



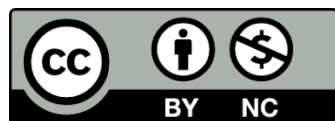
Universidad
Nacional de
San Luis



Tema 5

Simetría Molecular

Estructura de la Materia
Licenciatura en Química
3° año



Gabriela V. Ferrari
2025

Temas a desarrollar

- Elementos y operaciones de simetría
- Productos de operaciones de simetría
- Grupos puntuales de simetría
- Simetría y momentos dipolares
- Simetría y actividad óptica
- Tablas de caracteres
- Integrales nulas y solapamiento de orbitales
- Integrales nulas y reglas de selección

Simetría

Correspondencia exacta en la disposición regular de las partes o puntos de un cuerpo o figura con relación a un centro, un eje o un plano (RAE).

Algunos objetos son más simétricos que otros

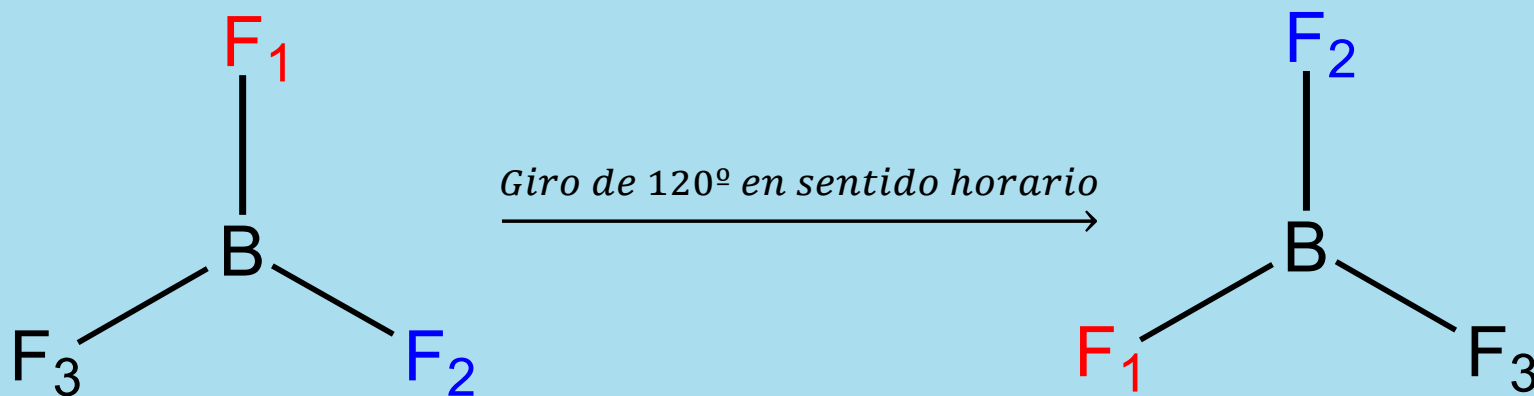
Una esfera es más simétrica que un cubo

Un cubo permanece invariable sólo si se rota en ciertos ángulos

¿Qué es una operación de simetría?

Operación
de simetría

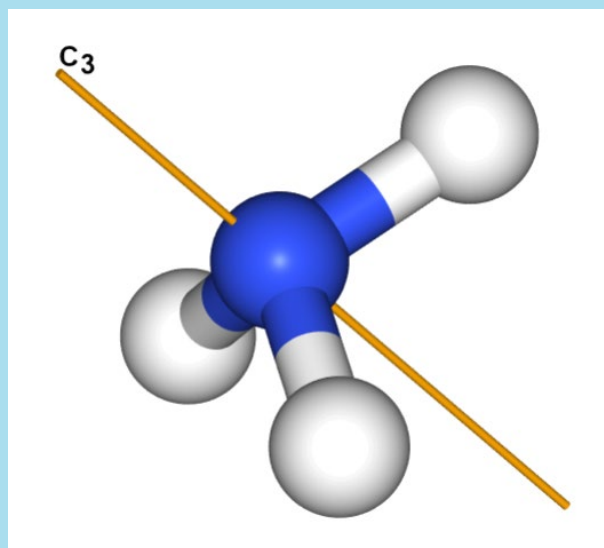
Transformación de un cuerpo tal
que la posición final es físicamente
indistinguible de la posición inicial.



¿Qué es un elementos de simetría?

Elemento de
simetría

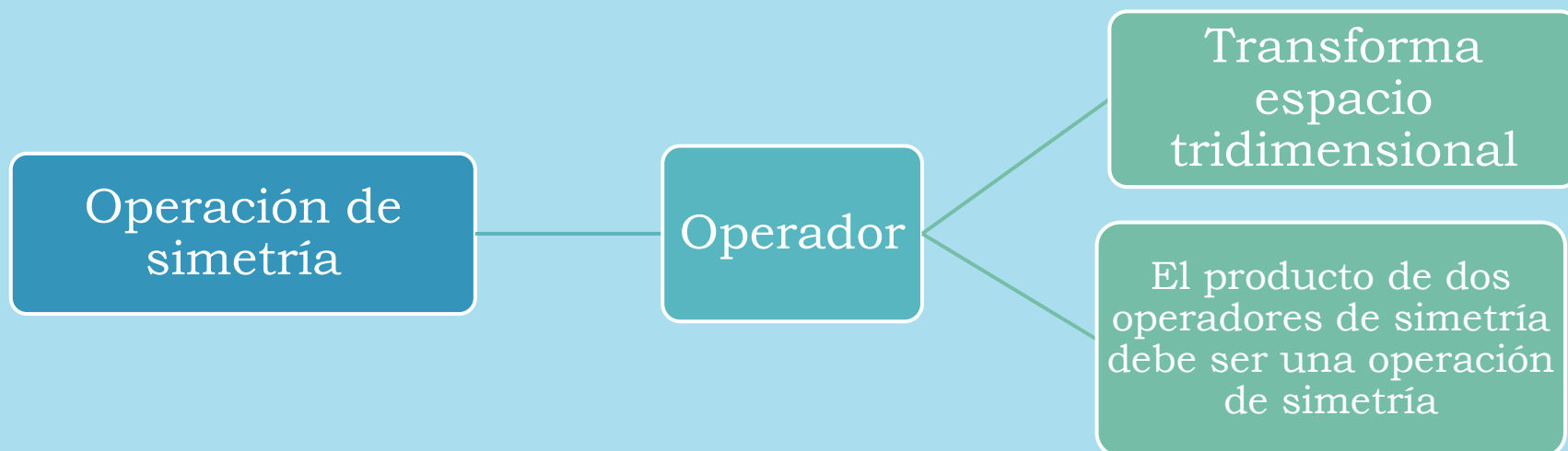
Entidad geométrica (punto, línea o plano) respecto a la cual se realiza una operación de simetría.



Elementos y operaciones de simetría

Elementos	Operaciones	Resultado
Identidad (E)	Ausencia de modificaciones	Configuración indistinguible de la original
Eje de simetría de orden n o eje propio de orden n (C_n)	Rotación de $360/n$ en torno al eje	
Plano de simetría (σ)	Reflexión de todos los núcleos respecto al plano	
Plano dihedral (σ_d)	Reflexión a través de un plano sobre la bisectriz del ángulo formado entre dos ejes C_2	
Centro de inversión (i)	Inversión de todos los núcleos respecto del centro	
Eje impropio de orden n (S_n)	Rotación de $360/n$ en torno al eje seguida de reflexión en un plano perpendicular al mismo	

Producto de operaciones de simetría



$\hat{C}_3 = \text{rotar una molécula } 120^\circ$

$\hat{C}_3\hat{C}_3 = \text{rotar una molécula } 240^\circ = \hat{C}_3^2$

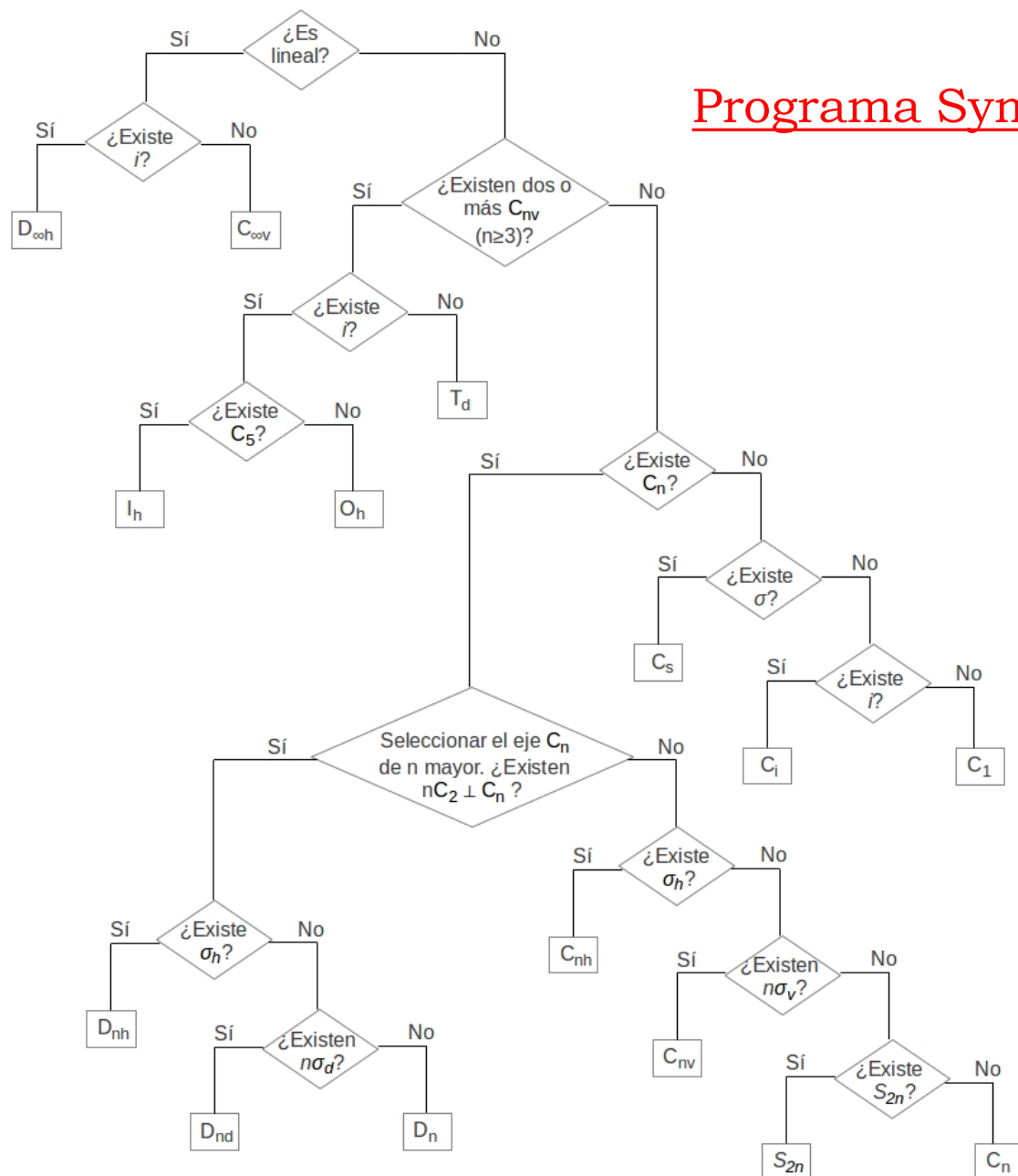
$\hat{C}_3\hat{C}_3\hat{C}_3 = \hat{C}_3^3 = \text{rotar una molécula } 360^\circ$

$\hat{C}_3^3 = \hat{E} = \text{matriz identidad: no produce cambios}$

Clasificación de moléculas según su simetría

- Encontrar elementos de simetría de la molécula.
- Las moléculas con igual lista de elementos se reúnen en un grupo de simetría.
- Los grupos se nombran de acuerdo con los elementos de simetría que poseen (Ej.: C_2).
- Moléculas de un mismo grupo comparten propiedades.
- Para identificar el grupo se utiliza un diagrama de flujo.

Programa Symmetry Oterbein



a) Grupos C_1 , C_i , y C_s :

Grupo	Elemento	Operaciones
C_1	Identidad, E	$\hat{E} = \hat{C}_1$
C_i	Identidad, E, y plano de inversión, i .	$\hat{E}; \hat{i}$
C_s	Identidad, E, y plano especular, σ .	$\hat{E}; \hat{\sigma}$

b) Grupos C_n , $C_{n\sigma}$ y C_{nh} ,

Grupo	Elemento	Operaciones
$C_n; n=2, 3, 4\ldots$	E, C_n	$\hat{E}, \hat{C}_n, \hat{C}_n^2, \ldots, \hat{C}_n^{n-1}$
$C_{n\sigma}; n=2, 3, 4\ldots$	E, C_n y $n \sigma_v$	$\hat{E}, \hat{C}_n, \hat{\sigma}_v$
$C_{nh}; n=2, 3, \ldots$	E, C_n y $\sigma_h \perp C_n$	$\hat{E}, \hat{C}_n, \hat{\sigma}_h$

c) Grupos D_n , D_{nh} , y D_{nd}

Grupo	Elemento	Operaciones
D_n	E, C_n y n ejes dobles perpendiculares a C_n	$\hat{E} = \hat{C}_1$
D_{nh}	E, C_n y n ejes dobles perpendiculares a C_n y σ_h	$\hat{E}; \hat{C}_n; \hat{\sigma}_h$
D_{nd}	E, C_n y n ejes dobles perpendiculares a C_n y n planos diedrales	$\hat{E}; C_n; \hat{\sigma}_d$
$D_{\infty h}$	Diatómicas homonucleares	

d) Grupos S_n

Grupo	Elemento	Operaciones
$S_n; n= 4, 6, 8...$	E, S_n	$\hat{E}, \hat{S}_n,$

- $S_2=C_i \rightarrow$ ya fue clasificada
- Moléculas con $n>4$ son poco frecuentes

e) Grupos Cúbicos

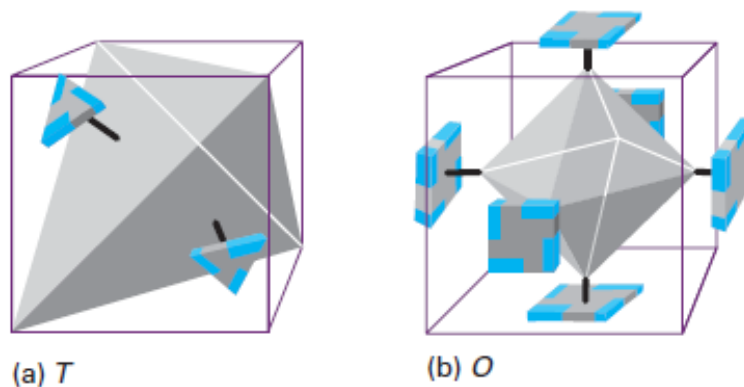
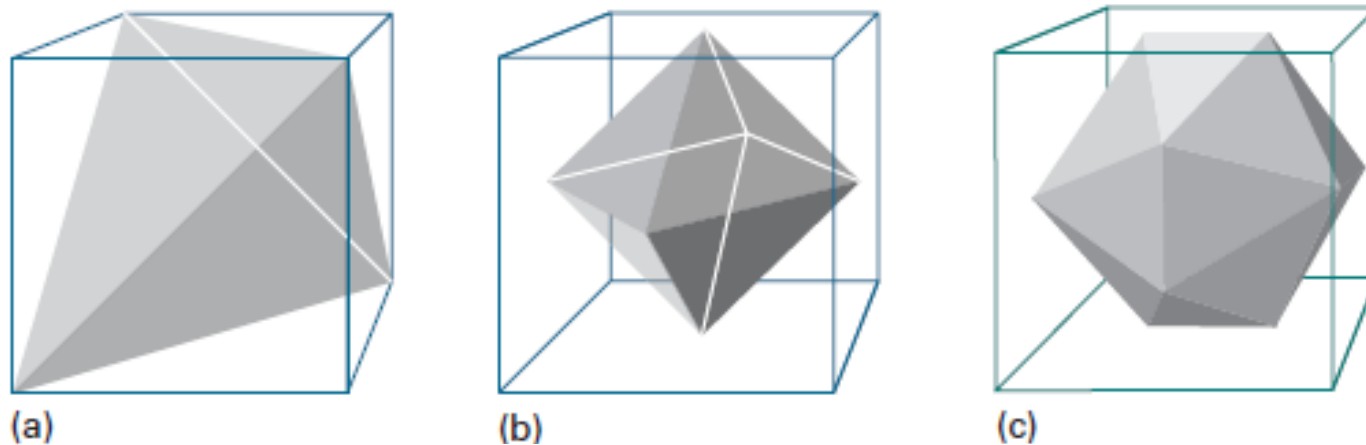


Fig. 12.11 Shapes corresponding to the point groups (a) T and (b) O . The presence of the decorated slabs reduces the symmetry of the object from T_d and O_h , respectively.

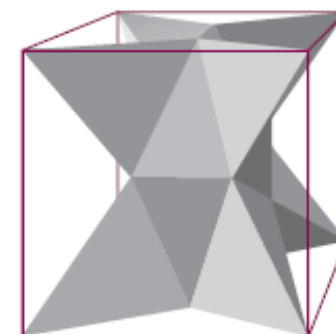


Fig. 12.12 The shape of an object belonging to the group T_h .

Imagen extraída del libro «Química Física» Atkins y De Paula, 8° Ed, 2008

d) Grupos R_3

Sistemas de clasificación de moléculas: Schoenflies y Hermann-Mauguin

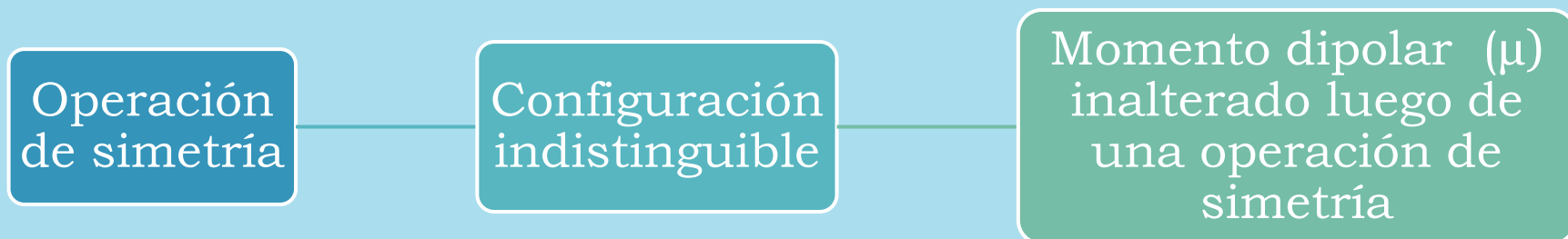
Table 12.1 The notation for point groups*

C_i	$\bar{1}$								
C_s	m								
C_1	1	C_2	2	C_3	3	C_4	4	C_6	6
		C_{2v}	$2mm$	C_{3v}	$3m$	C_{4v}	$4mm$	C_{6v}	$6mm$
		C_{2h}	$2m$	C_{3h}	$\bar{6}$	C_{4h}	$4/m$	C_{6h}	$6/m$
		D_2	222	D_3	32	D_4	422	D_6	622
		D_{2h}	mmm	D_{3h}	$\bar{6}2m$	D_{4h}	$4/mmm$	D_{6h}	$6/mmm$
		D_{2d}	$\bar{4}2m$	D_{3d}	$\bar{3}m$	S_4	$\bar{4}/m$	S_6	$\bar{3}$
T	23	T_d	$\bar{4}3m$	T_h	$m\bar{3}$				
O	432	O_h	$m\bar{3}m$						

* In the International system (or Hermann–Mauguin system) for point groups, a number n denotes the presence of an n -fold axis and m denotes a mirror plane. A slash (/) indicates that the mirror plane is perpendicular to the symmetry axis. It is important to distinguish symmetry elements of the same type but of different classes, as in $4/mmm$, in which there are three classes of mirror plane. A bar over a number indicates that the element is combined with an inversion. The only groups listed here are the so-called ‘crystallographic point groups’ (Section 20.1).

Imagen extraída del libro «Química Física» Atkins y De Paula, 8° Ed, 2008

Simetría y momentos dipolares



- Un $C_n \rightarrow \mu$ se sitúa en ese eje
- Dos o más C_n no coincidentes $\rightarrow \mu=0$
- Un $\sigma \rightarrow \mu$ se sitúa en ese plano
- Varios $\sigma \rightarrow \mu$ se sitúa en intersección de los planos
- $i \rightarrow \mu=0$ (inversión cambia sentido del μ)

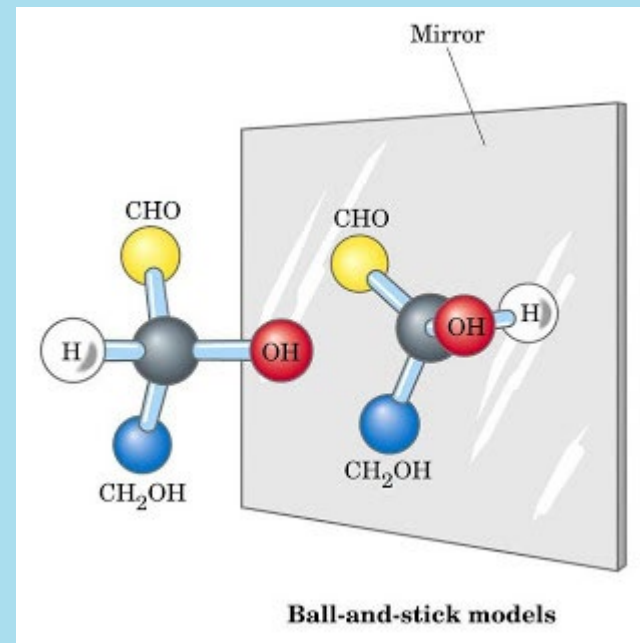
Simetría y actividad óptica

- Molécula quiral: no puede superponerse con su imagen especular.
- Son ópticamente activas (rotan el plano de la luz polarizada)
- Una molécula puede ser quiral sólo si no posee un eje de rotación impropio:

No tiene $S_n \rightarrow$ puede ser ópticamente activa

S_n puede estar implícito: el grupo C_{nh} tiene un S_n

implícito: $\widehat{S}_n = \widehat{C}_n \widehat{\sigma}_h$



https://1.bp.blogspot.com/_IMSIQy-0zwQ/RYcfJZKlcl/AAAAAAAAAY/M_QP2pL7zL4/s320/258.jpg

Aplicaciones a la TOM y a la espectroscopia

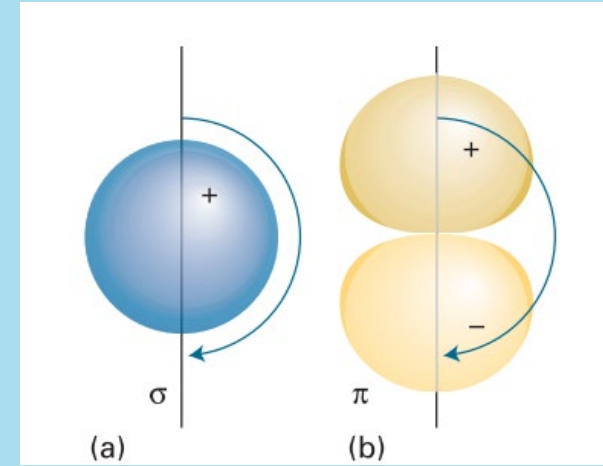
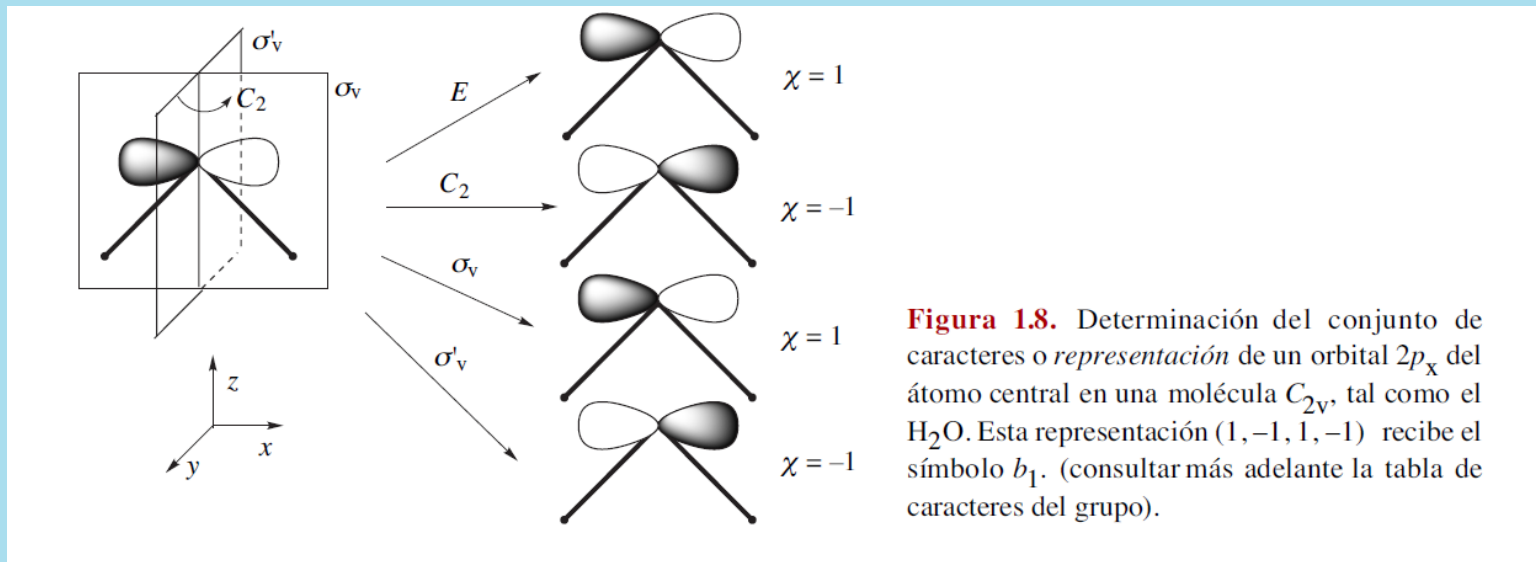


Imagen extraída del libro
«Química Física» Atkins y De
Paula, 8ª Ed, 2008

- En moléculas diatómicas y poliatómicas lineales los OM se indican con $\sigma, \pi, \text{etc.}$, símbolos que indican simetría de los OM respecto a la rotación alrededor del eje principal de la molécula
- Simetría σ y π también se puede aplicar a OA individuales de moléculas lineales: p_z tiene simetría σ
- Esta forma de designar orbitales se puede extender a moléculas no lineales: $\sigma, \pi \rightarrow a, a_1, e, e_g$.
- Indican el comportamiento de los orbitales en las operaciones de simetría del grupo puntual de la molécula

Caracteres

- El comportamiento de una propiedad ν cuando se le aplica una operación R se expresa mediante un número llamado carácter: $\chi_\nu(R)$.
- El conjunto de caracteres de una propiedad frente a todas las clases de operaciones de simetría de un grupo forma una representación Γ_ν



Representaciones irreducibles

- Todas las representaciones se pueden escribir en función de unas pocas **representaciones irreducibles** características de cada grupo puntual de simetría.
- La lista de todas las posibles representaciones irreducibles de un grupo se denomina: **tabla de caracteres**.

Tablas de Caracteres

- Es un cuadro que caracteriza los distintos tipos de simetría posibles en un grupo puntual.

Operaciones de simetría

Orden

Table 11.2* The C_{2v} character table

$C_{2v}, 2mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h=4$	
A_1	1	1	1	1	z	z^2, y^2, x^2
A_2	1	1	-1	-1		xy
B_1	1	-1	1	-1	x	zx
B_2	1	-1	-1	1	y	yz

Comportamiento de simetría de las funciones indicadas

Caracteres (χ): indican el comportamiento de un orbital en cada operación.

Representaciones irreducibles: tipos básicos de comportamiento que pueden tener los orbitales. Se denotan con mayúscula

Los orbitales a los que se aplican se denotan con minúscula

Tablas de caracteres: símbolos



- Las representaciones irreducibles tienen nombres estándares, según las reglas de Mülliken:
 - A ó B unidimensionales
 - E bidimensionales (doblemente degeneradas)
 - Tridimensionales T (o F) (triplemente degeneradas)
 - Superiores G, H,....
- Si son unidimensionales y simétricas respecto al eje principal, se denominan A, y si es antisimétrica B.
- Los subíndices 1 y 2 designan que son simétricas o antisimétricas respecto a un C_n perpendicular al eje principal, o a un plano de simetría vertical si no hay C_n .
- Las primas (') y dobles primas (") indican que son simétricas o antisimétricas respecto a σ_h
- Si existe inversión, se denominan con los subíndices g o u según sean simétricas o antisimétricas respecto a dicha operación.

<https://web.ua.es/es/cuantica/docencia/qce/temas-7-9/node29.htm>

¿Dónde encontrar las tablas de caracteres?

- <http://symmetry.jacobs-university.de/>

Character tables for chemically important point groups

Nonaxial groups	<u>C₁</u>	<u>C_s</u>	<u>C_i</u>	-	-	-	-
C _n groups	<u>C₂</u>	<u>C₃</u>	<u>C₄</u>	<u>C₅</u>	<u>C₆</u>	<u>C₇</u>	<u>C₈</u>
D _n groups	<u>D₂</u>	<u>D₃</u>	<u>D₄</u>	<u>D₅</u>	<u>D₆</u>	<u>D₇</u>	<u>D₈</u>
C _{nv} groups	<u>C_{2v}</u>	<u>C_{3v}</u>	<u>C_{4v}</u>	<u>C_{5v}</u>	<u>C_{6v}</u>	<u>C_{7v}</u>	<u>C_{8v}</u>
C _{nh} groups	<u>C_{2h}</u>	<u>C_{3h}</u>	<u>C_{4h}</u>	<u>C_{5h}</u>	<u>C_{6h}</u>	-	-
D _{nh} groups	<u>D_{2h}</u>	<u>D_{3h}</u>	<u>D_{4h}</u>	<u>D_{5h}</u>	<u>D_{6h}</u>	<u>D_{7h}</u>	<u>D_{8h}</u>
D _{nd} groups	<u>D_{2d}</u>	<u>D_{3d}</u>	<u>D_{4d}</u>	<u>D_{5d}</u>	<u>D_{6d}</u>	<u>D_{7d}</u>	<u>D_{8d}</u>
S _n groups	<u>S₂</u>	<u>S₄</u>	<u>S₆</u>	<u>S₈</u>	<u>S₁₀</u>	<u>S₁₂</u>	-
Cubic groups	<u>I</u>	<u>I_h</u>	<u>I_d</u>	<u>O</u>	<u>O_h</u>	<u>I</u>	<u>I_h</u>
Linear groups	<u>C_{∞v}</u>	<u>D_{∞h}</u>	-	-	-	-	-

Algunas tablas de caracteres

Part 3 Character tables

The groups C_1 , C_s , C_i

C_1 (1)	E	$h=1$
A	1	

$C_s = C_h$ (m)	E	σ_h	$h=2$
A'	1	1	x, y, R_z x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y yz, xz

σ_h

$C_i = S_2$ ($\bar{1}$)	E	i	$h=2$
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
A_u	1	-1	x, y, z

i

Imágenes extraídas del libro «Química Física» Atkins y De Paula, 8° Ed, 2008

The groups C_{nv}

Simétrica
respecto a C_n
Antisimétrica
respecto a C_n

$C_{2v}, 2mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h=4$	
A_1						1 y 2 simétricas o antisimétricas respecto a un C_n perpendicular al eje principal, o a un plano de simetría vertical si no hay C_n
A_2						
B_1	1	-1	1	-1	x, xz	R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, yz	R_x

$C_{3v}, 3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$	
A_1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$	
A_2	1	1	-1		R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2) (xz, yz)$	(R_x, R_y)

$C_{4v}, 4mm$	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$h=8$	
A_1	1	1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$	
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	-2	0	0	0	$(x, y), (xz, yz)$	(R_x, R_y)

The cubic groups

1 y 2 simétricas o antisimétricas respecto a un C_n perpendicular al eje principal, o a un plano de simetría vertical si no hay C_n

$T_d, \bar{4}3m$	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$	$h = 24$
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(3z^2 - r^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	-1	1	(R_x, R_y, R_z)
T_2	3	0	-1	1	-1	$(x, y, z), (xy, xz, yz)$

$O_h (m\bar{3}m)$	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2 (= C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$h = 48$
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	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
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	(xy, yz, zx)
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	

Tablas de caracteres: operaciones

- Podemos conocer la denominación de simetría de un orbital determinando los caracteres del orbital y comparando con filas de la tabla de caracteres de un grupo puntual.
- Obtener el carácter de un orbital frente a cada clase de operación del grupo se logra aplicando las siguientes reglas:
 - Los orbitales que **cambian de posición** al aplicarles una operación, aportan carácter **nulo**.
 - Los orbitales que **permanecen invariantes** al aplicarles una operación, aportan carácter **1**.
 - Los orbitales que **se invierten** al aplicarles una operación, aportan carácter **-1**.

Ejemplo: orbitales de la molécula de agua

Molécula: H_2O

Grupo: C_{2v}

Orbitales: $02p_x - 02p_y$

$C_{2v}, 2mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, yz

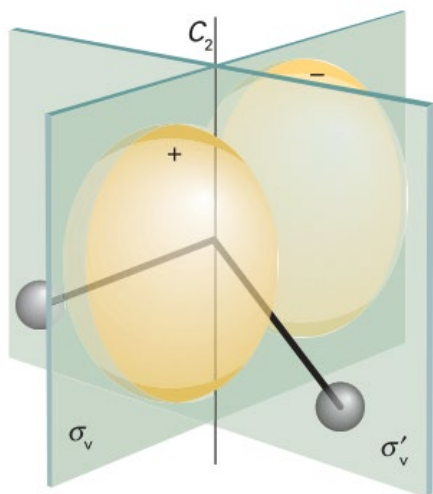


Fig. 11.22 A p_x orbital on the central atom of a C_{2v} molecule and the symmetry elements of the group.

$02p_x$

$$\chi(C_2) = -1 \Rightarrow B_1 \text{ o } B_2$$

$$\chi(\sigma'_v) = -1 \Rightarrow B_1$$

Entonces $02p_x$ es un orbital b_1 y un OM construido a partir de él será b_1

$02p_y$

$$\chi(C_2) = -1 \Rightarrow B_1 \text{ o } B_2$$

$$\chi(\sigma'_v) = 1 \Rightarrow B_2$$

Entonces $02p_y$ es un orbital b_2 y un OM construido a partir de él será b_2

- El comportamiento de los OA s, p y d **en un átomo central** con las operaciones de simetría es muy importante.
- Las especies de simetría de estos orbitales se indican en la tabla de caracteres:

$C_{3v}, 3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$
A_1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	-1	R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2) (xz, yz) (R_x, R_y)$

- Orbitales s: siempre abarca la representación irreducible totalmente simétrica (casi siempre A_1 , a veces A'_1)
- Orbitales p: p_z tiene especie de simetría A_1 en C_{3v} mientras que p_x y p_y tienen en conjunto simetría E, es decir que p_x y p_y juntos abarcan una representación irreducible de especie de simetría E.
- Orbitales d: d_{z^2} tiene especie de simetría A_1 mientras que $d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ pertenecen a E y forman un par de degeneración doble.

Simetría de combinaciones lineales de orbitales

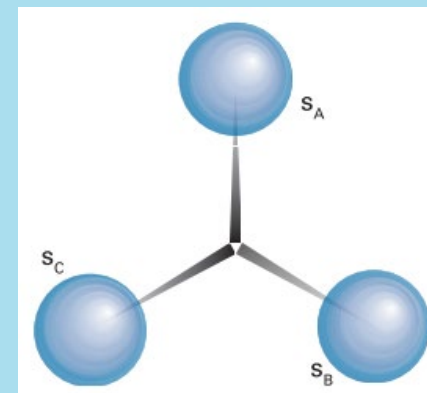
- Hasta hora clasificamos orbitales individuales según su simetría
- Esto puede aplicarse a combinaciones lineales de orbitales atómicos relacionados por operaciones de simetría de la molécula.

Ejemplo

Molécula: NH_3

Grupo: C_{3v}

Orbital: combinación lineal de orbitales $H1s$



$$\Psi_1 = H1s_A + H1s_B + H1s_C = s_A + s_B + s_C = \Psi_A + \Psi_B + \Psi_C$$

$$\chi(E) = 1$$

$$\chi(C_3) = 1$$

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

$C_{3v}, 3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$	
A_1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$	
A_2	1	1	-1		R_z
E	2	-1	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2) (xz, yz)$	(R_x, R_y)

Entonces Ψ_1 es de especie de simetría A_1 y contribuye a a_1 orbitales moleculares en la molécula de NH_3 .

Integrales nulas y solapamiento de orbitales

- Supongamos que debemos resolver la integral de solapamiento:

$$S = \int f_1 f_2 d\tau$$

f_1 y f_2 son funciones, podrían ser OA.

Si $S = 0 \Rightarrow$ *no hay solapamiento y no se forma OM*

A partir de las tablas de caracteres puede conocerse qué integrales son necesariamente iguales a cero y, en consecuencia, no forman OM.

Criterios para integrales nulas

$$S = \int f_1 f_2 d\tau$$

- S es independiente de la orientación de la molécula $\Rightarrow$ no varía con ninguna operación de simetría de la molécula.
- $d\tau$ no varía con ninguna operación de simetría.
- $S \neq 0$ sólo si $f_1 f_2$ no varía con ninguna operación del grupo puntual de simetría de la molécula.
- Para que $S \neq 0$ $f_1 f_2$ debe tener especie de simetría A_1 (o su equivalente en otros grupos)
- La teoría de grupos establece las integrales que deben ser cero debido a la simetría, pero una integral puede ser nula por otros motivos

¿Cómo definir qué especies de simetría abarca el producto $f_1 f_2$?

1. Defina la especie de simetría de las funciones individuales f_1 y f_2 según la tabla de caracteres y escriba los caracteres en dos filas en el mismo orden en que parecen en la tabla.
2. Multiplique los números de cada columna y escriba los resultados en el mismo orden.
3. Observe la fila obtenida y verifique si se puede expresar como una suma de caracteres de cada columna del grupo. $S = 0$ si esta suma no contiene a A_1

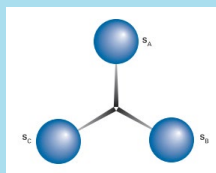
Ejemplo: solapamiento entre s_N y s_1

Molécula: NH_3

Grupo: C_{3v}

$$f_1 = s_N$$

$$f_2 = s_1 = s_A + s_B + s_C$$



$C_{3v}, 3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$
A_1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2) (xz, yz)$

Imagen extraída del libro «Química Física» Atkins y De Paula, 8° Ed, 2008

Para s_N : $\chi(C_3) = 1$; $\chi(\sigma_v) = 1 \rightarrow$ abarca a A_1

Para s_3 : $\chi(C_3) = 1$; $\chi(\sigma_v) = 1 \rightarrow$ abarca a A_1

$$\begin{array}{ccc} f_1 & 1 & 1 & 1 \\ f_2 & 1 & 1 & 1 \\ f_1 f_2 & 1 & 1 & 1 \end{array}$$

Los caracteres son de A_1 , por lo tanto $f_1 f_2$ contiene a A_1 y $S \neq 0$.

Descomposición de un producto directo

- En muchos casos el producto de las funciones f_1 y f_2 abarca la suma de representaciones irreducibles.

- Para resumir este resultado se utiliza la expresión simbólica:

$$A_2 \times B_1 = A_2 + B_1 \quad \text{descomposición de un producto directo}$$

- $+$ y $\times$ no son signos comunes de adición y multiplicación, sino que indican operaciones de matrices.
- Existe un procedimiento para descomponer estos productos y encontrar la suma de las de representaciones irreducibles.

Procedimiento para descomponer un producto directo

1. Realice una tabla y encabece con las operaciones de simetría del grupo
2. En la primera fila escriba los caracteres de las especies de simetría que se quiere analizar
3. En la segunda fila escriba los caracteres de la representación irreducible deseada (Γ)
4. Multiplique ambas filas, sume los productos y divida por el orden del grupo
5. El resultado es el número de veces que aparece Γ en la descomposición

Ejemplo: ¿Aparece A_1 entre las especies de simetría abarcadas por un producto de caracteres 8, -2, -6, 4 en el grupo C_{2v} ?

	E	C_2	σ_v	σ'_v
$f_1 f_2$	8	-2	-6	4
A_1	1	1	1	1
	8	-2	-6	4

$C_{2v}, 2mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h=4$	
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2	
A_2	1	1	-1	-1	xy	R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, xz	R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, yz	R_x

$8 - 2 - 6 + 4 = 4$ este resultado dividido por el orden del grupo ($h = 4$) da un valor de 1 $\Rightarrow A_1$ aparece una vez en la descomposición.

Si repetimos para las cuatro especies de simetría hallamos que $f_1 f_2$ abarca a $A_1 + 2A_2 + 5B_2$

Orbitales con solapamiento no nulo

- Estas reglas permiten decidir que OA pueden solaparse en la molécula.
- Sólo los orbitales de la misma especie de simetría pueden tener solapamiento no nulo y por lo tanto pueden formar combinaciones enlazantes y antienlazantes.
- La selección de OA con solapamiento mutuo es el primer paso para la construcción de OM según CLOA.
- Los OM formados a partir de un dado conjunto de OA con solapamiento se indican con la letra minúscula correspondiente a la especie de simetría (a_1, a_1^* si son antienlazantes)
- De este modo puede determinarse qué orbitales formarán parte de enlaces

Combinaciones lineales adaptadas a la simetría

La teoría de grupos permite generar combinaciones lineales de una dada simetría a partir de un conjunto arbitrario de OA, estas son **combinaciones lineales adaptadas a la simetría** y son la base de la construcción de OM por CLOA.

Reglas:

1. Construya una tabla que muestre el efecto de cada operación sobre cada orbital de la base original
2. Para generar la combinación de una especie de simetría específica trabaje con una columna por vez de esta forma:
 - a) Multiplique cada miembro de la columna por el carácter de la operación correspondiente
 - b) Sume todos los orbitales de cada columna multiplicados en el punto anterior
 - c) Divida la suma por el orden del grupo

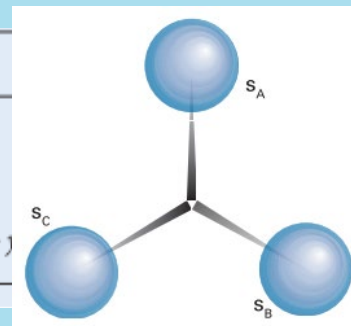
Ejemplo: encontrar OM de simetría específica a partir de una base

Molécula: NH_3

Grupo: C_{3v}

Base (s_N, s_A, s_B, s_C)

$C_{3v}, 3m$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	$h=6$
A_1	1	1	1	$z, z^2, x^2 + y^2$
A_2	1	1	-1	
E	2	-1	0	$(x, y), (xy, x^2 - y^2)$



A partir de la base formamos la tabla:

	Base original			
	s_N	s_A	s_B	s_C
E	s_N	s_A	s_B	s_C
C_3^+	s_N	s_B	s_C	s_A
C_3^-	s_N	s_C	s_A	s_B
σ_v	s_N	s_A	s_C	s_B
σ_v'	s_N	s_B	s_A	s_C
σ_v''	s_N	s_C	s_B	s_A

Para generar la combinación A_1 tomamos los caracteres de A_1 (1, 1, 1, 1, 1, 1) y aplicamos reglas 2.a y 2.b

$$\Psi \propto s_N + s_N + s_N + s_N + s_N + s_N$$

$$\Psi \propto 6 \frac{s_N}{h} = s_N$$

La combinación de simetría A_1 que se puede formar a partir de s_N es s_N mismo.

La misma técnica se puede aplicar a la segunda columna:

$$\begin{aligned} \Psi &\propto \frac{1}{6}(s_A + s_B + s_C + s_A + s_B + s_C) \\ &= \frac{1}{6}(2s_A + 2s_B + 2s_C) = \frac{1}{3}(s_A + s_B + s_C) = s_1 \end{aligned}$$

La misma combinación se obtiene de las otras dos columnas.

El OM completo obtenido por combinación lineal de todos los orbitales adaptados a la simetría A_1 , el OM a_1 es:

$$\Psi = c_N s_N + c_1 s_1$$

Integrales nulas y reglas de selección

- En mecánica cuántica es importante conocer cuándo son nulas las integrales de la forma:

$$I = \int f_1 f_2 f_3 d\tau$$

- Para que $I \neq 0$ el producto $f_1 f_2 f_3$ debe abarcar A_1 (o su equivalente) o contener un componente que abarque A_1 .
- Para comprobar esto se multiplican los caracteres de las tres funciones según lo explican las reglas dadas anteriormente.

Ejemplo: ¿Puede anularse la integral $\int (3d_{z^2}) x (3d_{xy}) d\tau$ en una molécula C_{2v} ?

$C_{2v}, 2mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h=4$
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	xy R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, xz R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, yz R_x

Imagen extraída del libro «Química Física» Atkins y De Paula, 8° Ed, 2008

De la tabla debemos extraer las representaciones irreducibles o especies de simetría abarcadas por z^2 , x y xy y luego proceder de la misma forma que en el caso anterior:

	E	C_2	σ_v	σ'_v	
$f_1 = z^2$	1	1	1	1	A_1
$f_2 = x$	1	-1	1	-1	B_1
$f_3 = xy$	1	1	-1	-1	A_2
$f_1 f_2 f_3$	1	-1	-1	1	

Los caracteres son de B_2 , no los de A_1 por lo que la integral es necesariamente cero

Reglas de selección

La intensidad de una línea espectral originada por la transición molecular entre un estado inicial con función de onda Ψ_i y un estado final con función de onda Ψ_f depende del momento dipolar de transición, μ_{fi} . El componente z de este vector se define como:

$$\mu_{z,fi} = -e \int \Psi_f z \Psi_i d\tau$$

que es una integral del tipo:

$$I = \int f_1 f_2 f_3 d\tau$$

Entonces, conociendo la simetría de los estados inicial y final. Y definiendo si la integral es nula o no podemos saber si una dada transición está permitida o prohibida.

Reglas de selección: Ejemplo

Investigue si en la molécula de agua (grupo C_{2v}) la transición de dipolo eléctrico de un electrón en un orbital a_1 a un orbital b_1 está permitida o prohibida.

$C_{2v}, 2mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, xz
B_2	1	-1	-1	1	y, yz

Deben examinarse los tres componentes del momento dipolar de la transición :

$$\mu_{z,fi} = -e \int \Psi_f z \Psi_i d\tau$$

$$\mu_{z,fi} = -e \int b_1 z a_1 d\tau$$

	C_2	σ_v	σ'_v	
f_3	-1	1	-1	B_1
f_2	1	1	1	
f_1	1	1	1	A_1
$f_1 f_2 f_3$	-1	1	-1	

Los caracteres son de B_1 , no los de A_1 por lo que $\mu_{z,fi} = 0$ y la transición **no estaría permitida**

Reglas de selección: Ejemplo

$C_{2v}, 2mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	xy R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, xz R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, yz R_x

$$\mu_{y,fi} = -e \int b_1 y a_1 d\tau$$

$$\mu_{x,fi} = -e \int b_1 x a_1 d\tau$$

	E	C_2	σ_v	σ'_v
f_3	1	-1	1	-1
f_2	1	-1	-1	1
f_1	1	1	1	1
$f_1 f_2 f_3$	1	1	-1	-1

Los caracteres son de A_2 , no los de A_1 por lo que $\mu_{y,fi} = 0$ y la transición **no estaría permitida**

	E	C_2	σ_v	σ'_v
f_3	1	-1	1	-1
f_2	1	-1	1	-1
f_1	1	1	1	1
$f_1 f_2 f_3$	1	1	1	1

Los caracteres son de A_1 por lo que $\mu_{x,fi} \neq 0$ y la transición está **permitida**

Reglas de selección: Ejemplo

$C_{2v}, 2mm$	E	C_2	σ_v	σ'_v	$h = 4$
A_1	1	1	1	1	z, z^2, x^2, y^2
A_2	1	1	-1	-1	xy R_z
B_1	1	-1	1	-1	x, xz R_y
B_2	1	-1	-1	1	y, yz R_x

$$\mu_{y,fi} = -e \int b_1 y a_1 d\tau$$

La radiación emitida o absorbida está polarizada en x

	E	C_2	σ_v	σ'_v
f_3	1	-1	1	-1
f_2	1	-1	-1	1
f_1	1	1	1	1
$f_1 f_2 f_3$	1	1	-1	-1

Los caracteres son de A_2 , no los de A_1 por lo que $\mu_{y,fi} = 0$ y la transición **no estaría permitida**

	E	C_2	σ_v	σ'_v
f_3	1	-1	1	-1
f_2	1	-1	1	-1
f_1	1	1	1	1
$f_1 f_2 f_3$	1	1	1	1

Los caracteres son de A_1 por lo que $\mu_{x,fi} \neq 0$ y la transición está **permitida**

¡Terminamos la teoría del Tema 4!



<https://gifsanimados.de/fuegos+artificiales>

Es hora de resolver los ejercicios.
Recuerden que pueden consultar
en el aula virtual, por correo
electrónico o en forma presencial
la próxima clase.

Éxitos!

Bibliografía

Atkins, P., & de Paula, J. (2010).
Physical Chemistry (9º Ed.). Oxford
University Press.

Atkins, P, & De Paula, J. (2008).
Química Física (8º). Ed. Médica
Panamericana.

Levine, I. (2001). *Química Cuántica*
(5º). Pearson Educación.