto de la referencia 14 se incluye una relación extensa de posibles orbitales híbridos para diferentes tipos de ordenaciones espaciales.

3. ORBITALES MOLECULARES PARA MOLECULAS AB_n

En el apartado anterior hemos visto la construcción de orbitales híbridos para la formación de OM σ en moléculas AB_5 de simetría D_{3h} , así como para la formación de OM σ y π en moléculas AB_3 de la misma simetría. Muchos compuestos y complejos de metales de transición tienen estructuras AB_n de elevada simetría: octaédrica, tetraédrica, etc. El número de electrones de estas moléculas es mayor que en las que hemos tratado anteriormente, además de los OA s y p en los metales de transición debemos considerar los orbitales d y, a veces, los f . Con el número y complejidad de los OA aumentan las dificultades para resolver incluso de forma aproximada la ecuación de Schrödinger de estos sistemas.

Dos teorías básicas se han usado para interpretar el enlace metal-ligando en este tipo de compuestos, la de OM y la del campo cristalino. La aproximación de OM hace una descripción del enlace en términos de solapamiento variable de orbitales, mientras que la del campo cristalino da cuenta del enlace en los casos de solapamiento muy pequeño o cero.

Dada la elevada simetría de estas moléculas, puede obtenerse una gran cantidad de información sobre su estructura electrónica haciendo un análisis cualitativo de los OM mediante técnicas de teoría de grupos. Vamos a estudiar así los enlaces σ y π en moléculas octaédricas AB_6 y tetraédricas AB_4 , donde A representa al metal de transición y B a los ligandos.

Seleccionemos, primero, los OA que van a intervenir en los OM de un compuesto octaédrico AB_6 . Es decir, construyamos una base adecuada de una representación del grupo O_h y reduzcámosla posteriormente. En su estado fundamental el metal de transición tendrá capas internas completamente llenas de electrones con una configuración electrónica de gas noble. Por motivos energéticos suponemos que estos OA no participan en los enlaces. Además, el átomo metálico tendrá varios electrones de valencia en OA nd y $(n+1)s$. La energía de los orbitales $(n+1)p$ en este tipo de átomos es muy próxima a la de los anteriores, y suponemos que también pueden intervenir en los enlaces. En definitiva, consideramos que el átomo central A puede contribuir a la formación de los OM con los nueve orbitales siguientes: cinco OA d , un OA s y tres OAp. La selección de los OA del átomo A es más fácil si conocemos qué orbitales participan en los OM localizados enlazantes, según vimos en el apartado anterior mediante el tratamiento de orbitales híbridos.

Asimismo, suponemos que, en general, cada ligando B contribuye con un orbital s y tres p . Para distinguir estos orbitales de los del átomo central se añadirá un subíndice que indica el ligando al que pertenecen. Los tres orbitales p de cada átomo B se designan mediante los símbolos σ , π y π' , a los que se asocia un conjunto de tres vectores perpendiculares entre sí, como puede verse en la figura 6. Los orbitales p tipo σ se eligen de manera que sus lóbulos positivos estén dirigidos hacia el átomo A .

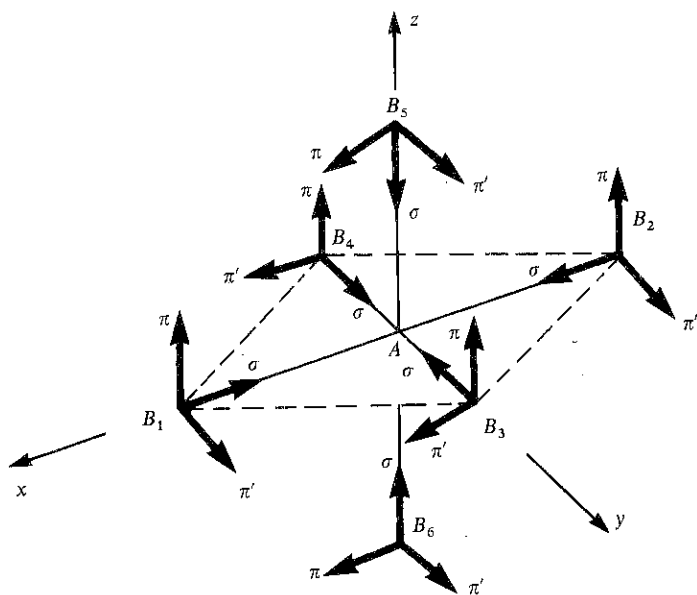


Figura 6.- Orientación relativa de los orbitales p de los ligandos en un compuesto octaédrico AB_6 .

Tenemos, pues, una base constituida en total por treinta y tres OA ($9 + 1 \cdot 6 + 3 \cdot 6 = 33$). La aplicación directa de la teoría de OM, sin tener en cuenta la simetría de esta molécula, conduciría a una ecuación secular [15.7] con $i = 1, 2, 3, \dots, 33$ y $j = 1, 2, 3, \dots, 33$, es decir, a un determinante secular [15.8] de dimensiones 33×33 . Si se introduce la simetría mediante las técnicas de teoría de grupos puede evitarse la ardua tarea de resolver una ecuación secular semejante. Para ello, debemos construir combinaciones lineales de estos treinta y tres OA de manera que sean base para RI del grupo O_h . Estas CLAS, que factorizan el determinante secular, se construyen reduciendo, en primer lugar, la representación reducible formada sobre la base de los treinta y tres OA.

Ningún operador de simetría del grupo O_h transforma orbitales de A en orbitales de los ligandos y viceversa, es decir, la base está formada por dos conjuntos de OA no equivalentes entre sí. Por tanto, la representación total, Γ_{OA} , puede reducirse a dos representaciones, una sobre la base de los nueve OA de A , Γ_A , y otra sobre la base de los 24 OA de los ligandos, Γ_B :

$$\Gamma_{OA} = \Gamma_A \oplus \Gamma_B$$

Para reducir Γ_A basta consultar las zonas 5 y 6 de la tabla de caracteres del grupo O_h :

$$\begin{array}{ll} A_{1g}: s & E_g: d_{z^2}, d_{x^2-y^2} \\ T_{1u}: p_x, p_y, p_z & T_{2g}: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \end{array}$$

luego:

$$\Gamma_A = A_{1g} \oplus T_{1u} \oplus E_g \oplus T_{2g}$$

Si observamos el comportamiento de la base de Γ_B frente a los operadores de O_h , se advertirá la existencia de tres conjuntos de OA no equivalentes. Ninguno de estos operadores transforma un orbital s de un ligando en un orbital p , o combinación lineal de orbitales p , luego los seis OA s de los ligandos forman base para una representación de O_h , Γ_s . Por otro lado, según la elección de los orbitales p o vectores de la figura 6 ningún OA p tipo σ puede transformarse en OA p tipo π , o combinación lineal de estos orbitales. Luego:

$$\Gamma_B = \Gamma_s \oplus \Gamma_\sigma \oplus \Gamma_\pi$$

Los caracteres de cada una de estas representaciones pueden deducirse aplicando los operadores de simetría de O_h a los vectores de la figura 6:

O_h	I	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_s	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2
Γ_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2
Γ_π	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

Como los caracteres de Γ_s y Γ_σ son iguales la reducción será igual para ambas representaciones. Aplicando [13.17] se obtiene:

$$\Gamma_s = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u} \quad ; \quad \Gamma_\sigma = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1u}$$

$$\Gamma_\pi = T_{1g} \oplus T_{2g} \oplus T_{1u} \oplus T_{2u}$$

Para determinar ahora las correspondientes CLAS podemos aplicar la técnica de los operadores de proyección. Pero en este caso, debido al gran número de operadores de simetría del grupo O_h (no es posible simplificarlos introduciendo el grupo generatriz de las rotaciones) y a la presencia de RI bi y tridimensionales, este tratamiento resulta bastante laborioso. En su lugar, vamos a determinar las CLAS haciendo uso de ciertas consideraciones de simetría que simplifican el problema.

En la representación Γ_s necesitamos una CLAS que pertenezca a la especie totalmente simétrica A_{1g} . Como los operadores de simetría, $\hat{R}$, de O_h transforman los orbitales $s_1, s_2, \dots, s_6$ entre sí, si los aplicamos a la suma $s_1 + s_2 + \dots + s_6$ se obtendrá la misma suma pero cambiando el orden de los sumandos. En definitiva:

$$\hat{R}(s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6) = s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6$$

es decir:

$$\chi(R) = 1$$

y la función suma normalizada:

$$S_s^{(A_{1g})} = \frac{1}{\sqrt{6}}(s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6)$$

será base para la RI totalmente simétrica A_{1g} .

Para construir las CLAS de las especies T_{1u} y E_g haremos las siguientes consideraciones. Los OM que obtengamos al final del tratamiento deben ser base para RI de O_h . Cada OM se forma, según hemos visto anteriormente, por combinación lineal de CLAS de la misma RI que corresponde al OM. En los OM de la molécula AB_6 intervienen OA de los ligandos y del átomo central, luego las CLAS T_{1u} deben formarse por OA s de los ligandos que solapen con los p_x , p_y y p_z de A , que como ya hemos visto pertenecen a la RI T_{1u} . Así, por ejemplo, solamente los orbitales s_1 y s_2 (Figs. 6 y 7) van a contribuir a la CLAS T_{1u} de Γ_s que se combine con el OA p_x de A . Y además s_2 debe figurar en la CLAS con signo negativo para que el solapamiento sea el adecuado (Fig. 7).

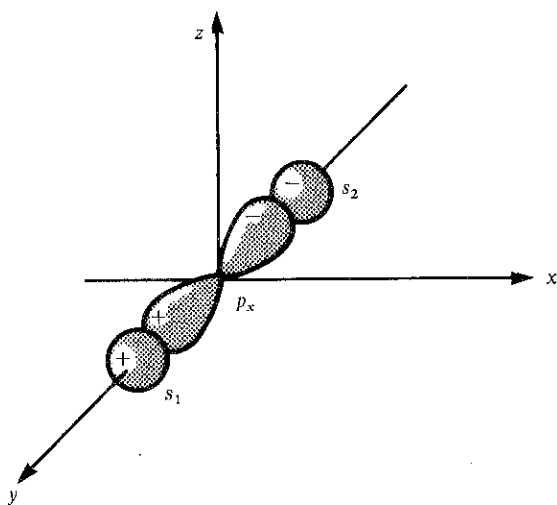


Figura 7

Luego:

$$S_{s,1}^{(T_{1u})} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_1 - s_2) \longrightarrow p_x$$

y análogamente para los OA p_y y p_z de A :

$$S_{s,2}^{(T_{1u})} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_3 - s_4) \longrightarrow p_y$$

$$S_{s,3}^{(T_{1u})} = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_5 - s_6) \longrightarrow p_z$$

Para las CLAS E_g , los orbitales s deben solapar con los OA $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} de A (Figs. 8 y 9), y por consiguiente:

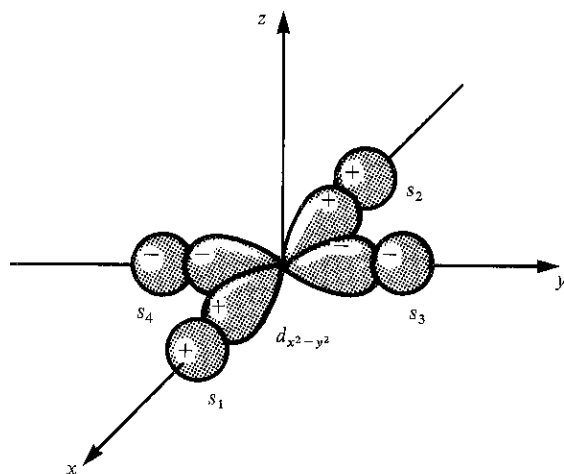


Figura 8

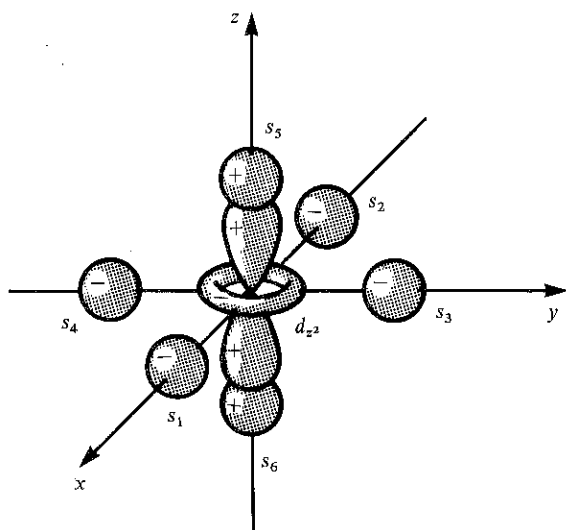


Figura 9

$$S_{s,1}^{(E_g)} = \frac{1}{2}(s_1 + s_2 - s_3 - s_4)$$

Con relación al OA d_{z^2} conviene recordar que la probabilidad según el eje z es doble que en el plano xy :

$$S_{s,2}^{(E_g)} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2s_5 + 2s_6 - s_1 - s_2 - s_3 - s_4)$$

Las CLAS correspondientes a Γ_σ (OA $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_6$) son análogas lógicamente a las obtenidas para Γ_s , y podemos expresarlas reemplazando los orbitales s_i por los σ_i .

Veamos ahora las CLAS de Γ_π . Para la RI T_{1u} debemos determinar los orbitales π y π' que corresponden a los OA p_x, p_y y p_z de A . Así obtenemos para p_x que los orbitales π'_3, π'_4, π_5 y π_6 están dirigidos en el sentido positivo del eje x ; π'_1, π'_2, π'_5 y π'_6 en el sentido positivo de y ; y π_1, π_2, π_3 y π_4 en el sentido positivo del eje z . Por tanto, las CLAS T_{1u} son:

$$S_{\pi,1}^{(T_{1u})} = \frac{1}{2}(\pi'_3 + \pi'_4 + \pi_5 + \pi_6) \longrightarrow p_x$$

$$S_{\pi,2}^{(T_{1u})} = \frac{1}{2}(\pi'_1 + \pi'_2 + \pi'_5 + \pi'_6) \longrightarrow p_y$$

$$S_{\pi,3}^{(T_{1u})} = \frac{1}{2}(\pi_1 + \pi_2 + \pi_3 + \pi_4) \longrightarrow p_z$$

Para las CLAS T_{2g} , debemos considerar los OA d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} de A :

$$S_{\pi,1}^{(T_{2g})} = \frac{1}{2}(\pi'_1 - \pi'_2 + \pi'_3 - \pi'_4) \longrightarrow d_{xy}$$

$$S_{\pi,2}^{(T_{2g})} = \frac{1}{2}(\pi_1 - \pi_2 + \pi_5 - \pi_6) \longrightarrow d_{xz}$$

$$S_{\pi,3}^{(T_{2g})} = \frac{1}{2}(\pi_3 - \pi_4 + \pi'_5 - \pi'_6) \longrightarrow d_{yz}$$

Las CLAS T_{1g} y T_{2u} no tienen OA del átomo central con los que relacionarse, es decir, no pueden combinarse con OA de dicho átomo y, en consecuencia, no van a formar parte del enlace. No obstante, pueden construirse estas CLAS teniendo en cuenta que, según la tabla de caracte-

res, las rotaciones en torno a los ejes cartesianos R_x , R_y y R_z son base para la RI T_{1g} :

$$S_{\pi,1}^{(T_{1g})} = \frac{1}{2}(\pi_3 - \pi_4 - \pi'_5 + \pi'_6) \quad , \quad R_x$$

$$S_{\pi,2}^{(T_{1g})} = \frac{1}{2}(\pi_1 - \pi_2 - \pi_5 + \pi_6) \quad , \quad R_y$$

$$S_{\pi,3}^{(T_{1g})} = \frac{1}{2}(\pi'_1 - \pi'_2 - \pi'_3 + \pi'_4) \quad , \quad R_z$$

Las CLAS T_{2u} deben ser ortogonales a las anteriores, por tanto:

$$S_{\pi,1}^{(T_{2u})} = \frac{1}{2}(\pi'_3 + \pi'_4 - \pi_5 - \pi_6)$$

$$S_{\pi,2}^{(T_{2u})} = \frac{1}{2}(\pi'_1 + \pi'_2 - \pi'_5 - \pi'_6)$$

$$S_{\pi,3}^{(T_{2u})} = \frac{1}{2}(\pi_1 + \pi_2 - \pi_3 - \pi_4)$$

Reemplazando la base inicial de los treinta y tres OA por los nueve OA de A y las veinticuatro CLAS de orbitales de los ligandos, el determinante secular de dimensiones 33×33 se factorizará en los siguientes bloques:

1. Un bloque 3×3 de la especie A_{1g} que dará lugar a *tres niveles de energía no degenerados*, a_{1g} , correspondientes a OM que se formarán a partir del orbital s del átomo central, una CLAS de orbitales de s de los ligandos, $S_s^{(A_{1g})}$, y una CLAS de orbitales $p\sigma$ de los ligandos $S_\sigma^{(A_{1g})}$.
2. Tres bloques equivalentes de dimensiones 4×4 para la especie T_{1u} . Un bloque dará lugar a cuatro niveles de energía asociados a OM formados por un orbital p_x de A , una CLAS de orbitales s de los ligandos, $S_s^{(T_{1u})}$, una CLAS de orbitales $p\sigma$, $S_\sigma^{(T_{1u})}$, y una CLAS de orbitales $p\pi$, $S_{\pi,1}^{(T_{1u})}$. Los otros dos bloques se formarán de

manera análoga produciendo los mismos niveles de energía e iguales coeficientes para las CLAS:

$$p_y, S_{s,2}^{(T_{1u})}, S_{\sigma,2}^{(T_{1u})}, S_{\pi,2}^{(T_{1u})}$$

$$p_z, S_{s,3}^{(T_{1u})}, S_{\sigma,3}^{(T_{1u})}, S_{\pi,3}^{(T_{1u})}$$

Tendremos en total *cuatro niveles de energía triplemente degenerados*, t_{1u} . Por ello sólo es necesario resolver uno de los bloques.

3. Dos bloques equivalentes 3×3 de la especie E_g :

$$d_{x^2}, S_{s,1}^{(E_g)}, S_{\sigma,1}^{(E_g)},$$

$$d_{x^2-y^2}, S_{s,2}^{(E_g)}, S_{\sigma,2}^{(E_g)},$$

que darán lugar a los mismos niveles de energía e idénticos coeficientes de las CLAS en los OM finales. Sólo será necesario resolver uno de los bloques. Obtendremos *tres niveles de energía doblemente degenerados*, e_g .

4. Tres bloques equivalentes 2×2 correspondientes a la especie T_{2g} .

$$d_{xy}, S_{\pi,1}^{(T_{2g})}$$

$$d_{xz}, S_{\pi,2}^{(T_{2g})}$$

$$d_{yz}, S_{\pi,3}^{(T_{2g})}$$

Con idénticos niveles de energía y coeficientes. Es decir, obtendremos *dos niveles de energía triplemente degenerados*, t_{2g} .

5. Seis bloques 1×1 , tres para la RI T_{1g} y otros tres para T_{2u} ; que darán lugar a *un nivel triplemente degenerado* t_{1g} y *otro de la misma degeneración*, t_{2u} . Los OM finales estarán formados únicamente por OA π de los ligandos y serán iguales a las seis CLAS que ya hemos obtenido $S_{\pi,i}^{(T_{1g})}, S_{\pi,i}^{(T_{2u})}$, $i = 1, 2$ y 3 . Este es un caso particular en el que las CLAS coinciden con los OM.

Un problema que implicaba la resolución de un determinante secular 33×33 (como mínimo la evaluación de 1.089 integrales) se ha reducido a resolver uno 4×4 , dos 3×3 y uno 2×2 (38 integrales). Hemos determinado las características de simetría de las OM y en seis casos incluso hemos podido deducir su expresión. Finalmente hemos determinado la simetría de los niveles de energía y su degeneración. Todo ello empleando

argumentos de simetría. Las siguientes etapas serán: el cálculo o estimación mediante un método semiempírico de las integrales H_{ij} y S_{ij} [15.9] para cada elemento ij de los bloques citados, la resolución de las ecuaciones seculares correspondientes evaluando los niveles de energía y, a partir de ellos, resolviendo los sistemas de ecuaciones homogéneos [15.6] los coeficientes de los OA de A y de las CLAS que definen la forma explícita de los OM finales. El diagrama de niveles de energía aproximado representado en la figura 10 resume los resultados que se obtienen. Obviamente los detalles del diagrama dependen de la energía relativa de los distintos OA. El diagrama sólo es cualitativo y el orden de los niveles de energía representa la situación típica para un átomo central de la primera serie de transición en su estado normal de oxidación (+2 ó +3) y para átomos ligandos ligeros como los de flúor, oxígeno y cloro.

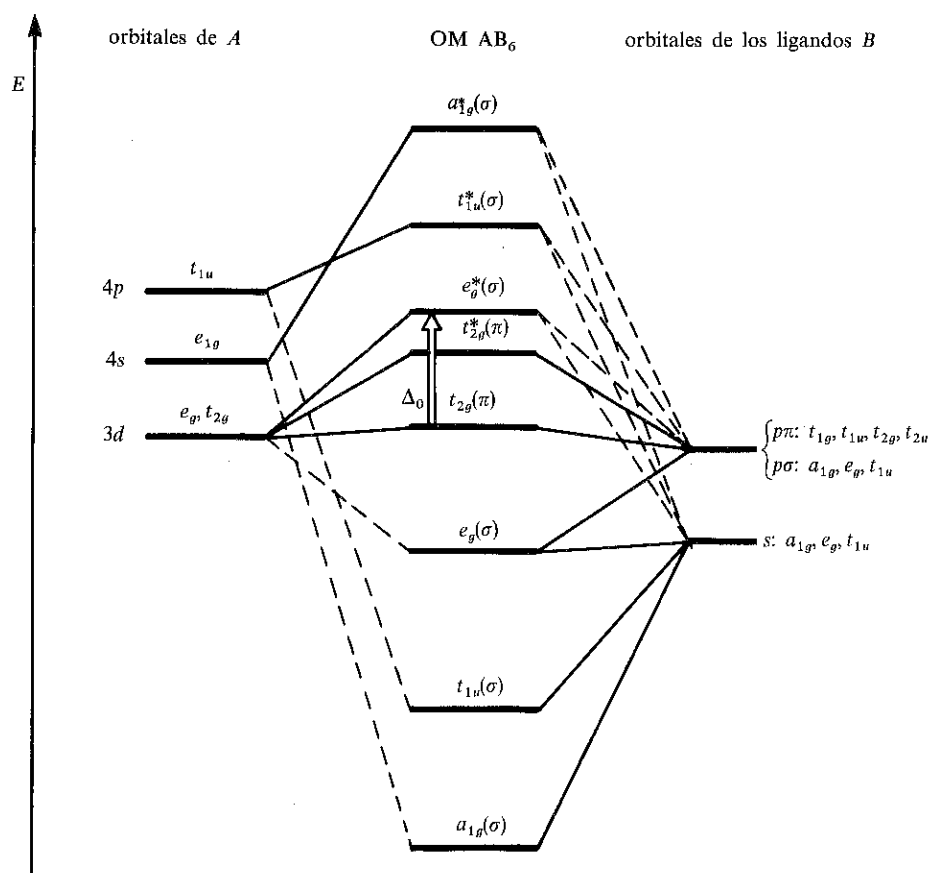


Figura 10.—Diagrama de niveles de energía aproximado y simplificado para una molécula o ion octaédrico AB_6 .

Como vemos en un complejo octaédrico los OM enlazantes son principalmente orbitales de los ligandos que se ocuparán por doce electrones «donados» o «cedidos» por los ligandos, los electrones del átomo o ion central empezarán a contribuir principalmente a partir de los orbitales t_{2g} . La separación entre t_{2g} y e_g^* tiene una gran importancia en la química de coordinación. Para no complicar el diagrama, en la figura 10 no se han incluido los niveles t_{1g} y t_{2u} .

Siguiendo las mismas etapas, podemos hacer un tratamiento OM-CLOA de moléculas o iones complejos tetraédricos AB_4 . Los orbitales s , p y d del átomo central A pueden clasificarse en especies de simetría del grupo T_d según se indica en la tabla de caracteres:

$$\left. \begin{array}{l} A_1: s \\ E: (d_{z^2}, d_{x^2-y^2}) \\ T_2: (p_x, p_y, p_z); (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) \end{array} \right\} \Gamma_A = A_1 \oplus E \oplus T_2$$

Suponemos que cada átomo B participa con un orbital s , un orbital $p\sigma$ y dos orbitales $p\pi$ (π y π'), según se indica en la figura 11.

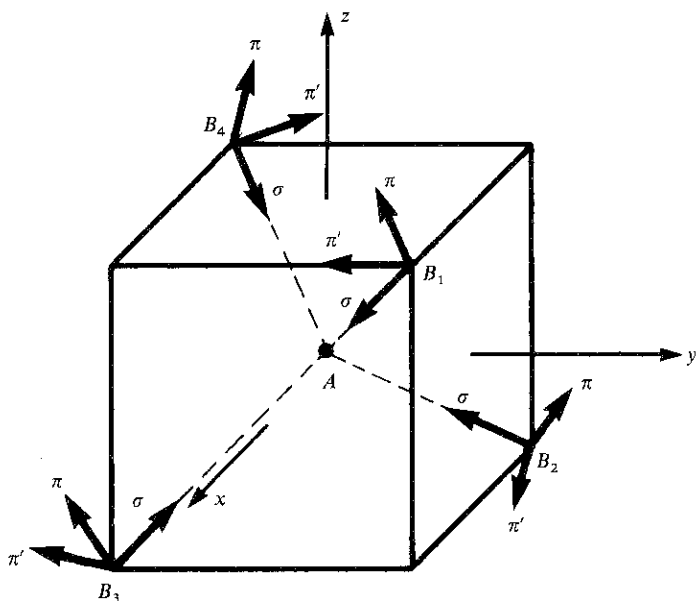


Figura 11.—Orientación relativa de los orbitales p de los ligandos en un compuesto tetraédrico AB_4 . El vector π de cada ligando está situado en un plano que contiene al eje z .

La base total Γ_{OA} está formada por 25 OA ($9 + 4 \cdot 4 = 25$), y como en el caso anterior podemos comprobar que $\Gamma_{\text{OA}} = \Gamma_A \oplus \Gamma_B = \Gamma_A \oplus \Gamma_s \oplus \Gamma_\sigma \oplus \Gamma_\pi$. Los 25 OA de la base se agrupan en cuatro conjuntos de OA equivalentes, que a su vez son base para las representaciones reducibles Γ_A , Γ_s , Γ_σ y Γ_π , respectivamente. Uno de estos conjuntos está formado por los 9 OA del átomo central A , otro por los 4 OA (s_1, s_2, s_3, s_4) de los ligandos, otro por los 4 OA $p\sigma$ ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4$), y el último por los 8 OA $p\pi$. Γ_A ya se ha reducido a suma de RI, hagamos lo mismo con Γ_s , Γ_σ y Γ_π :

T_d	I	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
Γ_s	4	1	0	0	2	$\rightarrow \Gamma_s = A_1 \oplus T_2$
Γ_σ	4	1	0	0	2	$\rightarrow \Gamma_\sigma = A_1 \oplus T_2$
Γ_π	8	-1	0	0	0	$\rightarrow \Gamma_\pi = E \oplus T_1 \oplus T_2$

La construcción de las CLAS se efectúa con los mismos criterios que empleamos anteriormente. Una combinación lineal perteneciente a la RI totalmente simétrica A_1 es $s_1 + s_2 + s_3 + s_4$; y para formar enlaces σ los OA s de B deben solapar con los p_x , p_y y p_z de A , que pertenecen también a la RI T_2 . Luego:

$$S_s^{(A_1)} = \frac{1}{2}(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{s,1}^{(T_2)} = \frac{1}{2}(s_1 - s_2 + s_3 - s_4) \longrightarrow p_x \\ S_{s,2}^{(T_2)} = \frac{1}{2}(s_1 + s_2 - s_3 - s_4) \longrightarrow p_y \\ S_{s,3}^{(T_2)} = \frac{1}{2}(s_1 - s_2 - s_3 + s_4) \longrightarrow p_z \end{array} \right.$$

Se obtienen CLAS análogas $S_\sigma^{(A_1)}$, $S_{\sigma,1}^{(T_2)}$, $S_{\sigma,3}^{(T_2)}$ usando los orbitales $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ y σ_4 en lugar de los s_1, s_2, s_3 y s_4 . Para los OA $p\pi$, las dos CLAS E se formarán a partir de orbitales de este tipo que puedan solapar con los OA de la misma especie, E , del átomo central, es decir, los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$:

$$S_{\pi,1}^{(E)} = \frac{1}{2}(\pi_1 - \pi_2 - \pi_3 + \pi_4) \longrightarrow d_{z^2}$$

$$S_{\pi,2}^{(E)} = \frac{1}{2}(\pi'_1 - \pi'_2 - \pi'_3 + \pi'_4) \longrightarrow d_{x^2-y^2}$$

Las CLAS T_1 no pueden combinarse con OA del átomo central porque no existen orbitales de A con esta simetría, por tanto estas combinaciones no van a participar en el enlace y podemos prescindir de ellas. Las CLAS T_2 deben solapar con los OA d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} de A:

$$S_{\pi,1}^{(T_2)} = -\frac{1}{2}(\pi_1 + \pi_2 + \pi_3 + \pi_4) \longrightarrow d_{xy}$$

$$S_{\pi,2}^{(T_2)} = \frac{1}{4}(\pi_1 - \pi_2 + \pi_3 - \pi_4) + \frac{\sqrt{3}}{4}(\pi'_1 - \pi'_2 + \pi'_3 - \pi'_4) \longrightarrow d_{xz}$$

$$S_{\pi,3}^{(T_2)} = \frac{1}{4}(\pi_1 + \pi_2 - \pi_3 - \pi_4) + \frac{\sqrt{3}}{4}(-\pi'_1 - \pi'_2 + \pi'_3 + \pi'_4) \longrightarrow d_{yz}$$

Ordenando los orbitales y combinaciones obtenidas por especies de simetría, se deduce que el determinante secular de dimensiones 25×25 se factorizará en bloques en los que intervendrán las siguientes funciones:

$$A_1: s, S_s^{(A_1)}, S_\sigma^{(A_1)} \quad ; \quad E: \begin{cases} d_{z^2}, S_{\pi,1}^{(E)} \\ d_{x^2-y^2}, S_{\pi,2}^{(E)} \end{cases}$$

$$T_2: \begin{cases} p_x, S_{s,1}^{(T_2)}, S_{\sigma,1}^{(T_2)} \\ p_y, S_{s,2}^{(T_2)}, S_{\sigma,2}^{(T_2)} \\ p_z, S_{s,3}^{(T_2)}, S_{\sigma,3}^{(T_2)} \end{cases} \begin{vmatrix} d_{xy}, S_{\pi,1}^{(T_2)} \\ d_{xz}, S_{\pi,2}^{(T_2)} \\ d_{yz}, S_{\pi,3}^{(T_2)} \end{vmatrix}$$

es decir:

1. Un bloque 3×3 , A_1 , del que se obtendrán tres niveles de energía no degenerados a_1 .

2. Dos bloques 2×2 , E . Bastará con resolver uno de ellos. Obtendremos así dos niveles de energía doblemente degenerados, e .
3. Seis bloques T_2 , tres de ellos 3×3 y otros tres 2×2 . Sólo tendremos que resolver dos de ellos, obteniendo tres niveles de energía triplemente degenerados, $t_2(\sigma)$ y otros tres doblemente degenerados $t_2(\pi)$.

En la figura 12 se muestra un diagrama de niveles de energía cualitativo para moléculas tetraédricas AB_4 . El orden de los niveles e y t_2 resulta invertido respecto del caso octoédrico (Fig. 10). Pero, como en dicho caso, los OM de menor energía (enlazantes) están formados por orbitales de los ligandos. Los pares de electrones «donados» por los ligandos ocupan los OM enlazantes a_1 y t_2 , mientras que los electrones del metal ocupan el nivel no enlazante e y el antienlazante t_2^* .

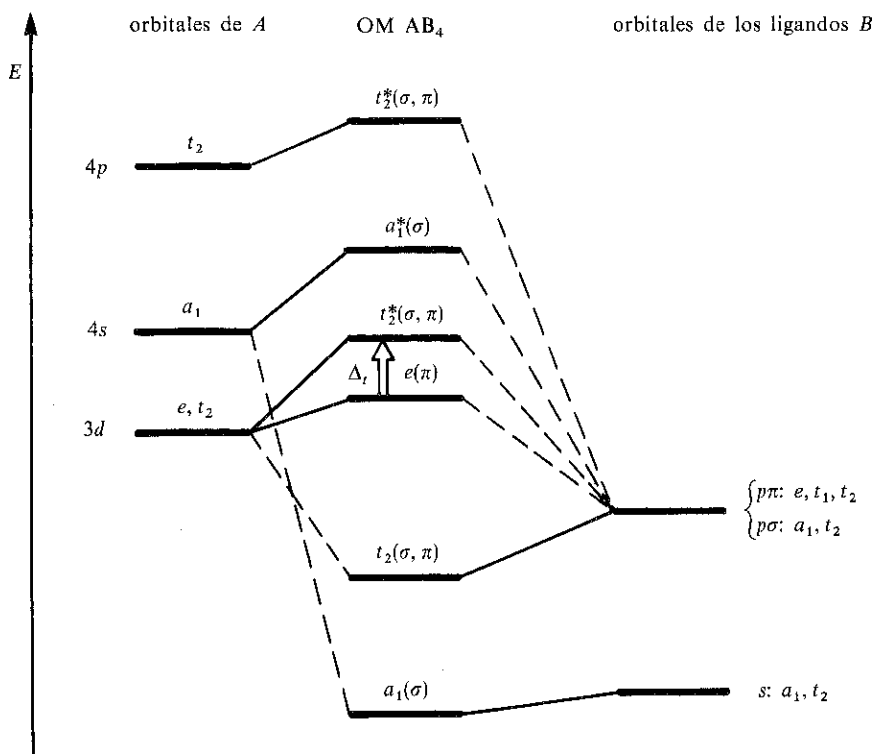


Figura 12.—Diagrama de niveles de energía aproximado y simplificado para una molécula o ion tetraédrico AB_4 .

4. COMPUESTOS DE METALES EN «SANDWICH»

Un tipo de compuestos organometálicos importante es el de los compuestos de metales en «sandwich» descubiertos de forma accidental en 1951 (Ref. 15). Responden a la fórmula general $(C_nH_n)_2M$ y constan de un átomo de un metal de transición, M, situado entre dos anillos carbocíclicos paralelos, esta estructura fue confirmada por difracción de rayos X en 1956 (Ref. 16). Así, por ejemplo, el ferroceno consta de dos anillos pentagonales del radical ciclopentadienilo y un átomo de hierro entre ellos, $(C_5H_5)_2Fe$; el cromodibenceno, $(C_6H_6)_2Cr$, posee dos anillos bencénicos que encierran un átomo de cromo.

Para ilustrar la aplicación de la teoría de OM a estos compuestos vamos a desarrollar el procedimiento para la molécula de ferroceno. En fase sólida, parece que adopta la conformación eclipsada (grupo D_{5h}), mientras que en fase líquida y gaseosa adopta la conformación alternada (D_{5d}); aquí vamos a efectuar solamente el tratamiento de la molécula en su conformación alternada (Fig. 13). En la base para formar los OM consideramos que intervienen los OA $p\pi$, ϕ_i y ϕ'_i , de los dos anillos y los orbitales de valencia del átomo de hierro. Como en casos anteriores, la equivalencia y no equivalencia de los orbitales de esta base determina que la representación total, Γ , pueda reducirse a:

$$\Gamma = \Gamma_{\pi} \oplus \Gamma_{Fe}$$

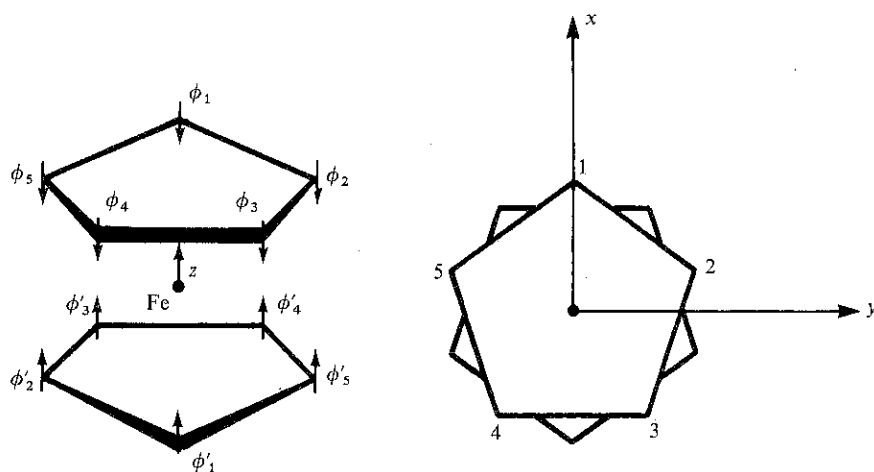


Figura 13.—Conformación alternada de la molécula de ferroceno representada en dos orientaciones diferentes.

donde Γ_π es la representación construida sobre la base de los orbitales $p\pi$ de los anillos y Γ_{Fe} sobre los orbitales del átomo de hierro. Examinemos en primer lugar Γ_π , los diez orbitales $p\pi$ de su base se han representado en la figura 13 mediante vectores orientados (como los lóbulos positivos de los orbitales) hacia el átomo de hierro, usando estos vectores es fácil deducir que los caracteres de Γ_π son:

D_{5d}	I	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}$	$2S_{10}^3$	$5\sigma_d$
Γ_π	10	0	0	0	0	0	0	2

y en consecuencia:

$$\Gamma_\pi = A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{1u} \oplus E_{2g} \oplus E_{2u}$$

Debemos construir, por lo tanto, dos combinaciones lineales de simetría A una simétrica y otra antisimétrica respecto a la inversión, dos de simetría E_1 una simétrica y otra antisimétrica respecto a $\hat{i}$, y dos de simetría E_2 también simétrica y antisimétrica respecto a $\hat{i}$. El hecho de que aparezcan las RI por parejas de simetría opuesta respecto a $\hat{i}$ y que intervengan los orbitales $p\pi$ de dos anillos iguales sugiere que podríamos simplificar la tarea de encontrar las combinaciones lineales si consideramos primero las combinaciones adecuadas para cada anillo individual (trabajando con el equipo generatriz, más simple, de las rotaciones, C_5), y después se combinan entre sí de acuerdo con los requisitos de simetría o antisimetría respecto a $\hat{i}$. Los cinco OA $p\pi$ de cada anillo son base para una representación del grupo C_5 reducible a $A_1 \oplus E_1 \oplus E_2$. Aplicando el método de Hückel al sistema $p\pi$ del radical ciclopentadienilo se obtiene que los OM π de cada anillo tienen la forma (Tabla 7.1 de la Ref. 7)

$$\psi^{(A)} = \frac{1}{\sqrt{5}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5)$$

$$\begin{cases} \psi_1^{(E_1)} = \sqrt{\frac{2}{5}} (\phi_1 + \phi_2 \cos \omega + \phi_3 \cos 2\omega + \phi_4 \cos 2\omega + \phi_5 \cos \omega) \\ \psi_2^{(E_1)} = \sqrt{\frac{2}{5}} (\phi_2 \sin \omega + \phi_3 \sin 2\omega - \phi_4 \sin 2\omega - \phi_5 \sin \omega) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \psi_1^{(E_2)} = \sqrt{\frac{2}{5}}(\phi_1 + \phi_2 \cos 2\omega + \phi_3 \cos \omega + \phi_4 \cos \omega + \phi_5 \cos 2\omega) \\ \psi_2^{(E_2)} = \sqrt{\frac{2}{5}}(\phi_2 \sin 2\omega - \phi_3 \sin \omega + \phi_4 \sin \omega - \phi_5 \sin 2\omega) \end{cases}$$

donde $\omega = 2\pi/5$. Se ve inmediatamente que las combinaciones lineales buscadas son:

$$\begin{aligned} S_{\pi}^{(A_{1g})} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi^{(A)} + \psi'^{(A)}] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{10}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi'_1 + \phi'_2 + \phi'_3 + \phi'_4 + \phi'_5) \end{aligned}$$

$$\begin{cases} S_{\pi}^{(A_{2u})} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi^{(A)} - \psi'^{(A)}] = \\ = \frac{1}{\sqrt{10}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 - \phi'_1 - \phi'_2 - \phi'_3 - \phi'_4 - \phi'_5) \end{cases}$$

$$\begin{cases} S_{\pi, 1}^{(E_{1g})} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1^{(E_1)} + \psi_1'^{(E_1)}] \\ S_{\pi, 2}^{(E_{1g})} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_2^{(E_1)} + \psi_2'^{(E_1)}] \end{cases}$$

$$\begin{cases} S_{\pi, 1}^{(E_{1u})} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1^{(E_1)} - \psi_1'^{(E_1)}] \\ S_{\pi, 2}^{(E_{1u})} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_2^{(E_1)} - \psi_2'^{(E_1)}] \end{cases}$$

$$\begin{cases} S_{\pi, 1}^{(E_{2g})} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1^{(E_2)} + \psi_1'^{(E_2)}] \\ S_{\pi, 2}^{(E_{2g})} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_2^{(E_2)} + \psi_2'^{(E_2)}] \end{cases}$$

$$\begin{cases} S_{\pi, 1}^{(E_{2u})} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1^{(E_2)} - \psi_1'^{(E_2)}] \\ S_{\pi, 2}^{(E_{2u})} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_2^{(E_2)} - \psi_2'^{(E_2)}] \end{cases}$$

En la base de Γ_{Fe} intervienen los orbitales de valencia del átomo de hierro, es decir, los cinco orbitales $3d$, los tres $4p$ y el $4s$ que pertenecen a las siguientes RI del grupo D_{5d} :

$$A_{1g}: 4s, 3d_{z^2}$$

$$E_{1g}: (3d_{xz}, 3d_{yz})$$

$$E_{2g}: (3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2})$$

$$A_{2u}: 4p_z$$

$$E_{1u}: (4p_x, 4p_y)$$

es decir:

$$\Gamma_{Fe} = 2A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{1u} \oplus E_{2g}$$

Ahora debemos combinar estos orbitales con combinaciones S_{π} de la misma RI para obtener las CLAS correspondientes a cada especie de simetría. Como partimos de una base total con 19 orbitales, obtendríamos por este procedimiento otras tantas CLAS, lo que daría lugar a un determinante secular 19×19 , que se factorizaría así:

1. Un bloque 3×3 A_{1g} del que se obtendrán *tres niveles no degenerados* a_{1g} . Los tres OM a_{1g} se formarán por combinación lineal de los orbitales $4s$, $3d_{z^2}$ y $S_{\pi}^{(A_{1g})}$.
2. Dos bloques equivalentes 2×2 E_{1g} que conducirán a *dos niveles doblemente degenerados* e_{1g} . En uno de ellos intervendrán las funciones $3d_{xz}$ y $S_{\pi, 1}^{(E_{1g})}$ y en el otro las $3d_{yz}$ y $S_{\pi, 2}^{(E_{1g})}$. Bastará con resolver solamente uno de ellos.
3. Dos bloques equivalentes 2×2 E_{2g} uno mezcla los orbitales $3d_{x^2-y^2}$ y $S_{\pi, 1}^{(E_{2g})}$ y el otro los $3d_{xy}$ y $S_{\pi, 2}^{(E_{2g})}$, sólo será necesario resolver uno de ellos. Se obtendrán también *dos niveles doblemente degenerados* e_{2g} .

4. Un bloque $2 \times 2 A_{2u}$. Los dos OM mezclarán las funciones $4p_z$ y $S_{\pi}^{(A_{2u})}$, obteniéndose *dos niveles no degenerados* a_{2u} .
5. Dos bloques equivalentes $2 \times 2 E_{1u}$, uno mezcla $4p_z$ y $S_{\pi,1}^{(E_{1u})}$ y el otro $4p_y$ y $S_{\pi,2}^{(E_{1u})}$. Proporcionarán *dos niveles doblemente degenerados* e_{1u} .
6. Dos bloques equivalentes $1 \times 1 E_{2u}$ que dan lugar a *un nivel doblemente degenerado* e_{2u} . Los OM de esta especie serán OM de los anillos $S_1^{(E_{2u})}$ y $S_2^{(E_{2u})}$ en los que no intervendrá ningún orbital

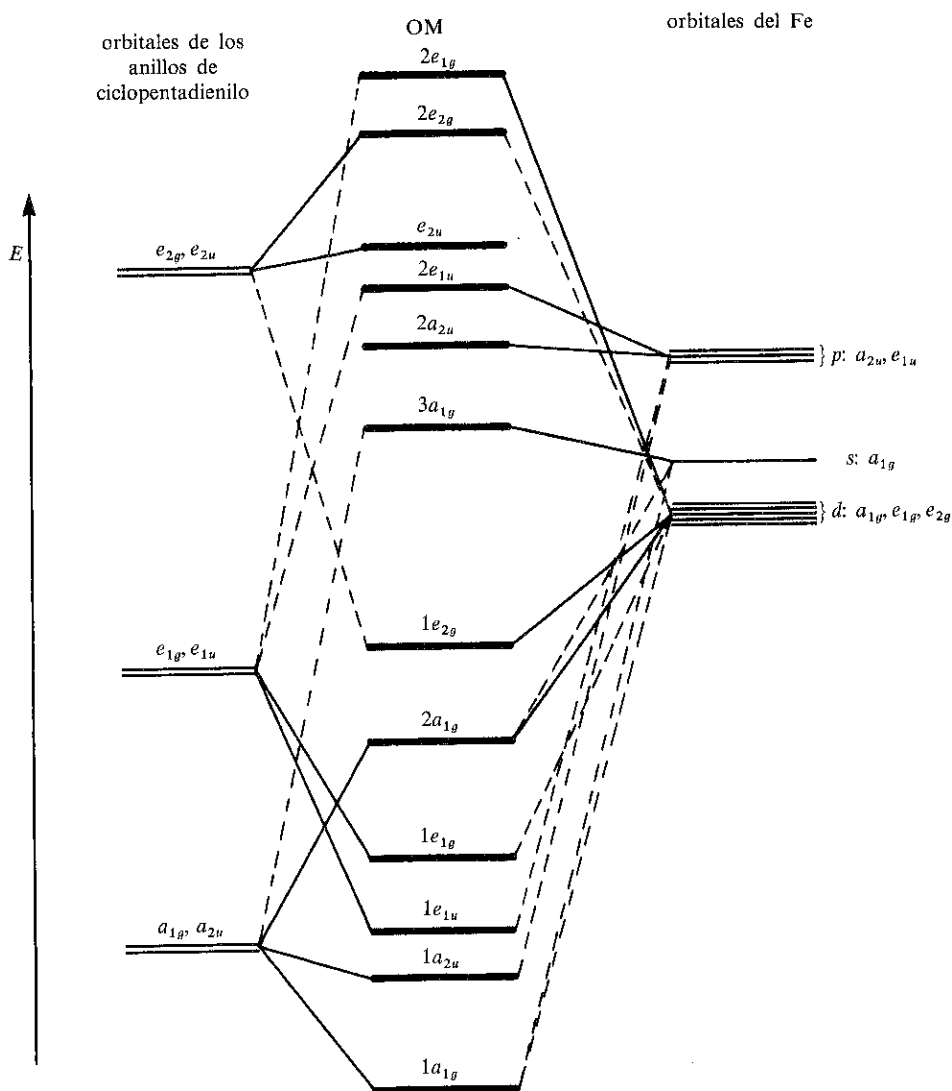


Figura 14.—Diagrama de niveles de energía aproximado de los OM del ferroceno en la conformación alterada.

del átomo central, y por tanto, no participarán en los enlaces del átomo de hierro con los anillos.

Haciendo ciertas aproximaciones pueden evaluarse las integrales H_{ij} y S_{ij} [15.9] correspondientes a este sistema, y en consecuencia evaluar los niveles de energía de los electrones de valencia del ferroceno. En la figura 14 se muestra un diagrama de niveles de energía construido sobre los resultados de un cálculo de este tipo. Según este diagrama la configuración electrónica para los 18 electrones enlazantes del ferroceno es $1a_{1g}^2 1a_{2u}^2 1e_{1u}^4 1e_{1g}^4 2a_{1g}^2 1e_{2g}^4$.

5. SIMETRIA DEL CAMPO LIGANDO

¿Cómo resultan afectados los estados electrónicos de un ion libre cuando se sitúa en un entorno químico de una simetría dada? Este planteamiento de la estructura electrónica de un complejo de un metal de transición fue contemplado en 1929 por Bethe (Ref. 17), quien demostró cómo pueden deducirse, usando técnicas de teoría de grupos los estados que resultan del desdoblamiento de un *término electrónico* degenerado por interacción con un entorno químico simétrico. La magnitud del desdoblamiento puede calcularse suponiendo que las interacciones entre el ion central y los ligandos de su entorno son puramente de tipo electrostático. Este es el punto de partida de la teoría del campo cristalino. El modelo del complejo según esta teoría considera los ligandos como cargas puntuales o dipolos puntuales (para ligandos neutros) que interactúan electrostáticamente con el ion central. Diferentes ordenamientos de los ligandos darán lugar a campos electrostáticos de simetría diferente, es decir, a campos cristalinos sobre el ion central diferentes que provocarán distintos desdoblamientos de los términos espectrales correspondientes al ion libre. La teoría del campo cristalino supone que los electrones del ion central permanecen en los OA de dicho ion, que son al cien por cien OA del ion central.

Sin embargo, este modelo electrostático describe una situación extrema. En muy pocos casos pueden considerarse los ligandos como cargas o dipolos puntuales y, en general, los electrones *d* del ion central se distribuyen por toda la molécula, lo mismo que los electrones de los ligandos, dando lugar a un cierto carácter covalente del enlace. Ya en 1932 Van Vleck (Ref. 18) indicó que la teoría de Bethe sólo era válida si se admitía que además de las fuerzas electrostáticas existía entre el metal y

los ligandos una cierta covalencia. El tratamiento formulado por Bethe basado en la simetría del complejo seguía siendo válida si modificábamos en sus cálculos la aproximación electrostática por una que admitiese la existencia de un cierto carácter covalente del enlace entre el ion y los ligandos. Esta adaptación de la teoría del campo cristalino que tiene en cuenta de forma semi-empírica el carácter parcialmente covalente del enlace metal-ligando se llamó teoría del *campo ligando*. Actualmente se da este nombre a un tratamiento de OM que considera solapamiento variable de orbitales y puede incluir también la teoría del campo cristalino. En cualquier caso, las propiedades de simetría del complejo se aplican por igual a la teoría del campo cristalino y a la del campo ligando. En las páginas que siguen hacemos una breve introducción a estas aplicaciones.

5.1. Desdoblamiento de términos en un entorno químico

Comenzaremos considerando un ion con una configuración electrónica interna de gas noble con capas cerradas o completas y un solo electrón externo en un orbital d . En el ion libre, simetría esférica, el electrón puede ocupar cualquiera de los cinco orbitales d que corresponden a un estado degenerado del ion, los cinco orbitales d son equivalentes; observe en la tabla de caracteres del grupo esférico $R(3)$ que estos cinco orbitales son base para la RI D del grupo. Sin embargo, cuando el ion se sitúa en un entorno químico, por ejemplo de simetría octaédrica, la presencia de los ligandos disminuye la simetría del sistema, y por tanto disminuye la degeneración. Los cinco orbitales d ya no son equivalentes o degenerados; no todos los orbitales d interaccionan por igual con el entorno y decimos que el nivel de energía quintuplemente degenerado se desdobla. Este desdoblamiento viene determinado por la diferente simetría de los orbitales d respecto del entorno, en otras palabras, del diferente comportamiento de estos orbitales frente a los operadores de simetría que definen la simetría del entorno. Si consultamos la tabla de caracteres del grupo O_h advertiremos que los orbitales d pertenecen a dos especies de simetría diferentes del grupo:

$$E_g: (d_{z^2}, d_{x^2-y^2}) \quad \text{y} \quad T_{2g}: (d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})$$

por tanto, podemos prever el desdoblamiento del nivel de energía quintuplemente degenerado de los OA d del ion libre en dos niveles e_g y t_{2g} cuando se introduce el ion en un entorno de simetría octaédrica. A su vez, uno de estos niveles es doblemente degenerado, e_g , y el otro triplemente

degenerado, t_{2g} . Podemos deducir fácilmente el desdoblamiento de estos orbitales en entornos de distinta simetría consultando las tablas de caracteres de los grupos puntuales correspondientes. En la figura 15 se hace un diagrama de los desdoblamientos de los orbitales d en entornos diferentes, la ordenación y energías relativas de los niveles son sólo aproximadas.

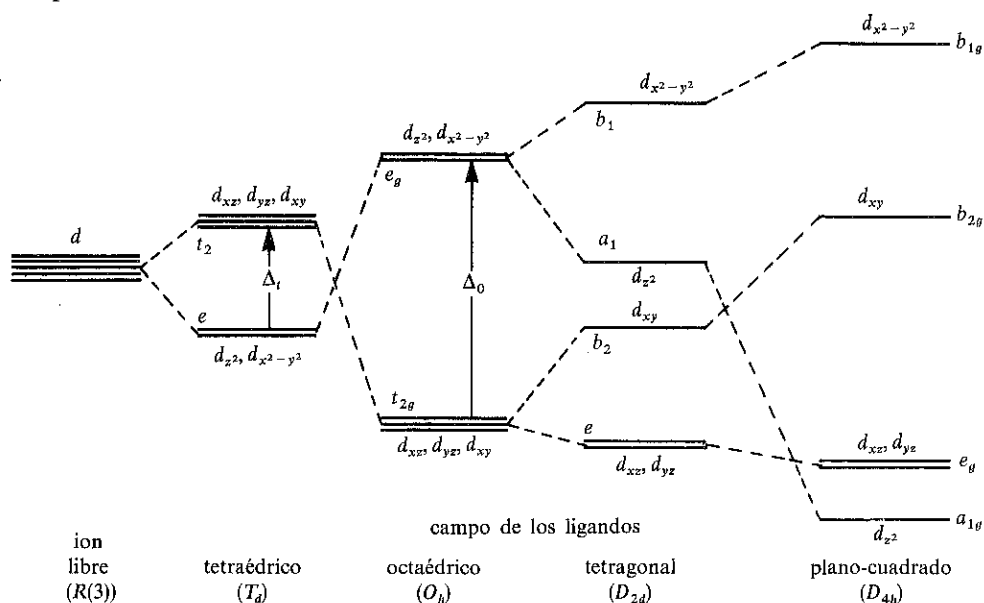


Figura 15.—Diagrama aproximado y cualitativo del desdoblamiento de los orbitales d de un ion central en campos ligandos de diferente simetría.

En general, haciendo uso de las tablas de caracteres podemos deducir los desdoblamientos de los niveles correspondientes a un electrón en distintos OA de valencia. En la tabla 1 se indican los desdoblamientos para los grupos O_h y T_d .

TABLA 1

NIVEL	O_h	T_d
s	a_{1g}	a_1
p	t_{1u}	t_2
d	$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$
f	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$a_2 + t_1 + t_2$
g	$a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$	$a_1 + e + t_1 + t_2$
h	$e_u + 2t_{1u} + t_{2u}$	$e + t_1 + 2t_2$

Los orbitales s siempre pertenecen a la especie totalmente simétrica del grupo y no se desdoblan. Los orbitales p son base para RI tridimensionales de O_h y T_d . Sin embargo, los demás orbitales, con número cuántico $l > 1$, deben desdoblar en dos o más conjuntos en los grupos O_h y T_d , ya que en ellos no existen RI con dimensión mayor de tres. Estos grupos no permiten que un estado tenga una degeneración superior a tres. Evidentemente, para deducir los desdoblamientos de los orbitales g y h es preciso determinar primero la simetría de su parte angular, es decir, de los armónicos esféricos correspondientes, como hemos visto anteriormente.

Lo dicho hasta ahora es válido para un solo electrón en un orbital s , p , d , etc. Si existe más de un electrón en un orbital d de la capa de valencia, o en otro orbital cualquiera, serán posibles en general estados electrónicos con energías diferentes denominados *términos electrónicos* (o *términos espectrales* si se expresan en número de ondas, cm^{-1} , en lugar de hacerlo en unidades de energía), caracterizados por el número cuántico de momento angular total L (términos S , P , D , ..., para $L = 0, 1, 2, \dots$) y su multiplicidad $2S + 1$ que depende del número cuántico de momento angular de spin total S . El cálculo de L y S para los términos a que da lugar una configuración electrónica dada se lleva a cabo aplicando la aproximación del *acoplamiento Russell-Saunders* como se ha estudiado en cursos anteriores de Química Física. Para complejos de las dos primeras series de metales de transición puede aplicarse esta aproximación, pero para la tercera serie conviene emplear la aproximación del *acoplamiento $j - j$* .

Los desdoblamientos deducidos anteriormente para un solo electrón en distintos tipos de orbitales son aplicables también a los términos electrónicos originados por grupos de electrones. Así, por ejemplo, de la misma forma que un electrón d en el átomo libre tiene una función de onda perteneciente a un conjunto de cinco funciones degeneradas correspondientes a los cinco valores que puede tomar el número cuántico m en la parte angular de la función, un término D originado por varios electrones tiene también una degeneración de grado cinco, debida a los cinco posibles valores que puede tomar el número cuántico $M = -2, -1, 0, 1, 2$, ($L = 2$). Además, el desdoblamiento de un término D es exactamente del mismo tipo que el de los orbitales d monoelectrónicos, ya que el factor angular de la función de onda para un término D tiene la misma forma que el factor angular de la función de onda para un electrón d ; en éste interviene el número cuántico m y en aquél el número cuántico M . La misma relación puede establecerse entre los orbitales f y los términos F , los orbitales p y los términos P , etc. *El desdoblamiento observado para los distintos tipos de orbitales monoelectrónicos se aplica*

también a los términos Russell-Saunders. Por otra parte, el entorno químico no influye directamente en el spin del electrón, la multiplicidad de un estado no varía por el desdoblamiento y cada uno de los nuevos términos mantiene la misma multiplicidad que tenía el término original en el ion libre.

En los complejos de metales de transición interesan principalmente los términos derivados de configuraciones electrónicas d^n , como los orbitales d son simétricos respecto a $\hat{i}$, los términos resultantes de estas configuraciones pertenecerán a especies g de los grupos con centro de inversión. En la tabla 2 se indican algunos ejemplos de desdoblamientos de términos del ion libre, correspondientes a configuraciones d^n , en entornos de distinta simetría.

TABLA 2
Desdoblamiento de términos obtenidos para
configuraciones d^n en distintos entornos

TÉRMINOS DEL ION LIBRE EN UN ENTORNO: $R(3)$	TÉRMINOS EN ENTORNOS DE SIMETRÍA		
	O_h	T_d	D_{4h}
1S	$^1A_{1g}$	1A_1	$^1A_{1g}$
3P	$^3T_{1g}$	3T_1	$^3A_{2g}, ^3E_g$
1D	$^1E_g, ^1T_{2g}$	$^1E, ^1T_2$	$^1A_{1g}, ^1B_{1g}, ^1B_{2g}, ^1E_g$
3F	$^3A_{2g}, ^3T_{1g}, ^3T_{2g}$	$^3A_2, ^3T_1, ^3T_2$	$^3A_{2g}, ^3B_{1g}, ^3B_{2g}, 2^3E_g$

Para determinar la energía relativa de los términos electrónicos y su dependencia con la magnitud o intensidad de la interacción con el entorno deben resolverse los determinantes seculares respectivos o determinarse mediante técnicas espectroscópicas los correspondientes términos espectrales. Sin embargo, es posible obtener información cualitativa sobre las energías relativas usando argumentos basados en la simetría molecular.

Los orbitales d se desdoblan en un entorno octaédrico en dos conjuntos de orbitales e_g (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$) y t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}), en un entorno tetraédrico se denominan orbitales e y t_2 , respectivamente. Veamos el efecto del campo cristalino del entorno sobre un orbital de cada conjun-

to: $d_{x^2-y^2}$ (e_g o e) y d_{xy} (t_{2g} o t). Según la teoría del campo cristalino basta con determinar el efecto de cargas o dipolos puntuales distribuidos de forma octaédrica o tetraédrica entorno a un electrón en un orbital $d_{x^2-y^2}$ o d_{xy} . Como el electrón tiene una carga negativa y suponemos que los ligandos son aniones o moléculas dipolares con las partes negativas orientadas hacia el ion central, una distribución octaédrica de los ligandos producirá mayores fuerzas repulsivas sobre un electrón en un orbital $d_{x^2-y^2}$ (e_g) que sobre un electrón en un orbital d_{xy} (t_{2g}) según se advierte en la figura 16. Es decir, *los orbitales t_{2g} son más estables que los e_g en un entorno octaédrico*. La diferencia de energías exacta depende entre otros factores de la naturaleza de los ligandos, y se le asigna el símbolo Δ_0 ó $10Dq$. (Ver Fig. 15).

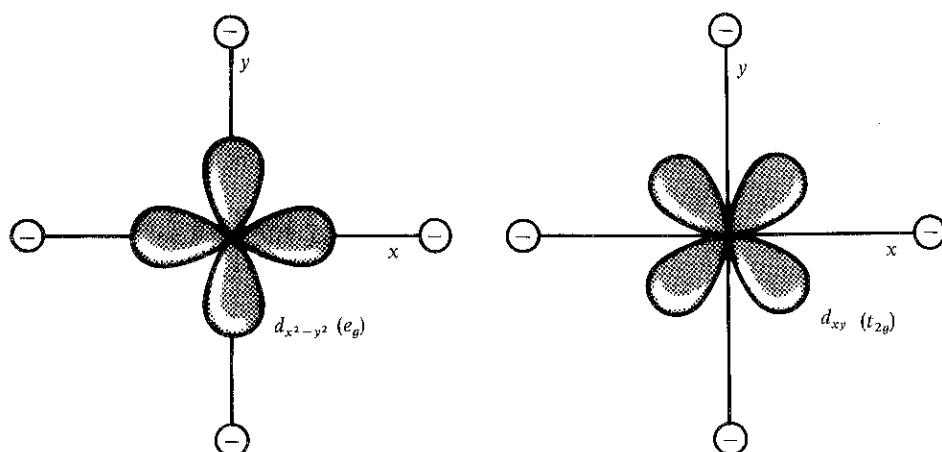


Figura 16.—Interacción de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} con un entorno octaédrico. No se representan los ligandos situados encima y debajo del origen de coordenadas.

La diferencia entre los efectos de un entorno tetraédrico sobre un electrón en un orbital $d_{x^2-y^2}$ (e) y en un orbital d_{xy} (t_2) no es tan obvia como en el caso anterior. Sin embargo, la figura 17 sugiere que un electrón en un orbital $d_{x^2-y^2}$ es más estable que en un orbital d_{xy} . La diferencia de energía se simboliza por Δ_t ó $10Dq$. El parámetro Δ_0 representa la energía necesaria para llevar un electrón del nivel t_{2g} al e_g , y Δ_t representa la energía para llevarle del nivel e a t_2 ; por tanto, los parámetros Δ son una medida de la fuerza de la interacción del ion con el entorno (Fig. 18, ver también Figs. 10, 12 y 15).

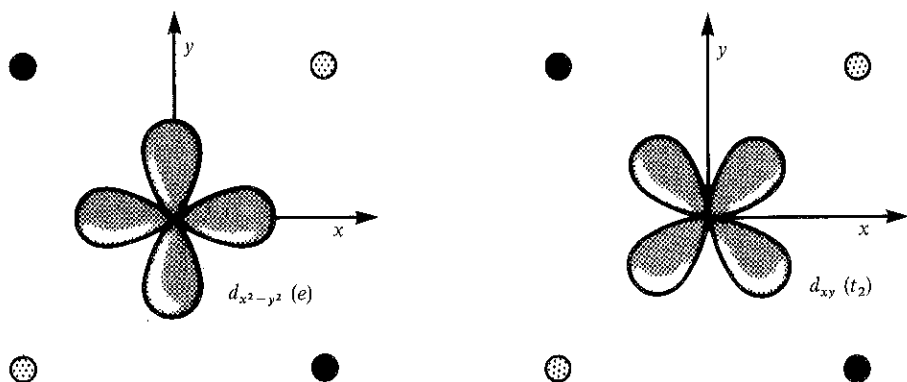


Figura 17.—Interacción de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} con un entorno tetraédrico. Los círculos negros indican ligandos por encima del plano xy y los círculos sombreados por debajo del mismo.

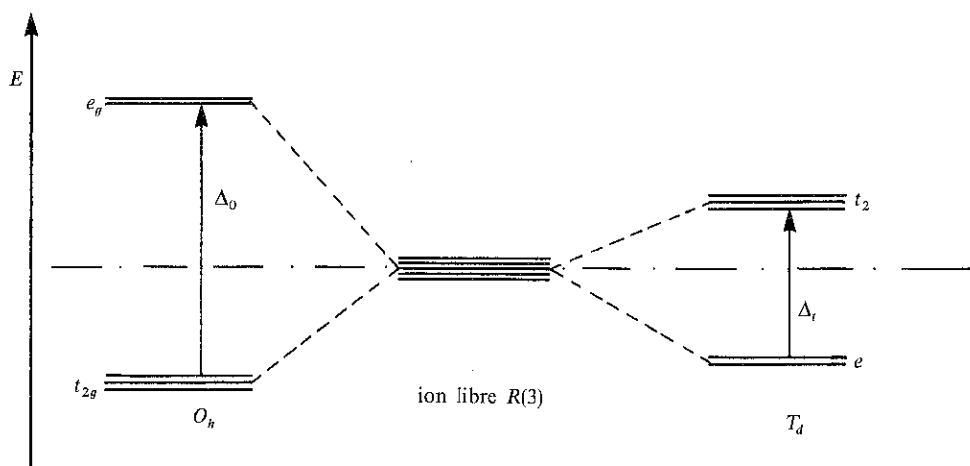


Figura 18

Tanto en la teoría de campo cristalino como en la del campo ligando es frecuente construir *diagramas de correlación* que muestran cómo dependen los distintos estados electrónicos de la fuerza de la interacción del ion con el entorno. El primer paso en la construcción de estos diagramas consiste en establecer las posiciones relativas de los estados en condiciones extremas de interacción infinitamente débil e infinitamente fuerte, extremos del diagrama. Por ejemplo, para un ion de configuración

d^2 las reglas de Russell-Saunders conducen a los siguientes términos ordenados de menor a mayor energía:

$$d^2: {}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1G \text{ y } {}^1S$$

Este orden, así como la energía precisa de cada término se obtiene, como ya hemos indicado, resolviendo los determinantes seculares correspondientes o haciendo medidas espectroscópicas. Sin embargo, puede deducirse parcialmente este orden aplicando las *reglas de Hund*:

1. El término más estable es el de mayor multiplicidad.
2. Si hay varios términos con multiplicidad máxima, aquel que tenga un valor de L mayor será el más estable.

Si sobre el ion actúa un campo octaédrico débil estos términos electrónicos del ion libre se desdoblan en nuevos términos según puede deducirse de las tablas de caracteres (Fig. 19). Como la perturbación del ion es pequeña, la energía relativa de los nuevos términos puede evaluarse aplicando la teoría mecano-cuántica de perturbaciones. Así resulta la ordenación en una escala de energía que se indica en la figura 19. La separación entre los distintos términos de campo débil es una función de Δ_0 .

En el otro extremo del diagrama de correlación, interacción infinitamente fuerte, la situación es contraria a la del caso anterior. El acoplamiento entre los electrones del ion es despreciable frente a la interacción con el campo de los ligandos. Las configuraciones de campo infinitamente fuerte se obtienen asignando cada electrón d a un orbital t_{2g} o a un orbital e_g . Un ion d^2 en un entorno octaédrico dará lugar a una configuración t_{2g}^2 en el estado fundamental. Las siguientes configuraciones excitadas serán $t_{2g}e_g$ y e_g^2 . La separación entre configuraciones será Δ_0 .

Cuando disminuye la interacción infinitamente fuerte y se reduce a una interacción simplemente fuerte, las repulsiones o acoplamientos interelectrónicos empiezan a cobrar cierta importancia relativa, y dan lugar a desdoblamientos de las configuraciones de campo infinitamente fuerte en términos electrónicos de campo fuerte. Nuevamente las energías correspondientes pueden evaluarse mediante la teoría de perturbaciones, tratando las repulsiones interelectrónicas como perturbaciones de las configuraciones de campo infinitamente fuerte. No obstante, pueden predecirse algunos resultados cualitativos aplicando técnicas de teoría de grupos. Si se conocen los términos a que da lugar una configuración

dada, pueden deducirse los términos de una configuración con un electrón adicional más efectuando el producto directo de las RI de los términos originales y las del nuevo electrón.

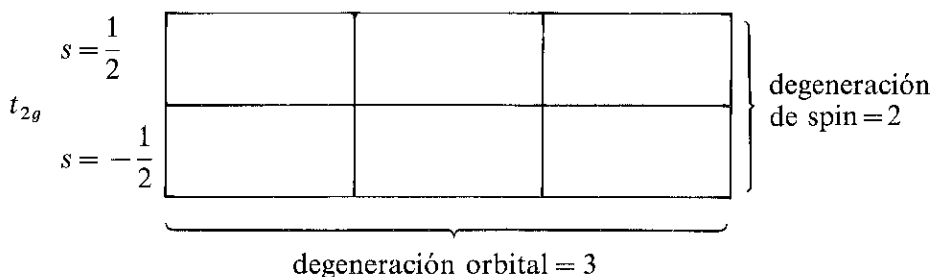
Si existe un único electrón d , no tienen lugar acoplamientos interelectrónicos y por tanto los términos para un ion d^1 en un entorno O_h son los mismos que para un electrón. Las configuraciones t_{2g} y e_g de un ion d^1 en un entorno O_h dan lugar a los términos T_{2g} y E_g , respectivamente. Sin embargo, para un ion d^2 los términos correspondientes a una configuración t_{2g}^2 se obtienen efectuando el producto directo de T_{2g} (la RI de la configuración t_{2g}^1) y T_{2g} (la RI del electrón añadido). Y lo mismo para las demás configuraciones electrónicas $t_{2g}e_g$ y e_g^2 :

$$T_{2g} \times T_{2g} = T_{1g} \oplus T_{2g} \oplus E_g \oplus A_{1g}$$

es decir la configuración t_{2g}^2 da lugar a términos con simetría T_{1g} , T_{2g} , E_g y A_{1g} . Análogamente:

$$T_{2g} \times E_g = T_{1g} \oplus T_{2g} \quad ; \quad E_g \times E_g = E_g \oplus A_{1g} \oplus A_{2g}$$

Queda por determinar la multiplicidad de estos términos de campo fuerte. El método general para ello es el denominado de las simetrías descendentes (Refs. 17, 19 y 20) que no trataremos aquí porque su descripción alargaría en exceso este tema y remitimos al apartado 9.4 de la referencia 7, al apartado 11.4 de la referencia 9 o bien al apartado 8.4.c de la referencia 21 para su estudio. Aunque éste es el método más riguroso, para el ejemplo que nos ocupa con sólo dos electrones d^2 podemos aplicar un método más elemental pero muy instructivo. Consideramos los estados t_{2g} como un conjunto de seis cajas:



La degeneración total es $3 \cdot 2 = 6$. El número de modos de ordenar dos electrones en estas seis cajas es $6 \cdot 5/2 = 15$, donde el denominador responde al hecho de que los electrones son indistinguibles. La degenera-

ción total de la configuración t_{2g}^2 será 15, y deberá mantenerse cuando se produce el desdoblamiento en términos de campo fuerte. Si asociamos a cada término una multiplicidad:

$${}^aA_{1g}, {}^bE_g, {}^cT_{1g}, {}^dT_{2g}$$

debe verificarse que:

$$a + 2b + 3c + 3d = 15$$

Ahora bien, para un sistema de dos electrones las multiplicidades posibles son 1 (electrones apareados, $S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$) y 3 (electrones desapareados, $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$). Con estas restricciones las únicas soluciones posibles son

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
(1)	1	1	1	3
(2)	1	1	3	1
(3)	3	3	1	1

Para e_g^2 tenemos dos electrones a ordenar en $2 \cdot 2 = 4$ cajas equivalentes, lo que da lugar a sólo $4 \cdot 3/2 = 6$ formas distinguibles. Luego en este caso:

$${}^aA_{1g}, {}^bA_{2g}, {}^cE_g$$

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
(1)	1	3	1
(2)	3	1	1

$$1 \cdot a + 1 \cdot b + 2 \cdot c = 6$$

En la configuración $t_{2g}e_g$ podemos colocar un electrón en cualquiera de las seis cajas t_{2g} e independientemente el otro electrón en cualquiera de las cuatro cajas e_g , en total 24 posibles ordenaciones. Como ambos electrones no pueden estar en la misma caja todas las ordenaciones anteriores corresponderán a spines apareados y desapareados, es decir, ambos estados T_{1g} y T_{2g} pueden ser singletes o tripletes, obtenemos así los términos ${}^1T_{1g}$, ${}^1T_{2g}$, ${}^3T_{1g}$ y ${}^3T_{2g}$.

Podemos determinar ahora las multiplicidades de los términos de campo fuerte para las configuraciones t_{2g}^2 y e_g^2 sin más que aplicar un par

de reglas que establecen la correlación entre los términos de campo débil y campo fuerte en este tipo de diagramas:

1. Los estados a ambos extremos del diagrama deben corresponderse uno a uno.
2. Al variar la fuerza de la interacción, los estados de la misma simetría y degeneración de spin (multiplicidad) no pueden cruzarse (regla de no cruzamiento).

Con estas reglas podemos hacer las siguientes deducciones. Como no existe ningún término ${}^3A_{1g}$ de campo débil y sólo dos ${}^1A_{1g}$, los dos términos A_{1g} de campo fuerte deben ser singletes, luego la única solución válida para la configuración e_g^2 es la (1), ${}^1A_{1g}$, ${}^3A_{2g}$, 1E_g , y en la configuración t_{2g}^2 hay que eliminar la solución (3). Por otro lado, los dos términos ${}^3T_{1g}$ de campo débil deben correlacionarse con los T_{1g} de campo fuerte sin que se corten. El término ${}^3T_{1g}$ de campo débil de mayor energía debe relacionarse con un término ${}^3T_{1g}$ de campo fuerte de la configuración $t_{2g}e_g$ y el otro término de campo débil ${}^3T_{1g}$ de menor energía debe relacionarse con el T_{1g} de menor energía de campo fuerte, que debe ser en consecuencia un término ${}^3T_{1g}$, lo que decide como solución válida para las multiplicidades de los términos en la configuración t_{2g}^2 la (2): ${}^1A_{1g}$, 1E_g , 3E_g , ${}^3T_{1g}$ y ${}^1T_{2g}$. Los demás términos del diagrama pueden relacionarse de acuerdo con estas reglas. El diagrama de correlación completo (Fig. 19) muestra cómo varía la energía de los términos del ion central a medida que aumenta la interacción con un entorno de simetría octaédrica. Si Δ_o es conocido para un ion determinado y un tipo de ligandos, un diagrama de este tipo permite predecir el orden de los niveles de energía del ion.

Para un ion d^2 en un entorno tetraédrico podemos aplicar el mismo procedimiento en la construcción del diagrama de correlación (Fig. 20). Los términos del ion libre son exactamente los mismos que en el caso octaédrico. Los términos de campo débil también son los mismos, únicamente se suprime el subíndice g , y el orden es inverso. Las configuraciones de interacción infinita también resultarán en orden inverso, de acuerdo con el diagrama de la figura 18. Los términos de campo fuerte son los mismos que en el caso octaédrico pero suprimiendo el subíndice.

Un aspecto a destacar en los diagramas de correlación de las figuras 19 y 20 es que el estado fundamental de estos complejos, tanto octaédrico (${}^3T_{1u}$) como tetraédrico (3A_2) es un estado triplete independientemente de la magnitud de la interacción, lo que tiene importantes implicaciones en las propiedades de tipo magnético y espectroscópico de estos complejos (dos electrones desapareados).

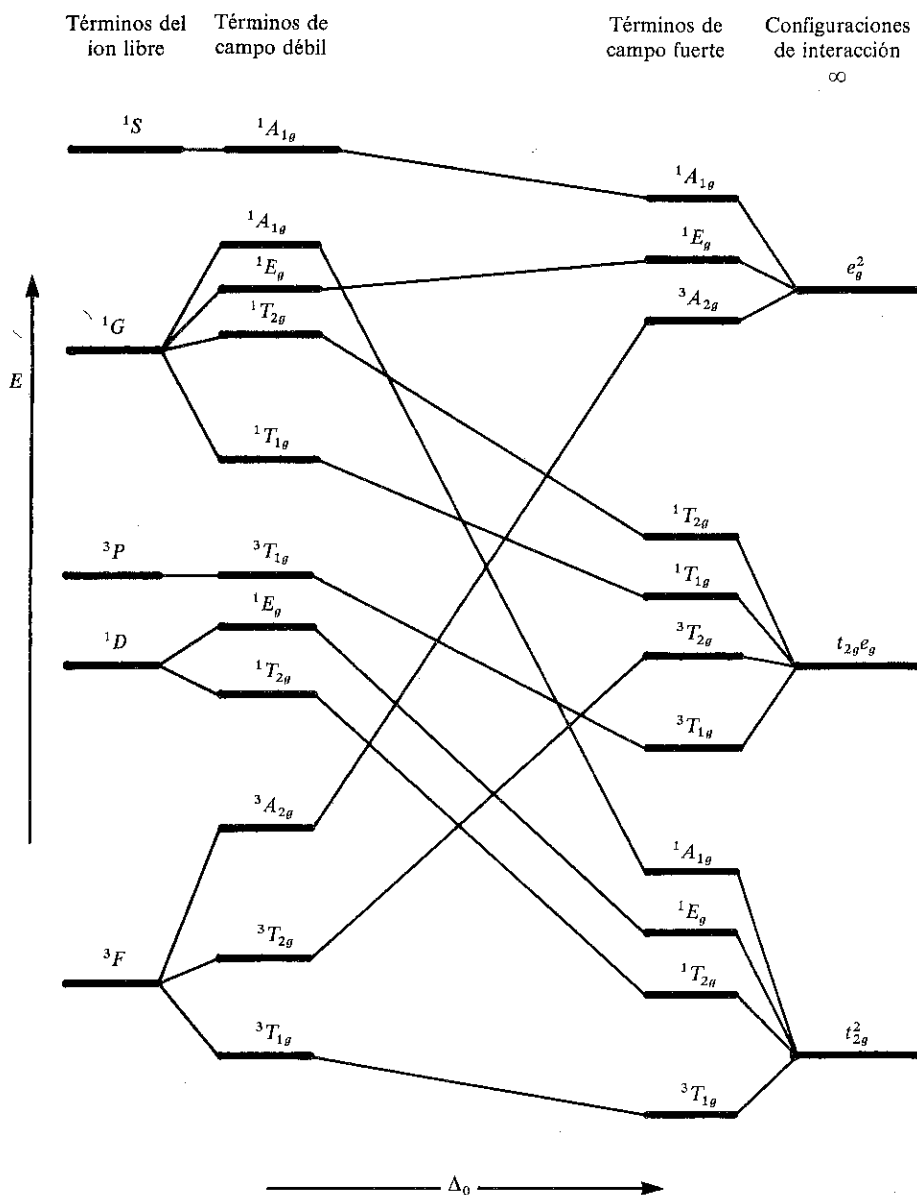


Figura 19.—Diagrama de correlación para un ion d^2 en un entorno octaédrico.

El mismo método que hemos empleado para construir el diagrama de correlación de un ion d^2 en entornos O_h y T_d puede emplearse para todas las configuraciones d^n , $2 \leq n \leq 9$. Sin embargo, la complicación aumenta con el número de electrones. Afortunadamente existen relaciones muy

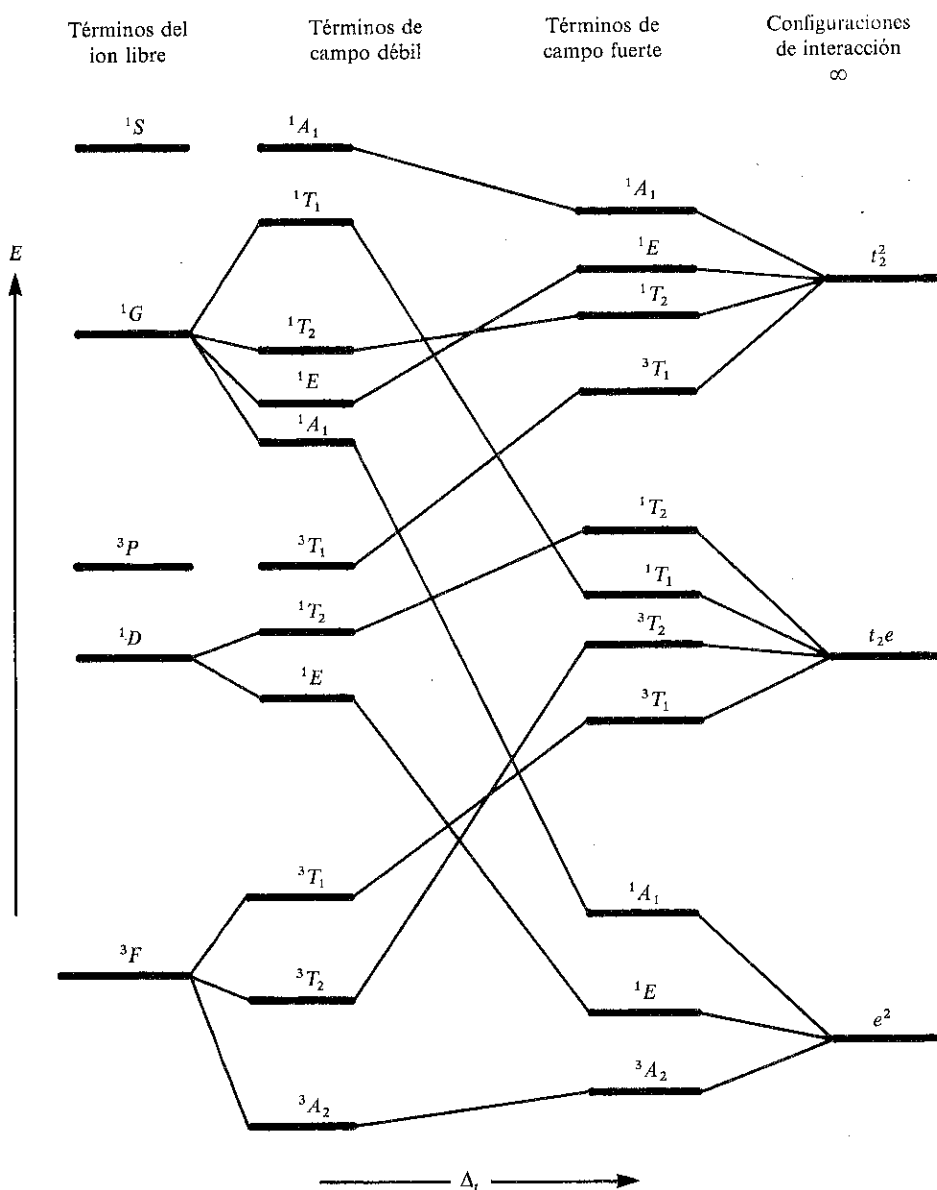


Figura 20.—Diagrama de correlación para un ion d^2 en un entorno tetraédrico.

útiles que permiten obtener unos diagramas a partir de otros que pueden construirse más fácilmente. Una de estas relaciones es el denominado *formalismo hueco-electrón*. Según este principio, que es totalmente riguroso-

so, una configuración d^{10-n} se comportará exactamente de la misma manera que una configuración d^n , excepto que las energías de interacción con el entorno tendrán signo opuesto. Los n huecos de la capa d podemos tratarlos como positrones. En sus interacciones entre si los n positrones se comportarán como n electrones. Sin embargo, mientras el entorno tiende a repeler a un electrón, con la misma fuerza atraerá a un positrón y viceversa. Las energías de interacción son de la misma magnitud pero signo opuesto. Las aplicaciones de este formalismo pueden verse sobre la parte derecha del diagrama de la figura 19. La configuración más estable para n electrones en un entorno octaédrico es aquella que contiene tantos electrones como sea posible en los orbitales t_{2g} , mientras que para n positrones será la más inestable. Los estados de la parte derecha del diagrama para una configuración d^n estarán, consecuentemente, en orden inverso de energías para una configuración d^{10-n} . Por ejemplo, las configuraciones electrónicas a interacción infinita para un ion d^8 en un entorno octaédrico serán de orden creciente de energía: $e_g^4 t_{2g}^4$, $e_g^3 t_{2g}^5$, $e_g^2 t_{2g}^6$. Los desdoblamientos en términos de campo fuerte seguirán siendo los mismos para huecos que para electrones. En la parte izquierda del diagrama, los términos del ion libre son los mismos, pero al producirse la interacción débil con el campo los términos de campo débil resultarán en orden inverso para la configuración d^8 .

Lo mismo que hemos dicho sobre los cambios del diagrama de correlación al pasar de configuraciones d^n a d^{10-n} , se aplica a las modificaciones que sufre al pasar de un entorno octaédrico a un entorno tetraédrico para una configuración dada d^n . Según hemos visto anteriormente (Fig. 18), los niveles d del ion libre se desdoblan en estos entornos en dos tipos de niveles, t_{2g} y e_g (O_h), e y t_2 (T_d), pero en orden inverso de energía. Las configuraciones electrónicas a interacción infinita para un ion d^n dado se invertirán de orden con los cambios de simetría $O_h \leftrightarrow T_d$. Es decir, el cambio de electrones por huecos en configuraciones d^n , y el cambio de la simetría del entorno $O_h \leftrightarrow T_d$ produce el mismo efecto sobre el diagrama, en consecuencia el cambio simultáneo de configuración y entorno dejará el diagrama inalterado. Una forma de expresar esta regla es:

$$d^n(\text{oct}) \equiv d^{10-n}(\text{tetr}) \quad , \quad d^n(\text{tetr}) \equiv d^{10-n}(\text{oct})$$

En el caso d^5 los cuatro diagramas relacionados son idénticos, ya que $d^5(\text{oct}) \equiv d^5(\text{tetr})$, y d^n y d^{10-n} son la misma configuración para $n = 5$.

Se han tratado solamente dos tipos de complejos con alta simetría (O_h y T_d). Cuando la simetría del campo de los ligandos disminuye, disminuye también la degeneración y se producen muchos más desdoblamientos, como se advierte en la figura 15. Asimismo, se puede obtener menor

información sobre las energías relativas de los términos haciendo solamente consideraciones de simetría molecular. No obstante, estas consideraciones pueden servir para hacer un análisis previo al tratamiento de OM, por ejemplo, facilitar el planteamiento y resolución de la ecuación secular. En todo caso, estos argumentos de simetría siguen siendo muy valiosos para determinar las reglas de selección que condicionan la intensidad de las bandas espectrales correspondientes a las transiciones entre los distintos términos electrónicos, así como a las propiedades de polarización de estas bandas.

6. ALTERACIONES DE LA SIMETRÍA. TABLAS DE CORRELACION

En el apartado anterior hemos visto que cuando la simetría esférica en torno a un ion o átomo libre se altera introduciéndole en un campo octaédrico, sus estados electrónicos varían de acuerdo con su especie de simetría. El cambio de simetría $R(3) \rightarrow O_h$ produce el desdoblamiento de los niveles d en t_{2g} y e_g , es decir, la RI D de $R(3)$ se corresponde o correlaciona con las RI T_{2g} y E_g de O_h . En el diagrama de la figura 15 puede verse la correlación existente entre las especies de simetría de distintos estados del ion cuando se modifica la simetría de su entorno. Conviene generalizar esta correlación entre RI de distintos grupos puntuales, ya que tiene un gran interés en todos aquellos procesos que impliquen una alteración de la simetría original del sistema que estamos estudiando. Así, por ejemplo, es frecuente que el cambio a fase sólida modifique la conformación de las moléculas en fase líquida o gaseosa a conformaciones que den lugar a un mayor empaquetamiento (p. ej. los anillos plegados tienden a estructuras planas) con lo que se modifica su simetría. Otra situación semejante tiene lugar cuando una molécula está atrapada en la red cristalina de un sólido, la simetría puntual de la molécula está condicionada por la simetría del entorno, es decir por la simetría local de la celdilla unidad. Asimismo, las vibraciones moleculares pueden alterar la simetría de la molécula, y aunque generalmente es válida la aproximación de Born-Oppenheimer, en ciertos casos tienen lugar acoplamientos entre los estados vibracionales y electrónicos y no es posible separar las correspondientes funciones de onda vibracional y electrónica (estados vibrónicos). En la figura 21 se muestran dos distorsiones diferentes (D_{3d} y D_{4h}) de una estructura octaédrica (O_h). Para predecir el efecto de estas distorsiones sobre los niveles de energía del

sistema octaédrico debemos establecer las correlaciones entre las RI de los grupos puntuales correspondientes.

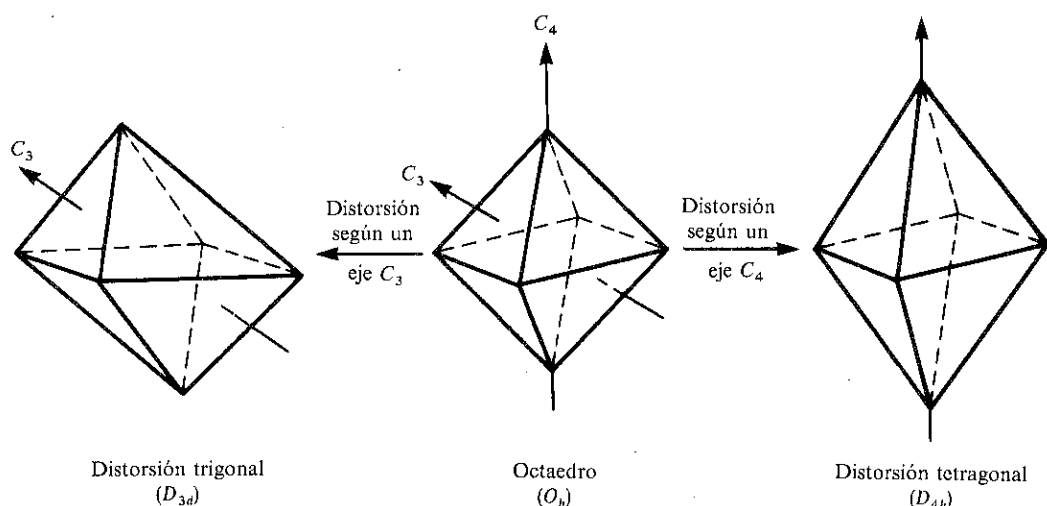


Figura 21.—La distorsión simétrica de un octaedro (O_h) a lo largo de un eje C_3 da lugar a una estructura de simetría D_{3d} . La distorsión simétrica según el eje C_4 produce una estructura D_{4h} .

Si la distorsión disminuye la simetría del sistema, algunas operaciones de simetría del grupo original desaparecerán y otras permanecerán. Si la simetría aumentase, aparecerían nuevas operaciones, pero permanecerían las del grupo original. En cualquier caso, para correlacionar las especies de simetría debemos fijarnos en sus caracteres respecto de las clases de operaciones que permanecen. Si uno de los grupos es subgrupo invariante del otro, basta con considerar los caracteres de las clases comunes. Por ejemplo, el grupo C_2 es un subgrupo invariante del C_{2v} ; comparando los caracteres de las clases $\{I\}$ y $\{C_2\}$ se puede construir la siguiente *tabla de correlación* entre sus RI:

C_{2v}	C_2
A_1	A
A_2	A
B_1	B
B_2	B

Lo mismo puede hacerse para los grupos O_h y O , D_{5d} y D_5 , D_{6h} y C_6 , S_6 y C_3 , etc. En algunos casos, sin embargo, puede darse una cierta ambigüedad. Un subgrupo invariante del grupo D_2 es el C_2 , pero al

correlacionar sus RI, ¿cuál de los tres ejes C_2 del grupo D_2 permanece en el cambio $D_2 \rightarrow C_2$? Las tablas de correlación incluyen normalmente los tres casos:

D_2	C_2^z	C_2^y	C_2^x
A	A	A	A
B_1	A	B	B
B_2	B	A	B
B_3	B	B	A

Es la asignación del sistema de referencia, ejes o funciones de base que hemos hecho en un sistema dado lo que determina la correlación adecuada en cada caso.

Cuando uno de los grupos no es subgrupo invariante del otro hay que examinar los caracteres con más cuidado. Así, por ejemplo, para los grupos C_{3v} y C_s , consideramos las clases $\{I\}$ y $\{3\sigma_v\}$ del grupo C_{3v} e $\{I\}$ y $\{\sigma\}$ del C_s , y aunque sólo uno de los planos σ_v permanece no se da ninguna ambigüedad en la correlación porque las tres operaciones σ_v pertenecen a la misma clase. Comparando ambas tablas de caracteres y prescindiendo de la clase $\{2C_3\}$ del grupo C_{3v} son evidentes las correla-

C_{3v}	I	$2C_3$	$3\sigma_v$	C_s	I	σ
A_1	1	χ	1	A'	1	1
A_2	1	χ	-1	A''	1	-1
E	2	χ	0			

ciones $A_1 \rightarrow A'$ y $A_2 \rightarrow A''$. Sin embargo, no puede establecerse una correspondencia unívoca entre la RI E y alguna de las del grupo C_s . Los caracteres $\chi(I) = 2$ y $\chi(3\sigma_v) = 0$ indican que E es una representación reducible en el grupo C_s a $A' \oplus A''$. Por tanto, la tabla de correlación será:

C_{3v}	C_s
A_1	A'
A_2	A''
E	$A' \oplus A''$

Al correlacionar las RI de los grupos D_{2d} y C_2 nos encontramos también con una RI E (D_{2d}) y una ambigüedad, las dos clases de

operaciones $\{C_2\}$ y $\{2C'_2\}$. Comparando cuidadosamente los caracteres se obtendría la tabla de correlación:

D_{2d}	(C_2)	(C'_2)
	C_2	C_2
A_1	A	A
A_2	A	B
B_1	A	A
B_2	A	B
E	$2B$	$A \oplus B$

Para grupos con muchas clases y correlaciones entre RI que tengan funciones de base en las últimas zonas de la tabla de caracteres puede deducirse rápidamente la correlación haciendo uso de las bases. Así la especie T_{1g} del grupo O_h se «desdobla» en las A_{2g} y E_g del D_{4h} teniendo en cuenta que las rotaciones (R_x, R_y, R_z) son base para T_{1g} (O_h), R_z para A_{2g} (D_{4h}) y (R_x, R_y) para E_g (D_{4h}). El mismo procedimiento permite correlacionar la especie T_{2g} de O_h (xz, yz, xy) con las B_{2g} (xy) y E_g (xz, yz) del D_{4h} . Pero este procedimiento no puede generalizarse a todas las RI, para la RI A_{1u} (O_h) no figuran bases en las tablas y hay que recurrir a la comparación de caracteres; asimismo, aunque la RI E_g (O_h) se correlaciona con la E_g (D_{3d}) como se advierte por sus caracteres, no es cierto que las funciones de base ($x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2$) de la RI E_g (O_h) lo sean también de E_g en D_{3d} .

Haciendo un estudio de las RI de los grupos O_h , D_{3d} y D_{4h} pueden deducirse las tablas de correlación correspondientes a las distorsiones de la figura 21.

O_h	D_{3d}	D_{4h}
A_{1g}	A_{1g}	A_{1g}
A_{2g}	A_{2g}	B_{1g}
E_g	E_g	$A_{1g} \oplus B_{1g}$
T_{1g}	$A_{2g} \oplus E_g$	$A_{2g} \oplus E_g$
T_{2g}	$A_{1g} \oplus E_g$	$B_{2g} \oplus E_g$
A_{1u}	A_{1u}	A_{1u}
A_{2u}	A_{2u}	B_{1u}
E_u	E_u	$A_{1u} \oplus B_{1u}$
T_{1u}	$A_{2u} \oplus E_u$	$A_{2u} \oplus E_u$
T_{2u}	$A_{1u} \oplus E_u$	$B_{2u} \oplus E_u$

En las referencias 22 y 23, así como en muchos textos (por ejemplo, en las referencias 21 y 24 a 26) podrá encontrar numerosas tablas de correlación. No obstante, utilizando las tablas de caracteres no resulta difícil deducir las correlaciones en un caso dado.

7. SIMETRIA Y ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA

La clasificación de los distintos estados electrónicos de átomos o moléculas por su configuración electrónica es demasiado grosera (es decir, atendiendo únicamente al modo en el que se van ocupando sus respectivos orbitales monoeléctricos). Como veremos, sólo las configuraciones electrónicas de capas cerradas o completas (con los orbitales llenos) dan lugar a un único estado electrónico representado por una única función de onda. Sin embargo, si la configuración tiene alguna capa incompleta aparecen muchas formas de elegir las funciones de onda orbital y de spin de los electrones para la misma configuración. Cada una de estas elecciones se asocia a un producto antisimetrizado de spin-orbitales. Aunque todas estas funciones pertenecen a la misma configuración, cada una de ellas corresponde a estados de los electrones que difieren en su momento angular orbital y/o de spin. Por tanto, estas funciones de onda pueden describir estados de energía diferente cuando se tienen en cuenta las interacciones interelectrónicas. Es decir, una configuración electrónica puede dar lugar a varios estados electrónicos de energías diferentes, son los términos electrónicos que ya hemos introducido en los apartados anteriores. Para configuraciones electrónicas de átomos o iones libres (entorno $R(3)$) las aproximaciones de acoplamiento Russell-Saunders o de acoplamiento $j - j$, permiten deducir los términos electrónicos correspondientes. Sin embargo, para átomos sometidos a una fuerte interacción con un entorno no esférico, o para moléculas en general, los términos de una configuración dada se obtienen aplicando las reglas del producto directo de RI, según hicimos en el apartado 5.1 para las configuraciones t_{2g}^2 , $t_{2g}e_g$ y e_g^2 de un ion en un entorno octaédrico. La razón para ello es evidente en configuraciones de orbitales no degenerados. Como ejemplo vamos a considerar una configuración de dos electrones en dos orbitales ψ_k y ψ_l no degenerados de especies de simetría Γ_k y Γ_l , respectivamente. La función de onda electrónica total Ψ se representa mediante un producto antisimétrico de spin-orbitales monoeléctricos del tipo [15.3]. Es decir, consistirá en una suma algebraica de permutaciones de términos de la forma $\psi_k(1)\bar{\psi}_l(2)$. La barra superior indica que el orbital lleva asociada una función de spin β , y su ausencia que se asocia a

una función de spin α . Los operadores de simetría $\hat{R}$ son lineales, no alteran las funciones de spin, y al actuar sobre los orbitales resulta: $\hat{R}\psi_k = \chi_k(R)\psi_k$ y $\hat{R}\bar{\psi}_l = \chi_l(R)\bar{\psi}_l$; donde $\chi_k(R)$ y $\chi_l(R)$ son los caracteres de las RI Γ_k y Γ_l respecto de la operación R . Por tanto:

$$\hat{R}\Psi = \hat{R}[\psi_k(1)\bar{\psi}_l(2) + \dots] = \hat{R}\psi_k(1)\bar{\psi}_l(2) + \dots = \chi_k(R)\chi_l(R)\psi_k(1)\bar{\psi}_l(2) + \dots$$

como todos los términos de Ψ son permutaciones del mismo tipo:

$$\hat{R}\Psi = \chi_k(R)\chi_l(R)[\psi_k(1)\bar{\psi}_l(2) + \dots] = \chi_k(R)\chi_l(R)\Psi$$

Es decir, el carácter para la operación R de la representación para la que es base Ψ es el producto de los caracteres de las RI a las que pertenecen ψ_k y $\bar{\psi}_l$. O lo que es lo mismo, la representación para la que es base Ψ es el producto directo $\Gamma_k \times \Gamma_l$.

Para configuraciones con orbitales degenerados la demostración es más laboriosa y remitimos al lector interesado a la página 48 de la referencia 20, o bien a las páginas 148-156 de la referencia 27 para una demostración análoga en relación con estados vibracionales.

En definitiva, podemos determinar la simetría de los estados electrónicos a partir de la simetría de los orbitales ocupados. Así, por ejemplo, las configuraciones electrónicas del estado fundamental y primer estado excitado de la molécula de agua (págs. 473 y 476 de la Ref. 3) son:

$$\begin{array}{ll} 1a_1^2 & 2a_1^2 & 1b_1^2 & 3a_1^2 & 1b_1^2 & \text{(estado fundamental)} \\ 1a_1^2 & 2a_1^2 & 1b_1^2 & 3a_1^2 & 1b_1 & 4a_1 & \text{(primer estado excitado)} \end{array}$$

Consultando la tabla de caracteres del grupo C_{2v} es obvio que como todas las RI son monodimensionales:

$$A_1 \times A_1 \times A_1 \times A_1 \times B_1 \times B_1 \times A_1 \times A_1 \times B_1 \times B_1 = A_1$$

es decir, el estado fundamental da lugar a un único término electrónico perteneciente a la especie totalmente simétrica A_1 , y como las capas están completas (según el principio de Pauli, el número cuántico de spin total S es 0) el término fundamental es un singlete 1A_1 . Para el primer estado excitado debemos tener en cuenta solamente las capas incompletas, ya que el producto directo de las capas completas internas es igual a A_1 y no afectará al resultado final:

$$\underbrace{A_1 \times A_1 \times A_1 \times A_1 \times B_1 \times B_1 \times A_1 \times A_1 \times B_1 \times A_1}_{A_1} = B_1 \times A_1 = B_1$$

En este caso, la presencia de dos electrones desapareados puede dar lugar a dos posibles términos 1B_1 y 3B_1 según que $S = 0$ ó $S = 1$, respectivamente.

Para orbitales pertenecientes a especies no degeneradas es obvio, como vemos, que configuraciones de capas cerradas dan siempre lugar a estados pertenecientes a la especie totalmente simétrica del grupo. Sin embargo, no es tan sencillo llegar al mismo resultado cuando intervienen orbitales degenerados completamente llenos, como sucede en el estado fundamental del trimetilenciclopropano (Fig. 2), $a_2'^2 e''^4$, en el del ferroceno (apartado 4), $1a_{1g}^2 2a_{2u}^2 1e_{1u}^4 1e_{1g}^4 2a_{1g}^2 1e_{2g}^4$, o en el del benceno (apartado 7.3 de la Ref. 7), $a_{2u}^2 e_{1g}^4$. Los productos directos correspondientes dan lugar a un gran número de estados con simetría diferente. Pero teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli sólo será posible uno de ellos; hay lógicamente una sola forma de llenar todos los orbitales de una especie degenerada. Finalmente, aplicando los operadores de simetría al producto antisimetrizado correspondiente, es decir, a la función de onda electrónica, se verifica que pertenece a la especie totalmente simétrica del grupo.

Por tanto, *una configuración electrónica de capas completas da lugar a un solo estado y este estado es totalmente simétrico* (teorema de Unsöld). Así, el estado fundamental del trimetilenciclopropano tiene simetría A_1' , el del ferroceno en conformación alternada, A_{1g} , y el del benceno A_{1g} .

Para el naftaleno (apartados 7.5 y 7.6 de la Ref. 7) las configuraciones electrónicas de su estado fundamental y primeros estados excitados son:

CONFIGURACIÓN	SIMETRÍA	TÉRMINOS
$b_{1u}^2 b_{2g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}^2 a_u^2$	A_1	1A_1
$b_{1u}^2 b_{2g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}^2 a_u b_{2g}$	$A_u \times B_{2g} = B_{2u}$	$^1B_{2u}, ^3B_{2u}$
$b_{1u}^2 b_{2g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}^2 a_u b_{3u}$	$A_u \times B_{3u} = B_{3u}$	$^1B_{3u}, ^3B_{3u}$
$b_{1u}^2 b_{2g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}^2 a_u^2 b_{2g}$	$B_{1u} \times B_{2g} = B_{3u}$	$^1B_{3u}, ^3B_{3u}$

El término fundamental del benceno es $^1A_{1g}$, pero su primer estado excitado (apartado 7.3 de la Ref. 7), $a_{2u}^2 e_{1g}^3 e_{2u}^1$, da lugar, como vamos a

ver, a varios términos. Sólo necesitamos considerar las capas incompletas $e_{1g}^3 e_{2u}^1$. Cuando tres electrones se colocan en un orbital e_{1g} tres spin-orbitales se ocupan y uno queda libre o desocupado; las posibles funciones de onda electrónicas (Fig. 22) para los tres electrones pueden caracterizarse por el spin-orbital *vacío*. Se dice que la configuración e_{1g}^3 tiene un *hueco* en la capa e_{1g} . Como los cuatro spin-orbitales son equivalentes, las cuatro funciones de onda e_{1g}^3 son degeneradas y forman un solo estado, como en el caso de la configuración e_{1g} , denominado E_{1g} . Se ha hecho uso del formalismo hueco-electrón que ya hemos empleado al discutir los términos de las configuraciones d de iones centrales en compuestos de coordinación. Luego el problema se reduce al producto:



Figura 22

$$E_{1g} \times E_{2u} = B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus E_{1u}$$

Como se trata de «dos» electrones no equivalentes (en capas diferentes) no es preciso tener en cuenta el principio de Pauli, por lo que esta configuración puede dar lugar a términos singlete y triplete (si $S = 1/2$, $2S + 1 = 1$; y si $S = 1$, $2S + 1 = 3$):

$${}^1B_{1u}, {}^1B_{2u}, {}^1E_{1u}, {}^3B_{1u}, {}^3B_{2u}, {}^3E_{1u}$$

Una vez determinados los términos electrónicos de un sistema, vamos a considerar las posibles transiciones electrónicas entre ellos que darán lugar a su espectro electrónico observado experimentalmente. No todas las transiciones están permitidas; algunas están prohibidas por las reglas de selección, como indicamos en el apartado 3 del Tema 14. La intensidad de una transición electrónica, y por tanto la probabilidad de que tenga lugar depende, *entre otros factores*, del momento de transición [14.55]. En espectroscopía electrónica el mecanismo de interacción entre la radiación y el sistema estudiado es de dipolo eléctrico, por tanto podemos expresar [14.55] así:

$$P = \int \psi'^* \hat{\mu} \psi d\tau$$

donde ψ y ψ' son las funciones de ondas correspondientes a los términos entre los que tiene lugar la transición y $\hat{\mu}$ es el operador momento de

dipolo eléctrico, que puede dividirse en dos componentes: una que depende de las coordenadas nucleares, $\hat{\mu}_n$, y otra de las electrónicas $\hat{\mu}_e$. Expresando ψ como un producto $\psi_v \psi_{es}$ (aproximación de Born-Oppenheimer) donde ψ_v depende de las coordenadas nucleares (vibración) y ψ_{es} es un spin-orbital:

$$\begin{aligned}
 P &= \int \psi_v'^* \psi_{es}'^* (\hat{\mu}_n + \hat{\mu}_e) \psi_v \psi_{es} d\tau = \\
 &= \int \psi_v'^* \psi_{es}'^* \hat{\mu}_n \psi_v \psi_{es} d\tau + \int \psi_v'^* \psi_{es}'^* \hat{\mu}_e \psi_v \psi_{es} d\tau = \\
 &= \underbrace{\int \psi_{es}'^* \psi_{es} d\tau_{es}}_{\substack{\parallel \\ 0}} \int \psi_v'^* \hat{\mu}_n \psi_v d\tau_n + \int \psi_v'^* \psi_v d\tau_n \int \psi_{es}'^* \hat{\mu}_e d\tau_{es} \quad [15.18]
 \end{aligned}$$

Como los spin-orbitales son ortogonales, la primera integral es igual a cero, luego:

$$P = \underbrace{\int \psi_v'^* \psi_v d\tau_n}_{\text{factor de Franck-Condon}} \underbrace{\int \psi_e'^* \hat{\mu}_e \psi_e d\tau_e}_{\text{base de las reglas de selección orbital y polarización}} \underbrace{\int \psi_s'^* \psi_s d\tau_s}_{\text{base de las reglas de selección de spin}} \quad [15.19]$$

La primera integral de la izquierda, denominada *factor de Franck-Condon*, no tiene por qué ser necesariamente cero, porque las dos funciones de onda vibracionales no pertenecen al mismo estado electrónico y por tanto no son necesariamente ortogonales. Si cualquiera de las tres integrales es cero, la transición es formalmente prohibida. Se dice, por ello, que existen reglas de selección vibracional, orbital y de spin para las transiciones electrónicas. Como para la obtención de [15.19] se han hecho una serie de aproximaciones (la factorización de la función de ondas total en funciones nuclear, orbital y de spin, y la de P en tres integrales respecto de variables independientes), es de esperar que las reglas de selección correspondientes no se cumplan rigurosamente.

Reglas de selección orbital y polarización

Son las que hemos estudiado en el apartado 3.2 del Tema 14 para las transiciones de dipolo eléctrico, expresión [14.57]. Así en moléculas centrosimétricas están prohibidas las transiciones $g \nrightarrow g$ y $u \nrightarrow u$, como sucede para las transiciones $d \rightarrow d$ en complejos octaédricos. Sin embargo, las transiciones $\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_u^+$ en moléculas diatómicas homonucleares (H_2 , O_2 , N_2 , ...) están permitidas por la regla de selección orbital y son polarizadas según el eje internuclear (eje z), como se observa en las tablas de caracteres.

Las transiciones electrónicas $g \rightarrow g$ y $u \rightarrow u$ en moléculas centrosimétricas están permitidas, no obstante, cuando la interacción tiene lugar por mecanismos de dipolo magnético o de cuadrupolo eléctrico (en este último caso para moléculas de simetría no icosaédrica o cúbica).

En el caso del naftaleno, como el estado fundamental pertenece a la RI totalmente simétrica, el producto directo por la RI del estado excitado será siempre igual a esta última RI. De los tres estados excitados considerados anteriormente, B_{2u} , B_{3u} y B_{3u} , y es base para B_{2u} y x para B_{3u} . Por tanto, la transición $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ y las dos $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ están permitidas y polarizadas en el plano molecular (Fig. 23) la primera tiene lugar por absorción de radiación con vector de campo eléctrico oscilando según el eje y o eje menor de la molécula y las otras dos con polarización x o de eje mayor. Experimentalmente, se observan tres bandas de absorción en ultravioleta próximo para esta molécula y utilizando radiación polarizada se advierte que una de ellas tiene polarización «de eje menor» y las otras dos «de eje mayor» (ver Tabla 3).

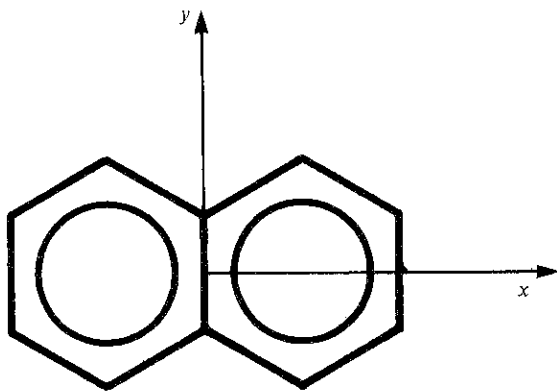


Figura 23.—Asignación de ejes para la molécula de naftaleno.

TABLA 3

Transiciones electrónicas del naftaleno

ν/cm^{-1}	POLARIZACIÓN	ASIGNACIÓN
31.800	eje mayor	$A_{1g} \rightarrow B_{3u}$
34.700	eje menor	$A_{1g} \rightarrow B_{2u}$
45.200	eje mayor	$A_{1g} \rightarrow B_{3u}$

En los cristales, las moléculas o iones adoptan orientaciones preferentes, por ejemplo las moléculas planas suelen apilarse. Como la simetría del cristal depende de la manera en que se produce este apilamiento, puede suceder que algún eje cristalográfico coincida con un eje de la molécula o ion, y en estos casos resulta más fácil la tarea de relacionar las reglas de polarización para transiciones de las moléculas con las orientaciones del cristal. Un ejemplo claro es la existencia de cristales fuertemente dicroicos, que muestran colores diferentes cuando se observa la luz que transmiten según distintas direcciones cristalográficas.

Los espectros electrónicos de cristales con radiación polarizada es una técnica de gran utilidad para la interpretación de espectros electrónicos en los que aparezcan resueltas sus componentes y son una ayuda importante para la asignación de espectros en disolución o fase gaseosa.

Reglas de selección de spin

Para pasar de la expresión [15.18] a la [15.19] se ha factorizado cada función de onda ψ_{es} y ψ'_{es} en el producto de una función de spin por una función orbital y se ha tenido en cuenta que el operador $\hat{\mu}_e$ no altera las funciones de spin. Para que P sea distinto de cero, la integral $\int \psi'_s{}^* \psi_s d\tau_s$ debe serlo también, pero las funciones de spin son ortogonales, luego dicha integral será cero a menos que $\psi'_s = \psi_s$, es decir, que el estado fundamental y el excitado tengan el mismo spin ($\Delta S = 0$), lo que podemos formular así: *Una transición está permitida por las reglas de selección de spin si y sólo si los estados implicados en ella tienen la misma multiplicidad.* Por ejemplo, las transiciones singlete $\rightarrow$ singlete, doblete $\rightarrow$ doblete y

cuartete $\rightarrow$ cuartete están permitidas, pero las singlete-triplete y cuartete $\rightarrow$ doblete están prohibidas. Veamos algunos ejemplos concretos. Para la molécula de agua, como sabemos, el estado fundamental es 1A_1 y la configuración correspondiente al primer estado excitado da lugar a dos términos 1B_1 y 3B_1 , por tanto las posibles transiciones son:

$^1A_1 \rightarrow ^1B_1$
 permitida por simetría orbital
 y de spin (banda a 165 nm)

$^1A_1 \not\rightarrow ^3B_1$
 permitida por simetría orbital
 y prohibida por spin

En el benceno, según hemos visto, el estado fundamental es $^1A_{1g}$ y la configuración del primer estado excitado da lugar a los términos $^1B_{1u}$, $^1B_{2u}$, $^1E_{1u}$, $^3B_{1u}$, $^3B_{2u}$ y $^3E_{1u}$. Sólo la transición $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ está permitida por las reglas de selección orbital y de spin, sin embargo en el espectro ultravioleta del benceno pueden observarse varias bandas (Figs. 24 y 25), la más intensa de ellas a 183 nm se asigna a dicha transición. ¿Por qué aparece más de una banda?

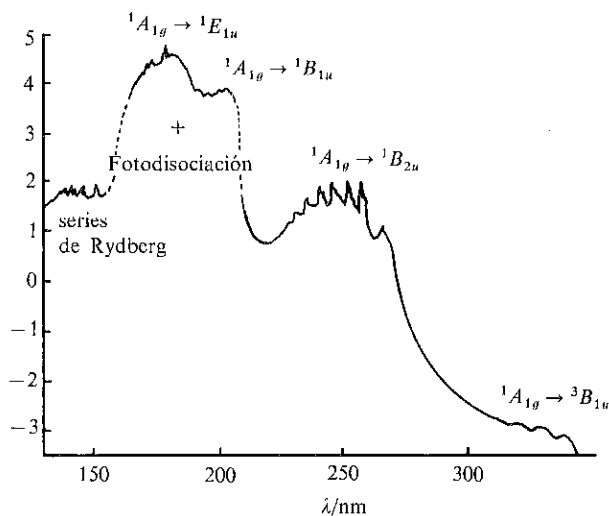
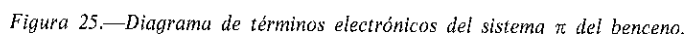


Figura 24. --Espectro de baja resolución del benceno (K. S. Putzer, Quantum Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1953).

La razón hay que buscarla en las aproximaciones efectuadas para llegar a [15.19]. Las reglas de selección se cumplen en la medida en que son ciertas dichas aproximaciones para un sistema dado. Los estudios realizados con distintos tipos de moléculas indican que las reglas de selección



362

TABLA 4

Intensidades de las transiciones electrónicas

TIPO DE TRANSICIÓN	VALORES APROXIMADOS DEL COEFICIENTE DE EXTINCIÓN $\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Prohibida por spin	$10^{-5} - 10^0$
Permitida por spin y prohibida por simetría orbital	$10^0 - 10^3$
Permitida por spin y simetría orbital	$10^3 - 10^5$

Reglas de selección para transiciones vibrónicas

Otro tanto sucede con la factorización de la función de onda total ψ en dos funciones que dependen exclusivamente de las coordenadas nucleares, ψ_v , y electrónicas, ψ_e , y lo mismo para ψ' . En algunos casos estas coordenadas son dependientes, tienen lugar interacciones entre los movimientos de vibración y electrónicos, *acoplamientos vibrónicos*; ya no es posible separar las funciones ψ_v y ψ_e (así como ψ'_v y ψ'_e) en el momento de transición del dipolo eléctrico [15.19] y hay que considerarlas juntas:

$$P = \int \psi_v'^* \psi_e'^* \hat{\mu}_e \psi_v \psi_e d\tau_{ne} \int \psi_s'^* \psi_s d\tau_s \quad [15.20]$$

Ahora hay que determinar la simetría de los productos $\psi_v' \psi_e'$ y $\psi_v \psi_e$ para decidir si la integral que figura como primer factor de [15.20] es o no igual a cero. Si ψ_e y ψ_v corresponden al estado electrónico fundamental y al estado de vibración base de dicho estado electrónico (ver apartado 3 del Tema 17), se trata de funciones totalmente simétricas (para ψ_v siempre es cierto, para ψ_e lo es en muchas moléculas, como la de benceno), por tanto, para que la integral indicada sea distinta de cero el producto directo de las RI de ψ_v' y ψ_e' debe ser o contener alguna de las RI para las que son base las coordenadas x , y ó z . Según veremos en los últimos temas, esta condición o regla de selección para *transiciones vibrónicas* puede expresarse también diciendo que *el producto directo de las represen-*

taciones para las que son base las coordenadas cartesianas, $\Gamma_{x,y,z}$, y $\psi'_e (\Gamma_{x,y,z} \times \Gamma'_e)$ debe ser o contener alguna de las RI para las que son base alguno de los modos normales de vibración.

Para el caso de las dos transiciones ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ y ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ del benceno, vemos que según la tabla de caracteres del grupo D_{6h} :

$$\Gamma_{x,y,z} = A_{2u} \oplus E_{1u}$$

La representación producto directo resulta:

$$\Gamma_{x,y,z} \Gamma'_e = (A_{2u} \oplus E_{1u}) \times B_{1u} = B_{2g} \oplus E_{2g}$$

$$\Gamma_{x,y,z} \Gamma'_e = (A_{2u} \oplus E_{1u}) \times B_{2u} = B_{1g} \oplus E_{2g}$$

Las RI B_{2g} y E_{2g} son algunas de las RI para las que son base los modos normales de vibración del benceno, por ello estas transiciones son vibrónicamente permitidas, y se asignan a dos bandas débiles del espectro del benceno que aparecen a 205 y 255 nm. Por tanto, en las transiciones vibrónicas ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ y ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$ existe una excitación simultánea de un modo normal de vibración B_{2g} o E_{2g} . Algunas veces para explicar de forma cualitativa este acoplamiento vibrónico se dice que las vibraciones de la molécula (modos B_{2g} y E_{2g} en este caso) perturban la simetría de la molécula siendo posible la transición electrónica en el grupo resultante de la perturbación.

El ion octaédrico $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ cuyo estado fundamental es ${}^1A_{1g}$ tiene dos estados excitados singlete ${}^1T_{1g}$ y ${}^1T_{2g}$. Las transiciones ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ y ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ están prohibidas por simetría orbital. Haciendo el producto directo de las especies de simetría de los términos electrónicos para la primera de estas transiciones y de la representación para la que son base x , y y z en el grupo O_h , T_{1u} , obtenemos:

$$A_{1g} \times T_{1u} \times T_{1g} = A_{1u} \oplus E_u \oplus T_{1u} \oplus T_{2u}$$

El estado fundamental vibracional es A_{1g} , luego si existe una vibración normal perteneciente a alguna de estas RI, la transición será vibrónicamente permitida. Los modos normales de vibración de una molécula octaédrica AB_6 pertenecen a las especies:

$$A_{1g}, E_g, 2T_{1u}, T_{2g} \text{ y } T_{2u}$$

Por tanto, mientras la transición electrónica pura ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ no está

permitida, todas las transiciones con excitación simultánea de un modo normal de vibración T_{1u} ó T_{2u} están permitidas.

Análogamente para la transición ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ encontramos:

$$A_{1g} \times T_{1u} \times T_{2g} = A_{2u} \oplus E_u \oplus T_{1u} \oplus T_{2u}$$

luego también puede tener lugar esta transición prohibida si va acompañada de la excitación de un modo normal E_u , T_{1u} ó T_{2u} . Hemos visto pues dos casos en los que se viola la conocida regla de selección para complejos octaédricos: $g \nrightarrow g$.

En los estados electrónicos excitados se produce una redistribución electrónica de la molécula respecto del estado fundamental, y a veces esto conlleva un cambio de la geometría o simetría molecular. En estos casos, las reglas de selección que se aplican suponiendo que en la transición electrónica no se altera la simetría de la molécula pueden ser incorrectas. Así, en el espectro de formaldehído, una banda débil que aparece a 270 nm se asigna a una transición ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ prohibida por simetría orbital (transición tipo $n \rightarrow \pi^*$) porque en el estado excitado (π^*) la molécula es ligeramente no plana y la especie A_2 (para la que no es base ninguna coordenada cartesiana en el grupo C_{2v}) se correlaciona con la A' del grupo C_s (para la que es base la coordenada x y la y). Es decir, en esta configuración nuclear no plana resulta permitida dicha transición.

En la interpretación de espectros electrónicos hay que tener en cuenta también otro proceso que puede tener lugar y que básicamente es un fenómeno de resonancia entre términos de la misma simetría, es la denominada *interacción de configuraciones*. Así, aunque los resultados de la tabla 3 están bastante de acuerdo con la teoría, existe una notable discrepancia. Un tratamiento de OM por el método de Hückel del naftaleno (apartado 7.5 de la Ref. 7) predice que las dos transiciones $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ corresponden a la misma diferencia de energía y que esta diferencia es mayor que para la transición $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$. El espectro del naftaleno indica, sin embargo, que el número de ondas (cm^{-1}) de la transición $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ es intermedio entre los correspondientes a las dos transiciones $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$. Este es un caso especial de la regla para integrales del tipo [14.54] que vimos en el apartado 3.1 del Tema 14:

$$\int \psi_1 \hat{H} \psi_2 d\tau$$

Aunque estas integrales se anulan a menos que ψ_1 y ψ_2 pertenezcan a la misma RI, puede suceder en casos especiales —podría ser de forma

accidental— que esta integral fuese cero aunque ambas funciones *tuviesen* la misma simetría. Es como si se tratase del caso general que hemos venido considerando en el que ψ_1 y ψ_2 tienen simetría diferente. Para las dos configuraciones excitadas B_{3u} esto significa que se produce una interacción entre ambas y el resultado es que ninguno de los *estados* B_{3u} puede obtenerse independientemente a partir de *una* de las *configuraciones*, como hemos hecho al aplicar las reglas de producto directo. Se produce una mezcla de ambas, descrita por una ecuación secular de segundo orden:

$$\begin{vmatrix} E^0 - E & H_{12} \\ H_{12} & E^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

donde:

$$H_{12} = \int \psi_{B_{3u}} \hat{H} \psi'_{B_{3u}} d\tau$$

obteniéndose dos valores diferentes de energía, $E^0 \pm H_{12}$, es decir un desdoblamiento, en lugar de la misma energía E^0 , para ambos estados. En la práctica el problema radica en la evaluación de H_{12} , la energía de interacción, que implica repulsiones interelectrónicas difíciles de calcular con precisión. El modo en el que las dos configuraciones excitadas se mezclan y desdoblan da origen a la denominación de interacción de configuraciones y se representa en la figura 26.

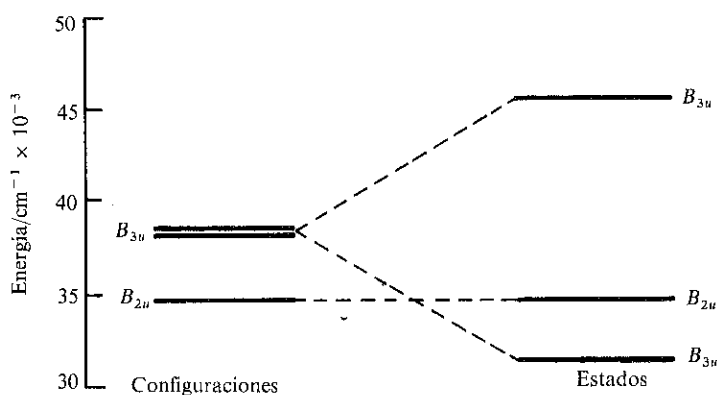


Figura 26.—Diagrama de energía (expresada en unidades de número de ondas, cm^{-1}) que muestra el desdoblamiento en dos estados B_{3u} por interacción de dos configuraciones B_{3u} del naftaleno.

Cuando este tipo de interacción tiene lugar entre estados vibracionales en lugar de electrónicos se denomina resonancia de Fermi. Nos ocuparemos de ello en el Tema 18.

Bibliografía

1. P. W. ATKINS: *Molecular Quantum Mechanics*, 2.^a ed., cap. 10, págs. 250-283, Oxford Univ. Press, Oxford, 1983.
2. R. MCWEENY: *Coulson's Valence*, 3.^a ed., cap. 4, págs. 78-103 y cap. 6, págs. 138-176, Oxford Univ. Press, Oxford, 1979.
3. I. N. LEVINE: *Química Cuántica*, cap. 13, págs. 346-348, 379-387, 424-429 y cap. 15, págs. 460-546, Ed. AC, Madrid, 1977.
4. J. P. LOWE: *Quantum Chemistry*, 2.^a ed., cap. 8, págs. 202-205 y cap. 11, págs. 309-223, 342-345, Academic Press, New York, 1978.
5. L. E. ORGEL: *An Introduction to transition metal chemistry*, Methuen, London, 1966.
6. C. C. J. ROOTHAN: *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69, 1951; **32**, 179, 1960.
7. F. A. COTTON: *La teoría de grupos aplicada a la química*, caps. 6 y 7, Editorial Limusa, México, 1977.
8. D. M. BISHOP: *Group Theory and Chemistry*, cap. 10, Clarendon Press, Oxford, 1973.
9. L. H. HALL: *Group Theory and Symmetry in Chemistry*, caps. 9, McGraw-Hill, New York, 1969.
10. P. JØRGENSEN y J. ODDERSHEDE: *Problems in Quantum Chemistry*, cap. F, Addison-Wesley, London, 1983.
11. D. S. SCHONLAND: *Molecular Symmetry. An Introduction to Group Theory and its Uses in Chemistry*, cap. 9, Van Nostrand Reinhold, London, 1965.
12. M. TINKHAM: *Group Theory and Quantum Mechanics*, cap. 7, págs. 227-233, McGraw-Hill, New York, 1964.
13. L. PAULING: *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 1367, 1931.
14. H. EYRING, J. WALTER y G. E. KIMBALL: *Quantum Chemistry*, pág. 231, Wiley, New York, 1960.

15. J. J. KEALY y P. L. PAUSON: *Nature*, **168**, 103, 1951.
16. J. D. DUNITZ, L. E. ORGEL y A. RICH: *Acta Cryst.*, **9**, 373, 1956.
17. H. A. BETHE: *Ann. Physik*, **5**, 133, 1929.
18. J. H. VAN VLECK: *Phys. Rev.*, **41**, 208, 1932.
19. C. K. JØRGENSEN: *Acta Chem. Scand.*, **9**, 116, 1959.
20. C. J. BALLHAUSEN: *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York, 1962.
21. G. BURNS: *Introductory Group Theory with Applications*, apéndice 7, Academic Press, New York, 1977.
22. B. E. DOUGLAS y C. A. HOLLINGSWORTH: *Symmetry in Bonding and Spectra. An Introduction*, apéndice 3, Academic Press, New York, 1985.
23. D. M. ADAMS: *Metal-Ligand and Related Vibrations*, St. Martin's Press, New York, 1968.
24. W. G. FATELEY, F. R. DOLLISH, N. T. MCDEVITT y F. F. BENTLEY: *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*, Wiley-Interscience, New York, 1972.
25. J. R. FERRARO y J. S. ZIOMEK: *Introductory Group Theory and Its Application to Molecular Structure*, 2.^a ed., apéndice 4, Plenum Press, New York, 1975.
26. R. L. FLURRY: *Symmetry Groups. Theory and Chemical Applications*, apéndice 4, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1980.
27. E. B. WILSON, J. C. DECIUS y P. C. CROSS: *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.
28. M. TAKAHASHI, K. KAYA y M. ITO: *Chem. Phys.*, **35**, 293, 1978.
29. I. N. LEVINE: *Espectroscopia Molecular*, págs. 290-291, Editorial AC, Madrid, 1980.

Textos de apoyo

- F. A. COTTON: *La teoría de grupos aplicada a la química*, caps. 6-9, Editorial Limusa, México, 1977.
- F. A. COTTON: *Chemical Applications of Group Theory*, 3rd ed., págs. 114-118, 209-251 y 260-297, Wiley, Chichester, U. K., 1990.
- D. M. BISHOP: *Group Theory and Chemistry*, caps. 10-12, Clarendon Press, Oxford, 1973.
- D. C. HARRIS y M. D. BERTOLUCCI: *Symmetry and Spectroscopy*, caps. 4 y 5, Oxford Univ. Press, New York, 1978.

Lecturas recomendadas

- J. P. FACKLER, Jr. (Ed.): *Symmetry in Chemical Theory: Application of Group Theoretical Techniques to the Solution of Chemical Problems*, caps. I a V, Series: Benchmark Papers in Inorganic Chemistry, Dowden, Hutchinson and Ross, Inc, Stroudsburg, Pennsylvania, USA, 1973.

ACTIVIDADES RECOMENDADAS

1. Determinar los caracteres de la representación reducible del grupo D_{3h} formada por los seis OA $p\pi$ de la molécula de trimetilenciclopropano. Reducir esta representación a suma de RI y construir las CLAS correspondientes. Comprobar que se obtienen los mismos resultados que en el apartado 1 a partir del grupo generatriz C_{3v} , pero el procedimiento con el grupo D_{3h} es algo más laborioso. *Utilice siempre que sea posible el grupo generatriz, pero no se olvide de expresar los resultados finales respecto de las RI del grupo original.*
2. Aplicar el método de Hückel al sistema $p\pi$ del radical ciclopentadienilo, $C_5H_5\cdot$, en el que cada átomo de carbono contribuye con un orbital $p\pi$. Introduzca orbitales de simetría en los cálculos y compruebe que los OM π obtenidos son iguales a los indicados en el apartado 4.
3. Desarrollar el tratamiento de OM para la molécula de ferroceno en su conformación eclipsada introduciendo en el mismo la simetría de la molécula. ¿Qué simetría y degeneración tendrían sus niveles de energía? Compare los resultados obtenidos con los del ferroceno en la conformación alternada.
4. Puede resultar muy interesante la lectura de algunos artículos de los capítulos I a V de la referencia indicada en las lecturas recomendadas para este tema. En estos capítulos se reproducen las publicaciones

«clave» sobre las aplicaciones de la teoría de grupos a la teoría del enlace químico, desde los primeros trabajos de Bethe y Van Vleck, hasta los de Pauling, Ballhausen y Cotton. Los comentarios a cada capítulo, permiten seguir el desarrollo histórico de las distintas aportaciones a este campo de la química.

EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1. Utilizando el método de OM de Hückel: analizar el espectro ultravioleta del anión divalente $(C_4O_4)^{2-}$ (*squaric acid divalent anion*), de estructura plano cuadrada como se muestra en la figura 27.

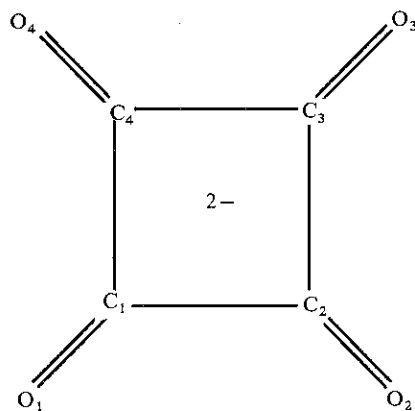


Figura 27.—Estructura del anión $(C_4O_4)^{2-}$.

Determinando:

- a) Los orbitales de simetría π normalizados. Suponga que cuan-

do intervienen átomos de oxígeno, los parámetros adecuados son:

$$\alpha_{\text{O}} = \alpha + \beta \quad \text{y} \quad \beta_{\text{CO}} = \beta$$

donde α y β son los parámetros usuales de Hückel para átomos de carbono.

- b) La energía de los OM de Hückel.
- c) Las configuraciones π -electrónicas y términos electrónicos generados para el estado fundamental y el estado excitado singlete de menor energía.
- d) Si la transición desde el estado fundamental al estado excitado singlete de menor energía está permitida por el mecanismo de dipolo eléctrico. El espectro de absorción ultravioleta correspondiente a dicha transición se muestra en la figura 28.

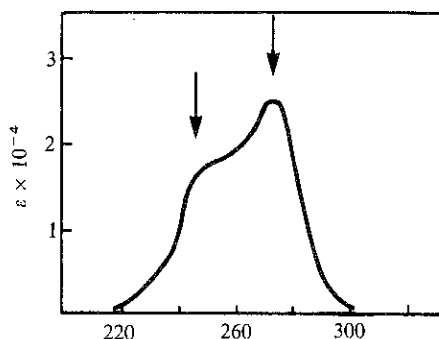


Figura 28.—Espectro ultravioleta del anión $(\text{C}_4\text{O}_4)^{2-}$ (Ref. 28).

2. Considerar el ion PtCl_4^{2-} , de estructura planocuadrada. Con los orbitales s , p y d del átomo de platino, ¿qué esquemas de hibridación son posibles para formar enlaces σ ?
3. ¿Qué desdoblamiento tendría lugar en los siete orbitales f de un ion de un elemento lantánido situado en el centro de un complejo tetraédrico?, ¿y de un complejo octaédrico?
4. ¿Cómo afectaría a los términos correspondientes a una configuración electrónica sd la interacción con un entorno bipiramidal trigonal?

5. Si la interacción de un ion de configuración d^8 con un entorno tetraédrico es extremadamente fuerte son posibles tres configuraciones electrónicas. Indicar cuáles y ordenarlas de menor a mayor energía.
6. Deducir la tabla de correlación entre las RI del grupo O_h y C_{2h} haciendo uso de sus tablas de caracteres.
7. En el ion complejo cromo trioxalato $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ la estructura octaédrica se ha deformado dando lugar a un ion de simetría D_3 . Los aniones oxalato se disponen en forma de hélice en torno a uno de los ejes C_3 del octaedro, ver figura 29. El ion Cr^{3+} tiene una configuración d^3 que da lugar, en un entorno octaédrico, a un término fundamental ${}^4A_{2g}$, y según el diagrama de Tanabe-Sugano correspondiente (Ref. 7, Fig. 9.5) a otros dos términos excitados cuádruplete ${}^4T_{2g}$ y ${}^4T_{1g}$. Como la simetría del entorno del ion Cr^{3+} en el complejo disminuye a D_3 , ¿qué desdoblamientos se producirán en estos términos?, ¿qué transiciones de absorción estarán permitidas? y ¿cuál es su polarización?

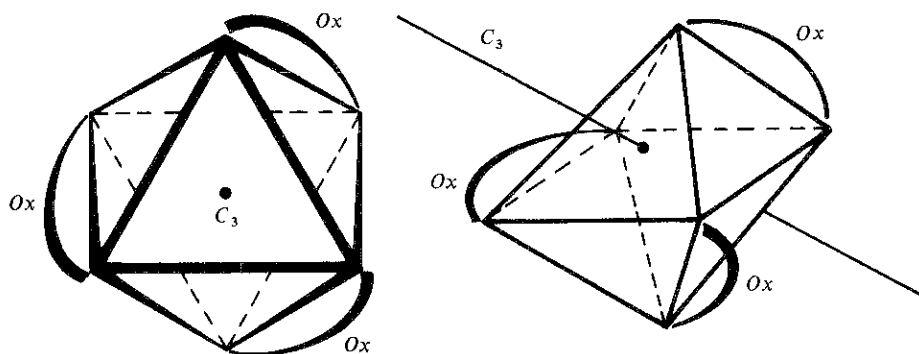


Figura 29.—Estructura del ion complejo $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ indicando los «puentes» de oxalato entre vértices de un octaedro desde dos perspectivas diferentes

8. Deducir las transiciones electrónicas de dipolo eléctrico permitidas por la regla de selección orbital en una molécula diatómica heteronuclear.
9. ¿Qué transiciones electrónicas y vibrónicas están permitidas en una molécula de simetría C_{2h} por interacción de dipolo eléctrico?

10. Para la molécula de ClO_2 (simetría C_{2v}) atrapada en la red de un sólido se sabe que el estado fundamental tiene simetría B_1 (tiene un único electrón en un orbital p_x y el resto en capas cerradas). Asimismo se observa que absorbe luz polarizada según el eje y . ¿A qué tipo de transición electrónica puede ser debida esta absorción?, o en otras palabras ¿cuál es la simetría del estado excitado en dicha transición?

SOLUCIONES A LOS EJERCICIOS DE AUTOCOMPROBACION

1. a) El grupo puntual es D_{4h} . Los ejes C'_2 y planos σ_v pasan por los núcleos de los átomos O_4-C_4 , C_2-O_2 o bien O_1-C_1 , C_3-O_3 . Los ejes C''_2 y planos σ_d son perpendiculares a los lados del cuadrado que definen los átomos de carbono. Estos átomos no son simétricamente equivalentes a los de oxígeno, consideraremos, por tanto, dos conjuntos de OA. Los cuatro OA $p\pi$ de los átomos de carbono y los cuatro de los átomos de oxígeno forman dos bases para dos representaciones tetradimensionales Γ_C y Γ_O del grupo D_{4h} reducibles cada una a $A_{2u} \oplus B_{2u} \oplus E_g$. Los orbitales de simetría resultantes para los átomos de carbono son:

$$S_C^{(A_{2u})} = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \quad ; \quad S_C^{(B_{2u})} = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)$$

$$S_{C,1}^{(E_g)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3) \quad ; \quad S_{C,2}^{(E_g)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_4)$$

y un conjunto similar para los OA π del oxígeno.

- b) El determinante secular de dimensión 8×8 se factoriza en un bloque A_{2u} 2×2 , otro B_{2u} 2×2 y dos E_g 2×2 .

Bloque A_{2u} ($S_C^{(A_{2u})}$, $S_O^{(A_{2u})}$):

$$H_{11} = \langle S_C^{(A_{2u})} | H | S_C^{(A_{2u})} \rangle = \frac{1}{4} 4(\alpha + 2\beta) = \alpha + 2\beta$$

$$H_{22} = \langle S_O^{(A_{2u})} | H | S_O^{(A_{2u})} \rangle = \frac{1}{4} 4\alpha_0 = \alpha + \beta$$

$$H_{12} = H_{21} = \langle S_C^{(A_{2u})} | H | S_O^{(A_{2u})} \rangle = \frac{1}{4} 4\beta_{CO} = \beta$$

$$\begin{vmatrix} \alpha + 2\beta - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad ; \quad \begin{vmatrix} 2 - \varepsilon & 1 \\ 1 & 1 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\varepsilon = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2} = \begin{cases} 2,618 \\ 0,382 \end{cases}$$

donde se ha tomado α como origen de energías ($\alpha = 0$) y β la unidad de energía ($\beta = 1$), luego $\varepsilon_+ = \alpha + 2,618\beta$ y $\varepsilon_- = \alpha + 0,382\beta$.

Bloque B_{2u} ($S_C^{(B_{2u})}$, $S_O^{(B_{2u})}$):

$$\begin{vmatrix} \alpha - 2\beta - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad ; \quad \begin{vmatrix} -2 - \varepsilon & 1 \\ 1 & 1 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\varepsilon = \frac{-1 \pm \sqrt{13}}{2} = \begin{cases} 1,303 \\ -2,303 \end{cases}$$

Uno de los bloques E_g ($S_{C,1}^{(E_g)}$, $S_{O,1}^{(E_g)}$):

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad ; \quad \begin{vmatrix} -\varepsilon & 1 \\ 1 & 1 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\varepsilon = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = \begin{cases} 1,618 \\ -0,618 \end{cases}$$

y otro bloque E_g ($S_{C,2}^{(E_g)}, S_{O,2}^{(E_g)}$) igual, con lo que ambos niveles de energía resultan doblemente degenerados.

Representando en una escala de energía los niveles deducidos obtenemos un diagrama como el de la figura 30.

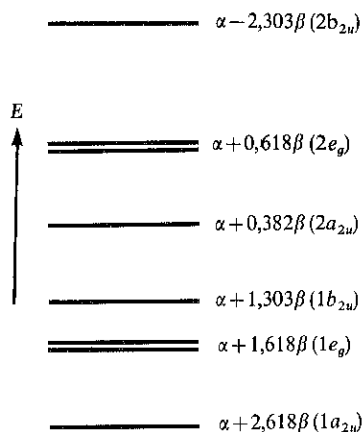


Figura 30.—Diagrama de energía para los orbitales de Hückel del anión $(C_4O_4)^{2-}$.

- c) Estado fundamental: $1a_{2u}^2 1e_g^4 1b_{2u}^2 2a_{2u}^2$. Como es una configuración de capas cerradas da lugar a un término $^1A_{1g}$.

Primer estado excitado: $1a_{2u}^2 1e_g^2 1b_{2u}^2 2a_{2u} 2e_g$. $A_{2u} \times E_g = E_u$ y, por tanto, para esta configuración son posibles los términos 1E_u y 3E_u . Sólo nos va a interesar para posibles transiciones el estado singlete 1E_u , ya que el estado fundamental también es singlete.

- d) Las coordenadas (x, y) son base para E_u . Por tanto, la transición $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_u$ está permitida, dando lugar al espectro de la figura 28. El hecho de que aparezcan dos bandas de absorción muy próximas indicadas con flechas en la figura es debido a un efecto de Jahn-Teller (Ref. 29) en el estado excitado degenerado 1E_u , por el que la molécula sufre una distorsión en dicho estado que altera su simetría D_{4h} , y 1E_u se desdobla en dos estados no degenerados, lo que da lugar a dos bandas muy próximas para la transición indicada.

2. Los orbitales híbridos, σ_1 , σ_2 , σ_3 y σ_4 deben estar dirigidos hacia los vértices de un cuadrado como se indica en la figura 31.

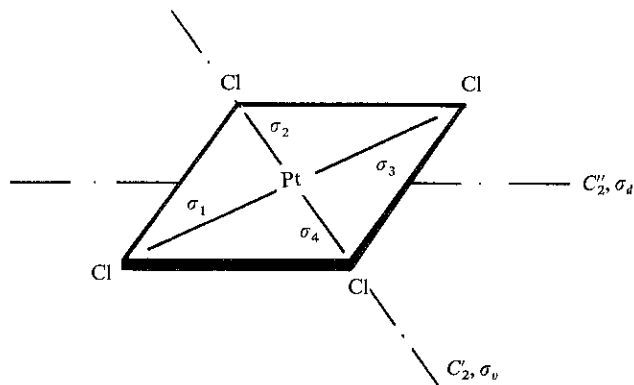


Figura 31

La representación Γ_σ sobre la base de estos orbitales tiene los caracteres:

D_{4h}	I	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	S_4	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_σ	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

luego:

$$\Gamma_\sigma = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus E_u$$

El átomo de platino dispone de los orbitales s , p y d para la hibridación, por tanto son posibles los dos esquemas de hibridación siguientes:

a) $s(A_{1g})$; $d_{x^2-y^2}(B_{1g})$; $p_x, p_y(E_u)$

es decir, hibridación dsp^2

b) $d_{z^2}(A_{1g})$; $d_{x^2-y^2}(B_{1g})$; $p_x, p_y(E_u)$

es decir, hibridación d^2p^2

3. En un complejo tetraédrico los siete orbitales f se desdoblan en tres conjuntos de orbitales de simetría:

$$A_1: f_{xyz}$$

$$T_1: f_{x(z^2-y^2)} \quad , \quad f_{y(z^2-x^2)} \quad , \quad f_{z(x^2-y^2)}$$

$$T_2: f_{x^3} \quad , \quad f_{y^3} \quad , \quad f_{z^3}$$

como se deriva de la tabla de caracteres del grupo T_d . En un complejo octaédrico, también se desdoblan en tres tipos de orbitales de simetría:

$$A_{2u}: f_{xyz}$$

$$T_{1u}: f_{x^3} \quad , \quad f_{y^3} \quad , \quad f_{z^3}$$

$$T_{2u}: f_{x(z^2-y^2)} \quad , \quad f_{y(z^2-x^2)} \quad , \quad f_{z(x^2-y^2)}$$

según se deduce directamente de la tabla de caracteres del grupo O_h .

- Aplicando las reglas de Russell-Saunders, para dos electrones en OA *sd* resultan dos términos 1D y 3D . Consultando la tabla de caracteres del grupo D_{3h} se observa que estos términos se desdoblan así:

TÉRMINO DESDOBLAMIENTO EN UN ENTORNO D_{3h}

$$^1D \quad \quad \quad ^1A'_1 \quad , \quad ^1E' \quad , \quad ^1E''$$

$$^3D \quad \quad \quad ^3A'_1 \quad , \quad ^3E' \quad , \quad ^3E''$$

- Aplicando el formalismo hueco-electrón y las equivalencias entre campos octaédricos y tetraédricos, $d^8(\text{tetr}) \equiv d^2(\text{oct})$, luego las configuraciones pedidas ordenadas de menor a mayor energía son: $e^4t_2^4$, $e^3t_2^5$ y $e^2t_2^6$.
- Este es uno de los casos en que existen varias formas de correlacionar RI de dos grupos. Para los grupos O_h y C_{2h} la correlación dependerá de la elección del eje binario que permanece en el cambio de simetría. Si el eje C_2 del grupo C_{2h} procede de uno de los seis ejes C_2 (contenidos en los seis planos σ_d , respectivamente) del grupo O_h se obtendrá una correlación diferente a cuando el eje binario procede de los tres ejes C_2 coaxiales con los tres ejes C_4 y perpendiculares a los tres planos σ_h . En cada uno de los casos se obtienen tablas de

correlación como las que se indican a continuación. Estas tablas se construyen fácilmente sin más que considerar los caracteres de las operaciones i y C_2 de los grupos O_h y C_{2h} . Puede ayudarse también de las bases para cada representación contenidas en las últimas columnas de las tablas:

O_h	$(6C_2)$ C_{2h}	$(3C_2 = 3C_4^2)$ C_{2h}
A_{1g}	A_g	A_g
A_{2g}	B_g	A_g
E_g	$A_g \oplus B_g$	$2A_g$
T_{1g}	$A_g \oplus 2B_g$	$A_g \oplus 2B_g$
T_{2g}	$2A_g \oplus B_g$	$A_g \oplus 2B_g$
A_{1u}	A_u	A_u
A_{2u}	B_u	A_u
E_u	$A_u \oplus B_u$	$2A_u$
T_{1u}	$A_u \oplus 2B_u$	$A_u \oplus 2B_u$
T_{2u}	$2A_u \oplus B_u$	$A_u \oplus 2B_u$

7. Correlacionando las RI A_{2g} , T_{2g} y T_{1g} del grupo O_h con las del grupo D_3 se obtienen los desdoblamientos de la figura 32.

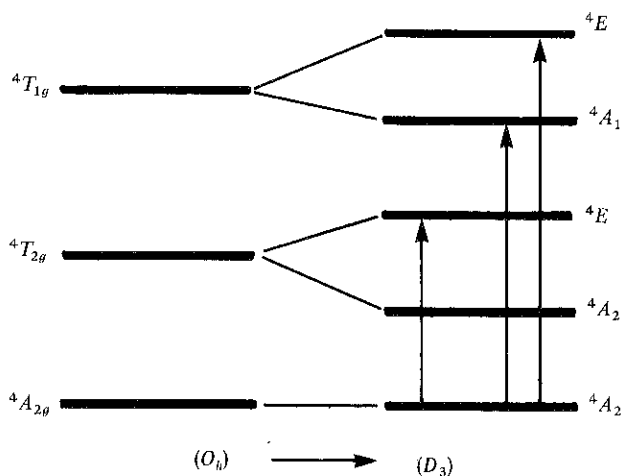


Figura 32

Para la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_1$ tenemos que $A_2 \times A_1 = A_2$, y la coordenada z es base para A_2 , luego esta transición está permitida y polarizada según el eje z , también se dice que tiene polarización paralela ($\parallel$). Para la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_2$ el producto resulta igual a $A_2 \times A_2 = A_1$, la RI totalmente simétrica, luego la transición está prohibida. Sin embargo, para ${}^4A_2 \rightarrow {}^4E$, $A_2 \times E = E$, y las coordenadas (x, y) son base para E , luego ambas transiciones $A_2 \rightarrow {}^4E$ están permitidas y polarizadas en el plano xy o también se dice que tienen polarización perpendicular ($\perp$).

En los grupos de simetría cúbica, octaédrica o de mayor simetría (T , T_h , T_d , O , O_h , I , I_h y $R(3)$) las tres coordenadas (x, y, z) forman base para una RI tridimensional y, por tanto, *no pueden existir transiciones polarizadas*. En este ejercicio, sin embargo, hemos visto que cuando se altera la simetría octaédrica de un complejo de O_h a D_3 aparecen transiciones polarizadas.

8. En general, para moléculas lineales de simetría $C_{\infty v}$ la componente z del momento dipolar pertenece a Σ^+ (o A_1), mientras que las componentes x e y pertenecen a Π (o E_1). Como el producto directo de cualquier RI Γ por A_1 es igual a Γ , las reglas de selección para transiciones inducidas por la componente z del momento dipolar (z -polarizadas) son:

$$\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \rightarrow \Sigma^-, \Pi \rightarrow \Pi, \Delta \rightarrow \Delta, \dots \text{ etc.}$$

Para la polarización xy , hay que advertir que $\chi_{\Pi}(C_{\infty}^{\phi}) = 2 \cos \phi$, y en general $\chi_{\Lambda}(C_{\infty}^{\phi}) \sim \cos n\phi$, donde n es la dimensión de la RI Λ menos uno. El carácter respecto de C_{∞}^{ϕ} del producto directo será proporcional a $\cos \phi \cos n\phi$, y por tanto a $\cos (n+1)\phi + \cos (n-1)\phi$, es decir, la regla de selección será $\Delta n = \pm 1$. Combinando este resultado con el obtenido para la componente z , se llega a las reglas de selección para radiación no polarizada o moléculas orientadas de forma aleatoria:

$$\begin{aligned} \Sigma^+ &\rightarrow \Sigma^+, \Pi \\ \Sigma^- &\rightarrow \Sigma^-, \Pi \\ \Pi &\rightarrow \Sigma^+, \Sigma^-, \Pi, \Delta \\ \Delta &\rightarrow \Pi, \Delta, \Phi \end{aligned}$$

9. Para una molécula centrosimétrica C_{2h} todas las transiciones de dipolo eléctrico $g \rightarrow u$ y $u \rightarrow g$ están permitidas. Los productos directos de las RI g y u son siempre de tipo u , y en las RI tipo u del grupo C_{2h} figuran como bases la coordenada z (A_u) y las x e y (B_u). Sin embargo, por la misma razón todas las transiciones $g \rightarrow g$ y $u \rightarrow u$ están prohibidas ($g \times g = g$ y $u \times u = g$). Sin embargo, una transición $A_g \rightarrow A_g$ puede estar permitida y polarizada según el eje z si se excita un modo normal de vibración o un fonón (modo de un cristal) de simetría A_u , ya que $\psi_e \times \psi'_v \times \psi'_e = A_g \times A_u \times A_g = A_u$. Para la misma transición, la excitación de un modo B_u hace que la transición sea vibrónicamente permitida con polarización x o y . Estos resultados se generalizan en la tabla 5.

TABLA 5

Simetría de modos normales de vibración que hacen que sean permitidas distintas transiciones vibrónicas para un sistema de simetría C_{2h} . Se indica también la polarización

TRANSICIONES ELECTRÓNICAS	A_g B_g	A_u B_u
A_g	$\begin{pmatrix} A_u(z) \\ B_u(x, y) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_u(x, y) \\ B_u(z) \end{pmatrix}$	Electrónicamente permitidas
B_g	$\begin{pmatrix} A_u(x, y) \\ B_u(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_u(z) \\ B_u(x, y) \end{pmatrix}$	
A_u	Electrónicamente permitidas	$\begin{pmatrix} A_u(z) \\ B_u(x, y) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_u(x, y) \\ B_u(z) \end{pmatrix}$
B_u		$\begin{pmatrix} A_u(x, y) \\ B_u(z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_u(z) \\ B_u(x, y) \end{pmatrix}$

10. Que se absorba luz polarizada según el eje y en la transición indica que ésta es producida por absorción de energía según la componen-

te y del vector campo eléctrico de la radiación. Esta coordenada es base para la RI B_2 del grupo C_{2v} , luego el producto directo de B_1 por la especie de simetría del estado excitado debe ser igual a B_2 . Como se trata de RI monodimensionales es fácil advertir en la tabla de caracteres que $B_1 \times A_2 = B_2$. Luego la simetría del estado excitado es A_2 . Se trata de una transición $B_1 \rightarrow A_2$.

