

---

## LECCIÓN 12: INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DE GRUPOS DE SIMETRÍA.

Objetivos de la Lección.

Operaciones y elementos de simetría. Clasificación de las moléculas según su simetría. Tabla de caracteres y simetría molecular. Representaciones irreducibles. Orbitales simétricamente adaptados. Simetría y degeneración.

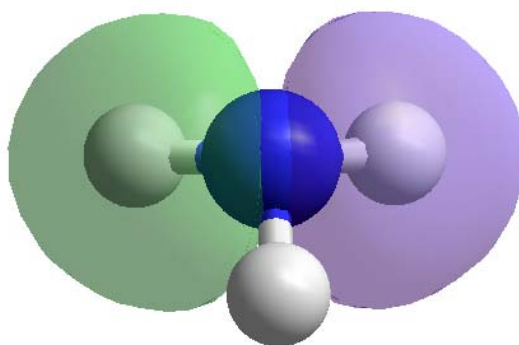
Apéndice 12.1: Software online para visualización de simetría molecular.

Cuestiones.

### OBJETIVOS DE LA LECCIÓN

El estudio de la simetría de los objetos se denomina **teoría de grupos**, en esta lección estudiaremos una introducción a esta teoría. Al conjunto de elementos de simetría de una molécula se le denomina **grupo puntual** (grupo Abelian o conmutativo). Clasificar a las moléculas según su simetría tiene diferentes aplicaciones; por ejemplo, se puede saber en función de su simetría si una molécula tiene o no momento dipolar permanente, o se puede conocer si en la molécula existen carbonos asimétricos o no. Sin embargo, las aplicaciones que más nos interesan, y que serán analizadas en esta lección son que la teoría de grupos;

- 1) nos permite utilizar una nomenclatura general para los orbitales moleculares.
- 2) nos permite conocer si determinadas integrales son o no cero.
- 3) nos permite conocer si existen, o no, estados degenerados.



## OPERACIONES Y ELEMENTOS DE SIMETRÍA

Un movimiento o acción que deja a un objeto con el mismo aspecto que antes de iniciar dicho movimiento, se denomina **operación de simetría**, rotaciones, reflexiones e inversiones son operaciones de simetría. Estas *operaciones* deben realizarse con respecto a un punto, un eje o un plano, los cuales son denominados **elementos de simetría**.

Existen 5 tipos de operaciones de simetría, y por lo tanto 5 tipos de elementos de simetría diferentes.

La **identidad, E**, que consiste en dejar al objeto inalterado. El elemento de simetría correspondiente es el mismo objeto completo.

Una **rotación de orden n** alrededor de un eje de simetría de orden n,  $C_n$  que consiste en una rotación de  $360^\circ/n$ . La operación  $C_1$  es una rotación de  $360^\circ$ , y es equivalente a la identidad. La molécula de  $H_2O$  tiene un eje  $C_2$ , lo que equivale a una rotación de  $180^\circ$ . El amoníaco tiene un eje  $C_3$ , asociado a dos operaciones de simetría, que consisten en rotaciones de  $120^\circ$  en el sentido de giro de las agujas del reloj,  $C_3^+$  o en sentido contrario,  $C_3^-$  (ver Figura 12.1).

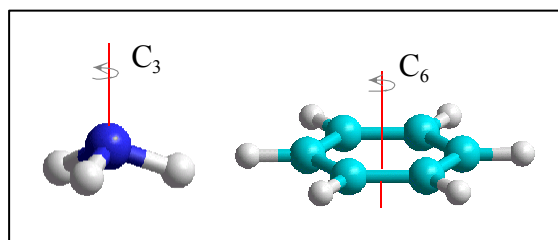


Figura 12.1

El benceno tiene, entre otros, un eje  $C_6$  (ver Figura 12.1). Una esfera tiene un eje  $C_\infty$ . Si una molécula tiene varios ejes de rotación, el que tiene, o los que tienen, un valor de n más elevado se denomina **eje principal**. La molécula de  $BH_3$  tiene un eje  $C_3$  y tres ejes  $C_2$ , siendo el  $C_3$  el eje principal (ver Figura 12.2).

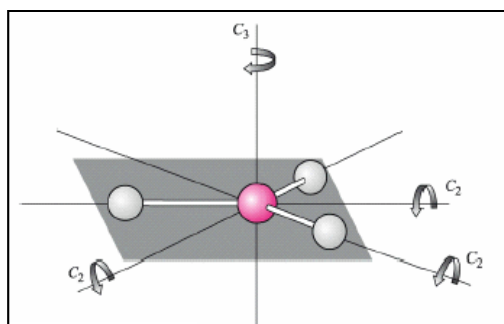


Figura 12.2

Una **reflexión** (operación) con respecto a un **plano de simetría**  $\sigma$  (elemento), consiste en reflejar la molécula con respecto a dicho plano, como si fuese un espejo. Si el plano contiene al eje

principal de la molécula se denomina *vertical* y se designa por  $\sigma_v$ . La molécula de agua, tiene dos de estos planos, y la de amoniaco tres. Cuando el plano es perpendicular al eje principal se denomina horizontal, y se designa por  $\sigma_h$ . Por ejemplo, el plano que contiene a la molécula de benceno es de este tipo. Se denomina plano diedro  $\sigma_d$ , al que contiene la bisectriz entre dos ejes  $C_2$ . El benceno, por ejemplo, tiene varios de estos planos, mostrándose uno de ellos en la Figura 12.3.

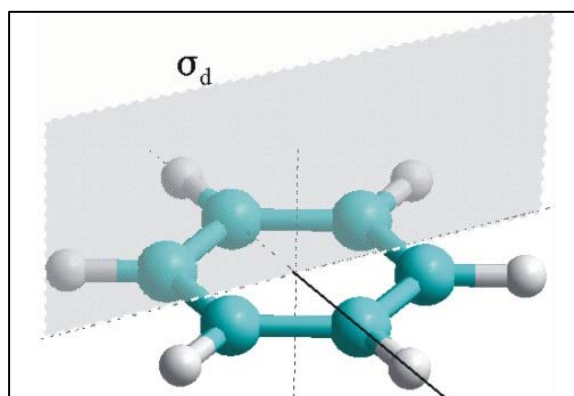


Figura 12.3

En una **inversión** (operación) a través de un **centro de simetría**,  $i$  (elemento), las coordenadas de cada punto,  $(x,y,z)$  se transforman en  $(-x,-y,-z)$ . Ni la molécula de agua, ni la de amoniaco tienen centro de inversión, aunque el benceno sí.

Una **rotación impropia de orden  $n$**  (operación), o rotación-reflexión alrededor de un **eje de rotación impropio de orden  $n$** ,  $S_n$  (elemento de simetría), está formada por dos transformaciones sucesivas. La primera es una rotación de  $360^\circ/n$ , y la segunda una reflexión respecto de un plano perpendicular al eje de rotación. Así, la molécula de  $CH_4$  tiene tres ejes  $S_4$  (ver Figura 12.4).

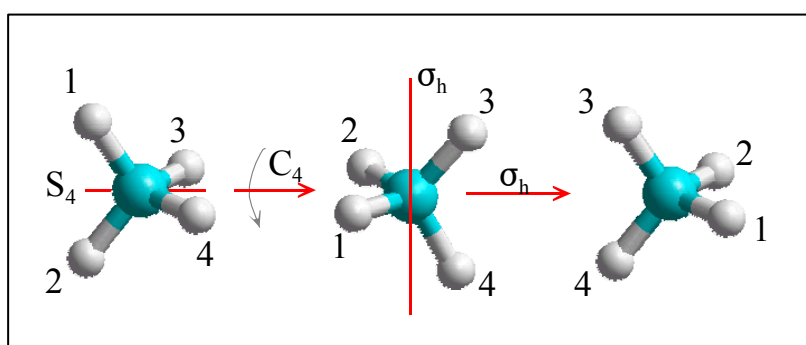


Figura 12.4

**CLASIFICACIÓN DE LAS MOLÉCULAS SEGÚN SU SIMETRÍA.**

Al conjunto de elementos de simetría de una molécula se le denomina **grupo puntual**, ya que dicho conjunto tiene propiedades de grupo Abeliano o conmutativo. Clasificar a las moléculas según su simetría tiene numerosas aplicaciones, como se comentó en los Objetivos de la Lección. Dichas aplicaciones tienen su origen en el hecho de que cada operación de simetría puede ser representada por un operador, y estos operadores conmutan con el Hamiltoniano de la molécula correspondiente.

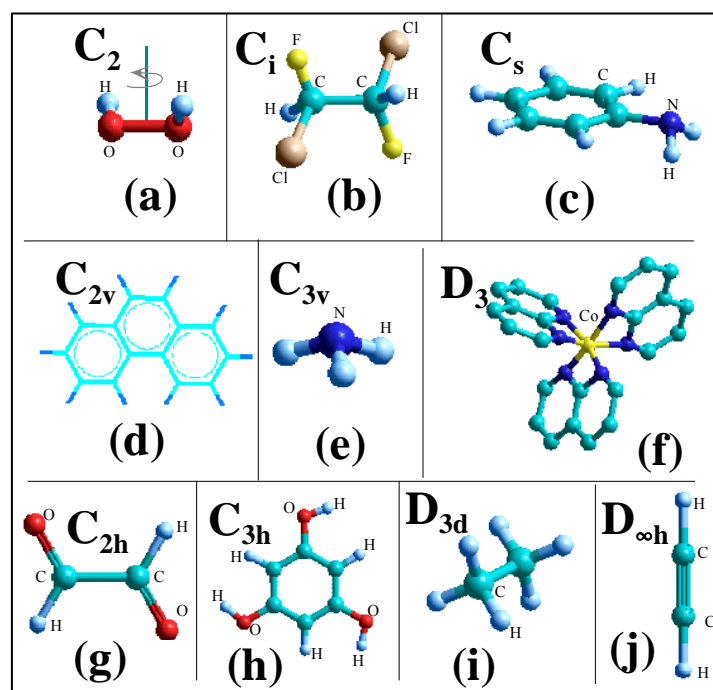
Veamos, brevemente, los principales tipos de grupos puntuales:

**Tipo 1:** No existen ejes de rotación

$C_1$ : Su único elemento de simetría es la identidad: por ejemplo la molécula de  $\text{CHClBrF}$ .

$C_s$ : Solo tienen un plano de simetría: por ejemplo, la molécula de  $\text{HOCl}$  (no lineal), o la de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$ , en la configuración mostrada en la Figura 12.5(c).

$C_i$ : solo tienen centro de simetría: así, la molécula de  $\text{CHFCl-CHFCl}$  alternada (Figura 12.5(b)).



**Figura 12.5**

**Tipo 2:** Solo tienen un eje de rotación

$C_n$ : Solo un eje de rotación de orden  $n$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $C_2$ ) en una configuración no plana (Fig 12.5(a)).

$S_n$ : solo un eje de rotación impropio de orden  $n$ . Existen muy pocas moléculas de este tipo.

$C_{nv}$ : Poseen un eje  $C_n$  y  $n$  planos  $\sigma_v$ , verticales a él. Así, el agua es  $C_{2v}$  y el  $\text{NH}_3$  es  $C_{3v}$  (ver Figuras 12.5(d), y (e)). Un caso especial es el de las moléculas lineales sin centro de simetría ( $\text{ClH}$  por ejemplo), las cuales poseen un eje  $C_\infty$ , y pertenecen por lo tanto al grupo  $C_{\infty v}$ .

$C_{nh}$ : Poseen un eje  $C_n$ , y un plano horizontal  $\sigma_h$ . Por ejemplo;  $\text{trans-HFC=CHF}$  (otros ejemplos en las Figuras 12.5 (g) y (h)).

**Tipo 3:** Un eje principal de orden  $n$ , y  $n$  ejes binarios perpendiculares al eje principal.

$D_n$ : Poseen un eje principal de orden  $n$ , y  $n$  ejes binarios perpendiculares al anterior, ver por ejemplo la Figura 12.5 (f).

$D_{nh}$ : Como en el caso anterior, más un plano horizontal. Así, la molécula de  $BH_3$  (plana) tiene como elementos de simetría  $E$ ,  $C_3$ ,  $3C_2$  y  $\sigma_h$ , por lo que pertenece al grupo  $D_{3h}$ . La molécula de benceno tiene  $E$ ,  $C_6$ ,  $3C_2$ ,  $3C_2'$ , y  $\sigma_h$ , por lo que pertenece al  $D_{6h}$ . Todas las moléculas lineales con centro de simetría pertenecen al grupo  $D_{\infty h}$ . (Figura 12.5 (j)).

$D_{nd}$ : Como en el caso de  $D_n$  mas  $n$  planos diedros  $\sigma_d$ . El ferroceno con los pentágonos alternados pertenece al  $D_{5d}$ , el etano alternado al  $D_{3d}$  (Figura 12.5 (i)).

**Tipo 4:** Más de un eje de orden mayor que 2.

$T$ ,  $T_d$ ,  $T_h$ : Moléculas con estructura tetraédrica. El  $CH_4$  es un tetraedro regular designado por  $T_d$ . Otros tetraedros irregulares son designados por  $T$  o  $T_h$ .

$O$ ,  $O_h$ : Moléculas con estructura octaédrica. El  $SF_6$  es un octaedro regular designado por  $O_h$ . Otros octaedros irregulares son designados por  $O$ .

$I$ : Moléculas con estructura icosaédrica (20 caras). Los boranos, o el  $C_{60}$  pertenecen a este grupo.

**tipo 5:** Grupo de rotación completa.

$R_3$ : Contiene infinitos ejes de rotación en las tres dimensiones (el 3 se refiere a esto). Una esfera pertenece a este grupo, y por lo tanto todos los átomos. Una molécula jamás podrá pertenecer a este grupo.

En la Figura 12.6, se muestra un esquema del camino a seguir con objeto de asignar un grupo de simetría a una molécula determinada.

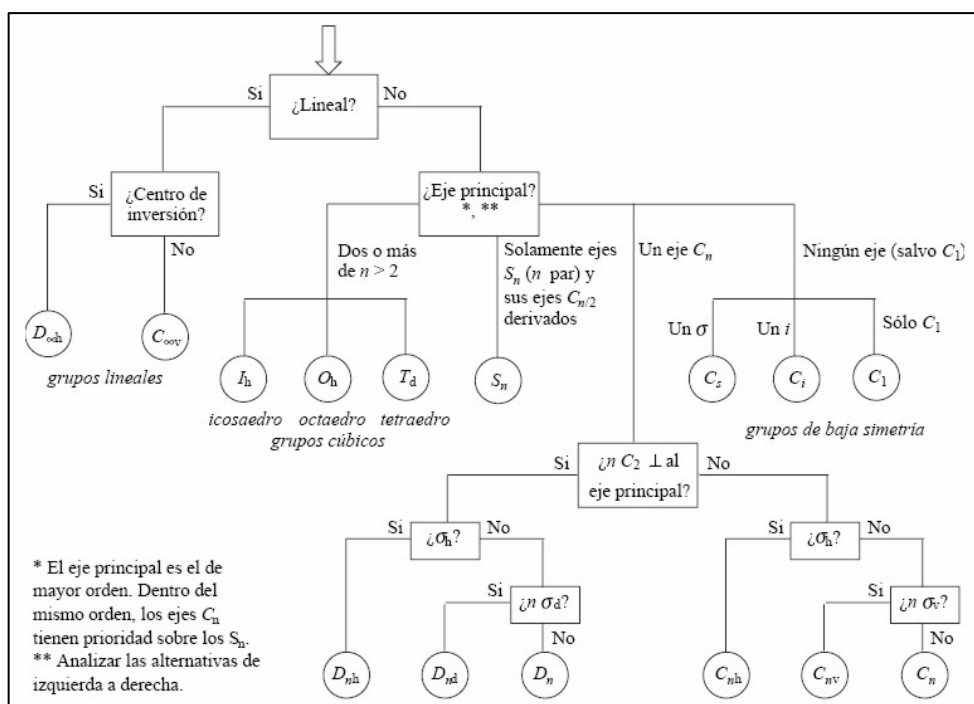


Figura 12.6

## TABLA DE CARACTERES Y SIMETRÍA MOLECULAR

Se ha dicho anteriormente que los orbitales moleculares se designan en función de las propiedades de simetría de cada molécula. Así, para la molécula de agua estas propiedades de simetría son  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  y  $b_2$ , aunque para otras moléculas con diferentes geometrías los elementos son diferentes. Se utilizan letras mayúsculas para indicar términos espectrocópicos (estados o niveles de energía), y minúsculas para orbitales moleculares, nosotros no haremos esta distinción entre unos y otros

Los estados  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  y  $b_2$ , se definen en función de los elementos de simetría  $C_2$  y  $\sigma_{v1}$ , tal como se explico en la lección anterior. Así, los orbitales se denominan, a, o b, si al aplicar la operación  $C_2$  (rotación de  $180^\circ$  sobre el eje y, ver Figura 11.6), no cambian, o cambian de signo, respectivamente. Además se les asigna el subíndice 1, o 2, cuando al aplicar la operación  $\sigma_{v1}$ , de nuevo no cambian, o modifican el signo, respectivamente. Estas operaciones quedan indicadas en la tabla 12.1. Estas tablas se denominan *tabla de caracteres*, y son específicas del grupo puntual. La tabla 12.1, es la tabla de caracteres del grupo  $C_{2v}$ , es decir, de todas las moléculas triatómicas no lineales del tipo B-A-B, y otras que puedan pertenecer a este grupo (ver Figura 12.5-d). En la tabla, se añaden las columnas correspondientes a los elementos E y  $\sigma_{v2}$ , aunque estos modos no son necesarios indicarlos, ya que la identidad es siempre 1, y  $C_2 \times \sigma_{v1} = \sigma_{v2}$ .

Cualquier operación, o transformación que podamos realizar sobre la molécula, la podemos clasificar de acuerdo a los cuatro elementos de simetría que posee dicha molécula. Por diferentes

Grupo  $C_{2v}$

	E	$C_2$	$\sigma_{v1}$	$\sigma_{v2}$	$h=4$
$a_1$	1	1	1	1	$y, z^2, x^2-y^2$
$a_2$	1	1	-1	-1	xz
$b_1$	1	-1	1	-1	x, xy
$b_2$	1	-1	-1	1	z, yz

**Tabla 12.1**

razones nos interesa conocer que sucede con los ejes x, y, z cuando se aplican los elementos de simetría  $C_2$  y  $\sigma_{v1}$ . Fijémonos en el eje y (ver Figura 11.6). Cuando aplicamos  $C_2$  (rotación de  $180^\circ$ ), y  $\sigma_{v1}$  (reflexión), dicho eje queda inalterado, es decir las partes positivas y negativas de él, quedan en la misma dirección. Luego el eje y tiene simetría  $a_1$  (igual que el orbital  $p_y$ ).

Centrémonos ahora en el eje x. Cuando aplicamos  $C_2$  (rotación de  $180^\circ$ ), se intercambian las partes positivas y negativas del eje x, luego el eje x tiene simetría b. Además cuando se aplica  $\sigma_{v1}$ , dicho eje queda inalterado, luego el eje x posee una simetría  $b_1$ . Por último, el eje z cambia de signo, tanto cuando se le aplica  $C_2$ , como cuando se le aplica  $\sigma_{v1}$ , por lo tanto su simetría es  $b_2$ .

Otra forma de analizar las transformaciones que sufren los tres ejes es mediante una notación

matricial, tal como se muestra en las ecuaciones siguientes:

$$\begin{aligned}
 E \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &
 C_2 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ -z \end{bmatrix} \\
 \sigma_{v1} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \end{bmatrix} &
 \sigma_{v2} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -x \\ y \\ z \end{bmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{12.1}$$

En realidad, esta notación no es necesaria ya que todas las matrices son diagonales y pueden ser simplificadas en matrices de orden 1. Matemáticamente esto suele indicarse mediante la notación:

$$\Gamma_{(x,y,z)} = \Gamma_x \oplus \Gamma_y \oplus \Gamma_z
 \tag{12.2}$$

donde  $\Gamma$ , representa cualquiera de las operaciones de simetría, las cuales pueden ser construidas mediante la suma directa de tres matrices individuales. El signo indica la adición de matrices de forma que

$$[a] \oplus [b] \oplus [c] = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}
 \tag{12.3}$$

para el eje x, por ejemplo, o cualquier otro objeto de simetría  $b_i$ , dichas matrices serían:

$$E = [1] \quad C_2 = [-1] \quad \sigma_{v1} = [1] \quad \sigma_{v2} = [-1]
 \tag{12.4}$$

estos valores son los que se introducen como caracteres en la tabla correspondiente.

Las transformaciones que se realizan sobre los ejes x, y, z, según la tabla de caracteres  $C_{2v}$ , conduce siempre a ellos mismos, cambiados o no de signo. Se dice entonces que los ejes x, y, z pertenecen a **bases diferentes**. Lo mismo sucede con los orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ .

Imaginemos que queremos calcular la integral, extendida a todo el espacio, de una de las funciones de onda de la molécula de agua,  $\int \psi d\tau$ . Esta integral podrá ser diferente de cero, solo si la función es invariante bajo la acción de cualquier operación de simetría, lo cual sucede solo con las funciones  $a_1$ . Fijémonos como ejemplo en la figura 12.7, en la que se muestran cuatro funciones con simetría  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  y  $b_2$ . En esta figura las funciones se representan en el plano x-z, y el tono blanco o gris de cada lóbulo indica el signo de la función.

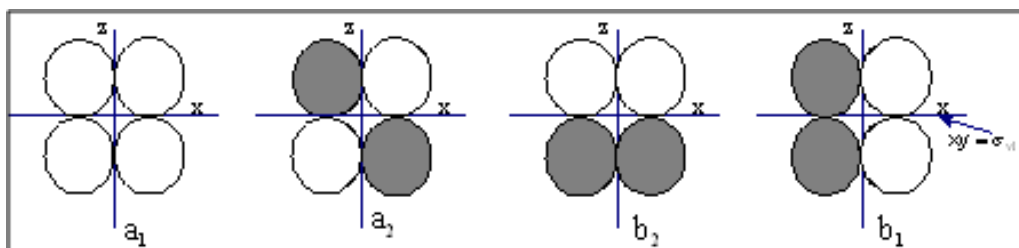


Figura 12.7

Por su parte, si  $\psi$ , no es una función  $a_1$ , su integral extendida a todo el espacio será cero, ya que dicha integral es la suma de diferentes componentes que poseen distintos signos, que se anulan al integrar. Es decir:

$$\int \psi_{a_1} d\tau \geq 0 \quad \int \psi_{a_2} d\tau = 0 \quad \int \psi_{b_1} d\tau = 0 \quad \int \psi_{b_2} d\tau = 0 \quad (12.5)$$

En general, para un grupo puntual dado, solo las integrales de las funciones totalmente simétricas, es decir, invariantes con respecto a cualquier operación de simetría, pueden ser diferentes de cero.

El producto de dos funciones que poseen la misma simetría da como resultado una función

	$a_1$	$a_2$	$b_1$	$b_2$
$a_1$	$a_1$			
$a_2$	$a_2$	$a_1$		
$b_1$	$b_1$	$b_2$	$a_1$	
$b_2$	$b_2$	$b_1$	$a_2$	$a_1$

**Tabla 12.2**

totalmente simétrica. Así, en el caso del grupo  $C_{2v}$ , de simetría  $a_1$  ( $a_1 \times a_1 = a_1$ ,  $a_2 \times a_2 = a_1$ ,  $b_1 \times b_1 = a_1$ ,  $b_2 \times b_2 = a_1$ ). Por esta razón, el cuadrado de una función dada, es una función de simetría  $a_1$ , cuya integral podrá ser diferente de cero. Si esto no fuera cierto, no sería posible normalizar las funciones de onda.

El producto de dos funciones de onda de simetría diferente, siempre da lugar a una función de simetría diferente de  $a_1$ . Por ejemplo, multipliquemos una función  $a_2 \times b_1$ , para ello basta multiplicar las dos filas correspondientes a cada función de la Tabla 12.1 de caracteres,  $a_2(1,-1)$  y  $b_1(-1,1)$ , el resultado es  $(-1,-1)$ , luego  $a_2 \times b_1 = b_2$ . En la Tabla 12.2 se muestran los resultados del producto de todas las parejas de funciones posibles.

Esto significa, que la integral correspondiente al producto de dos funciones de diferentes simetrías es siempre cero, lo que justifica que las funciones de onda sean ortogonales.

Estas relaciones se pueden utilizar para multiplicar dos funciones cualesquiera, no solo funciones de onda. Así, esto nos permite conocer la simetría que poseen los orbitales d, bajo este grupo de simetría. Así,  $z^2$  y  $x^2 - y^2$ , deben tener simetría  $a_1$ , mientras que;  $xy = a_1 b_1 = b_1$ ,  $xz = b_1 b_2 = a_2$ , y  $yz = a_1 b_2 = b_2$ .

Estas propiedades nos permiten conocer además, si determinadas integrales son o no cero, sin necesidad de resolverlas. Por ejemplo, vamos a determinar las reglas de selección espectroscópicas entre las funciones de onda de la molécula de agua. Supongamos que queremos determinar si la transición por absorción o emisión de radiación, desde una función  $a_1$ , a otra función  $a_2$ , está o no permitida. Para ello tenemos que conocer si es cero o no la siguiente integral



$$\int \psi_{a_1} \bar{r} \psi_{a_2} d\tau = \bar{i} \int \psi_{a_1} x \psi_{a_2} d\tau + \bar{j} \int \psi_{a_1} y \psi_{a_2} d\tau + \bar{k} \int \psi_{a_1} z \psi_{a_2} d\tau \quad (12.6)$$

Analizamos una por una la simetría de las funciones que son integradas:

$$\begin{aligned} \psi_{a_1} x \psi_{a_2} &= [a_1 b_1] a_2 = b_1 a_2 = b_2 \Rightarrow \int b_2 d\tau = 0 \\ \psi_{a_1} y \psi_{a_2} &= [a_1 a_1] a_2 = a_1 a_2 = a_2 \Rightarrow \int a_2 d\tau = 0 \\ \psi_{a_1} z \psi_{a_2} &= [a_1 b_2] a_2 = b_2 a_2 = b_1 \Rightarrow \int b_1 d\tau = 0 \end{aligned} \quad (12.7)$$

Luego, la transición desde  $a_1$  a  $a_2$  esta prohibida. Analicemos ahora el salto de  $a_1$  a  $b_2$

$$\int \psi_{a_1} \bar{r} \psi_{b_2} d\tau = \bar{i} \int \psi_{a_1} x \psi_{b_2} d\tau + \bar{j} \int \psi_{a_1} y \psi_{b_2} d\tau + \bar{k} \int \psi_{a_1} z \psi_{b_2} d\tau \quad (12.8)$$

luego analizando la simetría de las funciones:

$$\begin{aligned} \psi_{a_1} x \psi_{b_2} &= [a_1 b_1] b_2 = b_1 b_2 = a_2 \Rightarrow \int a_2 d\tau = 0 \\ \psi_{a_1} y \psi_{b_2} &= [a_1 a_1] b_2 = a_1 b_2 = b_2 \Rightarrow \int b_2 d\tau = 0 \\ \psi_{a_1} z \psi_{b_2} &= [a_1 b_2] b_2 = b_2 b_2 = a_1 \Rightarrow \int a_1 d\tau \geq 0 \end{aligned} \quad (12.9)$$

Luego, el salto está permitido.

Analizamos otro ejemplo; la molécula trans-ClHC=CHCl, pertenece al grupo  $C_{2h}$ , cuya tabla de caracteres se muestra en la Tabla 12.3.

$C_{2h}$	E	$C_2$	$i$	$\sigma_h$	
$a_g$	1	1	1	1	$z^2, x^2-y^2, xy$
$b_g$	1	-1	1	-1	$xz, yz$
$a_u$	1	1	-1	-1	$z$
$b_u$	1	-1	-1	1	$x, y$

Tabla 12.3

Las moléculas que pertenecen al grupo  $C_{2h}$  poseen 4 elementos de simetría que son, la identidad, E, un eje de rotación  $C_2$  (eje z), centro de simetría ( $i$ ), y una reflexión con respecto al plano  $\sigma_h$  (plano xy). Arbitrariamente, para representar esta molécula la hemos representado en el plano x-y, situando el centro de coordenadas en su centro de simetría (Figura 12.8). A partir de la tabla de

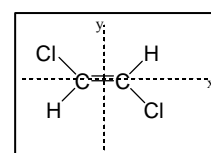


Figura 12.8

caracteres puede comprobarse que  $\sigma_h = C_2 \times i$ , es decir el plano  $\sigma_h$  no es linealmente independiente. En la tabla de caracteres se muestra asimismo la simetría de los ejes x, y z y de los orbitales d.

## REPRESENTACIONES IRREDUCTIBLES

Normalmente no es tan sencillo construir la tabla de caracteres de un grupo puntual, debido a que en moléculas que poseen muchos elementos de simetría surge degeneración de estados. Como ejemplo de moléculas de este tipo, vamos a analizar la molécula de  $\text{NH}_3$ . Esta molécula es piramidal y pertenece a un grupo de simetría que se denomina  $C_{3v}$  (Ver Figura 12.9). Las operaciones de simetría de para este grupo son seis  $E$ ,  $C_3^+$ ,  $C_3^-$ , y tres planos  $\sigma_v$ . Estos tres planos son los que contienen el átomo de nitrógeno, y a cada uno de los tres átomos de hidrógeno. Según se ha dibujado la molécula en la Figura, uno de estos planos coincide con el plano  $y$ - $z$ .

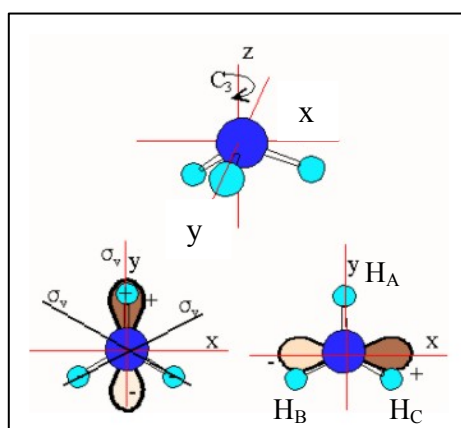


Figura 12.9

Para construir los OM disponemos de los 4 orbitales atómicos del nitrógeno ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$ , suponiendo que el  $1s$  no participa), y los 3 orbitales  $1s$  de los tres átomos de hidrógeno. Debemos reunir estos orbitales atómicos en grupos que estén simétricamente adaptados. Los orbitales invariantes con respecto a  $C_3^+$  o  $C_3^-$ , eje que supondremos que coincide con el eje  $z$ , se denominan “ $a$ ”. Los orbitales invariantes con respecto a cualquier plano de simetría  $\sigma_v$ , se denominan  $1$ , (como subíndice). Los orbitales  $2s$  y  $2p_z$  del nitrógeno, y la combinación  $[\phi_{1s}(\text{H}_A) + \phi_{1s}(\text{H}_B) + \phi_{1s}(\text{H}_C)]$  de los de hidrógenos, pertenecen al grupo  $a_1$ . La combinación lineal de estos orbitales (método CLOA) da lugar a 3 OM se de simetría  $a_1$ .

$$\psi_{a_1} = c_1\phi_{2s}(\text{O}) + c_2\phi_{2p_z}(\text{O}) + c_3(\phi_{1s}(\text{H}_A) + \phi_{1s}(\text{H}_B) + \phi_{1s}(\text{H}_C)) \quad (12.10)$$

Los tres orbitales moleculares que se obtienen a partir de esta combinación lineal se denominan  $1a_1$ ,  $2a_1$ , y  $3a_1$ , y se muestran en la Figura 12.10.

Sin embargo, cuando se intenta analizar la simetría de los orbitales  $2p_y$  y  $2p_x$  del nitrógeno (ver Figura 12.9, parte inferior), nos encontramos con un problema; al aplicarles la operación de simetría  $C_3$ , el resultado es un objeto de apariencia diferente, es decir no permanecen inalterados, o con el signo cambiado. Esto sucede también, cuando se aplican las operaciones de simetría correspondientes a dos de los planos de simetría  $\sigma_v$ . Los orbitales  $2p_y$  y  $2p_x$ , pertenecen a un grupo que se denomina  $e$ , cuyas propiedades analizaremos más adelante.

En este caso, los OM se construyen combinando el orbital atómico  $2p_y$  del nitrógeno, con la combinación  $[2\phi_{1s}(H_A) - \phi_{1s}(H_B) - \phi_{1s}(H_C)]$  de los orbitales  $1s$  de los hidrógenos, y el  $2p_x$  del nitrógeno con  $[\phi_{1s}(H_B) - \phi_{1s}(H_C)]$  (ver Figura 12.7). Los OM que se obtienen se les denomina  $e$ . De cada una de estas CLOA surgen 2 OM uno enlazante y otro antienlazante:

$$\begin{aligned} \psi_{1e} &= c_1\phi_{2py}(O) + c_2[2\phi_{1s}(H_A) - \phi_{1s}(H_B) - \phi_{1s}(H_C)] \\ \psi_{2e} &= c_1\phi_{2px}(O) + c_2[\phi_{1s}(H_B) - \phi_{1s}(H_C)] \end{aligned} \quad (12.11)$$

En la Figura 12.10, se muestran iso-superficies de los orbitales obtenidos, los cuales son designados como  $1e$ , y  $2e$ , los enlazantes, y  $1e^*$  y  $2e^*$ , los antienlazantes. Al igual que ocurría con los orbitales atómicos  $p_x$  y  $p_y$ , ninguno de estos orbitales moleculares obtenidos permanecen inalterados, o cambian de signo, cuando se efectúa sobre ellos la mayor parte de las operaciones de simetría correspondiente al grupo puntual del  $NH_3$ . Para explicar este fenómeno, y ver como se analizan estos casos, necesitamos algunas nociones de teoría de grupo, que veremos brevemente en esta y la siguiente pregunta.

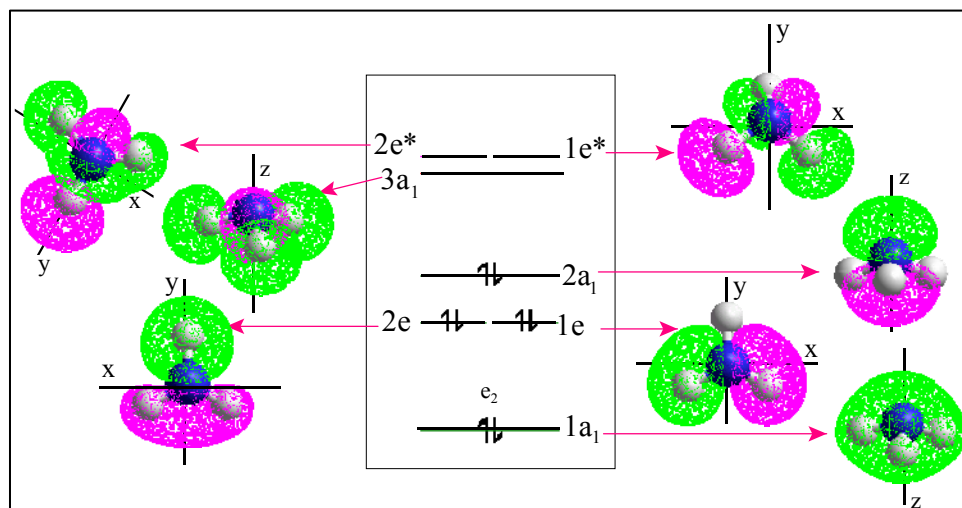


Figura 12.10

El número total de operaciones de un grupo se denomina **orden del grupo** y se designa por  $h$ . Para el grupo  $C_{2v}$ , el del agua, el orden es 4,  $h = 4$ , mientras que para  $C_{3v}$ , del amoníaco,  $h=6$ . Sin embargo, en la molécula de agua todas sus operaciones de simetría son independientes, y no pueden transformarse unas en otras directamente. Se dice que el grupo  $C_{2v}$  tiene 4 **clases** diferentes de operaciones de simetría, lo que coincide con  $h$ . Sin embargo, en el grupo  $C_{3v}$ , las rotaciones, y las reflexiones, están relacionadas entre sí, de forma que  $C_3^- = C_3^+ \times C_3^+$ , y si denominamos  $\sigma_{v1}$ ,  $\sigma_{v2}$  y  $\sigma_{v3}$ , a las tres reflexiones de la molécula, puede observarse que  $\sigma_{v1} = \sigma_{v2} \times \sigma_{v3} \times \sigma_{v2}$ . Se dice entonces que en el grupo  $C_{3v}$  existen 3 **clases** diferentes de operaciones de simetría,  $E$ ,  $C_3$  y  $\sigma_v$ . En la tabla de caracteres de un grupo se escriben tantas columnas como clases diferentes existan, en el grupo  $C_{2v}$ , 4 y en el  $C_{3v}$ , 3 (ver Tabla 12.4).

**Grupo  $C_{3v}$**

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$
$a_1$	1	1	1	x
$a_2$	1	1	-1	
e	2	-1	0	y,z

Tabla 12.4

El número de filas de una tabla de caracteres, se identifica con las especies de simetría diferentes que posee el grupo (para nosotros tipos diferentes de OM). En el caso de átomos existen infinitas **especies de simetría**, que se denominan s, p, d, f, etc. En el caso de moléculas lineales, también existen infinitas **especies de simetría**, que se denominan  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ , etc. En el caso de la molécula de agua, solo existen 4 especies de simetría, denominadas  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  y  $b_2$ . En el caso de la molécula de  $NH_3$ , solo existen tres especies de simetría,  $a_1$ ,  $a_2$  y e. A estas especies de simetría, también se las denomina **representaciones irreducibles** del grupo. Existe un teorema de la teoría de grupos que dice que:

$$\text{Número de especies de simetría (representaciones irreducibles)} = \text{Número de clases (orbitales)}$$

En vez de analizar directamente todos los orbitales atómicos, o los orbitales moleculares, como hicimos en el caso de agua, vamos a centrarnos en la simetría de los ejes x, y, z, de acuerdo al grupo  $C_{3v}$ . Esto es equivalente a analizar la simetría de los orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ , del nitrógeno, que están dirigidos a lo largo de dichos ejes. En la simetría de estos objetos radica el problema que nos ocupa. Evidentemente  $E(x,y,z) = (x,y,z)$  (E=identidad). Esta operación la podemos expresar en forma matricial mediante la relación:

$$E \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (12.12)$$

Analicemos ahora la operación  $C_3^+$ . Evidentemente  $C_3^+(z) = z$ , es decir, el eje z queda inalterado con respecto a esta operación. Pero para los ejes x, e y, se tiene que:

$$C_3^+x = x \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) - y \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) \quad C_3^+y = x \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) + y \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) \quad (12.13)$$

Gráficamente, estas transformaciones se representan en la Figura 12.11, donde las líneas rojas indican donde se sitúan los ejes x-y tras la transformación realizada con  $C_3^+$ .

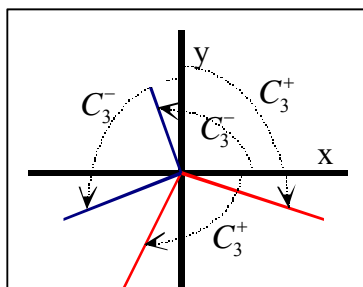


Figura 12.11

Estas transformaciones pueden escribirse mediante una notación matricial:

$$C_3^+ \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) & -\text{sen}\left(\frac{2\pi}{3}\right) & 0 \\ \text{sen}\left(\frac{2\pi}{3}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (12.14)$$

La aplicación de  $C_3^-$  (ver Figura 12.11, donde las líneas azules representan el resultado de la transformación), puede representarse como:

$$C_3^- \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (12.15)$$

En la Figura 12.12, se definen las tres reflexiones con respecto a los tres planos  $\sigma_v$ , y se representa la correspondiente al plano  $\sigma_{v2}$  (a la derecha), indicándose con línea roja el resultado de la transformación del eje x, y con línea azul el del eje y.

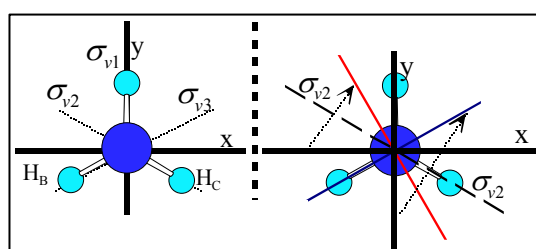


Figura 12.12

Estas reflexiones pueden ser representadas de forma matricial como:

$$\sigma_{v1} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad \sigma_{v2} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} +\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad \sigma_{v3} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (12.16)$$

Nótese que todas las operaciones anteriores, E,  $C_3$  y  $\sigma_v$ , pueden escribirse en la forma:

$$\begin{bmatrix} \begin{bmatrix} - & - \\ - & - \end{bmatrix} & 0 \\ 0 & 0 & [1] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} - & - \\ - & - \end{bmatrix} \oplus [1] = e + a_1 \quad (12.17)$$

Es decir, la matriz correspondiente a cada transformación puede simplificarse en dos matrices,

una de orden 2, y otra de orden 1. La de orden uno, corresponde a todas las transformaciones efectuadas sobre el eje z, que pertenece a la especie de simetría  $a_1$ . Los caracteres que se incluyen en la Tabla de caracteres (12.4), coinciden con el único elemento de dicha matriz, 1, en todos los casos. El eje z se dice que pertenece a una base de orden 1, ya que todas las transformaciones que se efectúan sobre él, lo transforman en él mismo.

Las transformaciones efectuadas sobre los ejes x e y, no pueden ser simplificadas, y siempre aparecen juntas en una matriz de orden 2. Se dice que pertenecen a una base de orden 2. Los ejes x e y pertenecen al grupo  $e$ , al igual que los OM  $1e$ ,  $2e$ ,  $3e$  y  $4e$ , y la transformación que ellos sufren deben ser analizada conjuntamente.

$$\begin{aligned}
 E &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & C_3^+ &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} & C_3^- &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \\
 \sigma_{v1} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \sigma_{v2} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} & \sigma_{v3} &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{12.18}$$

Estas representaciones para la base  $e(x,y)$ , se dice que son irreducibles, ya que no puede reducirse a dos matrices de orden 1. En el caso del grupo  $C_{2v}$ , esta reducción si era posible.

La traza de una matriz se define como la suma de todos los elementos de la diagonal, y se representa por:

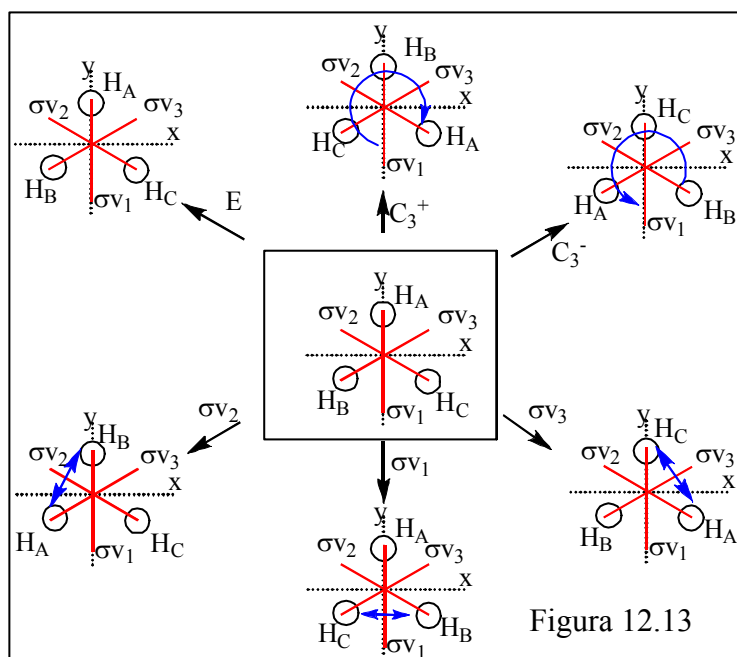
$$\chi_i = \sum_i D_{ii}(\Gamma_i) \tag{12.19}$$

Donde, D es una cualesquiera de las matrices anteriores, relacionada con cualquiera de las operaciones de simetría, las cuales se designan mediante  $\Gamma_i$ , donde,  $\Gamma_i = E, C_3$ , o  $\sigma_v$ . Si se analizan las matrices anteriores, puede observarse que la traza de todos los elementos de la misma clase es idéntica, 2 para E, -1 para  $C_3^+$  y  $C_3^-$  y 0 para los tres planos  $\sigma_v$ . Estas trazas son los valores que se añaden como caracteres de la especie  $e$ , en la correspondiente tabla de caracteres (Tabla 12.3).

### ORBITALES SIMÉTRICAMENTE ADAPTADOS

La tabla de caracteres, entre otras propiedades, nos permite construir las combinaciones lineales simétricamente adaptadas de orbitales atómicos útiles para la formación de los orbitales moleculares. Seguiremos con el ejemplo del amoniaco.

En la Figura 12.13, y en la Tabla 12.5, se muestra el efecto que originan cada una de las operaciones de simetría sobre cada uno de los átomos de hidrógeno del amoniaco. En la Figura 12.13 se muestra la proyección sobre el plano x-y de la molécula (ver Figuras 12.9 y 12.12). En esta figura y en la Tabla 12.5, los símbolos HA, HB y HC, representan cada uno de los átomos de hidrógeno, y lo que se indica en la tabla es el hidrógeno que substituye al hidrógeno inicial (primera fila) tras la transformación.



	HA	HB	HC
E	HA	HB	HC
C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	HB	HC	HA
C <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HC	HA	HB
σ <sub>v1</sub>	HA	HC	HB
σ <sub>v2</sub>	HB	HA	HC
σ <sub>v3</sub>	HC	HB	HA

Tabla 12.5

Para obtener una combinación lineal de estos orbitales atómicos, que posea simetría  $a_1$  o  $e$ , basta con aplicar a cualquier orbital 1s de los átomos de hidrógeno, por ejemplo el HA, cada una de las operaciones de simetría ( $\Gamma_i$ ) multiplicada por su carácter ( $\chi_i$ ). Esta operación se representa de la siguiente forma:

$$\sum_i \chi_i \Gamma_i \phi_{1s}(HA) \tag{12.20}$$

Donde  $\Gamma_i$  es cada una de las 6 operaciones de simetría (E, C<sub>3</sub> y  $\sigma_v$ ), y  $\chi_i$ , representa el carácter numérico que posee dicha operación en la tabla de caracteres. Así, por ejemplo, supongamos que a partir del orbital  $\phi_{1s}(HA)$ , queremos construir una combinación lineal con simetría  $a_1$ , en este caso

$$\begin{aligned} \sum_i \chi_i \Gamma_i \phi_{1s}(HA) &\xrightarrow{a_1} (E + C_3^+ + C_3^- + \sigma_{v1} + \sigma_{v2} + \sigma_{v3}) \phi_{1s}(HA) = \\ &= 2[\phi_{1s}(HA) + \phi_{1s}(HB) + \phi_{1s}(HC)] = \phi_{a_1} \end{aligned} \tag{12.21}$$

Salvo el factor numérico 2, que al normalizar desaparece, esta combinación lineal coincide con la que hemos utilizado previamente (ecuación 12.10), para construir los OM  $\psi_{a1}$ . Supongamos que queremos obtener ahora, una combinación con simetría e:

$$\begin{aligned} \sum_i \chi_i \Gamma_i \phi_{1s}(\text{HA}) \xrightarrow{e} (2E - C_3^+ - C_3^- + 0\sigma_{v1} + 0\sigma_{v2} + 0\sigma_{v3}) \phi_{1s}(\text{HA}) = \\ = 2\phi_{1s}(\text{HA}) - \phi_{1s}(\text{HB}) - \phi_{1s}(\text{HC}) = \phi_{1e} \end{aligned} \quad (12.22)$$

que coincide con la combinación lineal de los orbitales 1s de los átomos de hidrógeno que utilizamos para formar el OM  $\psi_{1e}$  (ver ecuación 12.11). Esta combinación lineal tiene simetría e. La combinación que se utilizó para el OM  $\psi_{2e}$ , puede construirse aplicando la condición de que debe ser ortogonal con  $\phi_{a1}$  y con  $\phi_{1e}$ . En efecto, vamos a suponer que

$$\phi_{2e} = a\phi_{1s}(\text{HA}) + b\phi_{1s}(\text{HB}) + c\phi_{1s}(\text{HC}) \quad (12.23)$$

Si suponemos solapamientos nulos, y orbitales normalizados, se debe cumplir que:

$$\begin{aligned} \int \phi_{a1} \cdot \phi_{2e} d\tau = a \int \phi_{1s}^2(\text{HA}) + b \int \phi_{1s}^2(\text{HB}) + c \int \phi_{1s}^2(\text{HC}) = a + b + c = 0 \\ \int \phi_{1e} \cdot \phi_{2e} d\tau = 2a \int \phi_{1s}^2(\text{HA}) - b \int \phi_{1s}^2(\text{HB}) - c \int \phi_{1s}^2(\text{HC}) = 2a - b - c = 0 \end{aligned} \quad (12.24)$$

Sumando las ecuaciones, se obtiene que  $a=0$ , y que  $b = -c$ , por lo que sin normalizar y haciendo arbitrariamente  $b = 1$ , podemos escribir que

$$\phi_{2e} = \phi_{1s}(\text{HB}) - \phi_{1s}(\text{HC}) \quad (12.25)$$

Que coincide con la combinación lineal de orbitales 1s utilizada para formar el OM  $\psi_{2e}$ , (ver ecuación 12.11). Las combinaciones  $\phi_{1e}$  y  $\phi_{2e}$ , están simétricamente adaptadas para formar OM con los orbitales atómicos de nitrógeno  $p_x$  y  $p_y$ , ya que poseen su misma simetría, y por lo tanto dan lugar a un solapamiento alto.



## SIMETRÍA Y DEGENERACIÓN

Imaginaros que aplicamos diferentes operaciones de simetría a cualquier pareja de objetos pertenecientes al grupo e, por ejemplo, directamente a los orbitales  $p_x$  y  $p_y$  del nitrógeno. Así, es posible escribir que:

$$\begin{aligned} E p_x &= p_x & C_3^+ p_x &= -\frac{1}{2} p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} p_y \\ E p_y &= p_y & C_3^+ p_y &= \frac{\sqrt{3}}{2} p_x - \frac{1}{2} p_y \end{aligned} \quad (12.26)$$

Cualquier transformación en el plano x-y necesita de los dos elementos de la base.

Una consecuencia de lo anterior, es que siempre es posible construir una combinación lineal de los operadores de simetría que transformen a uno de los elemento de la base, por ejemplo el orbital  $p_x$ , en el otro elemento, o sea, el orbital  $p_y$ , y así, por ejemplo:

$$-\frac{(E + 2C_3^+)}{\sqrt{3}} p_x = -\frac{1}{\sqrt{3}} (E p_x + 2C_3^+ p_x) = -\frac{1}{\sqrt{3}} \left( p_x + 2 \left( -\frac{1}{2} p_x - \frac{\sqrt{3}}{2} p_y \right) \right) = p_y \quad (12.27)$$

A los operadores que transforma un elemento de la base en otro, se les denomina operadores proyección. La teoría de grupo nos proporciona una expresión general para construir estos operadores proyección.

$$P_{lm} = \frac{d}{h} \sum_i D_{lm}(\Gamma_i) \Gamma_i \quad (12.28)$$

Donde  $D_{lm}(\Gamma_i)$ , representa cada uno de los elementos de (l,m) de la matriz D, correspondiente a la operación de simetría  $\Gamma_i$ ,  $d = 2$  es el orden de la matriz, y  $h = 6$ , el orden del grupo. Por ejemplo, para transformar una función  $1e$ , en su par  $2e$ , debe utilizarse la siguiente combinación lineal

$$P_{12} = \frac{2}{6} \left[ 0\Gamma_E - \frac{\sqrt{3}}{2} C_3^+ + \frac{\sqrt{3}}{2} C_3^- + 0\sigma_{v1} - \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_{v2} + \frac{\sqrt{3}}{2} \sigma_{v3} \right] \quad (12.29)$$

Aplicando este operador puede comprobarse que

$$P_{12}(1e) = \frac{1}{2\sqrt{3}} [C_3^- - C_3^+ + \sigma_{v3} - \sigma_{v2}](1e) = (2e) \quad (12.30)$$

Hay que recordar, que todos los operadores de simetría conmutan con el Hamiltoniano, luego,  $P_{lm}$ , conmuta con H. En grupos en los que el orden coincide con la clase no es posible construir operadores proyección, ya que todas las bases son de orden unidad, y las transformaciones realizadas por operadores de simetría dan lugar a cambios dentro de la misma base.

Supongamos ahora que  $\psi_{1e}$ , y  $\psi_{2e}$ , son dos orbitales moleculares de la misma base. Por ejemplo, los orbitales moleculares enlazantes que se obtienen de las combinaciones lineales mostradas en la ecuación 12.11:

$$\begin{aligned} \psi_{1e} &= c_1 \phi_{2py}(O) + c_2 [2\phi_{1s}(H_A) - \phi_{1s}(H_B) - \phi_{1s}(H_C)] \\ \psi_{2e} &= c_1 \phi_{2px}(O) + c_2 [\phi_{1s}(H_B) - \phi_{1s}(H_C)] \end{aligned} \quad (12.31)$$

El operador proyección nos permite transformar estas funciones de una en otra, de forma que:

$$P_{12}\psi_{1e} = \psi_{2e} \quad (12.32)$$

Sabemos además, que  $\psi_{1e}$ , y  $\psi_{2e}$ , son dos funciones de onda soluciones de Hamiltoniano de la molécula de amoniaco, luego

$$H\psi_{1e} = E_1\psi_{1e} \quad H\psi_{2e} = E_2\psi_{2e} \quad (12.33)$$

donde  $E_1$  y  $E_2$  son las energías correspondientes. Como  $P_{12}$  conmuta con  $H$ ,  $[P_{12}, H]=0$ , se obtiene que:

$$\begin{aligned} P_{12}H\psi_{1e} &= P_{12}E_1\psi_{1e} = E_1P_{12}\psi_{1e} = E_1\psi_{2e} \\ P_{12}H\psi_{1e} &= HP_{12}\psi_{1e} = H\psi_{2e} = E_2\psi_{2e} \end{aligned} \quad (12.34)$$

Como ambas relaciones son iguales,  $(E_1-E_2)\psi_{2e} = 0$ , o lo que es lo mismo,  $E_1 = E_2$ , luego, las funciones de la misma base son degeneradas. A este tipo de degeneración se le denomina intrínseca, y se debe exclusivamente a la simetría molecular. En la molécula de amoniaco existen orbitales moleculares degenerados, en la molécula de agua no, ya que todas las bases son de orden 1, lo que se deduce de la teoría de grupos.

En la figura 12.10, se muestran los OM enlazantes  $\psi_{1e}$ , y  $\psi_{2e}$  (designados en la figura por  $1e$  y  $2e$ ). Al igual que estos, deben existir otra pareja de orbitales degenerados con simetría  $e_1$  y  $e_2$  antienlazantes, (designados en la figura por  $1e^*$  y  $2e^*$ ).

Como ya se indicó, los OM de simetría  $a_1$  se construyen mediante la combinación lineal:

$$\psi_{a_1} = c_1\phi_{2s}(O) + c_2\phi_{2p_z}(O) + c_3(\phi_{1s}(H_A) + \phi_{1s}(H_B) + \phi_{1s}(H_C)) \quad (12.35)$$

De esta CLOA surgen 3 OM que se denominan  $1a_1$ ,  $2a_1$  y  $3a_1$ , de estos tres, los dos primeros, que son enlazantes. En la Figura 12.10, se muestra también el diagrama de OM del  $NH_3$ , donde no se ha incluido el orbital  $1s$  del O.

La molécula de  $NH_3$  tiene 10 electrones, de los cuales 2 están en el orbital  $1s$  del nitrógeno, y 8 se colocan en los OM de menor energía. La configuración electrónica de esta molécula es:

$$(1a_1)^2 (1e)^4 (2a_1)^2 (3a_1)^0 (2e)^0$$

De forma general, la letra  $e$  se utiliza para estados doblemente degenerados. En el metano y en otras moléculas tetraédricas, surgen bases irreducibles de orden 3, (los ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), por lo que aparecen orbitales 3 veces degenerados, a estos se les denomina orbitales  $t$ . También en moléculas tetraédricas y cuando se analizan los orbitales  $d$ , se observa que estos pueden ser reducidos, mediante transformaciones puramente geométricas, en dos bases una de orden 2 ( $e$ ), y otra de orden 3 ( $t$ ), lo mismo sucede en las moléculas octaédricas. La nomenclatura utilizada para designar a los diferentes OM, es propia de cada tipo de molécula.

**APÉNDICE 12.1: Software online para visualización de simetría molecular.**

En la página web: <http://www.molwave.com/software/3dmolsym/3dmolsym.htm>, puede ejecutarse el programa 3DMolSym, pulsando sobre la opción *launch 3DMolSym*, que aparece en la parte inferior de la página. La Figura 12.14 muestra la ventana de trabajo del programa, donde figura la molécula de agua y aparecen dibujados el eje  $C_2$  y el plano  $\sigma_{v1}$

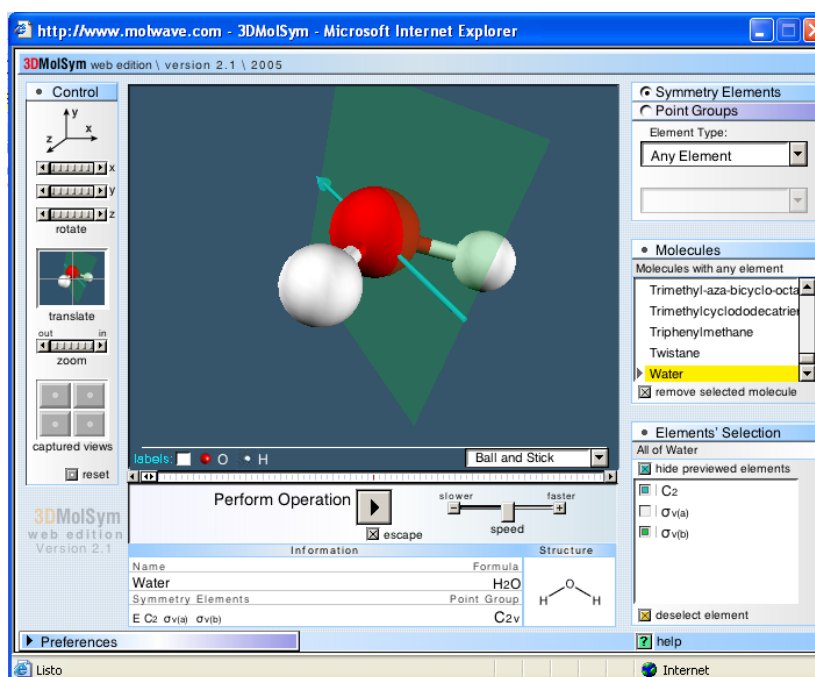
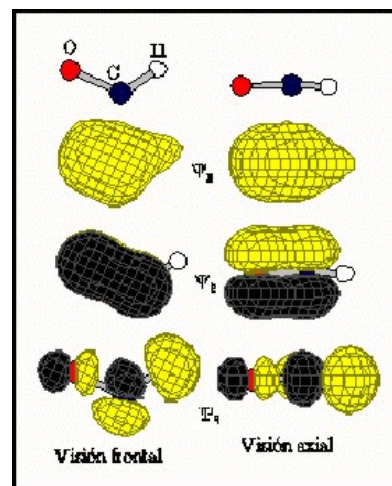


Figura 12.14

Con este programa pueden analizarse los elementos de simetría de unas 50 moléculas diferentes correspondientes a la mayor parte de los grupos de simetría.

**CUESTIONES**

1) Las moléculas triatómicas no lineales, del tipo O=C-H (grupo Cs), solo poseen un elemento de simetría diferente a la identidad. Dicho elemento de simetría es el plano que contiene a la molécula (ver Figura 12.15). Los orbitales moleculares deben ser simétricos, o antisimétricos cuando se efectúa una reflexión con respecto a dicho plano. Utilizando esta propiedad, los orbitales pueden clasificarse como a', si son simétricos y a'', si son antisimétricos (las letras a y b suelen reservarse para elementos que cambian de signo o no cuando se efectúan rotaciones sobre ejes). Clasifica en a' o a'', los OM de la figura 12.15. ¿es posible clasificar a dichos orbitales por orden creciente de energía?

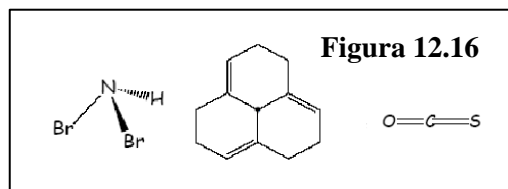


**Figura 12.15**

2) El último Orbital Molecular ocupado de la molécula de agua es el orbital 1b<sub>1</sub>, mientras que el primer orbital molecular vacío de dicha molécula es el 4a<sub>1</sub>. Determinar si está o no permitida la transición electrónica, mediante absorción de radiación entre dichos estados.

3) Explica lo más brevemente posible porqué los orbitales moleculares de la molécula de agua se denominan como: a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, b<sub>1</sub> y b<sub>2</sub>.

4) Utilizando la tabla de la Figura 12.6, deduce el grupo de simetría al que pertenecen cada una de las moléculas mostradas en la figura 12.16.



**Figura 12.16**

5) Comprobar que:  $P_{12}e_1 = \frac{1}{2\sqrt{3}} [C_3^- - C_3^+ + \sigma_{v3} - \sigma_{v2}] e_1 = e_2$ ,

siendo  $e_1 = 2\phi_{1s}(HA) - \phi_{1s}(HB) - \phi_{1s}(HC)$ . Dato: Utilizar la tabla 12.5 para efectuar las transformaciones. El resultado debe ser un múltiplo de  $e_2 = \phi_{1s}(HB) - \phi_{1s}(HC)$ .

6) Cierta orbital molecular, de la molécula de agua cumple las relaciones:

$$\psi(x, y, z) = -\psi(-x, -y, z) \quad \text{y} \quad \psi(x, y, z) = \psi(-x, y, z)$$

¿De qué orbital se trata?. ¿Qué eje y plano coinciden con el eje C<sub>2</sub> y el plano σ<sub>v1</sub> de la molécula?.

7) La molécula de etileno H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>, pertenece al grupo de simetría D<sub>2h</sub>, (ver tabla de caracteres 12.6).

a) Indica todos los elementos de simetría que posee la molécula.

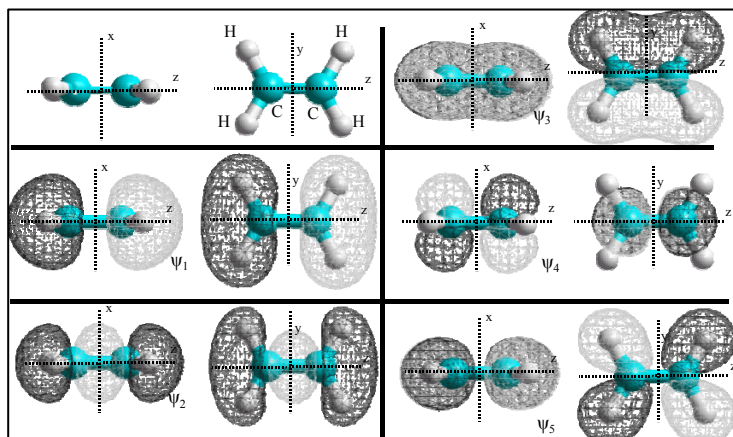
b) Indica cuantos tipos diferentes de orbitales moleculares posee la molécula, y en base a qué elementos de simetría se definen dichos orbitales (Los subíndices 1, 2 y 3 hacen referencia a los ejes z, y y x respectivamente). Indica además si existen orbitales moleculares degenerados.

c) Indica a que especie de simetría pertenecen los ejes de coordenadas x, y, z (ver en la figura 12.17).

d) Indica a que especie de simetría pertenecen los Orbitales Moleculares, ψ<sub>1</sub>, ψ<sub>2</sub>, ψ<sub>3</sub>, ψ<sub>4</sub> y ψ<sub>5</sub>, de la figura 12.17.

D <sub>2h</sub>	E	C <sub>2</sub> (z)	C <sub>2</sub> (y)	C <sub>2</sub> (x)	i	σ(xy)	σ(xz)	σ(yz)
A <sub>g</sub>	1	1	1	1	1	1	1	1
B <sub>1g</sub>	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B <sub>2g</sub>	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B <sub>3g</sub>	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A <sub>u</sub>	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B <sub>1u</sub>	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B <sub>2u</sub>	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B <sub>3u</sub>	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

**Tabla 12.6**



**Figura 12.17**