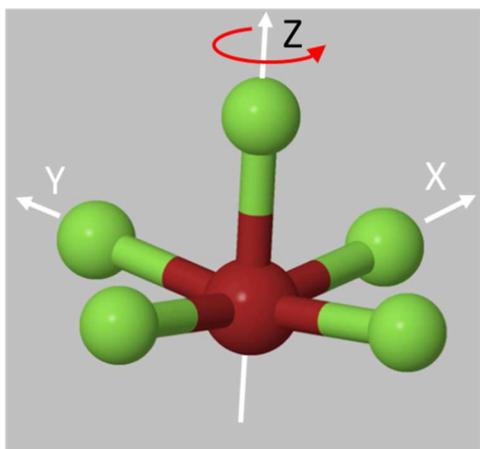


## Simetría y orbitales moleculares (primera parte)

Reconozco que el tema de simetría puede resultar extremadamente abstracto pero en el presente documento intentaré “aterrizar” algunos de los conceptos más importantes para nuestro curso.

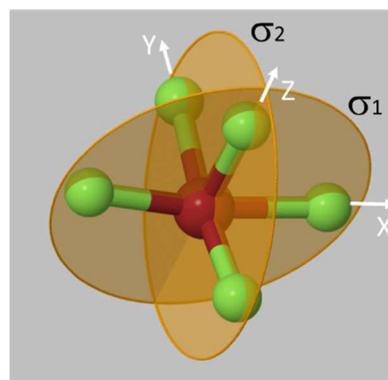
Primero es retomar el asunto de los elementos de simetría, como leyeron no son tantos: hay Planos de simetría que son los más sencillos de ver. Usaremos como ejemplo a la molécula  $\text{BrF}_5$ :

Uno de los elementos de simetría que puede notarse fácilmente en esta molécula es un eje. A los ejes de simetría se les denomina con la letra **C**. La operación implícita en este elemento es la rotación.

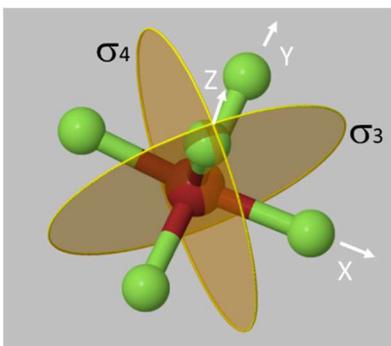


Primero que nada la rotación en esta figura no puede ser cualquiera, tiene que ser una rotación de  $2\pi/4$  o  $2 \times (2\pi/4)$  o  $3 \times (2\pi/4)$ . Cualquiera de estas rotaciones deja a la molécula indistinguible. El **orden** de rotación de este eje es 4 por lo que a este eje se le denomina  $C_4$ . Una rotación es de orden **n**, cuando al rotar  $2\pi/n$  se obtiene una distribución espacial indistinguible. La rotación siempre se efectúa en sentido contrario a las manecillas del reloj. Cuando se aplica dos o tres veces esta rotación  $C_4$ , también obtenemos un arreglo indistinguible, a estas rotaciones se les denomina  $C_4^2$  y  $C_4^3$  respectivamente.

Adicionalmente podemos observar dos planos verticales (a los planos de simetría se les designa con la letra griega  $\sigma$ ) y se llaman planos verticales, ( $\sigma_v$ ) cuando el eje principal de la figura (el eje z en este caso) está contenido en ese plano. La reflexión sobre cada uno de estos planos deja a la molécula indistinguible antes y después de la reflexión. El elemento de simetría es el plano y la operación asociada a este es la reflexión. Cuando el plano es perpendicular al principal eje de rotación (el de mayor orden) a este plano se le denomina plano horizontal o  $\sigma_h$ , pero en esta figura geométrica no está presente este elemento.



Desde luego además de estos planos de simetría ( $\sigma_1$  y  $\sigma_2$ ) esta molécula tiene otros dos planos distintos:



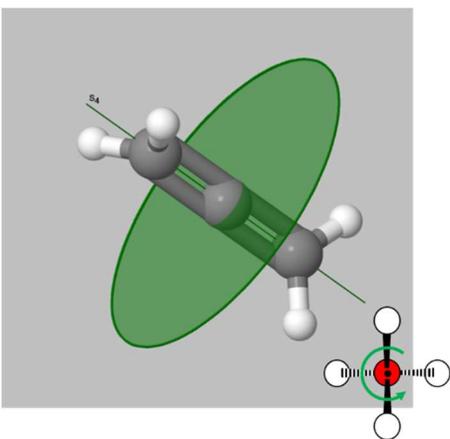
Estos dos planos ( $\sigma_3$  y  $\sigma_4$ ) son claramente distintos a los anteriores, también se llaman planos verticales pues también el eje z está contenido en ellos. ¿En qué son distintos? En la relación que guardan entre ellos al aplicar cualquiera de las rotaciones de la molécula: Observa como al aplicar un  $C_4$   $\sigma_1$  se transforma en  $\sigma_2$  (y también sucede que  $\sigma_2$  se transforma  $\sigma_1$ ), pero nunca en  $\sigma_3$  o  $\sigma_4$ . Esta relación también se observa entre  $\sigma_3$  y  $\sigma_4$  que al rotarlos se transforman entre ellos pero nunca en  $\sigma_1$

o  $\sigma_2$ . Lo mismo sucede aplicando  $C_4^3$ . ( $C_4^2$  deja a cada uno de estos planos inalterados, por cierto que aplicar  $C_4$  dos veces ( $C_4^2$ ) equivale a una rotación de  $2\pi/2$  por lo que  $C_4^2 = C_2$ )

En toda figura o molécula siempre existe otro elemento de simetría denominado E (o idéntico) que es como hacer una rotación de  $360^\circ$ , o sea que dejamos la figura en el mismo lugar en el que comenzó. En esta figura geométrica representada por la molécula  $\text{BrF}_5$ , son todos los elementos de simetría que posee.

Además de planos ( $\sigma$ ) y ejes de rotación ( $C_n$ ) existen otros dos elementos de simetría: uno es un centro o punto de inversión (denominado  $i$ ) y otra llamada eje impropio (denominado  $S_n$ )

El centro de inversión (localizado en el punto 0,0,0) en términos matemáticos convierte cualquier punto en  $R^3$  (x,y,z) en (-x,-y,-z). El octaedro posee un centro de inversión (localizado en el centro metálico en nuestro caso).



La rotación impropia ( $S_n$ ) en realidad son dos operaciones en una, una rotación (de orden n) seguida de una reflexión en un plano perpendicular a este eje (un  $\sigma_h$ ). En la figura se muestra un  $S_4$ . Ni el  $C_4$  ni el  $\sigma_h$  por separado son operaciones de simetría de esta molécula (llamada aleno), pero un  $C_4$  seguido de un  $\sigma_h$  sí es una operación de simetría de esta molécula. Por eso se llama "impropio".

Volviendo al  $\text{BrF}_5$  las operaciones de simetría de esta figura son: E,  $C_4$ ,  $C_2$ ,  $C_4^3$ ,  $\sigma_{v1}$ ,  $\sigma_{v2}$ ,  $\sigma_{v3}$ ,  $\sigma_{v4}$ . Pero suelen agruparse como: E,  $2C_4$ ,  $C_2$ ,  $2\sigma_v$ ,  $2\sigma_v'$ .

Esta agrupación está basada en argumentos matemáticos por lo cual las ignoraremos!, no son relevantes para nuestro curso, solo nota que  $C_4$  y  $C_4^3$  están en el mismo grupo (se llaman "clases") y lo mismo sucede con  $\sigma_{v1}$  y  $\sigma_{v2}$  y con  $\sigma_{v3}$  y  $\sigma_{v4}$ , ambos conjuntos están agrupados en distintas clases. Este conjunto de operaciones de simetría forman lo que se conoce como un "grupo puntual" en particular este grupo se llama  $C_{4v}$ .

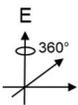
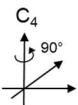
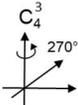
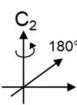
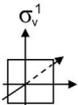
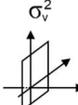
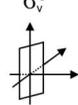
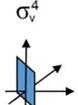
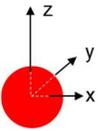
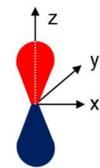
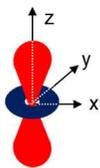
Se llama "puntual" pues todas los elementos de simetría del grupo se intersectan en un punto en el espacio. En el estudio de la simetría de las sustancias nos interesan dos clases de grupos: los grupos puntuales que describen las relaciones geométricas dentro de una moléculas (como lo hemos venido haciendo) y los grupos espaciales, que describen la simetría de un objeto cuando este traslada en el espacio, como en un papel tapiz que tiene cierta regularidad espacial. Esta es la que se utiliza al estudiar los sistemas cristalinos y difiere de la que estamos trabajando en que incluye además operaciones de translación.

Asignar el grupo puntual de una molécula no es difícil y solo requiere reconocer algunas de las operaciones de simetría más fáciles de reconocer en ella. Hay varios diagramas de flujo que nos permiten asignar el grupo puntual de una molécula, distintos según el autor que lo proponga pero que siempre conducen a la asignación correcta del grupo.

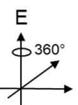
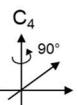
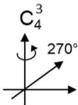
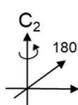
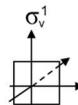
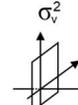
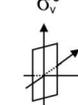
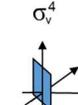
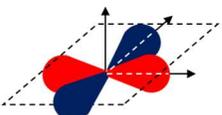
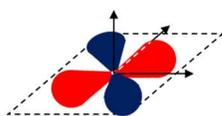
¿Para qué necesitamos asignar el grupo puntual de una molécula? Conociendo el grupo puntual podemos entonces consultar la "tabla de caracteres" de ese grupo pues en ella hay información que necesitaremos para entender o construir orbitales moleculares de esa molécula. Lo importante es saber cómo podemos utilizar esta información. En tus clases de estructura de la materia, (espero) habrán mencionado que para poder construir un enlace entre dos átomos, los orbitales

participantes debían tener la simetría adecuada. Pues ahora abordaremos que significa esto de “simetría adecuada”.

Consideremos al compuesto de coordinación  $\text{CuCl}_5$  en una disposición geométrica igual a la del  $\text{BrF}_5$ . Desde luego nos interesa el comportamiento de los orbitales de valencia del cobre ante las operaciones de simetría de este grupo puntual. En primera instancia consideremos los orbitales  $3dz^2$ ,  $4s$  y  $4p$ . Observa la siguiente tabla:

	E 	$C_4$ 	$C_4^3$ 	$C_2$ 	$\sigma_v^1$ 	$\sigma_v^2$ 	$\sigma_v^3$ 	$\sigma_v^4$ 
	1	1	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	1	1	1	1	1

El número 1 significa que al aplicar la operación correspondiente al orbital lo transforma en el mismo, es decir no sufre ningún cambio. Para estos tres orbitales, ninguna de las operaciones de simetría del grupo los modifica, o sea que se comportan igual. Esto, por supuesto, no sucede con todos los orbitales del cobre:

	E 	$C_4$ 	$C_4^3$ 	$C_2$ 	$\sigma_v^1$ 	$\sigma_v^2$ 	$\sigma_v^3$ 	$\sigma_v^4$ 
 $dx^2-y^2$	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
 $dxy$	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1

En estos dos orbitales la rotación (de 90 y 270°) cambia de signo al orbital (en este caso de rojo a azul) y los planos verticales tienen el mismo efecto aunque distinto:  $\sigma_v^1$  y  $\sigma_v^2$  hacen cosas distintas que  $\sigma_v^3$  y  $\sigma_v^4$  ¿recuerdas que estaban agrupados?

Faltan algunos orbitales, El comportamiento de estos es muy distinto:

	E	$C_4$	$C_4^3$	$C_2$	$\sigma_v^1$	$\sigma_v^2$	$\sigma_v^3$	$\sigma_v^4$
$dyz$	1	$-dxz$	$dxz$	-1	-1	1	$dxz$	$-dxz$
$dxz$	1	$dyz$	$-dyz$	-1	1	-1	$dyz$	$-dyz$
$py$	1	$-px$	$px$	-1	-1	1	$px$	$-px$
$px$	1	$py$	$-py$	-1	1	-1	$py$	$-py$

Puedes notar que, con las operaciones de simetría de este grupo puntual,  $dxz$  y  $dyz$  están íntimamente relacionados pues tanto los planos como las rotaciones pueden interconvertir una función en la otra. Observa que la relación que hay entre  $dxz$  y  $dyz$  es exactamente la misma que existe entre  $px$  y  $py$ .

Ahora la tabla de caracteres de este grupo ( $C_{4v}$ ):

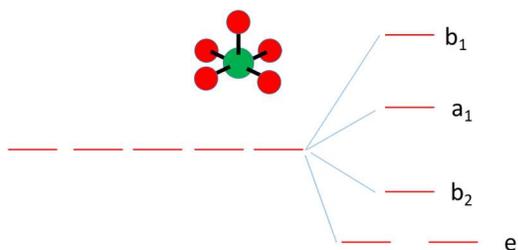
	E	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	1	-1
$B_2$	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

En esta aparecen ya agrupados  $C_4$  y  $C_4^3$ , (aparecen como  $2C_4$ ) así como  $\sigma_v(1,2)$  (aparecen como  $2\sigma_v$ ) y  $\sigma_v(3,4)$  (aparecen como  $2\sigma_d$ ). Cabe mencionar que todo este asunto de los grupos de simetría fue desarrollado en 1830 principalmente por un joven matemático Évariste Galois de apenas 18 años y su propósito era la solución de ecuaciones polinomiales. (Nada que ver con moléculas, átomos ni orbitales moleculares). Así, los números que

aparecen en cada renglón representan matrices, cuyas operaciones se comportan matemáticamente igual a las operaciones de simetría que hemos visto (no te preocupes por ese asunto es sumamente obscuro pero igualmente interesante, sin embargo, si estas interesado hay una materia en el posgrado que lo aborda con detalle). Así, a las letras  $A_1, A_2$  etc. se les conoce como "representaciones irreducibles" (es un asunto puramente matemático que en este momento no debe preocuparnos). Observa como la representación  $A_1$  ejemplifica lo que sucede con los orbitales  $s, p_z$  y  $dz^2$ , o dicho de otro modo, estos orbitales tienen la misma simetría que representación  $A_1$ .

Si ahora analizas el comportamiento de  $dx^2-y^2$  podrás darte cuenta que se comportan como  $B_1$  mientras que  $dxy$  lo hace como  $B_2$ . Las funciones  $px$  y  $py$  así como  $dxz$  y  $dyz$  tienen las propiedades de simetría de la representación E.

Recuerda que en lecciones anteriores, cuando hablamos de términos espectroscópicos nos topamos con estos nombre (por ejemplo un doblete E (<sup>2</sup>E) que aparecía como consecuencia de un campo tetraédrico en un término <sup>2</sup>D) También esta letra (pero en minúsculas) *e* era el nombre que le dábamos a los orbitales  $x^2-y^2$  y  $z^2$  en el tetraedro. En estos casos siempre hay dos cosas ya sean microestados u orbitales) íntimamente relacionadas y no pueden separarse (de ahí la palabra “irreducible”) (en el término espectroscópico E la multiplicidad orbital es de 2). O sea que en una simetría  $C_{4v}$  (una pirámide de base cuadrada) considerando el modelo de campo cristalino los orbitales d tendrían la siguiente distribución:



Los nombres que se asignan a cada orbital o grupo de orbitales ( $e_g$  o  $t_{2g}$  por ejemplo) está relacionado con su comportamiento ante las operaciones de simetría del grupo puntual de la molécula. Es importante mencionar que las propiedades de simetría de un orbital o conjunto de orbitales no nos proporciona información en relación con la energía (el orden en el que se acomodan, por ejemplo en la figura b1 es de

mayor energía que a1. La energía de los orbitales se obtiene dependiendo del modelo empleado: argumentos puramente electrostáticos en el caso de campo cristalino o a través de la ecuación de Schödinger, en caso de orbitales moleculares.

Cabe mencionar que en la tabla de caracteres siempre aparecen las funciones asociadas a cada una de las representaciones irreducibles. Te comparto 3 de ellas  $C_{4v}$  que corresponde a una geometría de pirámide de base cuadrada, (para acabarla de analizar). El octaedro ( $O_h$ ), por razones obvias y el  $C_{2v}$ , que es un grupo muy pequeño que nos permitirá construir nuestro primer diagrama de orbitales moleculares (del agua) para finalmente usar lo aprendido en este caso para extrapolarlo al octaedro.

Table 1: Character table for  $C_{4v}$  point group

$C_{4v}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$z$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_1$	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
$B_2$	1	-1	1	-1	1	$xy$
$E$	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$

Como puedes apreciar aparecen a la derecha dos columnas asociadas a 1) funciones lineales y rotaciones (la primera columna) en donde encontramos a  $z$ ,  $(x,y)$  los orbitales p siempre tienen el mismo comportamiento que los vectores  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . En la última columna a la derecha aparecen

las funciones cuadráticas, (todos los orbitales d son funciones cuadráticas). La esfera también lo es:  $x^2+y^2+z^2$ , aunque esta nunca se enlista pues siempre es invariante ante cualquier operación de simetría de cualquier grupo puntual, la esfera siempre se comporta como la representación “totalmente simétrica” que es la que solo tiene 1 asignado para todas las operaciones de simetría. Nota como ninguna de los orbitales de valencia presentes en el cobre se comporta como  $A_2$ .

En el caso del octaedro, la cantidad de operaciones de simetría son muchísimas, no nos preocupemos por ello solo localiza a los orbitales de valencia de un metal de transición y la representación irreducible que los identifica: (ojo: en la primera serie de transición consideramos como orbitales de valencia a los 3d, 4s y 4p (e igual a los 4d, ¿recuerdas lo de esfera interna y/o externa en las hibridaciones?)

Table 2: Character table for  $O_h$  point group

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1		$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$	
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$(xz, yz, xy)$	
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0		
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$(x, y, z)$	
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		

La próxima lectura comenzaremos con los orbitales moleculares del agua por lo que es conveniente te familiarices con la tabla de caracteres de esa molécula:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

Una recomendación es que utilices alguno de los diagramas de flujo que anexo para moléculas cuya simetría conoces bien para ver si puedes asignar el grupo puntual correspondiente, así podrás familiarizarte con estos diagramas (son tres distintos pero equivalentes, usa el que más te guste)

Te recomiendo consideres las siguientes iones o moléculas:

