

# Apuntes: Química Inorgánica II

Prof. Jhon Fredy Pérez Torres

August 30, 2025

## Contenido

<b>I</b>	<b>Teoría de Grupos Puntuales</b>	<b>2</b>
<b>1</b>	<b>Introducción a la teoría de grupos</b>	<b>3</b>
1.1	Definiciones . . . . .	3
1.2	Representación matricial de las operaciones de simetría . . . . .	9
1.3	Definición de grupo . . . . .	12
1.4	Subgrupos . . . . .	13
1.4.1	Subgrupo invariante . . . . .	13
1.5	Tipos de grupos . . . . .	13
1.6	Orden de un grupo . . . . .	13
1.7	Clases conjugadas de un grupo . . . . .	14
1.8	Átomos equivalentes . . . . .	14
1.9	Asignación del grupo puntual . . . . .	15
1.10	Grupos de alta simetría . . . . .	15
1.11	Ejercicios . . . . .	16
<b>2</b>	<b>Representaciones irreducibles de los grupos puntuales</b>	<b>17</b>
2.1	Tablas de caracteres . . . . .	17
2.2	El teorema de la ortogonalidad . . . . .	21
2.3	Ejercicios . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Aplicación de la teoría de grupos</b>	<b>22</b>
3.1	Operadores de proyección . . . . .	22
3.2	Modos normales de vibración . . . . .	22
3.2.1	Reglas de selección en la espectroscopía vibracional . . . . .	25
3.3	Combinación lineal de orbitales atómicos adaptada a la simetría . . . . .	26
3.4	Hibridación de orbitales atómicos . . . . .	29
3.5	Ejercicios . . . . .	30
<b>II</b>	<b>Introducción a la Química de Coordinación</b>	<b>33</b>

<b>4</b>	<b>Compuestos de coordinación</b>	<b>34</b>
4.1	Definiciones	34
4.1.1	Ejemplos de complejos de coordinación	34
4.2	Nomenclatura	35
4.3	Isomerismo	36
4.3.1	Isómeros de hidratación	36
4.3.2	Isómeros de ionización	36
4.3.3	Isómeros de coordinación	36
4.3.4	Isómeros de enlace	36
4.3.5	Isómeros geométricos	36
4.3.6	Isómeros ópticos	37
4.4	Ejercicios	37
<b>5</b>	<b>Teoría del campo cristalino</b>	<b>39</b>
5.1	Orbitales hidrogenoides	39
5.2	Notación de Dirac	40
5.3	El espín del electrón	41
5.3.1	El principio de exclusión de Pauli	42
5.4	Parámetros de campo cristalino	42
5.5	Ejercicios	46
<b>6</b>	<b>Complejos de metales de transición</b>	<b>48</b>
6.1	La serie espectroquímica	48
6.2	Energía de estabilización de campo cristalino	49
6.3	Propiedades magnéticas	51
6.4	Ejercicios	51
<b>III</b>	<b>Espectros UV-Vis-NIR de Compuestos de Coordinación</b>	<b>53</b>
<b>7</b>	<b>Términos espectroscópicos atómicos de metales de transición</b>	<b>54</b>
7.1	Acoplamiento Russell-Saunders	54
7.2	Los parámetros de Racah $B$ y $C$	56
7.3	Ejercicios	57
<b>8</b>	<b>Términos espectroscópicos moleculares de compuestos de coordinación</b>	<b>59</b>
8.1	Grupos de permutaciones	59
8.1.1	Diagramas de Young	60
8.2	Límite de campo débil	65
8.3	Límite de campo fuerte	66
8.4	Diagramas de correlación	66
8.4.1	Diagramas de Tanabe-Sugano y diagramas auxiliares	66
8.4.2	Cálculo de los parámetros $Dq$ , $B$ y $C$ a partir de medidas experimentales	67
8.5	Diagramas de Jabłoński	70
8.5.1	El láser de Rubí	70
8.6	La serie nefelauxética	70
8.7	Ejercicios	71

<b>9</b>	<b>Transferencias de carga en compuestos de coordinación</b>	<b>76</b>
9.1	Teoría de los orbitales moleculares . . . . .	76
9.2	LFT en simetría $O_h$ . . . . .	76
9.3	LFT en simetría $T_d$ . . . . .	79
9.4	El teorema de Jahn-Teller . . . . .	81
9.5	Ejercicios . . . . .	82
<b>IV</b>	<b>Appendix</b>	<b>84</b>
<b>A</b>	<b>Sobre matrices de rotación</b>	<b>85</b>
A.1	Ejercicios . . . . .	86
<b>A</b>	<b>Parámetros de Racah y de Slater-Condon</b>	<b>87</b>
<b>B</b>	<b>Términos de Racah <math>^{2S+1}L(d^n)</math></b>	<b>87</b>
<b>C</b>	<b>Diagramas de Tanabe-Sugano y diagramas auxiliares</b>	<b>89</b>
<b>D</b>	<b>Diagramas de correlación</b>	<b>97</b>
<b>E</b>	<b>Tablas de caracteres</b>	<b>99</b>
E.1	Producto tensorial entre representaciones irreducibles . . . . .	100
<b>F</b>	<b>Matriz de interacción de campo ligando</b>	<b>101</b>
<b>G</b>	<b>Elementos de matriz electrostáticos</b>	<b>103</b>
<b>H</b>	<b>Coefficientes de atenuación</b>	<b>105</b>

## Módulo I

# Teoría de Grupos Puntuales

- Albert Cotton, “La Teoría de Grupos Aplicada a la Química”, Ed. 2, *Editorial Limusa* (2002).
- David M. Bishop, “Group Theory and Chemistry”, *Dover Publications Inc.* (1972).

# 1 Introducción a la teoría de grupos

En esta sección definiremos los elementos de simetría respecto a un punto del espacio que permanece invariante: ejes de rotación propia, ejes de rotación impropia; plano de reflexión horizontal, planos de reflexión verticales y diedros, y el centro de inversión. Emplearemos moléculas simples ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{VO}(\text{acac})_2$ ,  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) para ilustrar los elementos de simetría. Debe reconocerse la importancia que tiene la teoría de repulsión de pares de electrones de la capa de valencia<sup>1</sup> para la asignación de la geometría molecular a partir de las estructuras de Lewis<sup>2</sup> y con ella sus elementos de simetría.

Como herramienta de aprendizaje emplearemos la aplicación 3DSymOp disponible para sistemas [Android/3DSymOp](#) y [Apple/3DSymOp](#).

## 1.1 Definiciones

**Elementos de simetría.** Es un ente geométrico (punto, línea, plano) sobre el cual puede efectuarse una o mas operaciones de simetría.

**Operaciones de simetría.** Consiste en mover un objeto de tal manera que su posición final no puede distinguirse de su posición original.

La tabla 1 relaciona los elementos de simetría con sus respectivas operaciones de simetría. Tenemos

Elemento de simetría	Operación de simetría
Centro de inversión, $i$	Inversión de todos los puntos a través del centro, $\hat{i}$
Eje de rotación propia, $C_n$	$m$ rotaciones de $\theta = \frac{360^\circ}{n}$ de todos los puntos alrededor del eje, $\hat{C}_n^m$
Plano de reflexión, $\sigma$	Reflexión de todos los puntos a través del plano, $\hat{\sigma}$ , $\hat{\sigma}_h$ , $\hat{\sigma}_v$ , $\hat{\sigma}_d$
Eje de rotación impropia, $S_n$	Rotación de $\theta = \frac{360^\circ}{n}$ seguida de una reflexión a través de un plano perpendicular al eje de rotación $m$ veces, $\hat{S}_n^m$

Tabla 1: Correspondencia entre los elementos de simetría y sus operaciones de simetría.

entonces los ejes de rotación propia  $C_n$  sobre los cuales podemos realizar rotaciones de  $\theta = 360^\circ/n$ . Al entero  $n$  asociado a la rotación se le conoce como el orden de la rotación, es decir a un eje  $C_3$  se le llama un eje de rotación propia de orden 3. Mientras que a las operaciones de simetría  $\hat{C}_3^1$  y  $\hat{C}_3^2$  se les llama una rotación de orden tres, y dos rotaciones de orden 3, respectivamente. En general se habla de  $m$  rotaciones de orden  $n$  o  $\hat{C}_n^m$  sobre el eje de rotación  $C_n$ .

Luego tenemos los planos de reflexión  $\sigma$ . Estos planos proyectan todos los puntos que se encuentran a una distancia  $d$  del plano al otro lado del plano dejándolos a una distancia  $2d$  respecto a su posición original. La recta que une ahora los dos puntos (punto original y punto reflejado) corta al plano de simetría con un ángulo de  $90^\circ$ . Tenga en cuenta que los puntos contenidos en el plano quedan invariantes bajo la reflexión. Los planos de reflexión pueden ser (i) horizontales  $\sigma_h$  que son perpendiculares al eje propio de rotación de mayor orden, (ii) los planos verticales  $\sigma_v$  que contienen

<sup>1</sup>R. J. Gillespie, The Electron-Pair Repulsion Model for Molecular Geometry, *J. Chem. Ed.* **47**,18 (1970).

<sup>2</sup>G. N. Lewis, The Atom and the Molecule, *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 762 (1916).

al eje propio de rotación de mayor orden, y (iii) los diedros  $\sigma_d$  que dividen dos ejes  $C_2$  que son perpendiculares entre sí.

Pasamos ahora a discutir los ejes de rotación impropia. Sobre estos ejes se llevan a cabo en realidad dos operaciones de simetría de manera sucesiva, primero una rotación y luego una reflexión sobre un plano que es perpendicular al eje de rotación. Tenemos entonces que sobre un eje impropio  $S_3$  podemos efectuar la operación de simetría  $\hat{S}_3^1$ , que consiste en llevar a cabo una rotación  $\hat{C}_3^1$  seguida de una reflexión sobre un plano perpendicular al eje  $C_3$ , es decir una reflexión  $\hat{\sigma}_h$ .

La operación de simetría  $\hat{i}$  consiste en invertir todas las componentes cartesianas de un punto  $p$ , donde el origen del sistema cartesiano se encuentra ubicado en el punto  $i$ . Es decir, transforma al punto  $p = (x, y, z)$  en el punto  $p = (-x, -y, -z)$ .

Finalmente existe una última operación de simetría, aunque asociada a ningún elemento de simetría. Es la operación de simetría de no hacer nada y se designa por  $\hat{E}$ , se le conoce como la operación de simetría *identidad*. La necesidad de considerar a  $\hat{E}$  como una operación de simetría se explicará mas adelante. Como ejercicio usted puede mostrar que  $\hat{i} = \hat{S}_2^1$ .

**Ejemplo 1: el bisacetilacetatooxovanadio(IV).** Cuando se hace reaccionar el pentóxido de divanadio  $V_2O_5(s)$  con la 2,4-pentanodiona(l) en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno  $H_2O_2(ac)$  se forma el compuesto de coordinación  $VO(acac)_2$  cuyo nombre IUPAC es bisacetilacetatooxovanadio(IV), aunque también es conocido como acetilacetato de vanadilo<sup>3</sup>. Durante este capítulo aplicaremos la simetría y la teoría de grupos a la molécula de acetilacetato de vanadilo, entre otras moléculas, con el fin de aprender lo importante que es la teoría de grupos en química, en particular en la química de compuestos de metales de transición. La Figura 1 muestra la estructura molecular del  $VO(acac)_2$ . El eje principal de simetría del  $VO(acac)_2$  corresponde a

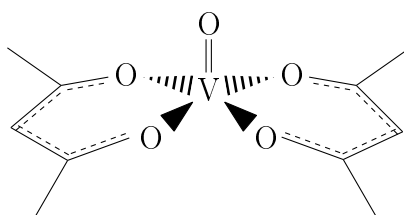
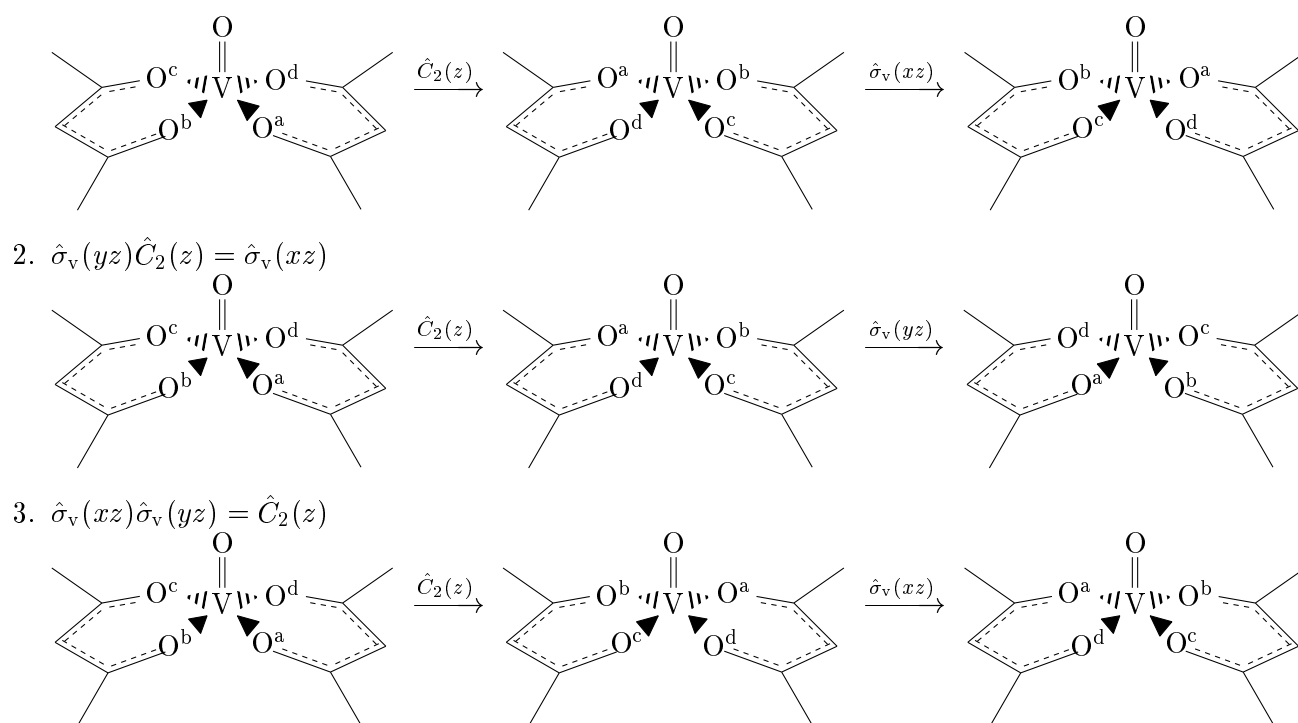


Figura 1: Estructura molecular del  $VO(acac)_2$ .

un  $C_2$  que da origen a la operación de simetría  $\hat{C}_2(z)$ . El  $VO(acac)_2$  tiene además dos planos verticales:  $\hat{\sigma}_v(xz)$  y  $\hat{\sigma}_v(yz)$ . Como todas las moléculas, también tiene la operación de simetría identidad  $\hat{E}$ . Así, el conjunto de operaciones de simetría de la molécula de acetilacetato de vanadilo es  $\{\hat{E}, \hat{C}_2(z), \hat{\sigma}_v(xz), \hat{\sigma}_v(yz)\}$ . Un aspecto interesante de las operaciones de simetría es la composición de dos o más de ellas, veamos por qué. La composición de operaciones de simetrías se hará de la siguiente manera, una vez efectuada una operación de simetría  $\hat{R}_i$ , continuamos efectuando una segunda operación  $\hat{R}_j$  sobre el resultado obtenido de la primera. A esta composición de operaciones la representaremos por  $\hat{R}_k = \hat{R}_j\hat{R}_i$ , donde primero se lleva a cabo la operación de simetría  $\hat{R}_i$ , luego la operación de simetría  $\hat{R}_j$ , y como resultado obtenemos la operación de simetría  $\hat{R}_k$ . A continuación listaremos algunas composiciones entre las operaciones de simetría para del  $VO(acac)_2$ , exceptuando la composición con la identidad ya que se obtiene la misma operación de simetría, es decir, para cada operación de simetría  $\hat{R}_i$  se cumple que  $\hat{R}_i\hat{E} = \hat{E}\hat{R}_i = \hat{R}_i$ . Entonces tenemos:

1.  $\hat{\sigma}_v(xz)\hat{C}_2(z) = \hat{\sigma}_v(yz)$

<sup>3</sup>Es común encontrar el vanadio IV como ion molecular vanadilo  $VO^{2+}$



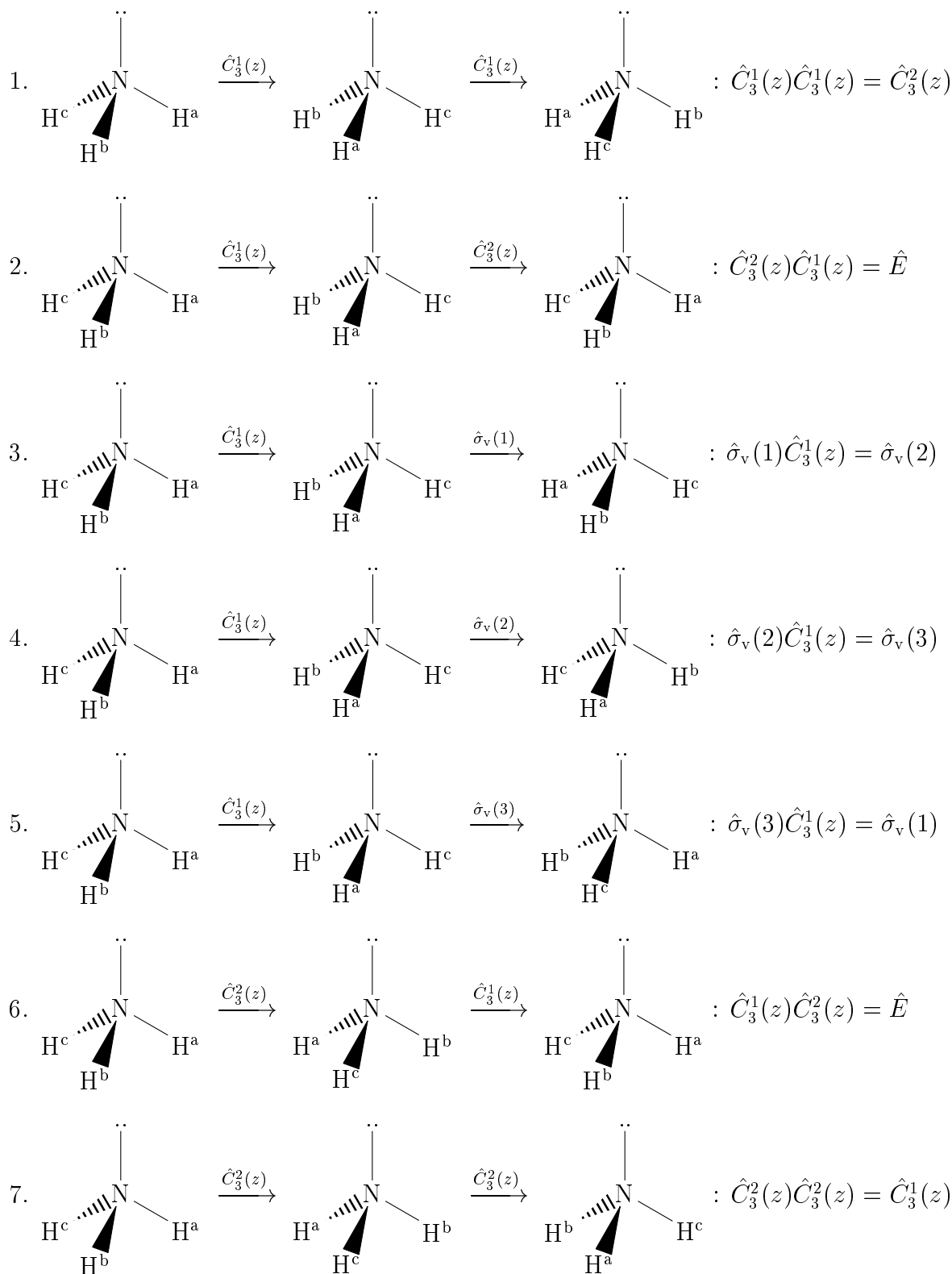
El lector puede comprobar que en este caso, no siempre es así, todas las operaciones de simetría conmutan entre sí, es decir,  $\hat{R}_i \hat{R}_j = \hat{R}_j \hat{R}_i$ . La tabla 2 muestra el resultado de la composición entre todas las operaciones de simetría de la molécula  $\text{VO}(\text{acac})_2$ . A esta tabla se le conoce como tabla de Cayley o tabla de multiplicación.

Tabla 2: Tabla de Cayley de las operaciones de simetría de la molécula  $\text{VO}(\text{acac})_2$ . En la fila( $i$ ) columna( $j$ ) aparece la operación de simetría  $\hat{R}_i \hat{R}_j$ .

	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$
$\hat{C}_2(z)$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_v(yz)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$
$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$	$\hat{E}$	$\hat{C}_2(z)$
$\hat{\sigma}_v(yz)$	$\hat{\sigma}_v(yz)$	$\hat{\sigma}_v(xz)$	$\hat{C}_2(z)$	$\hat{E}$

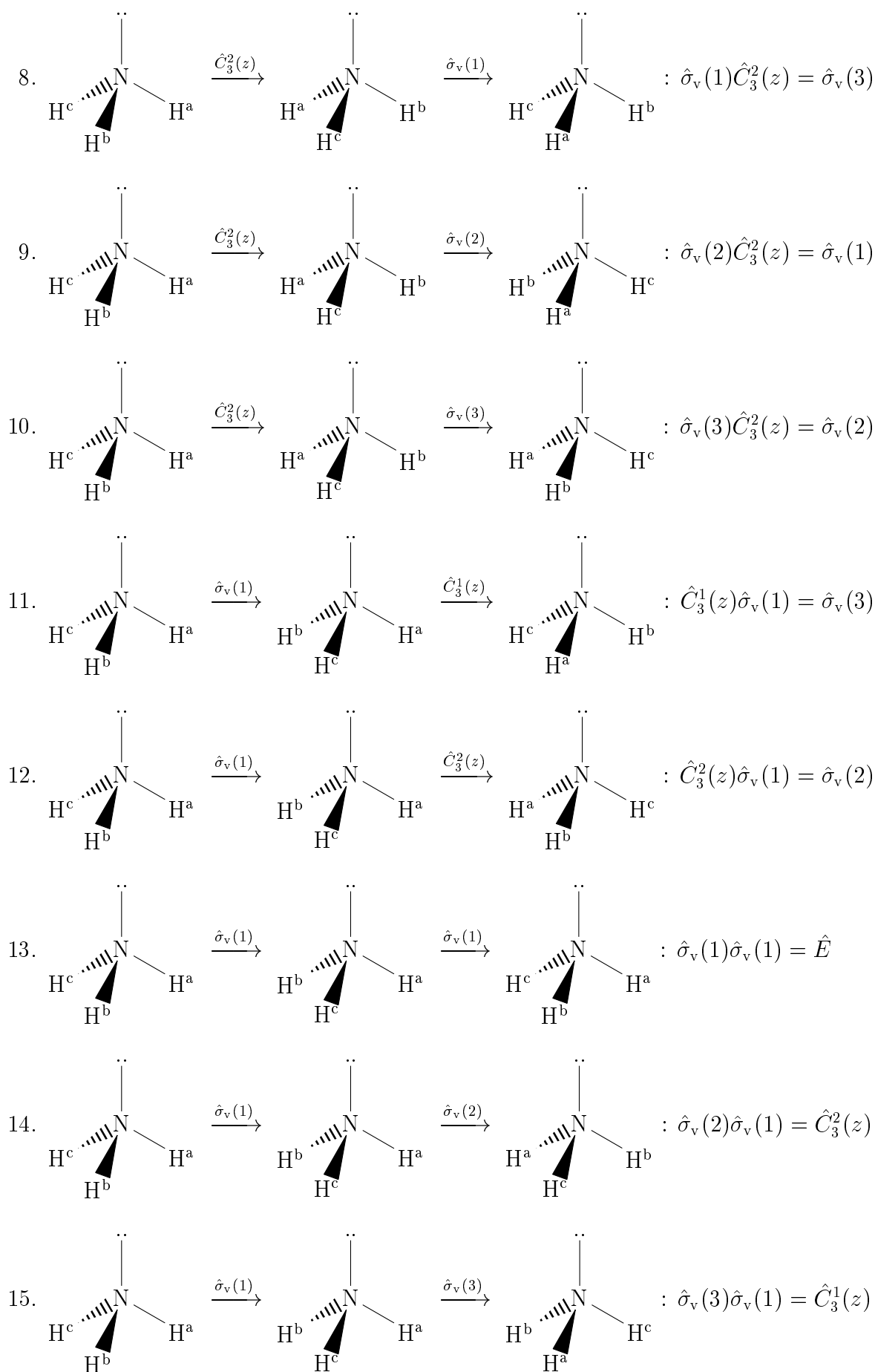
**Ejemplo 2: el amoníaco.** Considere una molécula de  $\text{NH}_3$ . De su geometría de equilibrio o pueden identificarse los siguientes elementos de simetría: un eje de rotación propia de orden 3 sobre el eje  $z$ :  $\hat{C}_3(z)$ , y tres planos verticales de reflexión  $\hat{\sigma}_v(1)$ ,  $\hat{\sigma}_v(2)$  y  $\hat{\sigma}_v(3)$  que contienen a los átomos de hidrógeno etiquetados como  $a$ ,  $b$ , y  $c$  respectivamente. A los elementos de simetría se asocian entonces las operaciones de simetría  $\hat{C}_3^1(z)$ ,  $\hat{C}_3^2(z)$ ,  $\hat{\sigma}_v(1)$ ,  $\hat{\sigma}_v(2)$ ,  $\hat{\sigma}_v(3)$  mas la identidad  $\hat{E}$ . Luego el conjunto de operaciones de simetría de la molécula de amoníaco es  $\{\hat{E}, \hat{C}_3^1(z), \hat{C}_3^2(z), \hat{\sigma}_v(1), \hat{\sigma}_v(2), \hat{\sigma}_v(3)\}$ . En el caso del amoníaco es fácil mostrar que la composición de las operaciones  $\hat{C}_3^1(z)$  y  $\hat{\sigma}_v(1)$  da como resultado la operación  $\hat{\sigma}_v(3)$ , mientras que la composición de  $\hat{\sigma}_v(1)$  y  $\hat{C}_3^1(z)$  da  $\hat{\sigma}_v(2)$ , es decir  $\hat{C}_3^1(z)\hat{\sigma}_v(1) = \hat{\sigma}_v(3)$  y  $\hat{\sigma}_v(1)\hat{C}_3^1(z) = \hat{\sigma}_v(2)$ . Notamos entonces que

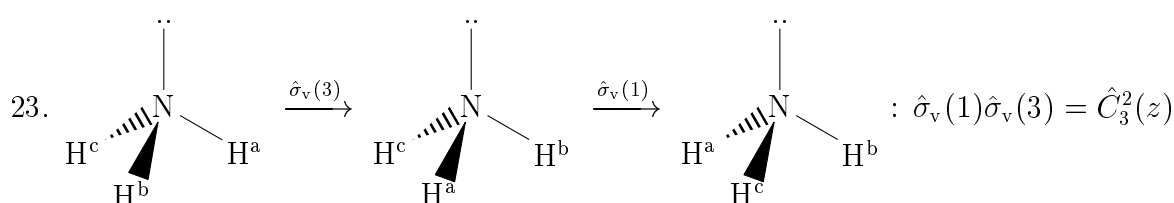
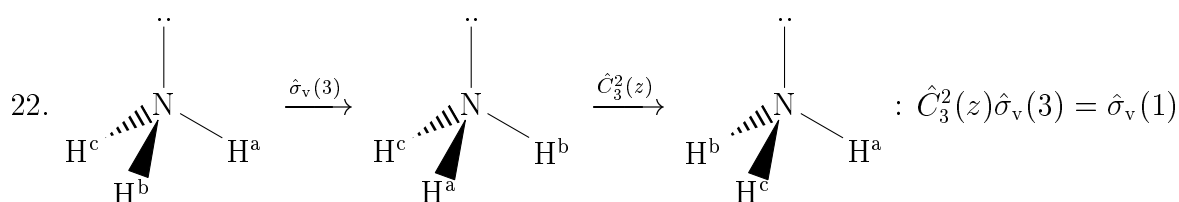
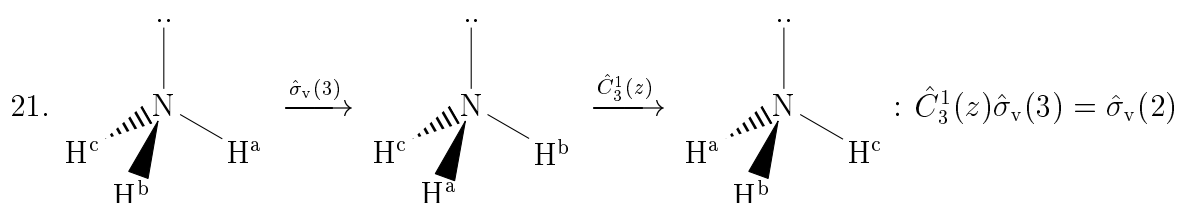
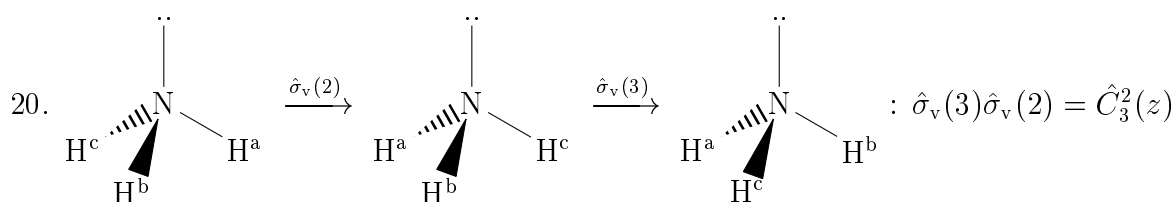
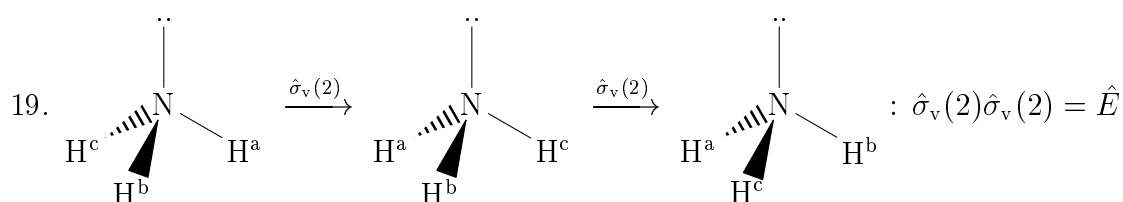
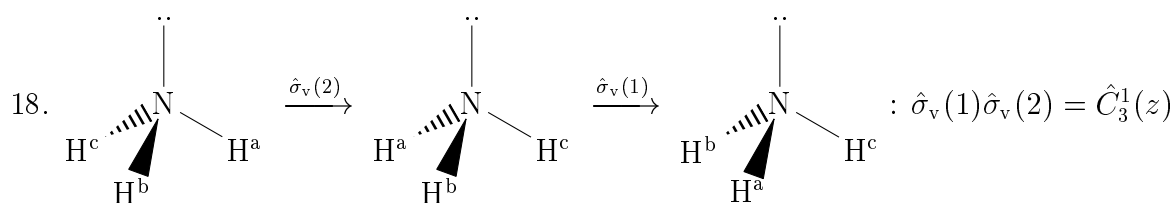
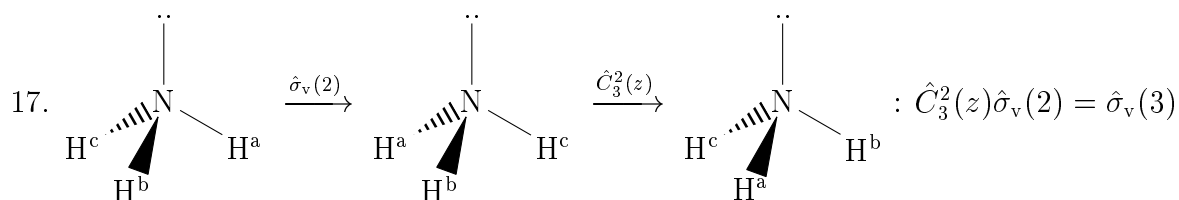
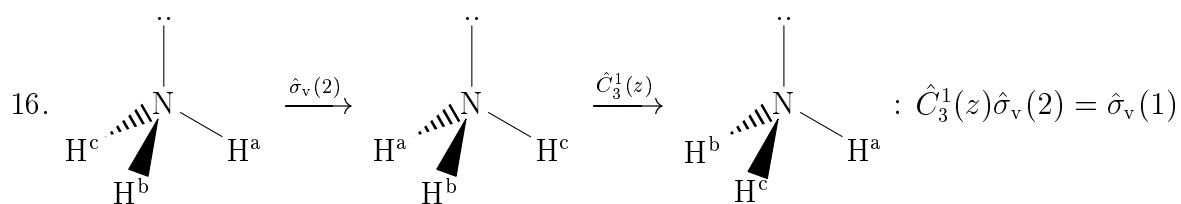
la composición de operaciones de simetría no necesariamente cumple con la ley de conmutación, ya que  $\hat{\sigma}_v(1)\hat{C}_3^1(z) \neq \hat{C}_3^1(z)\hat{\sigma}_v(1)$ <sup>4</sup>. A continuación listaremos las posibles composiciones entre las operaciones de simetría para el amoníaco, exceptuando la composición con la identidad ya que se obtiene la misma operación de simetría, es decir, para cada operación de simetría  $\hat{R}_i$  se cumple que  $\hat{R}_i\hat{E} = \hat{E}\hat{R}_i = \hat{R}_i$ . Entonces tenemos:

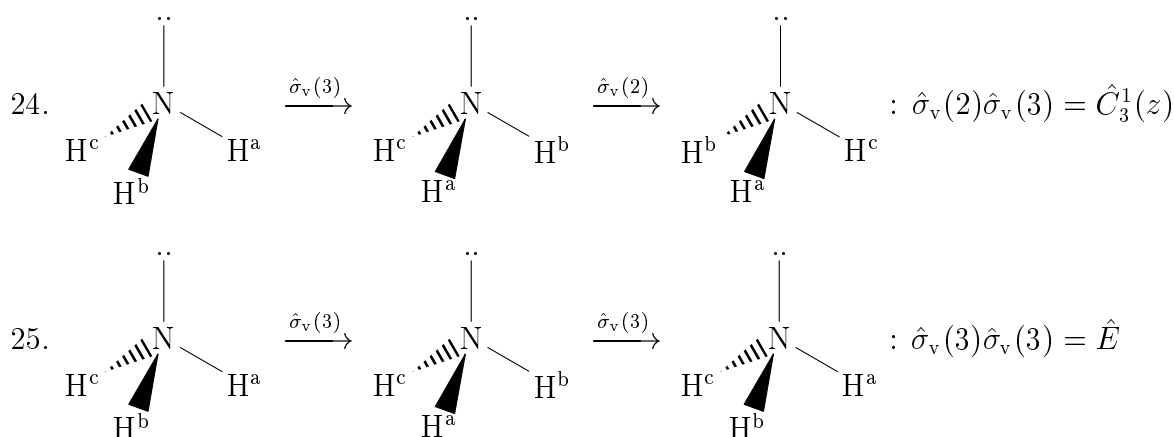


<sup>4</sup>Se define entonces el conmutador entre  $\hat{C}_3^1(z)$  y  $\hat{\sigma}_v(1)$  como  $[\hat{C}_3^1(z), \hat{\sigma}_v(1)] = \hat{C}_3^1(z)\hat{\sigma}_v(1) - \hat{\sigma}_v(1)\hat{C}_3^1(z)$  donde  $[\hat{C}_3^1(z), \hat{\sigma}_v(1)] \neq 0$ , es decir  $\hat{C}_3^1(z)$  y  $\hat{\sigma}_v(1)$  no conmutan.









La tabla 4 muestra el resultado de la composición entre todas las operaciones de simetría de la molécula  $\text{NH}_3$ . A esta tabla se le conoce como tabla de Cayley.

Tabla 3: Tabla de Cayley de las operaciones de simetría de la molécula  $\text{NH}_3$ . En la fila( $i$ ) columna( $j$ ) aparece la operación de simetría  $\hat{R}_i\hat{R}_j$ .

	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^1(z)$	$\hat{C}_3^2(z)$	$\hat{\sigma}_v(1)$	$\hat{\sigma}_v(2)$	$\hat{\sigma}_v(3)$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^1(z)$	$\hat{C}_3^2(z)$	$\hat{\sigma}_v(1)$	$\hat{\sigma}_v(2)$	$\hat{\sigma}_v(3)$
$\hat{C}_3^1(z)$	$\hat{C}_3^1(z)$	$\hat{C}_3^2(z)$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_v(3)$	$\hat{\sigma}_v(1)$	$\hat{\sigma}_v(2)$
$\hat{C}_3^2(z)$	$\hat{C}_3^2(z)$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^1(z)$	$\hat{\sigma}_v(2)$	$\hat{\sigma}_v(3)$	$\hat{\sigma}_v(1)$
$\hat{\sigma}_v(1)$	$\hat{\sigma}_v(1)$	$\hat{\sigma}_v(2)$	$\hat{\sigma}_v(3)$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^1(z)$	$\hat{C}_3^2(z)$
$\hat{\sigma}_v(2)$	$\hat{\sigma}_v(2)$	$\hat{\sigma}_v(3)$	$\hat{\sigma}_v(1)$	$\hat{C}_3^2(z)$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^1(z)$
$\hat{\sigma}_v(3)$	$\hat{\sigma}_v(3)$	$\hat{\sigma}_v(1)$	$\hat{\sigma}_v(2)$	$\hat{C}_3^1(z)$	$\hat{C}_3^2(z)$	$\hat{E}$

**Operaciones inversas.** De las tablas 2 y 4 se puede inferir que a cada operación de simetría  $\hat{R}_i$  le corresponde una operación de simetría  $\hat{R}_i^{-1}$  tal que  $\hat{R}_i^{-1}\hat{R}_i = \hat{E}$ . A la operación de simetría  $\hat{R}_i^{-1}$  se le conoce como operación inversa de  $\hat{R}_i$ . Por ejemplo, la operación inversa de  $\hat{C}_3^1(z)$ , es decir la operación  $\hat{C}_3^{-1}(z)$ , corresponde a  $\hat{C}_3^2(z)$  ya que  $\hat{C}_3^1(z)\hat{C}_3^2(z) = \hat{E}$ .

## 1.2 Representación matricial de las operaciones de simetría

En la sección anterior vimos que la composición de dos operaciones de simetría no necesariamente cumple con la ley conmutativa. Es bien sabido que la multiplicación de matrices no necesariamente es conmutativa. Esta similitud sugiere que las operaciones de simetría podrían eventualmente ser representadas por matrices, y de hecho es así. Ilustremoslo con un ejemplo.

**Ejemplo 3: representación matricial de  $\{\hat{E}, \hat{C}_2(z), \hat{\sigma}_v(xz), \hat{\sigma}_v(yz)\}$  a partir de la molécula VO(acac)<sub>2</sub>.** Considere la molécula de acetilacetato de vanadilo que se muestra en la Figura 1. Tomemos como base las posiciones relativas de los átomos de oxígeno etiquetados como  $a, b, c, d$  y formemos el vector columna  $q_0 = (a, b, c, d)^T$  que representa la configuración inicial de la molécula. Es fácil comprobar que:

$$\hat{E}q_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = q_0 \quad (1)$$

$$\hat{C}_2(z)q_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c \\ d \\ a \\ b \end{pmatrix} = q_1 \quad (2)$$

$$\hat{\sigma}_v(xz)q_0 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b \\ a \\ d \\ c \end{pmatrix} = q_2 \quad (3)$$

$$\hat{\sigma}_v(yz)q_0 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d \\ c \\ b \\ a \end{pmatrix} = q_3 \quad (4)$$

Al conjunto de vectores  $\{q_0, q_1, q_2, q_3\}$  se le conoce como conjunto de configuraciones de la molécula. A diferencia de la identidad, cada operación de simetría genera una configuración distinta a partir de una configuración inicial arbitraria  $q_0$ . Al conjunto de matrices

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \hat{C}_2(z) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_v(xz) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{\sigma}_v(yz) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

se le conoce como representación matricial de las operaciones de simetría  $\{\hat{E}, \hat{C}_2(z), \hat{\sigma}_v(xz), \hat{\sigma}_v(yz)\}$  en la base  $\{a, b, c, d\}$ . El lector puede comprobar que estas matrices bajo la multiplicación de matrices se comportan idénticamente como la Tabla 2 de Cayley, de ahí que a la tabla de Cayley también se le llame tabla de multiplicación. Como es sabido, la multiplicación de matrices no necesariamente es conmutativa, compruébelo encontrando las matrices para las operaciones de simetría del amoníaco y luego efectuando la multiplicación de matrices de operaciones que no conmutan, para ello puede emplear la base de posiciones relativas  $\{a, b, c\}$  de los átomos de hidrógeno del NH<sub>3</sub>. Es posible que ya te hayas preguntado si las representaciones matriciales de un conjunto de operaciones de simetría dependen de la base que uno escoja. De hecho, es así, lo comprobaremos en el siguiente ejemplo.

**Ejemplo 4: representación matricial de  $\{\hat{E}, \hat{C}_2(z), \hat{\sigma}_v(xz), \hat{\sigma}_v(yz)\}$  a partir de la molécula H<sub>2</sub>O.** Considere una molécula de agua en el plano  $yz$ . El conjunto de operaciones de simetría para la estructura molecular del agua será entonces:  $\{\hat{E}, \hat{C}_2^1(z), \hat{\sigma}_v(xz), \hat{\sigma}_v(yz)\}$ . Adicionalmente, a cada átomo le asociamos un conjunto de vectores unitarios centrados en las posiciones nucleares, por ejemplo  $(x_1, y_1, z_1)$  para el oxígeno,  $(x_2, y_2, z_2)$  para un hidrógeno y  $(x_3, y_3, z_3)$  para el hidrógeno restante (ver Figura 2). Al vector columna

$q_0 = (x_1 \ y_1 \ z_1 \ x_2 \ y_2 \ z_2 \ x_3 \ y_3 \ z_3)^T$  lo llamaremos configuración inicial, y a la matriz que aparece en la ecuación (6) la llamaremos representación matricial de la operación de simetría  $\hat{E}$  en la base de vectores  $\{x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3\}$ .

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\hat{E}} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} \quad (6)$$

Note que la ecuación (6) matemáticamente representa la operación de simetría identidad (una matriz) sobre una base que representa a la molécula de agua (vector).

$$\underbrace{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\hat{C}_2^1(z)} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_1 \\ -y_1 \\ z_1 \\ -x_3 \\ -y_3 \\ z_3 \\ -x_2 \\ -y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} \quad (7)$$

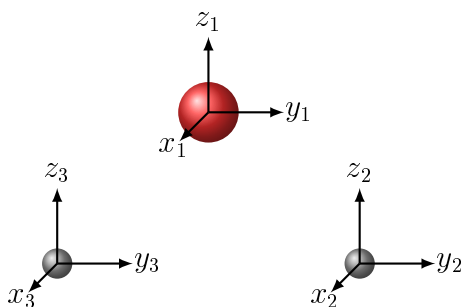


Figura 2: Base de vectores unitarios  $\{x_i, y_i, z_i\}$  referidos a las posiciones nucleares de la molécula de agua.

$$\underbrace{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\hat{\sigma}_v(yz)} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ -x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ -x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$\underbrace{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\hat{\sigma}_v(xz)} \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 \\ -y_1 \\ z_1 \\ x_3 \\ -y_3 \\ z_3 \\ x_2 \\ -y_2 \\ z_2 \end{pmatrix} \quad (9)$$

Las ecuaciones (7,8,9) representan las operaciones de simetría  $\hat{C}_2^1(z)$ ,  $\hat{\sigma}_v(yz)$  y  $\hat{\sigma}_v(xz)$  matricialmente para la molécula de agua. De los ejemplos 3 y 4 surge entonces una pregunta: ¿cuántas representaciones matriciales existen para un conjunto de operaciones de simetría? La respuesta es que existe un número infinito de representaciones matriciales para un conjunto de operaciones de simetría. Sin embargo, como se verá más adelante, existe un número finito de representaciones que son especiales, llamadas representaciones irreducibles y que nos serán de gran ayuda para resolver problemas de química.

### 1.3 Definición de grupo

Considere la tabla 4 donde se listan la composición de todas las operaciones de simetría para la molécula de amoníaco. Observamos que:

1. Es un conjunto cerrado. Es decir, la composición entre cualquier par de operaciones no genera una nueva operación que no esté en el conjunto de operaciones.
2. Existe la identidad  $\hat{E}$ . Esta operación conmuta con todas las demás operaciones del conjunto y además las deja invariantes.
3. Cada elemento  $\hat{R}_i$  tiene su inverso  $\hat{R}_i^{-1}$  tal que  $\hat{R}_i \hat{R}_i^{-1} = \hat{E}$ .
4. Se cumple la ley asociativa. O sea  $\hat{R}_i (\hat{R}_j \hat{R}_k) = (\hat{R}_i \hat{R}_j) \hat{R}_k$ .

En matemáticas al conjunto de elementos que cumple con las cuatro condiciones anteriormente citadas se le llama *grupo*. Dado que las operaciones de simetría están asociadas a unos elementos de simetría que convergen todos en un mismo punto (el cual permanece invariante bajo cualquier operación de simetría), a los grupos de operaciones de simetría de este tipo se les conoce como

*grupos puntuales*. Así, cada estructura molecular pertenece a un único grupo puntual. Al grupo puntual de las operaciones de simetría de la molécula de amoníaco se le conoce como grupo  $C_{3v}$ . Más adelante veremos cómo se nombran los grupos puntuales.

$C_{3v}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^1$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}''_v$
$\hat{E}$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^1$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}''_v$
$\hat{C}_3^1$	$\hat{C}_3^1$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}''_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$
$\hat{C}_3^2$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^1$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}''_v$	$\hat{\sigma}_v$
$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}''_v$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^1$	$\hat{C}_3^2$
$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}''_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^1$
$\hat{\sigma}''_v$	$\hat{\sigma}''_v$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{C}_3^1$	$\hat{C}_3^2$	$\hat{E}$

Tabla 4: Tabla de Cayley de las operaciones de simetría del grupo puntual  $C_{3v}$ .

## 1.4 Subgrupos

Dentro de un grupo puede existir uno o varios conjuntos más pequeños de elementos que cumplen con las cuatro condiciones de un grupo. A este conjunto se le llama subgrupo. Por ejemplo, la identidad  $\hat{E}$  es por sí sola un subgrupo que aparece en todos los grupos puntuales, pues cumple con las cuatro condiciones de un grupo. En el caso del grupo puntual  $C_{3v}$ , el conjunto  $\{\hat{E}, \hat{C}_3^1, \hat{C}_3^2\}$  forma un subgrupo llamado grupo de rotación pura  $C_3$ .

### 1.4.1 Subgrupo invariante

Un subgrupo  $H$  de  $G$  es un grupo *invariante* (también llamado subgrupo normal) si se cumple que  $g_i^{-1}Hg_i = H$  para todo  $g_i \in G$ . Por ejemplo, el grupo de rotación pura  $C_3$  es un subgrupo invariante de  $C_{3v}$ .

## 1.5 Tipos de grupos

Existen distintos tipos de grupos de acuerdo a sus propiedades. Por ejemplo, si todos los elementos conmutan entre sí, entonces se trata de un grupo *abeliano*, o si todos los elementos del grupo se pueden generar a partir de un único elemento  $X$  mediante  $A = X, B = X^2, C = X^3, \dots, E = X^n$ , entonces se trata de un grupo *cíclico*.

## 1.6 Orden de un grupo

El orden de un grupo,  $h$ , hace referencia al número de elementos que lo conforman. Por ejemplo, el orden del grupo puntual  $C_{2v}$  al que pertenece la molécula de agua es  $h(C_{2v}) = 4$ , mientras que para el amoníaco el orden del grupo es  $h(C_{3v}) = 6$ .

## 1.7 Clases conjugadas de un grupo

Una clase es un conjunto de elementos dentro de un grupo relacionados entre sí a través de transformaciones de similitud.

**Transformación de similitud.** Si  $B = X^{-1}AX$  se dice entonces que  $B$  es la transformación de similitud de  $A$  por  $X$ . También se dice que  $A$  y  $B$  son elementos conjugados o que están relacionados entre sí a través de una transformación de similitud.

Como ejemplo tomemos las operaciones de simetría  $\{\hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}'_v, \hat{\sigma}''_v\}$  del grupo puntual  $C_{3v}$ . Aplicando a estos elementos las transformaciones de similitud por todos los elementos del grupo observamos que:

$$\hat{E}^{-1}\hat{\sigma}_v\hat{E} = \hat{\sigma}_v \quad \hat{C}_3^2\hat{\sigma}_v\hat{C}_3^1 = \hat{\sigma}'_v \quad \hat{C}_3^1\hat{\sigma}_v\hat{C}_3^2 = \hat{\sigma}''_v \quad (10)$$

$$\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}_v \quad \hat{\sigma}'_v\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}'_v = \hat{\sigma}''_v \quad \hat{\sigma}''_v\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}''_v = \hat{\sigma}'_v \quad (11)$$

$$\hat{E}^{-1}\hat{\sigma}'_v\hat{E} = \hat{\sigma}'_v \quad \hat{C}_3^2\hat{\sigma}'_v\hat{C}_3^1 = \hat{\sigma}''_v \quad \hat{C}_3^1\hat{\sigma}'_v\hat{C}_3^2 = \hat{\sigma}_v \quad (12)$$

$$\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}'_v\hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}''_v \quad \hat{\sigma}'_v\hat{\sigma}'_v\hat{\sigma}'_v = \hat{\sigma}'_v \quad \hat{\sigma}''_v\hat{\sigma}'_v\hat{\sigma}''_v = \hat{\sigma}_v \quad (13)$$

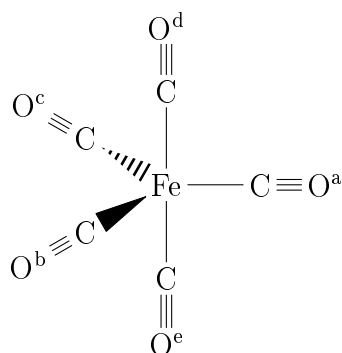
$$\hat{E}^{-1}\hat{\sigma}''_v\hat{E} = \hat{\sigma}''_v \quad \hat{C}_3^2\hat{\sigma}''_v\hat{C}_3^1 = \hat{\sigma}_v \quad \hat{C}_3^1\hat{\sigma}''_v\hat{C}_3^2 = \hat{\sigma}'_v \quad (14)$$

$$\hat{\sigma}_v\hat{\sigma}''_v\hat{\sigma}_v = \hat{\sigma}'_v \quad \hat{\sigma}'_v\hat{\sigma}''_v\hat{\sigma}'_v = \hat{\sigma}_v \quad \hat{\sigma}''_v\hat{\sigma}'_v\hat{\sigma}''_v = \hat{\sigma}''_v \quad (15)$$

es decir, los elementos del conjunto  $\{\hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}'_v, \hat{\sigma}''_v\}$  son entre sí operaciones de simetría conjugadas a través de la transformación de similitud por todas las operaciones de simetría del grupo puntual  $C_{3v}$ . Por lo tanto  $W_1 = \{\hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}'_v, \hat{\sigma}''_v\}$  es una clase del grupo. Otra clase del grupo es  $W_2 = \{\hat{C}_3^1, \hat{C}_3^2\}$ , mientras que la operación de simetría identidad forma una clase por sí sola,  $W_3 = \{\hat{E}\}$ . Claramente se cumple que  $C_{3v} = W_3 \cup W_2 \cup W_1 = \{\hat{E}, \hat{C}_3^1, \hat{C}_3^2, \hat{\sigma}_v, \hat{\sigma}'_v, \hat{\sigma}''_v\}$ . Es conveniente agrupar los elementos de un grupo por clases, por ejemplo para el grupo puntual  $C_{3v}$  tenemos que sus operaciones de simetría agrupadas por clases son  $\{\hat{E}, 2\hat{C}_3, 3\hat{\sigma}_v\}$ .

## 1.8 Átomos equivalentes

El pentacarbonilo de hierro  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  a condiciones normales es un líquido que se prepara a partir de la reacción entre  $\text{Fe}(\text{s})$  y  $\text{CO}(\text{g})$ . La estructura del pentacarbonilo de hierro es:



Las dos operaciones de simetría  $\hat{C}_3^1$  y  $\hat{C}_3^2$  forman una clase, mientras que las tres operaciones de simetría  $3\hat{C}_2^1$  forman otra clase. Observe que los átomos de oxígeno  $\text{O}^d$  y  $\text{O}^e$  pueden intercambiar posiciones a través de las tres operaciones de simetría  $\hat{C}_2^1$ , mientras que los átomos de oxígeno  $\text{O}^a$ ,  $\text{O}^b$  y  $\text{O}^c$  pueden intercambiar posiciones por medio de las dos operaciones de simetría  $\hat{C}_3^1$  y  $\hat{C}_3^2$ , pero los átomos de oxígeno a, b y c no pueden intercambiar posiciones con los átomos d y e. Es



decir, los átomos de oxígeno a, b y c pertenecen a una clase distinta a la de los átomos d y e, ya que los primeros se transforman entre sí bajo las operaciones de una clase, mientras que los segundos lo hacen por medio de operaciones de otra clase. Se dice entonces que  $O^a$ ,  $O^b$  y  $O^c$  son *átomos equivalentes* al igual que  $O^d$  lo es con  $O^e$ . Lo mismo ocurre con los átomos de carbono. Más aún, observe que el ambiente químico de  $CO^a$  es igual al ambiente químico de  $CO^b$  y de  $CO^c$ , pero distinto al ambiente de  $CO^d$  o  $CO^e$ . Concluimos entonces que átomos equivalentes en una molécula se transforman entre sí a través de operaciones de simetría de una misma clase.

## 1.9 Asignación del grupo puntual

### 1. Si la molécula es lineal

- Posee centro de inversión, grupo puntual  $D_{\infty h}$ .
- No posee centro de inversión, grupo puntual  $C_{\infty v}$ .

### 2. La molécula no es lineal, identificar eje de mayor orden

- Eje de mayor orden  $n = 1$ , grupo puntual  $C_1$ ,  $C_s$  o  $C_i$ .
- Eje de mayor orden  $n = 2$  y no tiene mas elementos de simetría, grupo puntual  $C_2$ .
- Eje de mayor orden  $n \geq 2$ 
  - Tiene  $n$  ejes  $C_2$  perpendiculares al eje de mayor orden  $n$ 
    - \* No tiene planos de reflexión, grupo puntual  $D_n$ .
    - \* Tiene un plano horizontal  $\sigma_h$ , grupo puntual  $D_{nh}$ .
    - \* Tiene  $n$  planos diedros  $\sigma_d$ , grupo puntual  $D_{nd}$ .
  - No tiene ejes  $C_2$  perpendiculares al eje de mayor orden  $n$ 
    - \* No tiene planos de reflexión, grupo puntual  $C_n$ .
    - \* Tiene un plano horizontal  $\sigma_h$ , grupo puntual  $C_{nh}$ .
    - \* Tiene  $n$  planos verticales  $\sigma_v$ , grupo puntual  $C_{nv}$ .

### 3. La molécula no tiene ejes $C_n$ , solamente $S_n$ , grupo puntual $S_n$ con $n$ par.

### 4. Posee múltiples ejes de orden $n > 2$ , grupo puntual $T_d$ , $O_h$ o $I_h$ .

## 1.10 Grupos de alta simetría

Los grupos especiales o de alta simetría son aquellos que poseen múltiples ejes de rotación con  $n > 2$ . Los grupos puntuales de alta simetría son:

- Grupo puntual de simetría tetraédrica o  $T_d$ .  
Sus operaciones de simetría son  $\{\hat{E}, 8\hat{C}_3, 3\hat{C}_2, 6\hat{S}_4, 6\hat{\sigma}_d\}$ .
- Grupo puntual de simetría octaédrica u  $O_h$ .  
Sus operaciones de simetría son  $\{\hat{E}, 8\hat{C}_3, 6\hat{C}_4, 6\hat{C}_2, 3\hat{C}_2(=\hat{C}_4^2), i, 6\hat{S}_4, 8\hat{S}_6, 3\hat{\sigma}_h, 6\hat{\sigma}_d\}$ .
- Grupo puntual de simetría icosaédrica o  $I_h$ .  
Sus operaciones de simetría son  $\{\hat{E}, 12\hat{C}_5, 12\hat{C}_5^2, 20\hat{C}_3, 15\hat{C}_2, i, 12\hat{S}_{10}, 12\hat{S}_{10}^3, 20\hat{S}_6, 15\hat{\sigma}\}$ .

## 1.11 Ejercicios

1. Encuentre todas las operaciones de simetría para el anhídrido sulfúrico o trióxido de azufre  $\text{SO}_3$ .
2. Encuentre la representación matricial de las operaciones de simetría del  $\text{H}_2\text{O}$  en la base de orbitales atómicos del oxígeno  $\vec{\psi} = (\psi_{2s} \ \psi_{2p_x} \ \psi_{2p_y} \ \psi_{2p_z})^T$  y construya la respectiva tabla de Cayley.
3. Encuentre la representación matricial de las operaciones de simetría del amoníaco en la base de orbitales atómicos del nitrógeno  $\vec{\psi} = (\psi_{2p_x} \ \psi_{2p_y} \ \psi_{2p_z})^T$ . Recuerde que

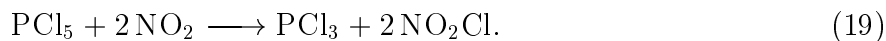
$$\psi_{2p_x}(r, \theta, \phi) = f(r) \sin \theta \cos \phi \quad (16)$$

$$\psi_{2p_y}(r, \theta, \phi) = f(r) \sin \theta \sin \phi \quad (17)$$

$$\psi_{2p_z}(r, \theta, \phi) = f(r) \cos \theta \quad (18)$$

donde  $(r, \theta, \phi)$  representan las coordenadas polares esféricas las cuales se relacionan con las coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$  según  $x = r \sin \theta \cos \phi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \phi$  y  $z = r \cos \theta$ .

4. Encuentre todas las operaciones de simetría para el ion molecular amonio  $\text{NH}_4^+$  y construya todas las matrices  $4 \times 4$  que resultan de representar las operaciones de simetría en la base de posiciones relativas de los hidrógenos  $\{a, b, c, d\}$ .
5. Muestre que el conjunto  $\{e^{i\pi n/2}\}_{n=1,2,3,4}$  forma un grupo cíclico bajo la operación de multiplicación.
6. Muestre que el grupo puntual  $C_{2v}$  es abeliano.
7. ¿Cuántos subgrupos tiene el grupo puntual  $C_{3v}$ ?
8. Demuestre que en una columna cualquiera de la tabla de Cayley de un grupo puntual las operaciones de simetría aparecen una y solo una vez, es decir, no hay operaciones que se repitan. Lo mismo aplica para las filas.
9. El pentacloruro de fósforo  $\text{PCl}_5$  es un compuesto altamente reactivo el cual sublima alrededor de los  $100^\circ\text{C}$  y 1 atm de presión. Se utiliza para clorar, por ejemplo:



Encuentre todas las operaciones de simetría de la molécula  $\text{PCl}_5$  cuya estructura es bipirámide trigonal. ¿A cuál grupo puntual pertenece?, ¿Cuál es el orden del grupo?

10. Escriba la estructura de Lewis, determine la geometría molecular (según la Teoría de Repulsión de Pares de Electrones de la Capa de Valencia) y asigne el grupo puntual a cada una de las siguientes moléculas

(a)  $\text{SiHClBrF}$ (e)  $\text{PCl}_3$ (i)  $\text{CO}_2$ (b)  $\text{H}_2\text{O}_2$ (f)  $\text{PCl}_5$ (j)  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (c)  $\text{NH}_2\text{F}$ (g)  $\text{CO}$ (k)  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (d)  $\text{H}_2\text{O}$ (h)  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (l)  $\text{Co}(\text{acac})_3$

## 2 Representaciones irreducibles de los grupos puntuales

### 2.1 Tablas de caracteres

En el enlace <http://symmetry.jacobs-university.de/> encontrará las tablas de caracteres para los grupos puntuales importantes en química. Considere una molécula de  $n$  átomos con una única operación de simetría, la identidad  $\hat{E}$ . La molécula pertenece entonces al grupo puntual  $C_1$ . Suponga ahora que queremos encontrar una representación matricial para  $\hat{E}$ , naturalmente necesitamos una base. Escoja cualquier base, por ejemplo las coordenadas  $\{x_i, y_i, z_i\}_{i=1,n}$  de cada átomo, los vectores unitarios  $\{\vec{x}_i, \vec{y}_i, \vec{z}_i\}_{i=1,n}$  centrados en cada átomo, o el conjunto de orbitales atómicos  $\{\psi_{1s}(i), \psi_{2s}(i), \psi_{2p_{-1}}(i), \psi_{2p_0}(i), \psi_{2p_{+1}}(i)\}_{i=1,n}$  de cada átomo. Note que no importa la base que tomemos, la representación matricial de  $\hat{E}$  siempre será una matriz diagonal de unos, es decir los elementos de  $E$  serán  $E_{ij} = \delta_{ij}$  donde  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker<sup>5</sup>. Luego podemos decir que  $E$  es bloque diagonal, con cada bloque una matriz de  $1 \times 1$  y cuya traza<sup>6</sup> es igual a 1. Entonces decimos que los bloques de la diagonal de  $E$  no son mas que una representación irreducible de  $E$  cuya traza o *caracter* es igual a 1. Escribimos entonces la *tabla de caracteres* para el grupo puntual  $C_1$  como

$$\begin{array}{c|c} C_1 & E \\ \hline A & 1 \end{array} \quad (20)$$

donde  $A$  hace referencia a que se trata de una representación irreducible unidimensional, es decir matrices de  $1 \times 1$  y a que su caracter es positivo, en este caso  $+1$ .

Continuemos ahora con el grupo puntual  $C_2$  cuyos elementos son  $\{\hat{E}, \hat{C}_2\}$ . La conformación *cis* del peróxido de hidrógeno pertenece a este grupo puntual (ver Figura 3). Como en el caso

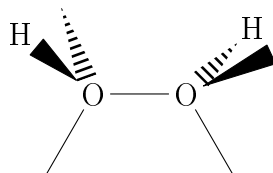


Figura 3: Estructura del *cis*-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

del grupo puntual  $C_1$ , queremos encontrar para el grupo puntual  $C_2$  representaciones matriciales irreducibles, para las operaciones  $\hat{E}$  y  $\hat{C}_2$ . Tenga en cuenta que las representaciones irreducibles son aquellas matrices bloque diagonales de dimensión mas pequeña que pueden representar matricialmente a la operación de simetría. Los elementos de la matriz de la identidad  $E_{ij}$  nuevamente serán las deltas de Kronecker  $\delta_{ij}$ . Veamos que ocurre con  $C_2$ . Tomemos por conveniencia la base de funciones  $\{\psi_{2p_x}(i), \psi_{2p_y}(i), \psi_{2p_z}(i)\}_{i=1,2}$  de los átomos de oxígeno del *cis*-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, vemos que la matriz de transformación para la operación de simetría  $\hat{C}_2$  corresponde a:

$$C_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (21)$$

<sup>5</sup>La delta de Kronecker toma los siguientes valores:  $\delta_{ij} = 1$  para  $i = j$ , y  $\delta_{ij} = 0$  para  $i \neq j$ .

<sup>6</sup>La traza de una matriz se define como la suma de los elementos de su diagonal, es decir  $Tr(M) = \sum_i M_{ii}$ .

puesto que

$$C_2 \begin{pmatrix} \psi_{2p_x}(1) \\ \psi_{2p_y}(1) \\ \psi_{2p_z}(1) \\ \psi_{2p_x}(2) \\ \psi_{2p_y}(2) \\ \psi_{2p_z}(2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\psi_{2p_x}(2) \\ -\psi_{2p_y}(2) \\ \psi_{2p_z}(2) \\ -\psi_{2p_x}(1) \\ -\psi_{2p_y}(1) \\ \psi_{2p_z}(1) \end{pmatrix}. \quad (22)$$

La matriz (21) no es bloque diagonal, ¿será entonces esta matriz una representación irreducible de dimensión 6?. Aunque no es nada obvio, aún se puede obtener una representación matricial de la operación  $\hat{C}_2$  de menor tamaño con esta base. Al igual que es permitido construir orbitales moleculares como una combinación lineal de orbitales atómicos, es permitido en la teoría de grupos puntuales construir nuevas bases sumando las funciones de onda de los orbitales atómicos, es decir, podemos preguntarnos por la representación de  $\hat{C}_2$  en la base de funciones  $\{\varphi_{2p_x}, \varphi_{2p_y}, \varphi_{2p_z}\}$  definidas como:

$$\varphi_{2p_x} = \psi_{2p_x}(1) + \psi_{2p_x}(2) \quad (23)$$

$$\varphi_{2p_y} = \psi_{2p_y}(1) + \psi_{2p_y}(2) \quad (24)$$

$$\varphi_{2p_z} = \psi_{2p_z}(1) + \psi_{2p_z}(2). \quad (25)$$

En la nueva bases de funciones encontramos que  $\hat{C}_2$  se representa por:

$$C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (26)$$

ya que

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_{2p_x} \\ \varphi_{2p_y} \\ \varphi_{2p_z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\varphi_{2p_x} \\ -\varphi_{2p_y} \\ \varphi_{2p_z} \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Observe que la nueva representación de  $\hat{C}_2$  es ahora bloque diagonal de matrices  $1 \times 1$ , una de caracter 1 y otras de caracter  $-1$ . Evidentemente la representación de  $\hat{E}$  en la base de funciones  $\{\varphi_{2p_x}, \varphi_{2p_y}, \varphi_{2p_z}\}$  será una matriz de diagonal de unos. ¿Pero entonces cuántas representaciones irreducibles existen para un determinado grupo puntual?. La respuesta es simple, *un grupo puntual tendrá tantas representaciones irreducibles como clases tenga*. El grupo puntual  $C_2$ , que tiene tan solo 2 operaciones de simetría y dos clases  $\{E, C_2\}$ , debe tener por tanto 2 representaciones irreducibles, una de caracter 1 y otra de caracter  $-1$ . La tabla de caracteres para el grupo puntual  $C_2$  será entonces:

$C_2$	$E$	$C_2$
$A$	1	1
$B$	1	$-1$

(28)

donde ahora  $B$  hace referencia a que se trata de una representación irreducible unidimensional y que el caracter del eje de rotación de mayor orden es  $-1$ . Los símbolos  $A$  y  $B$  se deben a Mulliken y se conocen como símbolos de Mulliken<sup>7</sup>. ¿Cómo interpretar la tabla de caracteres del grupo puntual  $C_2$ ?, de la siguiente manera: tome una base de funciones, o de vectores, o de coordenadas, etc..., una vez encuentre las representaciones matriciales de menor dimensión posible (representaciones irreducibles) para cada operación de simetría, siempre obtendrá lo mismo, una

<sup>7</sup>Robert S. Mulliken, “Report on Notation for the Spectra of Polyatomic Molecules”, *J. Chem. Phys.* **23**, 1997 (1955).

representación irreducible con los caracteres de  $A$  y otra con los caracteres de  $B$ . No importa la base que se utilice, o las matrices que se obtengan, los caracteres siempre serán los mismos para las representaciones irreducibles. Repasemos nuestro caso: para  $\hat{E}$  todo se transforma con matrices de caracter 1, en nuestra base  $\{\varphi_{2p_x}, \varphi_{2p_y}, \varphi_{2p_z}\}$  todas las funciones quedan invariantes bajo la operación de identidad, para  $\hat{C}_2$  las funciones  $\varphi_{2p_x}$  y  $\varphi_{2p_y}$  se transforman en  $-\varphi_{2p_x}$  y  $-\varphi_{2p_y}$  respectivamente, es decir se transforman como la representación irreducible  $B$ , mientras que  $\varphi_{2p_z}$  queda invariante, esto es, se transforma como la representación irreducible  $A$ . También se dice que  $\varphi_{2p_x}$  y  $\varphi_{2p_y}$  pertenecen a la representación irreducible  $B$ , mientras que  $\varphi_{2p_z}$  pertenece a la representación irreducible  $A$ . A veces se suele extender la tabla de caracteres para dar más información, por ejemplo para el grupo puntual  $C_2$  junto con la bases de funciones que empleamos anteriormente la tabla de caracter se escribe como

$$\begin{array}{c|cc|c}
 C_2 & E & C_2 & \\
 \hline
 A & 1 & 1 & \varphi_{2p_z} \\
 B & 1 & -1 & \varphi_{2p_x}, \varphi_{2p_y}
 \end{array} \quad (29)$$

para señalar que  $\varphi_{2p_z}$  pertenece a la representación irreducible  $A$  mientras que  $\varphi_{2p_x}$  y  $\varphi_{2p_y}$  pertenecen a la representación irreducible  $B$ .

Analizamos ahora la tabla de caracteres para el grupo puntual  $C_{3v}$ . El amoníaco  $\text{NH}_3$ , el cloroformo  $\text{CHCl}_3$  y el cloruro de fosforilo  $\text{POCl}_3$  son ejemplos de moléculas que pertenecen al grupo puntual  $C_{3v}$ .

$$\begin{array}{c|ccc|c|c}
 C_{3v} & E & 2C_3 & 3\sigma_v & \text{funciones lineales} & \text{funciones cuadráticas} \\
 \hline
 A_1 & 1 & 1 & 1 & z & x^2 + y^2, z^2 \\
 A_2 & 1 & 1 & -1 & R_z & \\
 E & 2 & -1 & 0 & (x, y), (R_x, R_y) & (x^2 - y^2), (xz, yz)
 \end{array} \quad (30)$$

Observamos de la tabla de caracteres (30) que las dos primeras representaciones irreducibles  $A_1$  y  $A_2$  son unidimensionales, es decir  $\chi_{A_1}(\hat{E}) = \chi_{A_2}(\hat{E}) = 1$ . En este caso no utilizamos el símbolo de Mulliken  $B$  como en el caso del grupo puntual  $C_2$ , ya que el caracter de las representaciones unidimensionales para la operación de simetría  $\hat{C}_3$  es positivo. Note que la representación irreducible  $A_2$  se diferencia de la  $A_1$  por el caracter de la operación de simetría  $\hat{\sigma}_v$ , es decir  $\chi_{A_1}(\hat{\sigma}_v) = 1$  y  $\chi_{A_2}(\hat{\sigma}_v) = -1$ . Tal vez ya hayas notado que ahora hay un nuevo símbolo de Mulliken para la tercera representación irreducible:  $E$  (no se debe confundir con la operación de simetría identidad). El símbolo  $E$  se emplea para representaciones irreducibles *bidimensionales* ya que  $\chi_E(\hat{E}) = 2$ . En resumen, el caracter de una representación irreducible  $\Gamma_i$  para la operación de simetría identidad  $\hat{E}$  ó  $\chi_{\Gamma_i}(\hat{E})$  determina la dimensionalidad de la representación irreducible. Es común encontrar representaciones irreducibles bidimensionales  $E$  o tridimensionales  $T$ . Pero, ¿cómo surgen las representaciones irreducibles bi- o tridimensionales? Para dar respuesta, considere la matriz que transforma las coordenadas  $(x, y, z)$  en  $(x', y', z')$  para una rotación de ángulo  $\theta$  alrededor del eje  $z$ :

$$\hat{C}_{360/\theta}(z) = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (31)$$

es fácil mostrar que  $(x', y', z') = \hat{C}_{360/90}(z)(x, y, z)^T = \hat{C}_4(z)(x, y, z)^T = (-y, x, z)^T$ , es decir  $x$  se transforma en  $-y$ ,  $y$  en  $x$  y  $z$  queda invariante como es de esperarse de una rotación  $\hat{C}_4(z)$ . Veamos

qué ocurre con un  $\hat{C}_3(z)$

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 120^\circ & -\sin 120^\circ & 0 \\ \sin 120^\circ & \cos 120^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (32)$$

$$= \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (33)$$

$$= \begin{pmatrix} \frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \\ z \end{pmatrix}. \quad (34)$$

Note que esta vez  $x$  y  $y$  quedan *juntas* en el nuevo sistema de coordenadas  $(x', y', z')$  mientras que  $z$  queda *aislada* o *independiente*. Este comportamiento sugiere que la matriz de rotación  $\hat{C}_3(z)$  se puede factorizar en las siguientes dos matrices irreducibles

$$\hat{C}_3(z) = \left( \begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array} \right); \quad E = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix}; \quad A_1 = (1) \quad (35)$$

cuyas trazas o caracteres son  $\chi_E(\hat{C}_3) = -1$  y  $\chi_{A_1}(\hat{C}_3) = 1$ . Puede demostrarse que para cualquier base de funciones que se emplee, la rotación  $\hat{C}_3(z)$  siempre mezclará o combinará las funciones o coordenadas  $x$  y  $y$ . Es decir,  $x$  y  $y$  conjuntas forman una base *bidimensional* para las operaciones de simetría del grupo puntual  $C_{3v}$ . Como la representación matricial de la operación identidad es una matriz de diagonal de unos que deja intactos los elementos de la base, concluimos que la matriz que representa la operación de simetría identidad en la base de funciones  $(x, y)$  corresponde a una matriz  $2 \times 2$  de elementos  $\delta_{ij}$  cuya traza ha de ser 2, es decir  $\chi_E(\hat{E}) = 2$ . Así  $(x, y)$  juntas pertenecen a la representación irreducible bidimensional  $E$ , mientras que la función de base  $z$  pertenece a la representación irreducible  $A_1$ . De la tabla de caracteres se puede ver también que la rotación alrededor del eje  $z$  ó  $R_z$ , se transforma acorde a la representación irreducible  $A_1$ , mientras que juntas  $(R_x, R_y)$  se transforman acorde a la representación irreducible  $E$ . Por otro lado, las funciones cuadráticas  $x^2 + y^2$  y  $z^2$  se transforman acorde a la representación irreducible  $A_1$ , mientras que las funciones  $x^2 - y^2$  y  $(xz, yz)$  se transforman acorde a la representación irreducible  $E$ .

Finalmente demostraremos que los caracteres de las representaciones de operaciones de simetría que pertenecen a una misma clase son iguales. De aquí que las operaciones de simetría se organicen por clases en la tabla de caracteres. Si dos operaciones de simetría  $A$  y  $B$  pertenecen a una misma clase es porque están relacionadas a través de una transformación de similitud  $B = X^{-1}AX$ , donde  $X$  es otra operación de simetría del grupo. Entonces empleando la representación matricial de cada operación de simetría en una base se cumple que

$$B_{mn} = (X^{-1}AX)_{mn} \quad (36)$$

el caracter de  $B$  será entonces

$$\chi(B) = \sum_n B_{nn} = \sum_n (X^{-1}AX)_{nn} = \sum_n \sum_{ij} X_{ni}^{-1} A_{ij} X_{jn} \quad (37)$$

$$= \sum_{ij} A_{ij} \sum_n X_{jn} X_{ni}^{-1} = \sum_{ij} A_{ij} \delta_{ij} = \sum_i A_{ii} = \chi(A). \quad (38)$$

## 2.2 El teorema de la ortogonalidad

Puede demostrarse que el conjunto de vectores  $\{\Gamma_i\}_{i=1, \text{número de clases}}$  cuyas componentes son los caracteres de la representación irreducible  $i$  y normalizados al orden del grupo  $h$  son todos ortogonales entre sí y normalizados a la unidad.

Ilustremos el teorema de la ortogonalidad con un ejemplo. Considere la tabla de caracteres del grupo puntal  $C_2$ , observamos que para

$$\Gamma_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1) \quad (39)$$

$$\Gamma_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -1) \quad (40)$$

se cumple que

$$\langle \Gamma_A, \Gamma_A \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1) = \frac{1}{2}(1 + 1) = 1 \quad (41)$$

$$\langle \Gamma_B, \Gamma_B \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -1) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -1) = \frac{1}{2}(1 + 1) = 1 \quad (42)$$

$$\langle \Gamma_A, \Gamma_B \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 1) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -1) = \frac{1}{2}(1 - 1) = 0 \quad (43)$$

es decir, el producto punto  $\langle \Gamma_A, \Gamma_B \rangle = 0$  nos dice que los vectores  $\Gamma_A$  y  $\Gamma_B$  son ortogonales, mientras que cada vector  $\Gamma_A$  y  $\Gamma_B$  tiene norma 1 dado que  $\langle \Gamma_A, \Gamma_A \rangle = \langle \Gamma_B, \Gamma_B \rangle = 1$ .

En general se cumple que

$$\langle \Gamma_i, \Gamma_j \rangle = \delta_{ij} \quad (44)$$

con

$$\Gamma_i = \frac{1}{\sqrt{h}}(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_h) \quad (45)$$

donde  $h$  es el orden del grupo y  $\chi_k$  son los caracteres de la representación irreducible  $i$ .

## 2.3 Ejercicios

1. Consulte la tabla de caracteres para el grupo puntal  $C_{2v}$  y compruebe que se cumple el teorema de la ortogonalidad para cada par de representaciones irreducibles.
2. Consulte la tabla de caracteres para el grupo puntal  $C_{3v}$  y compruebe que se cumple el teorema de la ortogonalidad para cada par de representaciones irreducibles.
3. Consulte la tabla de caracteres para los grupos puntuales  $T_d$  y  $O_h$ , y describa sus propiedades, es decir, mencione de cuántas clases se compone cada una, qué tipos de representaciones irreducibles aparecen, analice la dimensionalidad de cada representación irreducible, averigüe el significado de los símbolos de Mulliken, en especial el significado de los subíndices  $g$  y  $u$  que puedan aparecer.
4. Considere el conjunto de funciones de orbitales atómicos  $\{\psi_{2p_x}, \psi_{2p_y}, \psi_{2p_z}\}$ . ¿A cuál representación irreducible pertenece cada una, o la combinación de varias, de estas funciones cuando se encuentran en un grupo puntal  $T_d$ ?

5. Considere el conjunto de funciones de orbitales atómicos  $\{\psi_{3d_{z^2}}, \psi_{3d_{x^2-y^2}}, \psi_{3d_{xz}}, \psi_{3d_{yz}}, \psi_{3d_{xy}}\}$ . ¿A cuál representación irreducible pertenece cada una, o la combinación de varias, de estas funciones cuando se encuentran en un grupo puntual  $O_h$ ?
6. Demuestre que los orbitales ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ) forman una base para la representación irreducible  $T_{2g}$  del grupo puntual  $O_h$ .
7. Demuestre que los orbitales ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) forman una base para la representación irreducible  $E_g$  del grupo puntual  $O_h$ .

### 3 Aplicación de la teoría de grupos

#### 3.1 Operadores de proyección

Se define el operador de proyección  $\hat{P}_{\Gamma_i}$  asociado a la representación irreducible  $\Gamma_i$  para un grupo puntual como

$$\hat{P}_{\Gamma_i} = \sum_{k=1}^h \chi_{\Gamma_i}(\hat{R}_k) \hat{R}_k \quad (46)$$

donde  $h$  es el orden del grupo,  $\hat{R}_k$  es la  $k$ -ésima operación de simetría y  $\chi_{\Gamma_i}(\hat{R}_k)$  es el carácter de la  $k$ -ésima operación de simetría en la representación irreducible  $\Gamma_i$ .

#### 3.2 Modos normales de vibración

Veamos a través del siguiente ejemplo cómo los operadores de proyección pueden emplearse para construir los modos vibracionales de una molécula. Considere la molécula de amoníaco  $\text{NH}_3$ , ésta pertenece al grupo puntual  $C_{3v}$  cuya tabla de caracteres se muestra a continuación: Primero

Tabla 5: Tabla de caracteres del grupo puntual  $C_{3v}$

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	funciones lineales	funciones cuadráticas
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2 + y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2), (xz, yz)$

debemos encontrar el conjunto de irreps<sup>8</sup>  $\{\Gamma_i\}$  a las que pertenecen los modos vibracionales del  $\text{NH}_3$ . Para ello empleamos la base de vectores de desplazamiento  $\{x_i, y_i, z_i\}_{i=1,N}$  con origen en cada uno de los  $N$  átomos del sistema molecular y construimos la *representación reducible*  $\Gamma_{3N}$  de la siguiente manera

$$\chi_{\Gamma_{3N}}(\hat{E}) = 12 \quad (47)$$

$$\chi_{\Gamma_{3N}}(\hat{C}_3^1) = \chi_{\Gamma_{3N}}(\hat{C}_3^2) = 0 \quad (48)$$

$$\chi_{\Gamma_{3N}}(\hat{\sigma}_v) = \chi_{\Gamma_{3N}}(\hat{\sigma}_v) = \chi_{\Gamma_{3N}}(\hat{\sigma}_v) = 2 \quad (49)$$

con lo cual

$$\Gamma_{3N} = \frac{1}{\sqrt{6}}(12, 0, 0, 2, 2, 2). \quad (50)$$

<sup>8</sup>irreps: representaciones irreducibles



Luego debemos encontrar las componentes de  $\Gamma_{3N}$  en la base irreps o de vectores  $\Gamma_i$  del grupo puntual  $C_{3v}$  por medio del producto interno o producto escalar, es decir

$$\langle A_1, \Gamma_{3N} \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(1, 1, 1, 1, 1, 1) \cdot \frac{1}{\sqrt{6}}(12, 0, 0, 2, 2, 2) = 3 \quad (51)$$

$$\langle A_2, \Gamma_{3N} \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(1, 1, 1, -1, -1, -1) \cdot \frac{1}{\sqrt{6}}(12, 0, 0, 2, 2, 2) = 1 \quad (52)$$

$$\langle E, \Gamma_{3N} \rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(2, -1, -1, 0, 0, 0) \cdot \frac{1}{\sqrt{6}}(12, 0, 0, 2, 2, 2) = 4. \quad (53)$$

Note que ahora podemos expresar la representación reducible  $\Gamma_{3N}$  como una combinación lineal de las irreps del grupo según

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + E. \quad (54)$$

Así, cualquier representación reducible  $\Gamma_i$  se puede expresar en términos de irreps, ya que el conjunto de irreps de un grupo puntual forman una base ortonormal completa. El siguiente paso es eliminar los movimientos traslacional y rotacional de  $\Gamma_{3N}$ , ya que estamos interesados en describir la vibración de la molécula. Esto se consigue sustrayendo de  $\Gamma_{3N}$  las representaciones  $\Gamma_{\text{tras}}$  y  $\Gamma_{\text{rot}}$ , es decir

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{tras}} - \Gamma_{\text{rot}}, \quad (55)$$

de la tabla de caracteres del grupo puntual  $C_{3v}$  identificamos

$$\Gamma_{\text{tras}} = A_1 + E \quad (56)$$

$$\Gamma_{\text{rot}} = A_2 + E \quad (57)$$

con lo cual obtenemos

$$\Gamma_{\text{vib}} = 3A_1 + A_2 + 4E - A_1 - E - A_2 - E \quad (58)$$

$$= 2A_1 + 2E. \quad (59)$$

Ahora sabemos que de los 6 modos vibracionales<sup>9</sup> del  $\text{NH}_3$ , 2 de ellos pertenecen a la irrep  $A_1$ , mientras que los 4 restantes pertenecen a la irrep bidimensional  $E$ . De los 4 modos  $E$ , 2 están degenerados (tienen la misma energía de vibración) al igual que los otros 2 restantes. El siguiente paso es aplicar los operadores de proyección  $\hat{P}_{A_1}$  y  $\hat{P}_E$  a la base de coordenadas internas del sistema molecular. Para el  $\text{NH}_3$  tendremos entonces 3 longitudes de enlace N–H:  $\vec{r}_1$ ,  $\vec{r}_2$  y  $\vec{r}_3$ , y tres ángulos de enlace H–N–H:  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$ . Aplicando los operadores de proyección sobre los elementos de la base obtenemos:

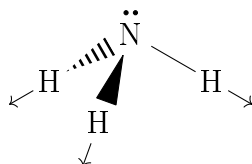
1. El modo vibracional  $\nu_1(A_1)$ :

$$\hat{P}_{A_1} \vec{r}_1 = 1\vec{r}_1 + 1\vec{r}_2 + 1\vec{r}_3 + 1\vec{r}_1 + 1\vec{r}_3 + 1\vec{r}_2 \quad (60)$$

$$= 2(\vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \vec{r}_3) \quad (61)$$

donde puede demostrarse que  $\hat{P}_{A_1} \vec{r}_1 = \hat{P}_{A_1} \vec{r}_2 = \hat{P}_{A_1} \vec{r}_3$ . Al modo vibracional  $\nu_1(A_1) = \hat{P}_{A_1} \vec{r}_1$  lo llamamos estiramiento simétrico, ya que la variación temporal de la longitud de los 3 enlaces N–H se lleva en fase, es decir, todos aumentan o disminuyen de manera simultánea.

<sup>9</sup>El número de modos vibracionales para una molécula lineal corresponde a  $3N - 5$ , mientras que para una molécula no lineal corresponde a  $3N - 6$ , donde  $N$  es el número de átomos que componen el sistema molecular.

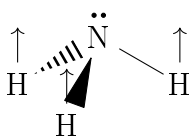


2. El modo vibracional  $\nu_2(A_1)$ :

$$\hat{P}_{A_1}\alpha_1 = 1\alpha_1 + 1\alpha_2 + 1\alpha_3 + 1\alpha_1 + 1\alpha_2 + 1\alpha_3 \quad (62)$$

$$= 2(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3). \quad (63)$$

Al modo vibracional  $\nu_2(A_1) = \hat{P}_{A_1}\alpha_1 = \hat{P}_{A_1}\alpha_2 = \hat{P}_{A_1}\alpha_3$  lo llamamos flexión simétrica, ya que las longitudes de enlace N–H se mantienen constantes a la vez que los ángulos de enlace  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$  varían en el tiempo con la misma fase, es decir todos aumentan o todos disminuyen a la vez.

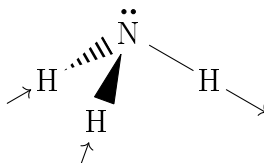


3. El modo vibracional  $\nu_3(E)$ :

$$\hat{P}_E\vec{r}_1 = 2\vec{r}_1 - 1\vec{r}_2 - 1\vec{r}_3 + 0\vec{r}_1 + 0\vec{r}_3 + 0\vec{r}_2 \quad (64)$$

$$= 2\vec{r}_1 - (\vec{r}_2 + \vec{r}_3). \quad (65)$$

Este modo corresponde a un estiramiento asimétrico, ya que mientras la magnitud de  $\vec{r}_1$  aumenta, las de  $\vec{r}_2$  y  $\vec{r}_3$  disminuyen. Observe que la variación temporal de las longitudes de enlaces  $r_2$  y  $r_3$  se encuentran en fase, y ambos  $r_2$  y  $r_3$  en contra fase con respecto a  $r_1$ .



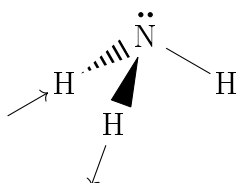
4. El modo vibracional  $\nu_4(E)$ :

$$\hat{P}_E(\vec{r}_2 - \vec{r}_3) = \hat{P}_E\vec{r}_2 - \hat{P}_E\vec{r}_3 \quad (66)$$

$$= (2\vec{r}_2 - \vec{r}_1 - \vec{r}_3) - (2\vec{r}_3 - \vec{r}_2 - \vec{r}_1) \quad (67)$$

$$= 3(\vec{r}_2 - \vec{r}_3) \quad (68)$$

donde de nuevo observamos un estiramiento asimétrico, pero esta vez uno de los enlaces, el  $r_1$ , no participa, mientras que los enlaces  $r_2$  y  $r_3$  varían en contrafase. Cabe mencionar que el modo vibracional  $\nu_4(E)$  se puede construir con cualquier par de elementos de la base, sea  $(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ ,  $(\vec{r}_2 - \vec{r}_3)$  ó  $(\vec{r}_3 - \vec{r}_1)$ .

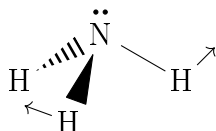


5. El modo vibracional  $\nu_5(E)$ :

$$\hat{P}_E \alpha_1 = 2\alpha_1 - 1\alpha_2 - 1\alpha_3 + 0\alpha_3 + 0\alpha_2 + 0\alpha_1 \quad (69)$$

$$= 2\alpha_1 - (\alpha_2 + \alpha_3) \quad (70)$$

que claramente corresponde a una flexión asimétrica en donde  $\alpha_1$  aumenta mientras que  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$  disminuyen en la misma medida.



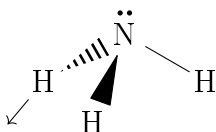
6. El modo vibracional  $\nu_6(E)$ :

$$\hat{P}_E (\alpha_2 - \alpha_3) = \hat{P}_E \alpha_2 - \hat{P}_E \alpha_3 \quad (71)$$

$$= (2\alpha_2 - \alpha_1 - \alpha_3) - (2\alpha_3 - \alpha_2 - \alpha_1) \quad (72)$$

$$= 3(\alpha_2 - \alpha_3) \quad (73)$$

Este modo corresponde a una flexión asimétrica sin la participación de uno de los ángulos de enlace, por ejemplo el  $\alpha_1$ . Es asimétrica porque cuando la magnitud de  $\alpha_2$  aumenta, la de  $\alpha_3$  disminuye.



### 3.2.1 Reglas de selección en la espectroscopía vibracional

Una vez clasificados los modos vibracionales de un sistema molecular de acuerdo a las irreps del grupo puntual, es posible predecir si un modo vibracional en particular será o no activo frente a la absorción/emisión de radiación infrarroja (espectroscopia infrarroja) o frente a la dispersión inelástica de la radiación (espectroscopia Raman). Las reglas para seleccionar si un modo es activo son:

- Si la representación irreducible  $\Gamma_i$  a la que pertenece el modo vibracional  $\nu$  contiene al menos una de las funciones lineales  $\{x, y, z\}$ , entonces el modo  $\nu$  es activo en el infrarrojo.
- Si la representación irreducible  $\Gamma_i$  a la que pertenece el modo vibracional  $\nu$  contiene al menos una de las funciones cuadráticas  $\{x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz\}$ , entonces el modo  $\nu$  es activo en Raman.

### 3.3 Combinación lineal de orbitales atómicos adaptada a la simetría

Veamos a través del siguiente ejemplo cómo los operadores de proyección pueden emplearse para construir los orbitales moleculares. Considere la molécula de amoníaco  $\text{NH}_3$  que se muestra en la Figura 4, ésta pertenece al grupo puntual  $C_{3v}$  cuya tabla de caracteres se muestra en la tabla

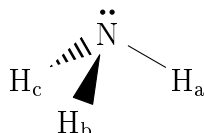


Figura 4: Estructura de Lewis del amoníaco

(5) (ver ejemplo en la sección de vibraciones moleculares). La configuración electrónica para los átomos de nitrógeno e hidrógeno son:

$${}_7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3 \quad (74)$$

$${}_1\text{H} : 1s^1 \quad (75)$$

respectivamente. Así, para construir orbitales moleculares necesitamos la siguiente base de orbitales atómicos:

$$\text{OrbAt} = \begin{pmatrix} 1s(\text{N}) \\ 2s(\text{N}) \\ 2p_x(\text{N}) \\ 2p_y(\text{N}) \\ 2p_z(\text{N}) \\ 1s(\text{H}_a) \\ 1s(\text{H}_b) \\ 1s(\text{H}_c) \end{pmatrix} \quad (76)$$

La Figura 5 muestra los orbitales atómicos  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  y  $p_z$ . La tabla 6 muestra cómo las opera-

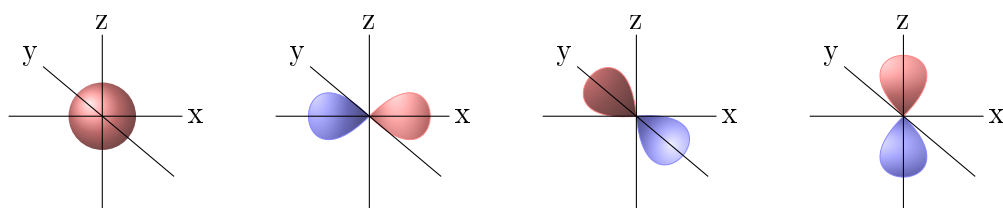


Figura 5: Orbitales atómicos puros de momento angular  $\ell = 0$  (orbital  $s$ ) y  $\ell = 1$  (orbitales  $p$ ).

ciones de simetría del grupo puntual  $C_{3v}$  transforman los orbitales atómicos del  $\text{NH}_3$ . Como los orbitales atómicos del N no intercambian de posición con los de otro átomo, podemos directamente de la tabla de caracteres encontrar las representaciones irreducibles a las que pertenecen. Como los orbitales  $1s(\text{N})$  y  $2s(\text{N})$  son totalmente simétricos, estos pertenecen a la representación irreducible  $A_1$ . El orbital atómico  $2p_z(\text{N})$  se transforma como la función  $z$ , es decir, pertenece a la representación irreducible  $A_1$ . Los orbitales  $2p_x(\text{N})$ ,  $2p_y(\text{N})$  juntos se transforman como las funciones  $(x, y)$ , es decir, pertenecen a la representación irreducible bidimensional  $E$  (ver tabla de caracteres del grupo puntual  $C_{3v}$ ). Los orbitales  $1s(\text{H}_a)$ ,  $1s(\text{H}_b)$ ,  $1s(\text{H}_c)$  intercambian posiciones cuando se les aplica las operaciones de simetría, es decir, cada uno independiente no forma una base de ninguna representación irreducible del grupo puntual. Sin embargo, combinados los orbitales  $1s(\text{H}_a)$ ,  $1s(\text{H}_b)$ ,  $1s(\text{H}_c)$  forman una base que da lugar a una representación reducible, la

cual se puede descomponer en una combinación de representaciones irreducibles. A continuación emplearemos los operadores de proyección para construir una base mediante la combinación lineal de los orbitales atómicos  $1s(H_a)$ ,  $1s(H_b)$ ,  $1s(H_c)$  que si pertenecen a representaciones irreducibles del grupo puntual  $C_{3v}$ . Puede mostrarse que la base

$$\text{OrbAt(H)} = \begin{pmatrix} 1s(H_a) \\ 1s(H_b) \\ 1s(H_c) \end{pmatrix} \quad (77)$$

genera los siguientes caracteres

$$\chi_{\text{OrbAt(H)}}(\hat{E}) = 3 \quad (78)$$

$$\chi_{\text{OrbAt(H)}}(\hat{C}_3^1) = 0 \quad (79)$$

$$\chi_{\text{OrbAt(H)}}(\hat{\sigma}_v) = 1 \quad (80)$$

con los que se puede construir el siguiente vector

$$\Gamma_{\text{OrbAt(H)}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(3, 0, 0, 1, 1, 1). \quad (81)$$

El vector  $\Gamma_{\text{OrbAt(H)}}$  se puede descomponer en las representaciones irreducibles del grupo puntual  $C_{3v}$  como

$$\Gamma_{\text{OrbAt(H)}} = 1A_1 \oplus 0A_2 \oplus 1E, \quad (82)$$

es decir, la combinación lineal de orbitales atómicos  $1s(H_a)$ ,  $1s(H_b)$ ,  $1s(H_c)$  genera tres funciones linealmente independientes, una función que pertenece a la representación irreducible  $A_1$  y dos funciones que pertenecen a la representación irreducible  $E$ . Con estos orbitales no es posible generar una función que pertenezca a la representación irreducible  $A_2$ . Los operadores de proyección  $\hat{P}_{A_1}$  y  $\hat{P}_E$  generan las siguientes funciones:

$$\hat{P}_{A_1} 1s(H_a) = 2(1s(H_a) + 1s(H_b) + 1s(H_c)) = 1a_1 \quad (83)$$

$$\hat{P}_E 1s(H_b) = 2(1s(H_b)) - 1s(H_c) - 1s(H_a) \quad (84)$$

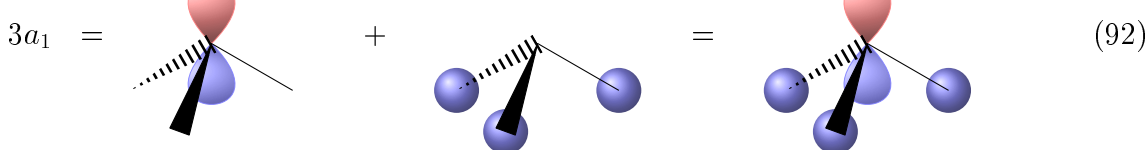
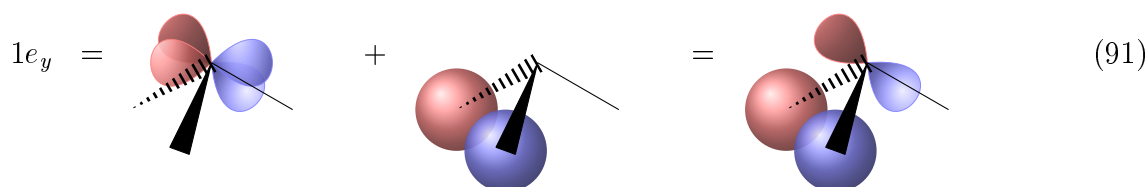
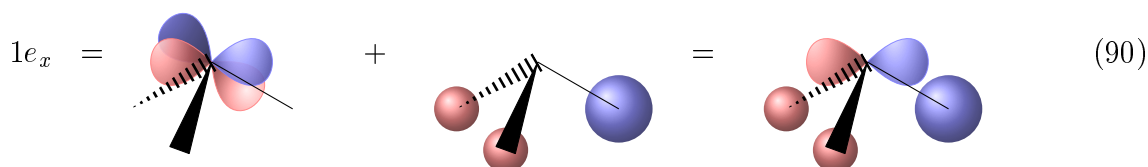
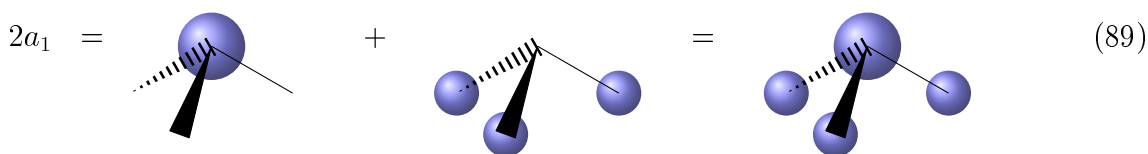
$$\hat{P}_E 1s(H_c) = 2(1s(H_c)) - 1s(H_a) - 1s(H_b). \quad (85)$$

Si aplicáramos el operador de proyección  $\hat{P}_E$  sobre la función  $1s(H_a)$  obtendríamos una combinación de las ecuaciones (84) y (85) y sería una función linealmente dependiente. Si sumamos y restamos las ecuaciones (84) y (85) obtenemos dos funciones linealmente independientes y ortogonales:

$$\hat{P}_E (1s(H_b) + 1s(H_c)) = 1s(H_b) + 1s(H_c) - 2(1s(H_a)) = e \quad (86)$$

$$\hat{P}_E (1s(H_b) - 1s(H_c)) = 3(1s(H_b) - 1s(H_c)) = e'. \quad (87)$$

Los orbitales  $a_1$ ,  $e$ ,  $e'$  de los hidrógenos deben combinarse con los orbitales atómicos del nitrógeno que tengan la misma simetría. Esto se puede representar en un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares o diagrama de Walsh.



De la Figura 6 podemos deducir la configuración electrónica del amoníaco  $\text{NH}_3$ :  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1e)^4(3a_1)^2$ . Así, el  $\text{NH}_3$  exhibe 4 señales en su espectro fotoelectrónico<sup>10</sup>:

- $E_1 = 9 \text{ eV}$  correspondiente a la ionización de un electrón  $3a_1$ .
- $E_2 = 14 \text{ eV}$  correspondiente a la ionización de un electrón  $1e$ .
- $E_3 = 25 \text{ eV}$  correspondiente a la ionización de un electrón  $2a_1$ .
- $E_4 = 405 \text{ eV}$  correspondiente a la ionización de un electrón  $1a_1$ .

<sup>10</sup>T. Buttersack et al., “Valence and Core-Level X-ray Photoelectron Spectroscopy of a Liquid Ammonia Microjet”, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 1838 (2019)

Tabla 6: Tabla de transformación de los orbitales atómicos de la molécula  $\text{NH}_3$  cuando se les aplica las operaciones de simetría del grupo puntual  $C_{3v}$ .

	$\hat{E}$	$\hat{C}_3^1(z)$	$\hat{C}_3^2(z)$	$\hat{\sigma}_v$	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{\sigma}''_v$
$1s(\text{N})$	$1s(\text{N})$	$1s(\text{N})$	$1s(\text{N})$	$1s(\text{N})$	$1s(\text{N})$	$1s(\text{N})$
$2s(\text{N})$	$2s(\text{N})$	$2s(\text{N})$	$2s(\text{N})$	$2s(\text{N})$	$2s(\text{N})$	$2s(\text{N})$
$2p_x(\text{N})$	$2p_x(\text{N})$	$2p_x(\text{N}), 2p_y(\text{N})$	$2p_x(\text{N}), 2p_y(\text{N})$	$2p_x(\text{N})$	$2p_x(\text{N}), 2p_y(\text{N})$	$2p_x(\text{N}), 2p_y(\text{N})$
$2p_x(\text{N})$	$2p_x(\text{N})$	$2p_x(\text{N}), 2p_y(\text{N})$	$2p_x(\text{N}), 2p_y(\text{N})$	$-2p_y(\text{N})$	$2p_x(\text{N}), 2p_y(\text{N})$	$2p_x(\text{N}), 2p_y(\text{N})$
$2p_y(\text{N})$	$2p_y(\text{N})$	$2p_z(\text{N})$	$2p_z(\text{N})$	$2p_z(\text{N})$	$2p_z(\text{N})$	$2p_z(\text{N})$
$1s(\text{a})$	$1s(\text{a})$	$1s(\text{b})$	$1s(\text{c})$	$1s(\text{a})$	$1s(\text{c})$	$1s(\text{b})$
$1s(\text{b})$	$1s(\text{b})$	$1s(\text{c})$	$1s(\text{a})$	$1s(\text{c})$	$1s(\text{b})$	$1s(\text{a})$
$1s(\text{c})$	$1s(\text{c})$	$1s(\text{a})$	$1s(\text{b})$	$1s(\text{b})$	$1s(\text{a})$	$1s(\text{c})$

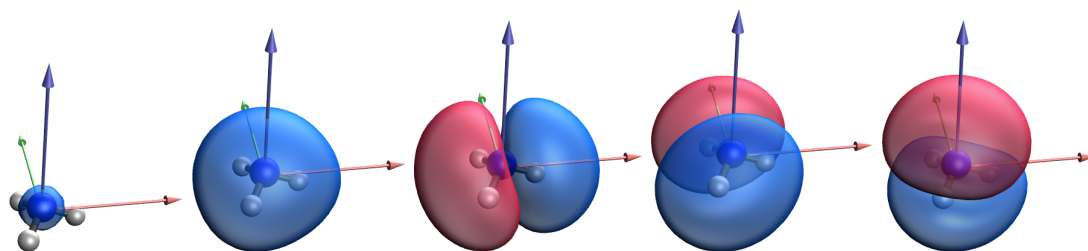


Figura 6: Orbitales moleculares adaptados a la simetría del  $\text{NH}_3$ . También conocidos como SALCs (Symmetry Adapted Linear Combinations), es decir, combinaciones lineales (de orbitales atómicos) adaptados a la simetría. De izquierda a derecha:  $1a_1$ ,  $2a_1$ ,  $1e_x$ ,  $1e_y$ ,  $3a_1$ . Los orbitales  $1e_x$  y  $1e_y$  tienen la misma energía y por tanto dan una sola señal en el espectro fotoelectrónico.

### 3.4 Hibridación de orbitales atómicos

La idea de orbitales atómicos híbridos se debe a Linus Pauling. Considere la molécula de amoníaco. Es útil representar cada enlace N–H por un orbital de carácter sigma, es decir, una función de onda de dos electrones con espines opuestos. De la Figura (4) reconocemos entonces 3 enlaces sigma. Si llamamos  $\psi(a)$ ,  $\psi(b)$  y  $\psi(c)$  a las funciones del átomo de nitrógeno que contribuyen a los enlaces sigma entonces podemos construir la siguiente base:

$$\vec{\psi} = \begin{pmatrix} \psi(a) \\ \psi(b) \\ \psi(c) \end{pmatrix} \quad (93)$$

Aplicando las operaciones de simetría al vector  $\vec{\psi}$  y calculando los respectivos caracteres de las representaciones matriciales encontramos que

$$\Gamma_{\psi} = \frac{1}{\sqrt{6}} (3, 0, 0, 1, 1, 1) \quad (94)$$

$$= A_1 \oplus E \quad (95)$$

Luego aplicando los operadores de proyección  $\hat{P}_{A_1}$  y  $\hat{P}_E$  sobre las funciones  $\psi(i)$  y normalizando se obtienen las siguientes funciones

$$\Phi_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\psi(a) + \psi(b) + \psi(c)) \quad (96)$$

$$\Phi_E^x = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\psi(a) - \psi(b) - \psi(c)) \quad (97)$$

$$\Phi_E^y = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi(b) - \psi(c)) \quad (98)$$

Como los orbitales  $s(\text{N})$  y  $p_z(\text{N})$  pertenecen a la irrep  $A_1$  y los orbitales  $(p_x(\text{N}), p_y(\text{N}))$  pertenecen a la irrep  $E$  tenemos que

$$\Phi_{A_1} = c_1 s(\text{N}) + c_2 p_z(\text{N}) \quad (99)$$

$$\Phi_E^x = p_x(\text{N}) \quad (100)$$

$$\Phi_E^y = p_y(\text{N}) \quad (101)$$

por lo tanto se cumple la siguiente ecuación matricial

$$\begin{pmatrix} c_1 s(\text{N}) + c_2 p_z(\text{N}) \\ p_x(\text{N}) \\ p_y(\text{N}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi(a) \\ \psi(b) \\ \psi(c) \end{pmatrix} \quad (102)$$

la cual se puede invertir para obtener

$$\begin{pmatrix} \psi(a) \\ \psi(b) \\ \psi(c) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1s(N) + c_2p_z(N) \\ p_x(N) \\ p_y(N) \end{pmatrix} \quad (103)$$

Note que las funciones  $\psi(i)$  por sí solas no pertenecen a ninguna irrep, de hecho, son combinaciones lineales de los orbitales atómicos puros del nitrógeno que pertenecen a irreps distintas. Las funciones  $\{\psi(i)\}_{i=a,b,c}$  se conocen como orbitales híbridos del nitrógeno. Como participan los orbitales puros  $\{s, p_x, p_y, p_z\}$ , a los orbitales híbridos  $\psi(i)$  se les llama orbitales  $sp^3$ , dado que se forman de la combinación de un orbital  $s$  y tres orbitales  $p$ . El cuarto orbital atómico híbrido  $\psi(d)$  que no aparece en el desarrollo anterior corresponde a la función de onda que representa el par de electrones libre del nitrógeno y por tanto no es equivalente a los orbitales  $\psi(a)$ ,  $\psi(b)$  ó  $\psi(c)$ , por eso queda excluido de la base  $\vec{\psi}$ . Cabe mencionar que el cuarto orbital híbrido  $\psi(d)$  se puede encontrar por ortogonalidad con los demás orbitales  $\psi(i)$ .

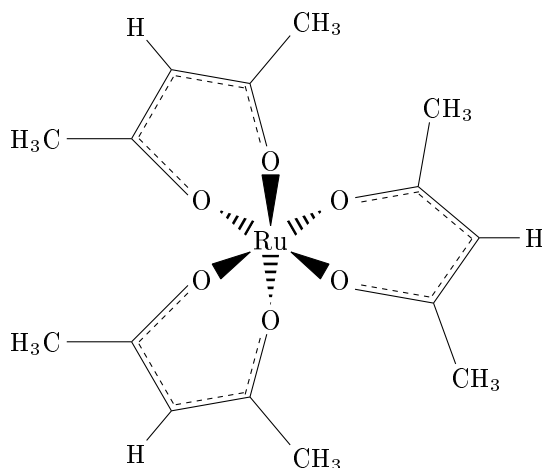
### 3.5 Ejercicios

1. Establezca en los siguientes modos normales de vibración de la molécula  $VO(acac)_2$  cuáles son activos en IR y cuáles en Raman.
  - (a) Estiramiento  $V=O$ .
  - (b) Estiramientos  $C-CH_3$ .
  - (c) Estiramientos  $C_\alpha-H$ .
  - (d) Flexiones  $C_\alpha-H$ .
2. Construya los modos normales de estiramiento  $C-O$  del pentacarbonilo de hierro  $Fe(CO)_5$  (grupo puntual  $D_{3h}$ ) y establezca cuáles son activos en IR y cuáles activos en Raman.
3. Dibuje los modos normales de estiramiento  $Mn-O$  del permanganato  $MnO_4^-$  (grupo puntual  $T_d$ ) y establezca cuáles son activos en IR y cuales en Raman.
4. Dibuje los modos normales de estiramiento  $Re-F$  del hexafluoruro de renio  $ReF_6$  (grupo puntual  $O_h$ ) y establezca cuáles son activos en IR y cuáles activos en Raman.
5. En la siguiente figura se muestra la estructura molecular del trisacetilacetonatorutenio(III)  $Ru(acac)_3$ .
  - (a) Determine el grupo puntual al que pertenece esta molécula.
  - (b) Con ayuda de los operadores de proyección construya los modos normales de estiramiento  $C_\alpha-H$  y diga cuántas señales de este tipo deberían aparecer en el espectro IR.
  - (c) Con ayuda de los operadores de proyección construya los modos normales de estiramiento  $C-CH_3$  y diga cuántas señales de este tipo deberían aparecer en el espectro IR.

Un estudio reciente ha revelado que la energía del isómero  $\Lambda$  del  $Ru(acac)_3$  difiere levemente de la del isómero  $\Delta$ <sup>11</sup>. Este estudio ayuda al enetendimiento de la violación de la paridad molecular.

<sup>11</sup>Toward Detection of the Molecular Parity Violation in Chiral  $Ru(acac)_3$  and  $Os(acac)_3$ , *J. Phys. Chemm. Lett.* **13**, 10011 (2022).





6. Construya los modos normales de estiramiento C–O en los isómeros *cis* y *trans* del compuesto  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OPh})_3)_2$ . Prediga cuales son activos en el IR y compare con los resultados discutidos en [JoVE Science Education Database. Inorganic Chemistry. Application of Group Theory to IR Spectroscopy. JoVE, Cambridge, MA, \(2022\)](#). ¿Cuál isómero se obtiene en la síntesis citada?
7. Construya los orbitales moleculares, escriba la configuración electrónica y prediga el número de señales del espectro fotoelectrónico para cada una de las siguientes moléculas:
 

(a) Agua $\text{H}_2\text{O}$	(d) Cloruro de hidrógeno $\text{HCl}$
(b) Hidruro de boro $\text{BH}_3$	(e) Nitrógeno $\text{N}_2$
(c) Silano $\text{SiH}_4$	(f) Monóxido de carbono $\text{CO}$

Tenga en cuenta que las moléculas lineales pertenecen a grupos puntuales continuos (ver “[On the characters and representations of continuous point groups](#)”, *J. Chem. Educ.* **56**, 638 (1979)).

8. Construya los orbitales moleculares  $\pi$  de las siguientes moléculas
  - (a) Nitrito  $\text{NO}_2^-$ .
  - (b) Oxalato  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .
  - (c) Acetilacetato  $[\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3]^-$ .
  - (d) Tetracianoniquelato(II)  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Tenga en cuenta que los orbitales atómicos del níquel que intervienen son el  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$ . Para más detalles ver: [Inorg. Chem.](#) **58**, 15202 (2019).
9. Construya los orbitales atómicos híbridos  $\text{sp}^3$  del níquel en la molécula de tetracarbonilo de níquel  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .
10. Construya los orbitales atómicos híbridos  $\text{sp}^2$  del carbono en el carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$ .
11. Considere la molécula de amoníaco, la cual pertenece al grupo puntual  $C_{3v}$ . Empleando la

base de orbitales atómicos  $\vec{p} = (p_{-1} \ p_{+1} \ p_0)^T$  del nitrógeno, donde

$$p_{-1}(r, \theta, \phi) = f(r) \sin \theta e^{-i\phi} \quad (104)$$

$$p_{+1}(r, \theta, \phi) = -f(r) \sin \theta e^{i\phi} \quad (105)$$

$$p_0(r, \theta, \phi) = f(r) \cos \theta \quad (106)$$

- Encuentre la representación matricial de las operaciones de simetría  $\hat{E}$ ,  $\hat{C}_3^1(z)$  y  $\hat{\sigma}_v(yz)$ .
- Calcule el caracter (traza) de las matrices  $E$ ,  $C_3^1(z)$  y  $\sigma_v(yz)$ .
- Clasifique los orbitales  $p_{-1}$ ,  $p_{+1}$  y  $p_0$  de acuerdo a la representación irreducible a la que pertenecen en el grupo puntual  $C_{3v}$ .

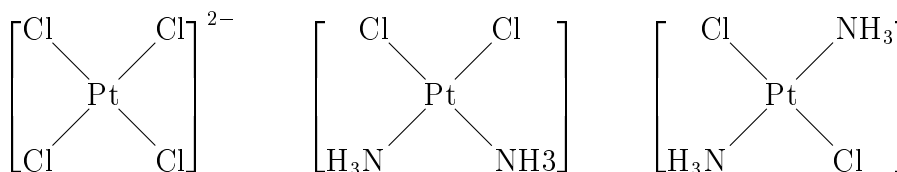
Tenga en cuenta la relación de Euler:  $e^{ix} = \cos x + i \sin x$ .

- Considere el ion molecular oxalato  $C_2O_4^{2-}$ . Con los seis orbitales atómicos  $\{s(i)\}_{i=1,6}$  es posible construir un orbital molecular de simetría  $A_g$ :

$$\psi_{A_g} = 2(s(1) + s(2) + s(3) + s(4)) + 4(s(5) + s(6)), \quad (107)$$

compruébelo.

- Con los seis orbitales atómicos  $\{p_z(i)\}_{i=1,6}$  construya un orbital molecular de simetría  $B_{1u}$ .
  - Con las cuatro distancias internucleares C–O  $\{r(i)\}_{i=1,4}$  construya un modo normal de vibración (estiramiento) que sea activo en el infrarrojo.
  - Con los dos ángulos de enlace O–C–O  $\{\alpha(i)\}_{i=1,2}$  construya un modo normal de vibración (flexión) que sea activo en Raman.
- En la siguiente figura se muestran las estructuras de las moléculas tetracloroplatinato(II), *cis*-diaminodicloroplatino(II) y *trans*-diaminodicloroplatino(II)



encuentre los modos normales de estiramiento Pt–Cl en cada caso e indique cuáles son activos en IR y cuáles activos en Raman. Tenga en cuenta que todas las moléculas tienen geometría plana.

## Módulo II

# Introducción a la Química de Coordinación

- P. Atkins, *et al.* “Química Inorgánica 4 ed.”, *McGraw-Hill* (2008), capítulo 7 y primera parte del capítulo 18.
- B. N. Figgis and M. A. Hitchman, “Ligand field theory and its applications”, *Wiley-VCH* (2000)
- C. J. Ballhausen, “Introduction to Ligand Field Theory”, *McGraw-Hill* (1962)
- T. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, “Multiplets of Transition-Metals Ions in Crystals”, *Academic Press* (1970)

## 4 Compuestos de coordinación

En esta sección estudiaremos la estructura que presentan los compuestos de coordinación. La simetría molecular es un aspecto importante a tener en cuenta, pues la gran mayoría de estos compuesto son altamente simétricos, es decir, sus estructuras presentan un gran número de elementos de simetría.

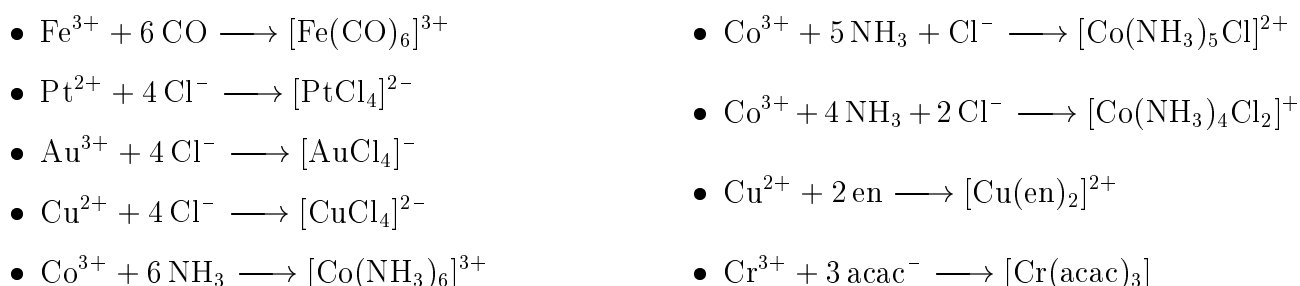
### 4.1 Definiciones

Un compuesto de coordinación es una especie neutra que consiste de un complejo de coordinación, o de un complejo de coordinación y un contraión cuando el complejo de coordinación es iónico. Ejemplos de compuestos de coordinación son la vitamina B<sub>12</sub>, la hemoglobina, la clorofila, el azul de Prusia, el cloruro de pentaaminoclorocobalto(III). Un complejo de coordinación se forma cuando un átomo metálico M se enlaza a un grupo de  $n$  moléculas. A cada molécula la llamaremos ligando L. Así, la fórmula de composición más sencilla para un complejo de coordinación es  $[M(L)_n]$  o simplemente  $ML_n$  si el ligando L está formado por un sólo átomo. El número de centros nucleares directamente enlazados al metal definen el número de coordinación del metal de transición<sup>12</sup>. Los enlaces que dan lugar a los complejos de coordinación se denominan enlaces dativos o coordinados, ya que un par de electrones de cada ligando (generalmente ubicados en un átomo del ligando) son donados al centro metálico (generalmente en los orbitales  $d$  y  $f$  del metal). Así, en la formación de un complejo de coordinación, los ligandos actúan como base de Lewis mientras que el metal actúa como ácido de Lewis. Si denotamos la carga del metal con la letra  $p$  y la carga del ligando con la letra  $q$ , entonces podemos representar la formación del complejo de coordinación mediante la siguiente ecuación química:



#### 4.1.1 Ejemplos de complejos de coordinación

A continuación se presentan las ecuaciones químicas que representan la formación de complejos de coordinación:



Como se puede apreciar de los ejemplos anteriores, en ocasiones los ligandos que se unen al metal son de distinta naturaleza. Se dice entonces que un compuesto es *homoléptico* si corresponde a un complejo donde todos los ligandos unidos al metal son idénticos. Si el complejo está formado por un metal unido a dos o más ligandos distintos, entonces el complejo da lugar a compuestos *heterolépticos*.

<sup>12</sup>Al número de ligandos directamente enlazados al metal también se le conoce como valencia secundaria del metal de transición, mientras que al número de oxidación del metal se le conoce como valencia primaria del metal de transición (Teoría de Werner).

<https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:4029/science-education/11455/coordination-compounds-and-nomenclature>

<https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:4029/science-education/11457/coordination-number-and-geometry>

## 4.2 Nomenclatura

1. El número de ligandos se indica empleando prefijos griegos: *mono*, *di*, *tri*, *tetra*, *penta*, *hexa*, *hepta*, etc.. Si el nombre del ligando ya incorpora alguno de estos prefijos se reemplazan por *bis*, *tris*, *tetrakis*, *pentakis*, *hexakis*, etc... y el nombre del ligando se encierra entre paréntesis.
2. Se identifica la carga de cada ligando. Si el ligando es anión: *nombre + terminación (-o)*. Si el ligando es neutro: *nombre de la molécula*. Existen algunas excepciones. Ejemplos:

- |                                  |   |  |
|----------------------------------|---|--|
| • $\text{Cl}^-$ : cloro          | • $\text{NO}_2^-$ : nitro                   | • $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (en): etilendiamino |
| • $\text{Br}^-$ : bromo          | • $\text{ONO}^-$ : nitrito                  | • $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$ (acac): acetilacetato             |
| • $\text{O}^{2-}$ : oxo          | • $\text{O}_2^{2-}$ : peroxo                | • $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (bpy): 2,2'-bipiridina         |
| • $\text{S}^{2-}$ : tio          | • CO: carbonilo                             | • $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ (phen): 1,10-fenantrolina      |
| • $\text{CN}^-$ : ciano          | • $\text{H}_2\text{O}$ : acuo               |  |
| • $\text{SCN}^-$ : tiocianato    | • $\text{NH}_3$ : amino                     |  |
| • $\text{NCS}^-$ : isotiocianato | • $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (ox): oxalato |  |

3. Se identifica si el complejo de coordinación es neutro, un catión o un anión.
  - (a) Si el complejo de coordinación es neutro o un catión: Se nombran los ligandos, seguido del nombre del metal, y se termina con el número de oxidación (en romano a diferencia del cero) del metal entre paréntesis. Ejemplos:
    - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ : hexaaminocobalto(III)
    - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ : pentaaminoclorocobalto(III)
    - $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ : tetraaminodiclorocobalto(III)
    - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ : hexacuocobre(II)
    - $[\text{Ni}(\text{CO})_5]$ : pentacarbonilníquel(0)
    - $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ : tris(etilendiamino)cobalto(III)
  - (b) Si el complejo de coordinación es un anión: Se nombran los ligandos, seguido del nombre del metal con la terminación *ato*, y se termina con el número de oxidación entre paréntesis. Ejemplos:
    - $[\text{CoF}_6]^{3-}$ : hexafluorocobaltato(III)
    - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ : hexacianoferrato(II)
    - $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ : Diaminotetraisotiocianatocromato(III)

Observe que si hay varios ligandos, sus nombres se colocan en orden alfabético. Las sales, o compuestos de coordinación, se nombran como se hace con los compuestos entre halógenos y metales (ejemplo,  $\text{NaCl}$ : cloruro de sodio). Ejemplos:

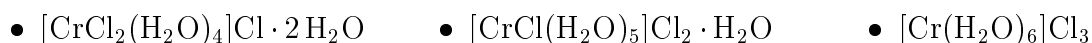
- $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : hexacianoferrato(II) de potasio
- $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ : Diaminotetranitrocobaltato(III) de amonio
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ : tricloruro de hexaaminocobalto(III), o cloruro de hexaaminocobalto(III)
- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ : dicloruro de pentaaminoclorocobalto(III)
- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : hexacianoferrato(III) de hexaaminocromo(III)

### 4.3 Isomerismo

En esta sección estudiaremos la isomería en los complejos de coordinación. Existen varios tipos de isomería en estos complejos, algunas son: isomería de aguas de hidratación, isomería iónica, isomería de coordinación, isomería de enlace, isomería geométrica, isomería óptica.

#### 4.3.1 Isómeros de hidratación

En los compuestos de coordinación hidratados el agua puede actuar como molécula de cristalización o como ligando. Por ejemplo, el tricloruro de cromo hexahidratado  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  presenta tres isómeros de hidratación:



#### 4.3.2 Isómeros de ionización

También conocida como isometría de ionización. Es similar a la isometría de aguas de hidratación, sólo que el intercambio es entre iones de la esfera de coordinación con contraiones de la sal. Por ejemplo, para la fórmula empírica  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{Br})(\text{SO}_4)$  existen dos isómeros iónicos:



#### 4.3.3 Isómeros de coordinación

Se da cuando hay diferencia en la distribución de ligandos entre dos centros metálicos de especies iónicas donde el catión y el anión están formados por compuestos de coordinación. Ejemplo:



#### 4.3.4 Isómeros de enlace

Se da cuando un ligando tiene la capacidad de enlazarse al metal desde átomos no equivalentes. A estos ligandos se les llama ligandos ambidentados. Como ejemplo de estos ligandos tenemos el anión  $\text{NO}_2^-$ , que puede enlazarse al metal tanto por el nitrógeno como por el oxígeno ya que ambos centros poseen pares de electrones libres para actuar como bases de Lewis.

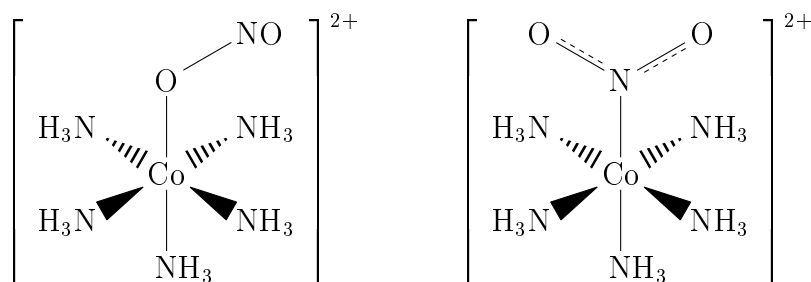


Figura 7: Izquierda: Pentaaminonitritocobalto(III), la sal  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$  es de color naranja-rojo. Derecha: Pentaaminonitrocobalto(III), la sal  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$  es de color naranja-amarillo.

#### 4.3.5 Isómeros geométricos

Aparece cuando varias estructuras tienen la misma conectividad entre los átomos pero diferente disposición espacial.

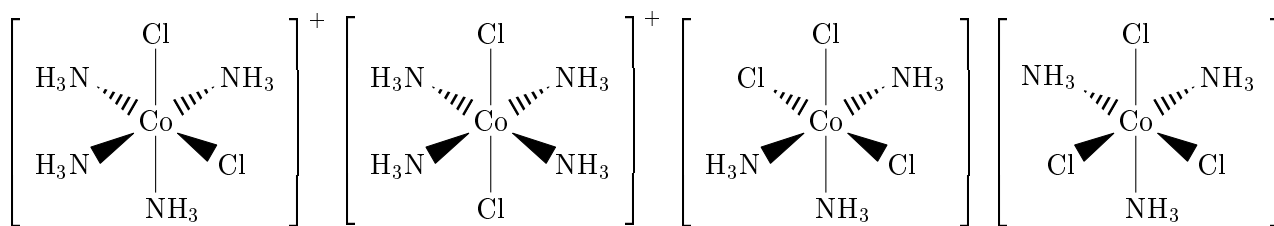


Figura 8: Ejemplos de isometría geométrica. De izquierda a derecha: isómeros *cis*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$  y *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ ; isómeros *mer*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$  y *fac*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ .

#### 4.3.6 Isómeros ópticos

Es un caso particular de la isometría geométrica. En este caso dos estructuras presentan la misma conectividad pero distinta disposición espacial de sus átomos (isomería geométrica), y una estructura es la imagen especular de la otra.

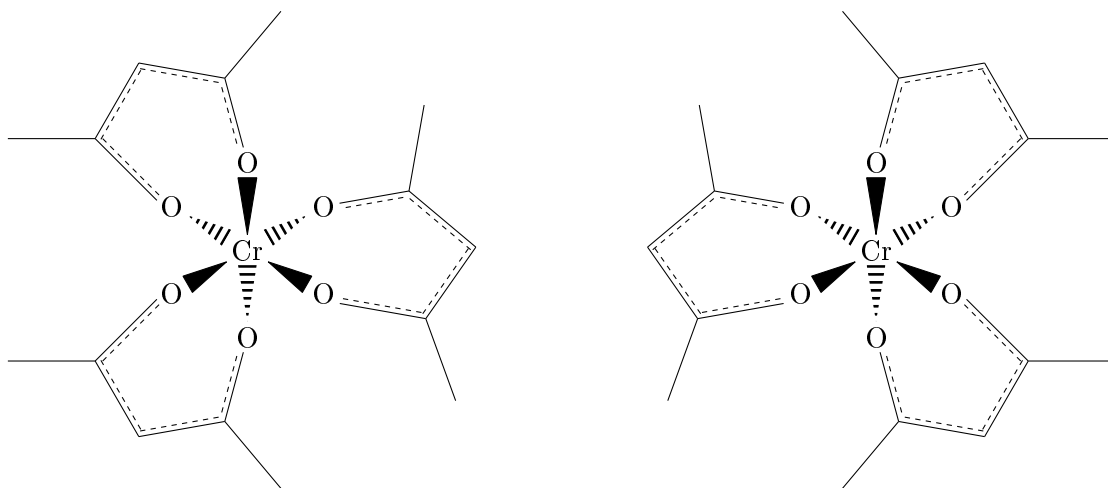


Figura 9: Ejemplo de isometría óptica. Izquierda:  $\Lambda$ -tris(acetilacetionato)cromo(III). Derecha:  $\Delta$ -tris(acetilacetionato)cromo(III).

## 4.4 Ejercicios

1. Nombre los siguientes compuestos:

- |   |  |  |
|---|--|--|
| (a) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtBr}_4]$               | (f) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ | (k) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$     |
| (b) $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}(\text{NO}_2)]\text{Cl}$ | (g) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$  | (l) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ |
| (c) $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$          | (h) $\text{Cr}(\text{acac})_3$                         | (m) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ |
| (d) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{ox})_3]$                      | (i) $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$                        | (n) $[\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4]$             |
| (e) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$          | (j) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SO}_4)]\text{Br}$ |  |

2. Dibuje una posible estructura para los siguientes complejos:

- |  |  |                                       |
|--|--|---------------------------------------|
| (a) <i>cis</i> - $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$   | (d) $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3+}$ | (g) $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$   |
| (b) <i>trans</i> - $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ | (e) $\Lambda$ - $\text{Fe}(\text{acac})_3$     | (h) $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ |
| (c) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+$            | (f) $\text{Mo}(\text{CO})_5$                   | (i) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  |

3. Cuando se disuelve 500 mg de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$  en 100 mL de agua desionizada y se titula inmediatamente la solución resultante de color verde con una solución de  $\text{AgNO}_3(\text{ac})$  0.25 M, se consume 15.00 mL de la solución titulante. Cuando se prepara la misma solución de cloruro de cromo y se deja reposar durante 4 horas, la solución resultante ya es de color azul y requiere ahora de 22.50 mL de la misma solución titulante. Asumiendo que en todo momento el cromo forma complejos hexacoordinados:
- (a) Escriba la fórmula de composición del complejo de cromo que se forma en la solución verde, las estructuras de Lewis y los nombres de los posibles isómeros.
  - (b) Escriba la fórmula de composición, la estructura de Lewis y el nombre del complejo de cromo que se forma en la solución azul.
4. Resolver los ejercicios y problemas del capítulo 7 del libro “Química Inorgánica 4 ed.”, Shriver & Atkins *McGraw-Hill* (2008).



## 5 Teoría del campo cristalino

### 5.1 Orbitales hidrogenoides

Antes de estudiar el enlace en complejos de coordinación es conveniente repasar el tema de orbitales atómicos, en especial los orbitales<sup>13</sup> d. Los orbitales atómicos que resultan de ignorar la interacción electrón-electrón se llaman orbitales hidrogenoides, dado que son equivalentes a los orbitales de átomos con un sólo electrón. Los átomos de  ${}_1\text{H}$ ,  ${}_2\text{He}^+$ ,  ${}_3\text{Li}^{++}$ ,  ${}_4\text{Be}^{3+}$ ,  ${}_5\text{B}^{4+}$ ,  ${}_6\text{C}^{5+}$ , etc... tienen todos un electrón. Los orbitales hidrogenoides son funciones de las coordenadas espaciales. Comúnmente se emplean las coordenadas polares esféricas ( $r\theta\phi$ ) que se relacionan con las coordenadas cartesianas ( $xyz$ ),

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (109)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (110)$$

$$z = r \cos \theta \quad (111)$$

Los orbitales hidrogenoides resultan de resolver la ecuación de Schrödinger para un electrón en un campo central (campo generado por el núcleo atómico),

$$\hat{\mathcal{H}}_0 \psi_{n\ell m}(r\theta\phi) = E_n \psi_{n\ell m}(r\theta\phi) \quad (112)$$

donde  $\hat{\mathcal{H}}_0$  es el Hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - Z_{\text{ef}} \alpha \hbar c \frac{1}{r}, \quad (113)$$

$\alpha$  es la constante de estructura fina ( $\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0$ ),  $\hbar = h/(2\pi)$  es la constante de Planck reducida,  $m_e$  es la masa de electrón,  $e$  es la carga fundamental,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío y  $Z_{\text{ef}}$  es la carga nuclear efectiva. La función  $\psi_{n\ell m}(r\theta\phi)$  representa la amplitud de probabilidad de encontrar un electrón en el elemento de volumen  $dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ . Los números  $n$ ,  $\ell$  y  $m$  se conocen como números cuánticos y pueden tomar los siguientes valores:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (114)$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1 \quad (115)$$

$$m = -\ell, -\ell+1, \dots, 0, \dots, \ell-1, \ell \quad (116)$$

Los números cuánticos definen ciertas características de un átomo. El número cuántico principal  $n$  define el nivel de energía  $n$ . El número cuántico momento angular orbital  $\ell$  combinado con  $n$  define un subnivel de energía o capa  $n\ell$ . El número cuántico  $m$ , proyección en  $z$  del momento angular, combinado con  $n$  y  $\ell$  definen un orbital  $n\ell m$ . Los orbitales  $\psi_{n\ell m}(r\theta\phi)$  (funciones propias de  $\hat{\mathcal{H}}_0$ ) satisfacen la relación de ortonormalidad:

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{n'\ell'm'}^*(r\theta\phi) \psi_{n\ell m}(r\theta\phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi = \delta_{n'n} \delta_{\ell'\ell} \delta_{m'm} \quad (117)$$

donde  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker<sup>14</sup>. Las funciones  $\psi_{n\ell m}(r\theta\phi)$  se pueden factorizar en una parte radial y una parte angular

$$\psi_{n\ell m}(r\theta\phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta\phi) \quad (118)$$

<sup>13</sup><https://www.chemtube3d.com/orbitals-d/>

<sup>14</sup>La delta de Kronecker toma los siguientes valores:  $\delta_{ij} = 1$  para  $i = j$ , y  $\delta_{ij} = 0$  para  $i \neq j$ .

y cumplen con

$$\int_0^\infty R_{n'\ell'}(r)R_{n\ell}(r)r^2dr = \delta_{n'n}\delta_{\ell'\ell} \quad (119)$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell'm'}(\theta\phi)Y_{\ell m}(\theta\phi)\sin\theta d\theta d\phi = \delta_{\ell'\ell}\delta_{m'm} \quad (120)$$

Las funciones  $Y_{\ell m}(\theta\phi)$  reciben el nombre de armónicos esféricos y dan la forma a los orbitales atómicos como los conocemos en química. Algunos armónicos esféricos se listan a continuación:

$$\ell = 0, \text{ orbitales s} \rightarrow \left\{ Y_{00}(\theta\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right. \quad (121)$$

$$\ell = 1, \text{ orbitales p} \rightarrow \left\{ \begin{aligned} Y_{10}(\theta\phi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta \\ Y_{1\pm 1}(\theta\phi) &= \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\phi} \end{aligned} \right. \quad (122)$$

$$\ell = 2, \text{ orbitales d} \rightarrow \left\{ \begin{aligned} Y_{20}(\theta\phi) &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1) \\ Y_{2\pm 1}(\theta\phi) &= \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{2\pm 2}(\theta\phi) &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi} \end{aligned} \right. \quad (123)$$

$$\ell = 3, \text{ orbitales f} \rightarrow \left\{ \begin{aligned} Y_{30}(\theta\phi) &= \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta) \\ Y_{3\pm 1}(\theta\phi) &= \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} (5\cos^2\theta - 1) \sin\theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{3\pm 2}(\theta\phi) &= \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \cos\theta \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi} \\ Y_{3\pm 3}(\theta\phi) &= \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3\theta e^{\pm 3i\phi} \end{aligned} \right. \quad (124)$$

$$\ell = 4, \text{ orbitales g} \rightarrow \left\{ \begin{aligned} Y_{40}(\theta\phi) &= \frac{3}{16} \sqrt{\frac{1}{\pi}} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) \\ Y_{4\pm 1}(\theta\phi) &= \mp \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{\pi}} (7\cos^3\theta - 3\cos\theta) \sin\theta e^{\pm i\phi} \\ Y_{4\pm 2}(\theta\phi) &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} (7\cos^2\theta - 1) \sin^2\theta e^{\pm 2i\phi} \\ Y_{4\pm 3}(\theta\phi) &= \mp \frac{3}{8} \sqrt{\frac{35}{\pi}} \cos\theta \sin^3\theta e^{\pm 3i\phi} \\ Y_{4\pm 4}(\theta\phi) &= \frac{3}{16} \sqrt{\frac{35}{2\pi}} \sin^4\theta e^{\pm 4i\phi} \end{aligned} \right. \quad (125)$$

## 5.2 Notación de Dirac

Es conveniente adoptar una notación mas compacta para las integrales que involucran las funciones propias de  $\hat{\mathcal{H}}_0$ . La siguiente notación fue introducida por Dirac<sup>15</sup> y se conoce como notación *bra-ket*:

$$\langle n'\ell'm' | n\ell m \rangle = \delta_{n'n}\delta_{\ell'\ell}\delta_{m'm}. \quad (126)$$

La ecuación (126) es equivalente a la ecuación (117). En la notación de Dirac, los argumentos  $r, \theta, \phi$  de la función  $\psi_{n\ell m}$  no se escriben puesto que tras resolver la integral éstos desaparecen. Tampoco se designa un caracter para la función, en este caso la letra  $\psi$ , dado que el valor de la integral es exclusivo de los números cuánticos  $n', \ell', m', n, \ell$  y  $m$ , y no depende de cómo nombremos la función. Se llama notación *bra-ket* ya que el valor de la integral definida por la ecuación (117) puede pensarse como el producto escalar entre dos vectores base de un espacio de Hilbert (espacio vectorial de funciones), un vector  $\langle n'\ell'm' |$  llamado vector *bra* y un vector  $|n\ell m\rangle$  llamado vector

<sup>15</sup>P. A. M. Dirac, “A new notation for quantum mechanics” *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **35**, 416 (1939).

*ket*. Por otro lado, el valor esperado de los operadores mecanocuánticos  $\hat{O}$  en notación de Dirac se escribe de la siguiente manera:

$$\langle \hat{O} \rangle_{n\ell m} = \langle n\ell m | \hat{O} | n\ell m \rangle. \quad (127)$$

Por ejemplo, el valor de la energía del nivel  $n$  se calcula como

$$E_n = \langle n\ell m | \hat{\mathcal{H}}_0 | n\ell m \rangle, \quad (128)$$

el valor esperado de la proyección en  $z$  del momento angular como

$$\langle L_z \rangle_m = \langle n\ell m | \hat{L}_z | n\ell m \rangle \quad (129)$$

y el valor esperado de la distancia de un electrón al núcleo como

$$\langle r \rangle_{n\ell} = \langle n\ell m | r | n\ell m \rangle. \quad (130)$$

La parte radial y angular de las funciones  $\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi)$  también admiten notación de Dirac. Así, las ecuaciones (119) y (120) en notación de Dirac corresponden a:

$$\langle n' \ell' | n \ell \rangle = \delta_{n'n} \delta_{\ell'\ell} \quad (131)$$

$$\langle \ell' m' | \ell m \rangle = \delta_{\ell'\ell} \delta_{m'm} \quad (132)$$

respectivamente. Note que el vector  $|n\ell m\rangle$  especifica un orbital.

### 5.3 El espín del electrón

El electrón es un fermión, es decir, es una partícula con espín semientero. El espín es un vector, cuya magnitud en unidades de  $\hbar$  para el electrón es  $s = \frac{\sqrt{3}}{2}$ . En un experimento sólo se puede medir una de las tres componentes del espín. Generalmente se asigna  $m_s \hbar$  a la componente del espín que se mide, la cual puede tomar dos valores  $m_s = (1/2, -1/2)$ . Así, un electrón puede arrojar los valores  $+\frac{1}{2}\hbar$  ó  $-\frac{1}{2}\hbar$  cuando se mide su componente de espín. Los dos valores de  $m_s$  explican la desviación del electrón cuando su trayectoria se somete a la acción de un campo magnético inhomogéneo (ver Figura 10). La componente  $m_s$  también se puede representar con  $\uparrow$  para  $+1/2$  y  $\downarrow$  para  $-1/2$ ; también con  $\alpha$  para  $+1/2$  y  $\beta$  para  $-1/2$ . Las ecuaciones de valores propios para  $\hat{S}^2$  y  $\hat{S}_z$  de un electrón corresponden a

$$\hat{S}^2 | \uparrow \rangle = s(s+1)\hbar^2 | \uparrow \rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 | \uparrow \rangle \quad (133)$$

$$\hat{S}_z | \uparrow \rangle = m_s \hbar | \uparrow \rangle = \frac{1}{2}\hbar | \uparrow \rangle \quad (134)$$

$$\hat{S}^2 | \downarrow \rangle = s(s+1)\hbar^2 | \downarrow \rangle = \frac{3}{4}\hbar^2 | \downarrow \rangle \quad (135)$$

$$\hat{S}_z | \downarrow \rangle = m_s \hbar | \downarrow \rangle = -\frac{1}{2}\hbar | \downarrow \rangle \quad (136)$$

Al igual que los orbitales atómicos los estados de espín del electrón son ortogonales, es decir,

$$\langle \uparrow | \downarrow \rangle = \langle \downarrow | \uparrow \rangle = 0 \quad (137)$$

y están normalizados a la unidad

$$\langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1. \quad (138)$$

Para quienes estén interesados en conocer más detalles sobre el espín se recomienda el tutorial [¿Qué es REALMENTE el espín del electrón?](#) del Profesor Javier García. En cuanto al experimento de Stern-Gerlach, una versión de 1967 puede apreciarse en internet [The Stern-Gerlach Experiment \(ESI 1967\)](#).

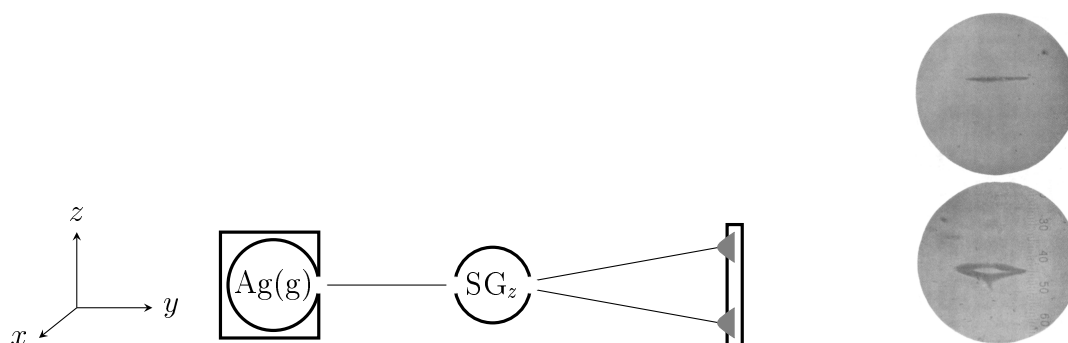


Figura 10: Izquierda: esquema del experimento original de Stern–Gerlach: en un horno se produce plata en fase gaseosa. Los átomos de plata dejan el horno por efusión y se encuentran un campo magnético inhomogéneo que los divide en dos haces que luego se recolectan en una placa reveladora. Derecha: placas reveladoras obtenidas en el experimento de Stern–Gerlach (tomado de: *Z. Physik*, **9**, 349 (1922)), sin campo magnético (arriba) y con campo magnético (abajo).

### 5.3.1 El principio de exclusión de Pauli

En un sistema no pueden haber dos fermiones idénticos en el mismo estado, es decir, con el mismo conjunto de números cuánticos. En átomos y moléculas, el principio de exclusión de Pauli se traduce a que no pueden haber dos electrones con el mismo conjunto de números cuánticos, lo que equivale a decir que dos electrones no pueden estar en un mismo orbital de espín.

En un átomo, un orbital espacial se define por los números cuánticos  $(n, \ell, m)$ , mientras que un orbital de espín se define por los números cuánticos  $(n, \ell, m, m_s)$  o en notación de Dirac  $|n\ell m m_s\rangle$ .

## 5.4 Parámetros de campo cristalino

Considere un complejo de coordinación  $MA_4BC$  de simetría  $C_{4v}$ , donde  $M$  es un metal de transición y  $A$ ,  $B$  y  $C$  son los ligandos, por ejemplo el complejo bisacetilacetonatoxovanadio(IV) disuelto en etanol (consulte sobre el efecto batocrómico e hipsocrómico). Asumiremos que los ligandos se pueden representar mediante puntos con carga  $q_i = -eZ_i$ , la cantidad  $e$  es la carga fundamental ( $1.602 \times 10^{-19}$  C). Nuestro objetivo es estudiar el efecto que tiene el campo que generan los puntos cargados (campo cristalino) sobre los orbitales d del metal de transición. En presencia del campo cristalino (de simetría  $C_{4v}$ ) el Hamiltoniano electrónico se transforma en (ver Fig. 11)

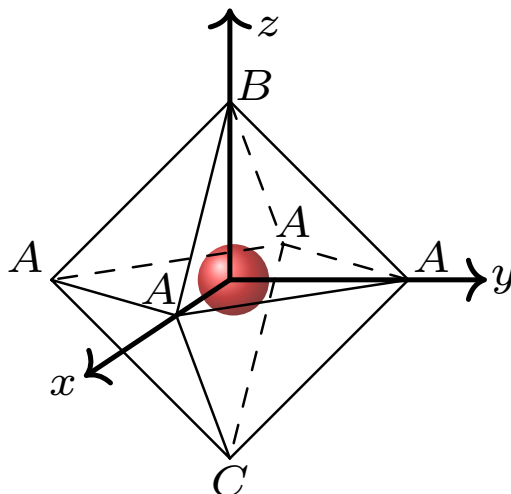
$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V}(C_{4v}) \quad (139)$$

$$= \hat{\mathcal{H}}_0 + \alpha \hbar c \left( \sum_{i=1}^4 \frac{Z_a}{|r - r_{ai}|} + \frac{Z_b}{|r - r_b|} + \frac{Z_c}{|r - r_c|} \right) \quad (140)$$

Observe que los orbitales  $nd$  del metal, las funciones  $\psi_{n2m}(r\theta\phi)$ , no son funciones propias de  $\hat{\mathcal{H}}$ . Sin embargo, podemos construir aproximaciones a las funciones propias de  $\hat{\mathcal{H}}$  empleando como base las funciones propias de  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , es decir<sup>16</sup>,

$$\chi_{n2k}(r\theta\phi) = \sum_{m=-2}^2 c_{mk} \psi_{n2m}(r\theta\phi) \quad (141)$$

<sup>16</sup>Esta idea se debe a Hans Bethe (1906–2005) y da origen a la Teoría del Campo Cristalino TCC. H. Bethe, “Termaufspaltung in Kristallen”, *Annalen der Physik* **395**, 133 (1929).

Figura 11: Sistema de referencia para campo cristalino  $C_{4v}$ .

con  $k = 1, 2, 3, 4, 5$ , o en notación de Dirac

$$|n2k\rangle = \sum_{m=-2}^2 c_{mk} |n2m\rangle \quad (142)$$

cumpliendo las ecuaciones de valores propios

$$\hat{\mathcal{H}}_0 |n2m\rangle = E_n |n2m\rangle \quad (143)$$

$$\hat{\mathcal{H}} |n2k\rangle \approx E_k |n2k\rangle. \quad (144)$$

Para encontrar los coeficientes  $c_{mk}$  y las energías  $E_k$  resolvemos la ecuación matricial

$$(H - EI)C = 0 \quad (145)$$

donde los elementos de la matriz  $H$  corresponden a

$$H_{m'm} = \langle n2m' | \hat{\mathcal{H}} | n2m \rangle \quad (146)$$

e  $I$  es la matriz identidad de  $5 \times 5$ . La solución no trivial  $C \neq (0)_{5 \times 5}$  se encuentra resolviendo el determinante secular

$$|H - EI| = 0. \quad (147)$$

Antes de calcular los elementos de matriz  $H_{m'm}$  debemos transformar el potencial del campo cristalino  $\hat{V}(C_{4v})$  a coordenadas polares esféricas para poder operar sobre los armónicos esféricos. Empleando la expansión multipolar,

$$\frac{1}{|r - r_i|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_{\leq}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell m}(\theta\phi) Y_{\ell m}^*(\theta_i\phi_i) \quad (148)$$

se puede re-escribir el potencial como

$$\hat{V}(C_{4v}) = \alpha \hbar c \left( \frac{4Z_a}{a} + \frac{Z_b}{b} + \frac{Z_c}{c} \right) + \hat{V}^{(2)} + \hat{V}^{(4)} + \hat{V}^{(4)}(O_h) + \hat{V}^{(6)} \quad (149)$$

donde

$$\hat{V}^{(2)} = \alpha \hbar c \left( \frac{Z_a r^2}{a^3} \right) \left( \frac{Z_b}{Z_a} \left( \frac{a}{b} \right)^3 + \frac{Z_c}{Z_a} \left( \frac{a}{c} \right)^3 - 2 \right) \sqrt{\frac{4\pi}{5}} Y_{20}(\theta\phi) \quad (150)$$

$$\hat{V}^{(4)} = \alpha \hbar c \left( \frac{Z_a r^4}{6a^5} \right) \left( \frac{Z_b}{Z_a} \left( \frac{a}{b} \right)^5 + \frac{Z_c}{Z_a} \left( \frac{a}{c} \right)^5 - 2 \right) 2\sqrt{4\pi} Y_{40}(\theta\phi) \quad (151)$$

$$\hat{V}^{(4)}(O_h) = \alpha \hbar c \left( \frac{Z_a r^4}{6a^5} \right) 7\sqrt{4\pi} \left( Y_{40}(\theta\phi) + \sqrt{\frac{5}{14}} Y_{44}(\theta\phi) + \sqrt{\frac{5}{14}} Y_{4-4}(\theta\phi) \right) \quad (152)$$

$$\hat{V}^{(6)} = \alpha \hbar c \sum_{i=1}^6 Z_i \sum_{\ell_{\text{par}}=6}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r^\ell}{|r-r_i|^{\ell+1}} Y_{\ell m}(\theta\phi) Y_{\ell m}^*(\theta_i\phi_i) \quad (153)$$

En las ecuaciones anteriores  $a$  representa la distancia entre el metal y los ligandos  $A$ ,  $b$  y  $c$  representan la distancia entre el metal y los ligandos  $B$  y  $C$ , respectivamente. Ahora debemos calcular todos los elementos de matriz  $H_{m'm}$ ,

$$\langle n2m' | \hat{\mathcal{H}} | n2m \rangle = \langle n2m' | \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{V}(C_{4v}) | n2m \rangle \quad (154)$$

$$= \left( E_n + \alpha \hbar c \left( \frac{4Z_a}{a} + \frac{Z_b}{b} + \frac{Z_c}{c} \right) \right) \delta_{m'm} \\ + \langle n2m' | \hat{V}^{(2)} + V^{(4)} + V^{(4)}(O_h) + \hat{V}^{(6)} | n2m \rangle \quad (155)$$

Observe que el primer término del potencial (ver Ec. (149)) es diagonal en  $m$ , es decir, su efecto es desplazar la energía de los orbitales  $nd$  una cantidad directamente proporcional a las cargas efectivas  $Z_a$ ,  $Z_b$  y  $Z_c$ , e inversamente proporcional a las distancia  $a$ ,  $b$  y  $c$  entre el metal y los ligandos (ver Fig. (12)). Para los términos sucesivos es indispensable emplear la siguiente ecuación que relaciona la integral entre 3 armónicos esféricos y los símbolos  $3j$  de Wigner<sup>17</sup>:

$$\langle \ell_1 m_1 | \ell_2 m_2 | \ell_3 m_3 \rangle = (-1)^{m_1} \sqrt{\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(2\ell_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_3 \\ -m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (156)$$

los cuales son cero a menos que se cumplan las siguientes condiciones:

$$|\ell_1 - \ell_3| \leq \ell_2 \leq \ell_1 + \ell_3 \quad (157)$$

$$-\ell_i \leq m_i \leq \ell_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (158)$$

$$m_1 + m_2 + m_3 = 0. \quad (159)$$

Con esta información es fácil demostrar que

$$\langle n2m' | V^{(6)} | n2m \rangle = 0 \quad (160)$$

$$\langle n2m' | \hat{V}^{(4)}(O_h) | n2m \rangle = (-1)^{m'} \left[ \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} + \sqrt{\frac{5}{14}} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -m' & 4 & m \end{pmatrix} + \sqrt{\frac{5}{14}} \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -m' & -4 & m \end{pmatrix} \right] \\ \times \frac{Z_a}{a^5} \sqrt{\frac{35}{2}} \langle r^4 \rangle_{n2} \quad (161)$$

con

$$\langle r^4 \rangle_{n2} = \int_0^\infty R_{n2}(r) r^4 R_{n2}(r) r^2 dr \quad (162)$$

<sup>17</sup>A. S. Wightman, “The Collected Works of Eugene Paul Wigner”, *Springer-Verlag*, Berlin–Heidelberg (1993).

Evaluando los símbolos  $3j$  de Wigner<sup>18</sup>

$$\begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \sqrt{\frac{2}{35}}, \quad \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2}{35}}, \quad \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -2 & 0 & 2 \end{pmatrix} = \frac{1}{3}\sqrt{\frac{1}{70}}, \quad \begin{pmatrix} 2 & 4 & 2 \\ -2 & 4 & -2 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \quad (163)$$

y definiendo los parámetro  $Dq$ <sup>19</sup>,  $Ds$ ,  $Dt$  y  $\lambda$  como

$$Dq := \alpha \hbar c \left( \frac{Z_a}{6a^5} \right) \langle r^4 \rangle_{n2} \quad (164)$$

$$Ds := \alpha \hbar c \left( 2 - \frac{Z_b}{Z_a} \left( \frac{a}{b} \right)^3 - \frac{Z_c}{Z_a} \left( \frac{a}{c} \right)^3 \right) \left( \frac{Z_a}{7a^3} \right) \langle r^2 \rangle_{n2} \quad (165)$$

$$Dt := \frac{2}{7} \left( 2 - \frac{Z_b}{Z_a} \left( \frac{a}{b} \right)^5 - \frac{Z_c}{Z_a} \left( \frac{a}{c} \right)^5 \right) Dq \quad (166)$$

$$\lambda := 1 - \frac{Dt}{Dq} \quad (167)$$

nos permite llegar a

$$H = \begin{pmatrix} \langle n2+2 | \\ \langle n2-2 | \\ \langle n2+1 | \\ \langle n2-1 | \\ \langle n20 | \end{pmatrix} \hat{\mathcal{H}} \begin{pmatrix} |n2+2\rangle & |n2-2\rangle & |n2+1\rangle & |n2-1\rangle & |n20\rangle \end{pmatrix} \quad (168)$$

$$= \left( E_n + \alpha \hbar c \left( \frac{4Z_a}{a} + \frac{Z_b}{b} + \frac{Z_c}{c} \right) \right) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (169)$$

$$+ \begin{pmatrix} \lambda Dq + 2Ds & 5Dq & 0 & 0 & 0 \\ 5Dq & \lambda Dq + 2Ds & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4\lambda Dq - Ds & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4\lambda Dq - Ds & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 6\lambda Dq - 2Ds \end{pmatrix} \quad (170)$$

Los cinco valores propios de la segunda matriz corresponden a

$$E(a_1) = E(m=0) = E(d_z^2) = 6Dq - 6Dt - 2Ds \quad (171)$$

$$E(e) = E(m=\pm 1) = E(d_{xz}, d_{yz}) = -4Dq + 4Dt - Ds \quad (172)$$

$$E(b_1) = E(d_{x^2-y^2}) = 6Dq - Dt + 2Ds \quad (173)$$

$$E(b_2) = E(d_{xy}) = -4Dq - Dt + 2Ds \quad (174)$$

**Complejos octaédricos.** Si  $C = B = A$  entonces tenemos un complejo octaédrico  $MA_6$  (simetría  $O_h$ ). En este caso  $Dt = Ds = 0$  y  $\lambda = 1$ , luego los orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xy}$  quedan en el nivel  $E_- = -4Dq$ , mientras que los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  quedan en el nivel  $E_+ = +6Dq$ , ambos niveles referidos a  $E_n + \alpha \hbar c(4Z_a/a + Z_b/b + Z_c/c)$  (ver Fig. 12).

<sup>18</sup>Para calcular los símbolos  $3j$  de Wigner puede emplear el siguiente enlace:  
<http://www-stone.ch.cam.ac.uk/wigner.shtml>

<sup>19</sup>Originalmente se definieron los parámetros  $D = \alpha \hbar c 35Z/4a^5$  y  $q = (2/105)\langle r^4 \rangle_{n2}$ .

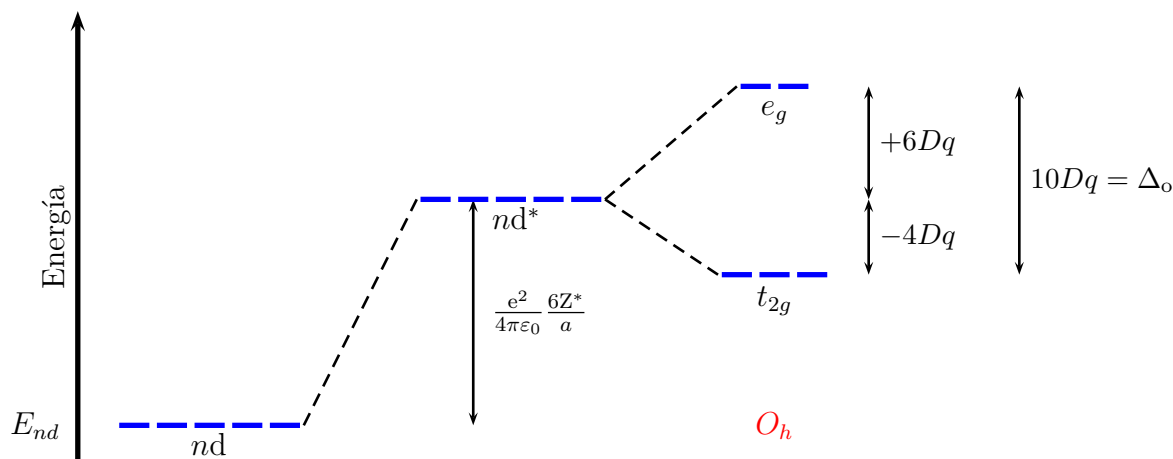


Figura 12: Desdoblamiento del nivel de energía  $E_n$  de orbitales  $nd$  debido a un campo octaédrico. Los nuevos orbitales  $nd_{t_{2g}}$  y  $nd_{e_g}$  forman, respectivamente, una base para las representaciones irreducibles  $T_{2g}$  y  $E_g$  del grupo puntual  $O_h$ .

**Complejos tetraédricos.** Continuamos con los complejos de coordinación  $MA_4$  de geometría tetraédrica (simetría  $T_d$ ). En este caso el potencial del campo cristalino será:

$$\hat{V}(T_d) = \sum_{i=1}^4 \alpha \hbar c \frac{1}{|r - r_i|} \quad (175)$$

con las cargas  $q_A = -eZ_a$  ubicadas en los puntos  $(a, a, a)/\sqrt{3}$ ,  $(-a, -a, a)/\sqrt{3}$ ,  $(a, a, -a)/\sqrt{3}$  y  $(-a, -a, -a)/\sqrt{3}$ . Siguiendo el mismo procedimiento empleado para derivar el potencial  $\hat{V}(C_{4v})$  conseguimos:

$$\hat{V}(T_d) = \alpha \hbar c \left( \frac{4Z_a}{a} \right) - \frac{4}{9} \left( \hat{V}^{(4)}(O_h) + \hat{V}^{(6)} \right) \quad (176)$$

donde  $\hat{V}^{(4)}(O_h)$  y  $\hat{V}^{(6)}$  son los mismos operadores definidos en las ecuaciones (152) y (153). Calculando los elementos de la matriz  $H$  y definiendo el parámetro  $(10Dq)_{\text{tet}}$  para campo tetraédrico

$$(10Dq)_{\text{tet}} = -\frac{4}{9} \left( \frac{1}{6} \right) \alpha \hbar c \left( \frac{Z_a \langle r^4 \rangle_{n2}}{a^5} \right) \quad (177)$$

$$= -\frac{4}{9} (10Dq)_{\text{oct}} \quad (178)$$

donde  $(10Dq)_{\text{oct}}$  es el  $10Dq$  de campo octaédrico, encontramos que los orbitales  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$  quedan en el nivel  $E_- = -(4/9)(6Dq)$  mientras que los orbitales  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  y  $d_{xy}$  quedan en el nivel  $E_+ = (4/9)(4Dq)$  (ver Fig. 13). Dado que  $\Delta_o = 10Dq$  entonces se cumple que  $\Delta_t = -(4/9)\Delta_o$ .

## 5.5 Ejercicios

1. Derive el potencial de campo cristalino tetraédrico (Eq. (176)).
2. Calule el elelemto de matriz  $\langle n2+2 | \hat{V}(C_{4v}) | n2+2 \rangle$ .
3. Calule el elelemto de matriz  $\langle n2-2 | \hat{V}(C_{4v}) | n2-2 \rangle$ .



4. Calule el elelemto de matriz  $\langle n2+1|\hat{V}(C_{4v})|n2+1\rangle$ .
5. Calule el elelemto de matriz  $\langle n2-2|\hat{V}(C_{4v})|n2-1\rangle$ .
6. Calule el elelemto de matriz  $\langle n20|\hat{V}(C_{4v})|n20\rangle$ .
7. Obtenga los vectores propios de la siguiente matriz de interacción de campo cristalino

$$\begin{pmatrix} \langle n2+2| \\ \langle n2-2| \end{pmatrix} \hat{V} \begin{pmatrix} |n2+2\rangle & |n2-2\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda Dq + 2Ds & 5Dq \\ 5Dq & \lambda Dq + 2Ds \end{pmatrix} \quad (179)$$

y dibuje el correspondiente orbital  $\psi(r\theta\phi) = \langle r\theta\phi|\psi\rangle$  asociado a cada vector propio.

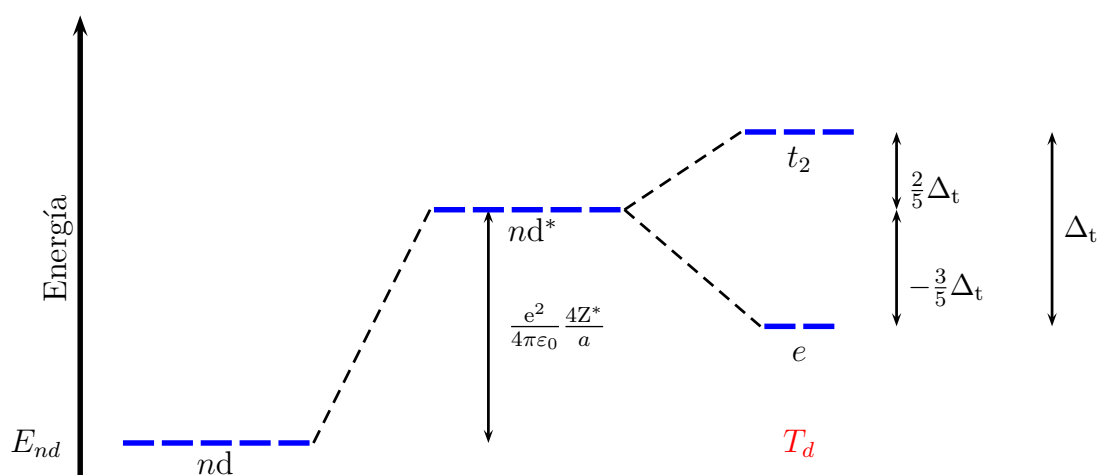


Figura 13: Desdoblamiento del nivel de energía  $E_n$  de orbitales  $nd$  debido a un campo tetraédrico. Los nuevos orbitales  $nd_e$  y  $nd_{t_2}$  forman, respectivamente, una base para las representaciones irreducibles  $E$  y  $T_2$  del grupo puntual  $T_d$ .

## 6 Complejos de metales de transición

En las secciones anteriores vimos cómo las posiciones de los ligandos, representados por cargas puntuales, desdoblan energéticamente los orbitales  $nd$  del metal de transición en el complejo de coordinación. Específicamente nos ocupamos de complejos octaédricos  $ML_6$  y de complejos tetraédricos  $ML_4$ . Sin embargo, la química de los complejos de coordinación es amplia y otras geometrías como la cuadrado planar, trigonal bipyramidal, pirámide de base cuadrada, entre otras, también aparecen. El procedimiento para determinar el desdoblamiento energético de los orbitales  $d$  en los diversos campos cristalinos es análogo al estudiado en el caso octaédrico, por tanto, no nos ocupamos del desarrollo matemático repetitivo, en lugar de ello daremos por hecho que los orbitales  $d$  se desdoblan en funciones que pertenecen a determinadas representaciones irreducibles del grupo puntual al que pertenece el campo cristalino generado por los ligandos. En la Figura 14 se listan los orbitales que resultan del desdoblamiento energético de orbitales  $nd$  en campos de distintas simetrías. En el caso

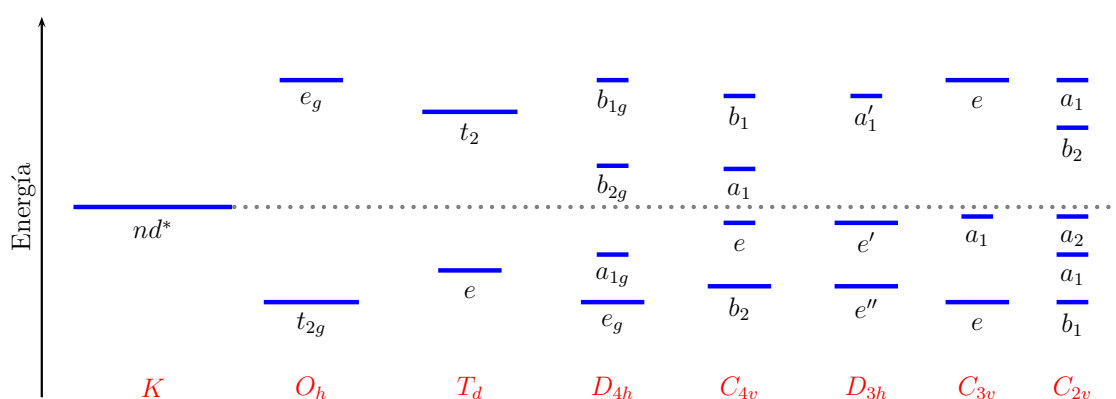


Figura 14: Desdoblamiento energético de los orbitales  $d$  debido a campos de distintas simetrías. **El orden de los orbitales de acuerdo a sus energías en las simetrías  $D_{4h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $D_{3h}$ ,  $C_{3v}$  y  $C_{2v}$  puede variar dependiendo de la geometría del complejo.**

de complejos con simetría  $D_{4h}$  como el  $ML_4$  cuadrado planar o  $ML_4L'_2$  (como ejemplo tenemos el  $[PtCl_4]^{2-}$  y el  $trans-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ ), el desdoblamiento energético de orbitales es el siguiente:<sup>20</sup>

$$E(a_{1g}) = 6Dq - 2Ds - 6Dt \quad (180)$$

$$E(b_{1g}) = 6Dq + 2Ds - Dt \quad (181)$$

$$E(e_g) = -4Dq - Ds + 4Dt \quad (182)$$

$$E(b_{2g}) = -4Dq + 2Ds - Dt. \quad (183)$$

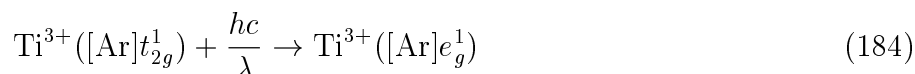
Note que  $L' = L$  implica simetría  $O_h$  y por tanto  $Ds = Dt = 0$ ,  $(a_{1g}, b_{1g}) \rightarrow e_g$ , y  $(b_{2g}, e_g) \rightarrow t_{2g}$ . Si el complejo se aproxima a una simetría  $C_{4v}$  (como ejemplo tenemos el  $VO(acac)_2$ ) entonces la operación de simetría de inversión desaparece y las siguientes transformaciones deben hacerse  $a_{1g} \rightarrow a_1$ ,  $b_{1g} \rightarrow b_1$ ,  $b_{2g} \rightarrow b_2$ ,  $e_g \rightarrow e$  en las ecuaciones anteriores.

### 6.1 La serie espectroquímica

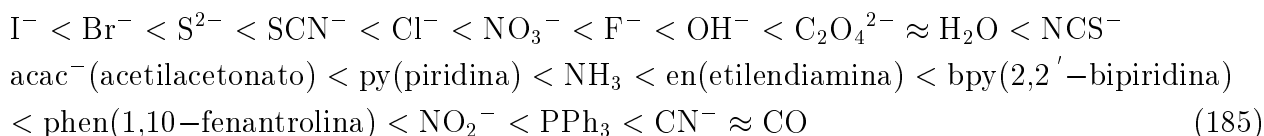
Ya vimos que la teoría del campo cristalino nos indica, dependiendo de la simetría del campo, cómo se dividen energéticamente los orbitales  $d$  del metal de transición. Por ejemplo, en el complejo de

<sup>20</sup>Brian N. Figgis, "Ligand Field Theory", Chapter 6, *University of Western Australia, Nedlands, Australia and Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, USA*.

coordinación  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  los orbitales d del  $\text{Ti}^{3+}$  se dividen en orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ . Así, en el complejo de coordinación hexaacuotitanio(III), la configuración electrónica del  $_{22}\text{Ti}^{3+}$  será  $[\text{Ar}]t_{2g}^3$  en lugar de  $[\text{Ar}]3d^1$  (cuando el titanio está solo). El valor de  $\Delta_o$  ( $10Dq$ ) corresponde a la diferencia de energía que hay entre los niveles  $t_{2g}$  y  $e_g$ . De esta forma la transición electrónica



que ocurre en la región visible ( $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 750 \text{ nm}$ ) del espectro electromagnético, proporciona el valor  $\Delta_o$  ó  $10Dq$ . Para el  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  se encuentra que la longitud de onda mas larga de máxima absorción es de 490 nm dando lugar a  $10Dq = 2.53 \text{ eV} = 20408 \text{ cm}^{-1}$ . Es natural pensar que el valor de  $10Dq$  dependa del ligando, y de hecho este es el caso. Experimentalmente se ha observado que la “fuerza” relativa entre ligandos para desdoblar energéticamente los orbitales d depende poco o casi nada del metal de transición. Por ejemplo, en los complejos de cromo, entre el  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ , el  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , el  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , y el  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ , el hexaclorocromato(III) es el menos afectado (menor valor de  $10Dq$ ), seguido del hexaacuocromo(III) y el hexaaminocromo(III), y por último el hexacianocromato(III) (mayor valor de  $10Dq$ ). Lo mismo sucede con el cobalto, el  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  es el menos afectado por el campo cristalino, seguido por el  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  y por último el  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ . El  $[\text{CoCl}_6]^{3-}$  no se forma. En conclusión, la “fuerza” relativa entre ligandos para desdoblar los orbitales d en los casos mencionados es  $\text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{CN}^-$ . Las observaciones con distintos ligandos han dado lugar a un orden según la “fuerza” de desdoblamiento energético de los orbitales d. A tal orden se le conoce como *serie espectroquímica de Tsuchida*, la cual se lista a continuación



A los ligandos del extremo izquierdo (antes del agua) se les conoce como ligandos de *campo débil*, mientras que a los ligandos del extremo derecho (después del amoníaco) se les conoce como ligandos de *campo fuerte*.

## 6.2 Energía de estabilización de campo cristalino

La energía de estabilización de campo cristalino, Crystal Field Stabilization Energy *CFSE*, es una medida de la energía que favorece la formación de un campo cristalino de determinada simetría frente a la formación de un campo cristalino hipotético de simetría esférica teniendo en cuenta sólo la energía electrónica de los orbitales d ocupados. La energía de estabilización es en realidad una aproximación poco sólida, ya que la repulsión Culombica entre electrones se tiene en cuenta de forma aproximada (sólo cuando dos electrones se encuentran en un mismo orbital). Como ejemplo podemos analizar los iones  $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{2+}$  en campos octaédricos. En campo octaédrico la energía de estabilización del  $\text{Cr}^{3+}([\text{Ar}]t_{2g}^3)$  será (ver figura 14):

$$CFSE[\text{Cr}^{3+}([\text{Ar}]t_{2g}^3)] = E(O_h) - E(K) = (-4Dq \times 3) - (0Dq \times 3) = -12Dq \quad (186)$$

pero para el  $\text{Cr}^{2+}([\text{Ar}]t_{2g}^4)$  sería:

$$CFSE[\text{Cr}^{2+}([\text{Ar}]t_{2g}^4)] = (-4Dq \times 4 + P) - (0Dq \times 4) = -16Dq + P \quad (187)$$

donde  $P$  representa el aumento de repulsión Culombica entre dos electrones de espín opuestos cuando se ubican en el mismo orbital espacial  $t_{2g}$ . Al término  $P$  también se le conoce como *energía*

de emparejamiento. Si en cambio consideramos la configuración  $\text{Cr}^{2+}([\text{Ar}]t_{2g}^3e_g^1)$ , la energía de estabilización sería:

$$CFSE[\text{Cr}^{2+}([\text{Ar}]t_{2g}^3e_g^1)] = (-4Dq \times 3 + 6Dq \times 1) - (0Dq \times 4) = -6Dq \quad (188)$$

encontrándose que el término  $P$  no aparece. La diferencia de energías entre las dos configuraciones posibles para el  $\text{Cr}^{2+}$  en campo octaédrico es:

$$CFSE[\text{Cr}^{2+}([\text{Ar}]t_{2g}^4)] - CFSE[\text{Cr}^{2+}([\text{Ar}]t_{2g}^3e_g^1)] = -10Dq + P. \quad (189)$$

Concluimos que,

- Si  $10Dq > P$  entonces la energía de estabilización favorecerá a la configuración electrónica  $\text{Cr}^{2+}([\text{Ar}]t_{2g}^4)$ , llamado caso de *espín bajo* (2 electrones desapareados con igual espín), que coincide con el caso de campo fuerte.
- Si  $10Dq < P$  entonces la energía de estabilización favorecerá a la configuración electrónica  $\text{Cr}^{2+}([\text{Ar}]t_{2g}^3e_g^1)$ , llamado caso de *espín alto* (4 electrones desapareados con igual espín), que coincide con el caso de campo débil.

En la práctica se observa que la configuración electrónica del  $\text{Cr}^{2+}$  en el complejo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  es  $[\text{Ar}]t_{2g}^3e_g^1$ , mientras que en el complejo  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$  es  $[\text{Ar}]t_{2g}^4$ . Compare estas observaciones con la serie espectroquímica (ver Ec. (185)). En el siguiente capítulo estudiaremos los niveles de energía de los complejos de coordinación con más detalle, yendo más allá del simple parámetro  $P$  (energía de emparejamiento). Para un uso correcto de la energía de emparejamiento ver *J. Chem. Educ.* **76**, 134 (1999). La Tabla 7 reúne las energías de estabilización para complejos  $d^n$  en campos octaédricos.

Tabla 7: Energía de estabilización de campo cristalino  $CFSE$  para complejos octaédricos.

$d^n$	Configuración	Espín	Energía
$d^1$	$t_{2g}^1$	–	$-4Dq$
$d^2$	$t_{2g}^2$	–	$-8Dq$
$d^3$	$t_{2g}^3$	–	$-12Dq$
$d^4$	$t_{2g}^4$	bajo	$-16Dq + P$
	$t_{2g}^3e_g^1$	alto	$-6Dq$
$d^5$	$t_{2g}^5$	bajo	$-20Dq + 2P$
	$t_{2g}^3e_g^2$	alto	0
$d^6$	$t_{2g}^6$	bajo	$-24Dq + 2P$
	$t_{2g}^4e_g^2$	alto	$-4Dq$
$d^7$	$t_{2g}^6e_g^1$	bajo	$-18Dq + P$
	$t_{2g}^5e_g^2$	alto	$-8Dq$
$d^8$	$t_{2g}^6e_g^2$	–	$-12Dq$
$d^9$	$t_{2g}^6e_g^3$	–	$-6Dq$
$d^{10}$	$t_{2g}^6e_g^4$	–	0

Finalmente se recomienda complementar el estudio de la teoría del campo cristalino con los siguientes tutoriales:

- <https://app.jove.com/es/science-education/11461/crystal-field-theory-octahedral-complexes?language=Spanish>
- <https://app.jove.com/es/science-education/11462/crystal-field-theory-tetrahedral-and-square-planar-complexes?language=Spanish>

### 6.3 Propiedades magnéticas

La susceptibilidad magnética molar  $\chi_M$  de una sustancia se puede relacionar con la magnitud del momento dipolar magnético molecular  $\vec{\mu}$  a través de la ley de Curie<sup>21</sup>

$$\chi_M = \frac{N_A \mu^2}{3RT} \quad (190)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $R$  la constante de los gases ideales y  $T$  la temperatura absoluta. Despejando de la ecuación anterior el momento dipolar magnético y reemplazando los valores de las constantes se obtiene

$$\mu = 2.84 \sqrt{\chi_M T} \mu_B. \quad (191)$$

En la ecuación anterior  $\mu$  queda expresada en magnetones de Bohr, 1 magnetón de Bohr  $\mu_B$  se define como  $e\hbar/2m_e$  y equivale a  $5.788 \text{ eVtesla}^{-1}$  ( $0.4668 \text{ cm}^{-1}\text{tesla}^{-1}$ ), donde  $e$  es la carga fundamental,  $\hbar$  la constante de Planck reducida y  $m_e$  la masa del electrón en reposo. Así, al medirse la susceptibilidad magnética de una sustancia  $\chi_M$  se puede estimar el momento dipolar magnético  $\mu$  de las moléculas que reaccionan al campo magnético aplicado. Si se asume que no hay acoplamiento espín-orbita (no válido para lantánidos y actínidos y en ocasiones para la segunda serie de transición y nunca para la tercera serie de transición), el momento dipolar magnético de una molécula se puede aproximar a

$$\mu = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \mu_B \quad (192)$$

donde  $L$  y  $S$  corresponden al momento angular orbital total y momento de espín total, respectivamente. Para los estados  $^{2S+1}A$ ,  $^{2S+1}E$  y en general los  $^{2S+1}T$  de los complejos de metales de transición se puede hacer la aproximación  $L \approx 0$  dando origen al momento dipolar magnético de sólo espín

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)} \mu_B. \quad (193)$$

La ecuación anterior se puede emplear para estimar la susceptibilidad magnética molar de un complejo a partir de su configuración electrónica y compararse con el valor experimental medido. En general el momento dipolar magnético de sólo espín produce un límite inferior de la susceptibilidad magnética molar, es decir, experimentalmente se encuentra una susceptibilidad magnética mayor al valor teórico calculado con la fórmula de sólo espín. La Tabla 8 agrupa algunas medidas experimentales de momentos dipolar magnético de metales en complejos de coordinación. Existen varios métodos para medir la susceptibilidad paramagnética de un material, uno de ellos es el método de Evans<sup>22</sup>. Se recomienda ver el siguiente enlace donde se emplea el método de Evans para medir la susceptibilidad paramagnética del acetilacetato de hierro  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .

<https://bibliotecavirtual.uis.edu.co:4029/v/10304/the-evans-method>

### 6.4 Ejercicios

1. Dibuje el orbital atómico  $3d_{z^2}$ .
2. Obtenga los orbitales reales  $3d_{x^2-y^2}$  y  $3d_{xy}$  a partir de los orbitales  $|322\rangle$  y  $|32-2\rangle$  y dibújelos.

<sup>21</sup>La ley de Curie establece que la susceptibilidad magnética de un material es inversamente proporcional a la temperatura absoluta,  $\chi_M = C/T$ . La ley falla considerablemente a bajas temperaturas y cuando se aplican campos magnéticos fuertes.

<sup>22</sup>D. F. Evans, "The Determination of the Paramagnetic Susceptibility of Substances in Solution by Nuclear Magnetic Resonance", *J. Chem. Soc.* 2003 (1959).

Tabla 8: Momentos magnéticos experimentales de metales de transición en complejos.

	Ti(III)	Cr(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(III)	Ni(II)	Cu(II)
$e^-$ desapareados	1	3	4	5	1	2	1
$\mu(\text{exp})/\mu_B$	1.73	3.70-3.90	5.10-5.70	5.70-6.0	2.0-2.5	2.80-3.50	1.70-2.20

3. Obtenga los orbitales reales  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  a partir de los orbitales  $|321\rangle$  y  $|32-1\rangle$  y dibújelos.
4. Ordene los orbitales d reales ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ) de menor a mayor energía en los siguientes campos cristalinos:

- (a)  $C_{3v}$  (c)  $D_{3h}$  (e)  $T_d$   
 (b)  $C_{4v}$  (d)  $D_{4h}$  (f)  $O_h$

Justifique su respuesta. Tenga en cuenta que el orden depende de la geometría molecular que emplee. Un estudio reciente<sup>23</sup> ha demostrado que para complejos  $D_{4h}$  con ligandos fuertes el orden de energía de orbitales cambia a:  $E(d_{xy}) < E(d_{xz}) = E(d_{yz}) < E(d_{z^2}) < E(d_{x^2-y^2})$ .

5. Calcule la energía de estabilización de campo cristalino en los siguientes complejos de coordinación y escriba en cada caso la información adicional que se necesita para reportar la respuesta correcta.

- (a)  $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$  (b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (c)  $[\text{FeCl}_4]^-$

6. Escriba la configuración electrónica del metal de transición en cada uno de los siguientes complejos:

- (a)  $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$  (c)  $[\text{FeCl}_4]^-$  (e)  $[\text{NiF}_4]^{2-}$   
 (b)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  (d)  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  (f)  $[\text{Mo}(\text{CO})_5]$

7. Empleando la fórmula de sólo espín, calcule el momento dipolar paramagnético de los siguientes complejos y compare los resultados con los valores reportados en la Tabla 8.

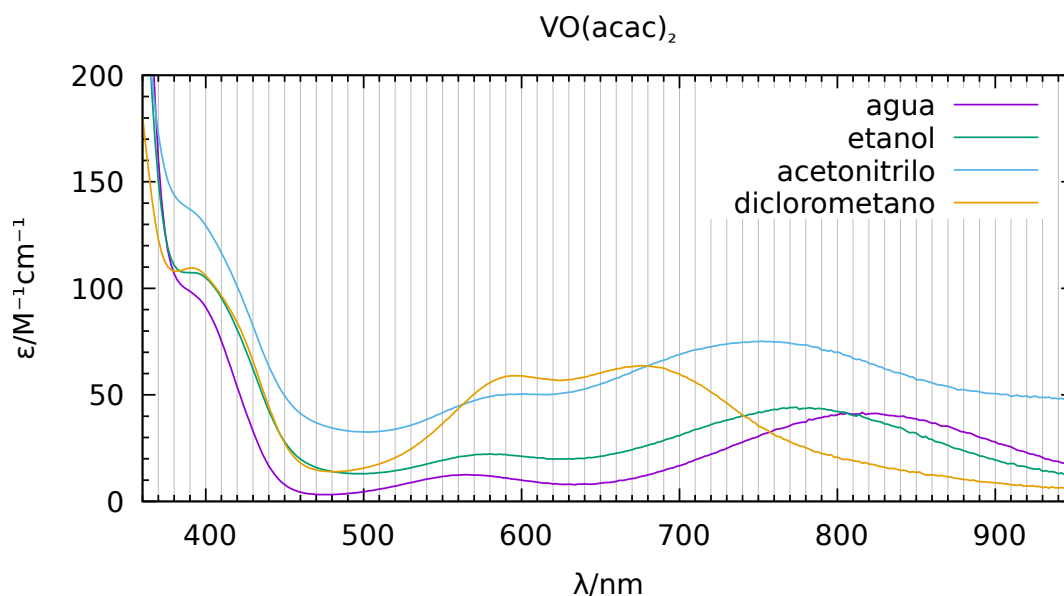
- (a)  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  (c)  $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$  (e)  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$   
 (b)  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$  (d)  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

8. El compuesto de coordinación  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  sublima a  $165^\circ\text{C}$ . Si se repite el experimento de Stern–Gerlach con  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  en lugar de plata, ¿Cuántos haces moleculares debería mostrar la placa reveladora? Justifique su respuesta.

9. La siguiente figura muestra el espectro de absorción del bis(acetilacetato)oxovanadio(IV) en varios solventes. Calcule los parámetros de campo cristalino  $Dq$ ,  $Ds$  y  $Dt$  para cada caso y analice sus resultados.<sup>24</sup>

<sup>23</sup>*Inorg. Chem.* **58**, 15202 (2019).

<sup>24</sup>*Inorg. Chem.* **1**, 111 (1962), *J. Chem. Educ.* **61**, 1102 (1984), *Inorg. Chem.* **35**, 3885 (1996)



### Módulo III

## Espectros UV-Vis-NIR de Compuestos de Coordinación

- Shriver & Atkins, “Química Inorgánica 4 ed.”, *McGraw-Hill* (2008), capítulo 19.
- B. N. Figgis and M. A. Hitchman, “Ligand field theory and its applications”, *Wiley-VCH* (2000)
- C. J. Ballhausen, “Introduction to Ligand Field Theory”, *McGraw-Hill* (1962)
- T. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, “Multiplets of Transition-Metals Ions in Crystals”, *Academic Press* (1970)

## 7 Términos espectroscópicos atómicos de metales de transición

### 7.1 Acoplamiento Russell-Saunders

Repasemos el tema de los niveles de energía de los metales de transición cuando estos se encuentran libres. Considere como ejemplo el ion  $\text{Cr}^{4+}$ . Su configuración electrónica de mínima energía corresponde a

$${}_{24}\text{Cr}^{4+} : [\text{Ar}]3d^2. \quad (194)$$

Contamos entonces con 5 orbitales d ( $d_{-2}, d_{-1}, d_0, d_1, d_2$ ) para ubicar 2 electrones. Los electrones tienen espín  $s = 1/2$ , por tanto a cada electrón se le puede asignar uno de los dos valores posibles de la componente en  $z$  del espín, es decir  $+1/2$  ó  $-1/2$ , a veces representados por  $\uparrow$  ( $m_s = +1/2$ ) y  $\downarrow$  ( $m_s = -1/2$ ). En total tenemos  $(2\ell + 1)(2s + 1) = 5 \times 2 = 10$  posibles combinaciones de números cuánticos ( $m, m_s$ ) para asignar a cada electrón. Recuerde que el principio de exclusión de Pauli nos prohíbe asignar el mismo conjunto de números cuánticos ( $n, \ell, m_\ell, m_s$ ) a dos electrones. Los números cuánticos  $n$  y  $\ell$  para los electrones 3d del ion  $\text{Cr}^{4+}$  corresponden a 3 y 2 respectivamente. Los números cuánticos  $m_\ell$  y  $m_s$  están libres para ser asignados a los 2 electrones d. Cada asignación corresponde en realidad a una configuración electrónica distinta, también conocida como *microestado*. En general el número de microestados posibles  $\Omega$  para  $n$  electrones en  $k$  orbitales de espín se calcula como

$$\Omega = \binom{k}{n} = \frac{k!}{n!(k-n)!} \quad (195)$$

Así, para el ion  $\text{Cr}^{4+}$  tenemos

$$\Omega(d^2) = \binom{10}{2} = \frac{10!}{2!(10-2)!} = \frac{10 \times 9 \times 8!}{2 \times 8!} = 45 \quad (196)$$

es decir, 45 microestados.



La Tabla 9 reúne los 45 microestados para sistemas  $d^2$  (2 electrones en orbitales  $d$ ). La columna derecha exhibe los valores de  $M_L$  y  $M_S$  correspondientes a la proyección en  $z$  del momento angular orbital total y momento angular de espín total, respectivamente. Los valores de  $M$  y  $M_S$  se calculan como

$$M_L = \sum_{i=1}^n m_{\ell}(i) \quad (197)$$

$$M_S = \sum_{i=1}^n m_s(i) \quad (198)$$

donde  $n$  es el número de electrones,  $m_{\ell}(i)$  es la proyección en  $z$  del momento angular orbital y  $m_s(i)$  es la proyección en  $z$  del momento angular de espín para el electrón  $i$ . La combinación  $(M_L, M_S)$  se conoce como acoplamiento Russell-Saunders y da lugar a los *términos espectroscópicos*. Los términos espectroscópicos, en este caso términos de Russell-Saunders, son agrupaciones de microestados con igual energía de acuerdo a la multiplicidad de momento angular total  $2L + 1$  y a la multiplicidad de espín total  $2S + 1$ . Un término espectroscópico se representa como  $^{2S+1}L$ . Para  $L = 0$  se emplea la letra S, para  $L = 1$  la letra P, para  $L = 2$  la letra D, para  $L = 3$  la letra F, para  $L = 4$  la letra G y se continúa en orden alfabético conforme aumenta  $L$ . La multiplicidad total o número de microestados de cada término espectroscópico será entonces  $\Omega(^{2S+1}L) = (2L + 1)(2S + 1)$ . La siguiente tabla, conocida como tabla de Slater, indica el número de microestados con los mismos valores de  $M_L$  y  $M_S$ .

$M_S \backslash M_L$	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4
-1		1	1	2	2	2	1	1	
0	1	2	3	4	5	4	3	2	1
+1		1	1	2	2	2	1	1	

La tabla de Slater permite encontrar los valores de  $L$  y  $S$  dado que

$$M_L = -L, -L + 1, \dots, L - 1, L \quad (199)$$

$$M_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S. \quad (200)$$

Tabla 9: Microestados para átomos de configuración electrónica terminadas en  $d^2$ .

-2	-1	0	+1	+2	$M_L, M_S$
↑	↑				-3, +1
↑		↑			-2, +1
↑			↑		-1, +1
↑				↑	0, +1
↑↓					-4, 0
↑	↓				-3, 0
↑		↓			-2, 0
↑			↓		-1, 0
↑				↓	0, 0
↓	↑				-3, 0
↓		↑			-2, 0
↓			↑		-1, 0
↓				↑	0, 0
↓	↓				-3, -1
↓		↓			-2, -1
↓			↓		-1, -1
↓				↓	0, -1
	↑	↑			-1, +1
	↑		↑		0, +1
	↑			↑	+1, +1
	↑↓				-2, 0
	↑	↓			-1, 0
	↑		↓		0, 0
	↑			↓	+1, 0
	↓	↑			-1, 0
	↓		↑		0, 0
	↓			↑	+1, 0
	↓	↓			-1, -1
	↓		↓		0, -1
	↓			↓	+1, -1
		↑	↑		+1, +1
		↑		↑	+2, +1
		↑↓			0, 0
		↑	↓		+1, 0
		↑		↓	+2, 0
		↓	↑		+1, 0
		↓		↑	+2, 0
		↓	↓		+1, -1
		↓		↓	+2, -1
			↑	↑	+3, +1
			↑↓		+2, 0
			↑	↓	+3, 0
			↓	↑	+3, 0
			↓	↓	+3, -1
				↑↓	+4, 0

Tabla 10: Términos espectroscópicos de Russell-Saunders para configuraciones  $d^n$ 

Configuración	Microestados	Niveles de energía	Estado fundamental	Estados excitados
$d^1, d^9$	10	1	$^2D$	
$d^2, d^8$	45	5	$^3F$	$^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
$d^3, d^7$	120	8	$^4F$	$^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P$
$d^4, d^6$	210	16	$^5D$	$^3H, ^3G, ^3F, ^3F, ^3D, ^3P, ^3P$ $^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S$
$d^5$	252	16	$^6S$	$^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G$ $^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S$

Así para el  $Cr^{4+}$ , de los 45 microestados, 21 se agrupan en el término  $^3F$ , 9 en el término  $^3P$ , 9 en el término  $^1G$ , 5 en el término  $^1D$  y 1 en el término  $^1S$ . Cada término define un nivel de energía en el átomo. Para el  $V^{3+}$ , y en general para configuraciones  $d^2$ , el nivel de menor energía o estado fundamental corresponde al término espectroscópico  $^3F$ . El estado fundamental se identifica primero por el término de mayor multiplicidad de espín (1<sup>ra</sup> regla de Hund), y si hay varios términos con mayor multiplicidad de espín, el término de mayor momento angular orbital total  $L$  será el de mínima energía o estado fundamental (2<sup>da</sup> regla de Hund). La Tabla 10 reúne el número de microestados, el número de niveles de energía y los términos espectroscópicos que resultan de las configuraciones  $d^n$  con  $1 \leq n \leq 9$ . Así, de los 45 microestados que origina la configuración  $d^2$ , 21 de se agrupan en el nivel de menor energía, el  $^3F$ . Esto quiere decir que la repulsión electrón-electrón es igual en todos ellos.

## 7.2 Los parámetros de Racah $B$ y $C$

En la sección anterior vimos que el estado fundamental de un átomo de configuración electrónica terminada en  $d^2$  corresponde al término Russell-Saunders  $^3F(d^2)$ , el cual lo conforman 21 microestados. Así, el estado de dos partículas  $|^3F(d^2)M_L M_S\rangle$  se puede escribir como una combinación lineal de los 21 microestados:

$$|^3F(d^2)M_L M_S\rangle = \sum_{m_\ell(1)} \sum_{m_\ell(2)} \sum_{m_s(1)} \sum_{m_s(2)} C_{m_\ell(1)m_\ell(2)m_s(1)m_s(2)}^{M_L M_S} |m_\ell(1)m_s(1)\rangle \otimes |m_\ell(2)m_s(2)\rangle \quad (201)$$

que da lugar a 21 nuevos microestados todos de igual energía  $E(^3F(d^2))$ . La energía de repulsión electrón-electrón, que es igual para los 21 microestados, se puede calcular como

$$U(^3F(d^2)) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle ^3F(d^2) | r_{12}^{-1} | ^3F(d^2) \rangle \quad (202)$$

y en general como

$$U(^{2S+1}L(d^n)) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle ^{2S+1}L(d^n) | \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} | ^{2S+1}L(d^n) \rangle. \quad (203)$$

Es posible demostrar que las energías de repulsión electrónica se pueden expresar en términos de tres parámetros  $A, B$  y  $C$ , conocidos como parámetros de Racah.<sup>25</sup> Por ejemplo, para el término  $^3F(d^2)$  la integral de repulsión es igual a  $A - 8B$ , es decir,

$$U(^3F(d^2)) = A - 8B \quad (204)$$

<sup>25</sup>G. Racah, "Theory of Complex Spectra. II", *Phys. Rev.* **62**, 438 (1942).

mientras que para el término  $^3P(d^2)$  la repulsión electrónica es igual a  $A + 7B$ ,

$$U(^3P(d^2)) = A + 7B. \quad (205)$$

Los parámetros de Racah pueden obtenerse a partir de medidas experimentales, por ejemplo si consideramos la transición electrónica  $^3P(d^2) \leftarrow ^3F(d^2)$  obtenemos

$$\Delta E = E(^3P(d^2)) - E(^3F(d^2)) \quad (206)$$

$$= U(^3P(d^2)) - U(^3F(d^2)) \quad (207)$$

$$= (A + 7B) - (A - 8B) \quad (208)$$

$$= 15B. \quad (209)$$

Así, midiendo la absorción  $^3P(d^2) \leftarrow ^3F(d^2)$  en el laboratorio para un ion, por ejemplo el  $V^{3+}$ , se encuentra<sup>26</sup>  $B = 861.7 \text{ cm}^{-1}$ . La Tabla 12 contiene las energías de repulsión electrónica en función de los parámetros de Racah para algunos términos Russell-Saunders asociados a las configuraciones electrónicas  $d^n$ . Por otro lado, para las transiciones electrónicas entre microestados, existen varias

Tabla 11: Parámetros de Racah para algunos iones libres. Tomado de Y. Tanabe and S. Sugano *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 766 (1954).

$M^{2+}$	$B/\text{cm}^{-1}$	$C/\text{cm}^{-1}$	$M^{3+}$	$B/\text{cm}^{-1}$	$C/\text{cm}^{-1}$
Ti <sup>2+</sup>	695	2910			
V <sup>2+</sup>	755	3257	V <sup>3+</sup>	862	3815
Cr <sup>2+</sup>	810	3565	Cr <sup>3+</sup>	918	4133
Mn <sup>2+</sup>	860	3850	Mn <sup>3+</sup>	965	4450
Fe <sup>2+</sup>	917	4040	Fe <sup>3+</sup>	1015	4800
Co <sup>2+</sup>	971	4497	Co <sup>3+</sup>	1065	5120
Ni <sup>2+</sup>	1030	4860	Ni <sup>3+</sup>	1115	5450

reglas de selección<sup>27</sup>. Una de las reglas de selección es la conservación de la multiplicidad de espín  $2S + 1$ . Es decir, las transiciones  $\Delta(2S + 1) \neq 0$  normalmente no se observan en los espectros de fotoabsorción/fotoemisión, ya que son muy débiles para ser detectadas. Así, para los iones  $Cr^{4+}$  y  $Cr^{3+}$  se espera una única transición en el espectro de fotoabsorción,  $^3P \leftarrow ^3F$  y  $^4P \leftarrow ^4F$ , respectivamente. En la Tabla 13 se reportan los niveles de energía del  $Cr^{4+}$  y del  $Cr^{3+}$  en fase gaseosa.

## 7.3 Ejercicios

1. Considere los siguientes iones

<sup>26</sup>En espectroscopía electrónica de metales de transición la diferencia de energía entre dos niveles  $\Delta E$  se suele expresar en términos del número de onda  $\tilde{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$ . Recuerde que  $\Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\tilde{\nu}$ , donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  la velocidad de la luz en el vacío,  $\nu$  la frecuencia,  $\lambda$  la longitud de onda, y  $\tilde{\nu}$  el número de onda. Así, la energía puede expresarse en J, eV, ó  $\text{cm}^{-1}$  (esta última debe multiplicarse por  $hc$  para obtener verdaderas unidades de energía).  $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J} = 8065.73 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>27</sup>Una regla de selección indica si una transición es permitida o no bajo ciertas circunstancias. Si la regla de selección indica que la transición no es permitida, entonces ésta transición en general no se observará en el espectro, pero puede observarse con muy baja intensidad, es decir, la transición sí ocurre pero con muy poca probabilidad.

Tabla 12: Energías de repulsión de términos Russell-Saunders para configuraciones  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^4$  y  $d^5$ . Sólo se muestran algunos términos. En el Apéndice B se muestran todas las expresiones.

$^{2S+1}L(d^2)$	$^3F$	$^1D$	$^3P$	$^1G$	$^1S$
Expresión de Racah	$A - 8B$	$A - 3B + 2C$	$A + 7B$	$A + 4B + 2C$	$A + 14B + 7C$
$^{2S+1}L(d^3)$	$^4F$	$^4P$	$^2H$	$^2P$	$^2G$
Expresión de Racah	$3A - 15B$	$3A$	$3A - 6B + 3C$	$3A - 6B + 3C$	$3A - 11B + 3C$
$^{2S+1}L(d^4)$	$^5D$	$^3D$	$^3G$	$^3H$	$^1I$
Expresión de Racah	$6A - 21B$	$6A - 5B + 4C$	$6A - 12B + 4C$	$6A - 17B + 4C$	$6A - 15B + 6C$
$^{2S+1}L(d^5)$	$^6S$	$^4P$	$^4D$	$^4F$	$^4G$
Expresión de Racah	$10A - 35B$	$10A - 28B + 7C$	$10A - 18B + 5C$	$10A - 13B + 7C$	$10A - 25B + 5C$

Tabla 13: Niveles de energía del  $Cr^{4+}(g):[Ar]3d^2$  y del  $Cr^{3+}(g):[Ar]3d^3$ . La separación energética de estos niveles se debe a la repulsión electrón-electrón entre los dos y tres electrones de valencia ubicados en distintos orbitales d (que dan lugar distintos microestados). Tomado de: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**, 317 (1977).

Término	$^3F$	$^1D$	$^3P$	$^1G$	$^1S$			
E[Cr $^{4+}$ ]/cm $^{-1}$	0	13188	15492	22019	51146			
Término	$^4F$	$^4P$	$^2G$	$^2P$	$^2D$	$^2H$	$^2F$	$^2D$
E[Cr $^{3+}$ ]/cm $^{-1}$	0	14059	15052	19439	20650	21066	34363	52975

- $Ti^{3+}$
- $Cr^{2+}$
- $Cr^{3+}$
- $Fe^{2+}$
- $Fe^{3+}$
- $Co^{2+}$
- $Co^{3+}$
- $Ni^{2+}$
- $Cu^{+}$
- $Cu^{2+}$
- $Zn^{2+}$
- $Ti^{4+}$

- (a) Calcule el número de microestados que resultan de la configuración electrónica de mínima energía y determine el término espectroscópico Russell-Saunders para el estado fundamental de cada uno.
  - (b) ¿Cuántos microestados tiene el estado fundamental en cada uno de los sistemas atómicos anteriores? Nota: no hace falta encontrar todos los términos espectroscópicos, sólo el correspondiente al estado fundamental.
  - (c) Prediga el número de señales de absorción permitidas por el espín para cada uno de los sistemas atómicos. Use la Tabla 10 como referencia.
2. Calcule la longitud de onda en nanómetros para la transición  $^3P \leftarrow ^3F$  del  $V^{3+}$ . ¿A cuál región del espectro electromagnético corresponde?
  3. Calcule la longitud de onda en nanómetros para la transición  $^4P \leftarrow ^4F$  del  $Cr^{3+}$ . ¿A cuál región del espectro electromagnético corresponde?
  4. Empleando los datos de la Tabla 13 y las expresiones de la Tabla 12, calcule los parámetros de Racah  $B$  y  $C$  para el  $Cr^{4+}$  y compare con los valores reportados en la Tabla 11.

5. Empleando los datos de la Tabla 11 y las expresiones de la Tabla 12, calcule la longitud de onda de la radiación emitida en la transición  $\text{Cr}^{3+}({}^2\text{G}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}({}^4\text{F}) + h\nu$ . ¿A cuál región del espectro electromagnético pertenece la transición?

## 8 Términos espectroscópicos moleculares de compuestos de coordinación

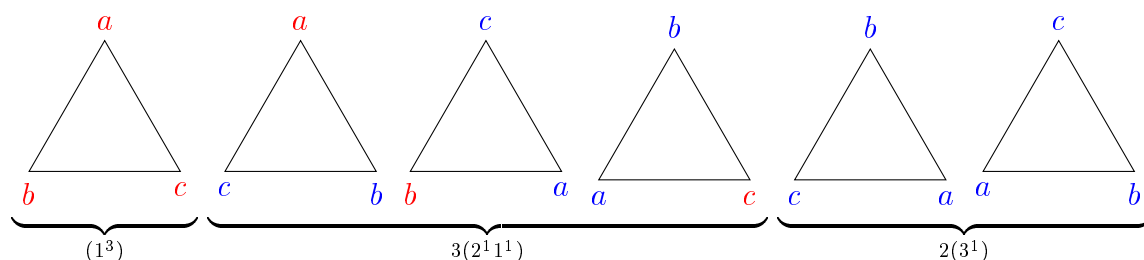
Primero debemos resaltar que las señales en los espectros UV-Vis causadas por transiciones entre orbitales d en complejos centrosimétricos (complejos que poseen la operación de simetría inversión  $\hat{i}$ ) son débiles, es decir, el coeficiente de atenuación molar  $\varepsilon$  escasamente supera los  $100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Esto se debe a la regla de selección de Laporte<sup>28</sup>, la cual establece que bajo la aproximación dipolar<sup>29</sup>, las transiciones entre orbitales de igual paridad (*gerade* ó *ungerade*) son prohibidas. Así, las transiciones d-d se observan como señales débiles debido a efectos que van más allá de la aproximación dipolar, la cual es razonablemente buena.

### 8.1 Grupos de permutaciones

Existe un método en teoría de grupos que permite encontrar los términos espectroscópicos  ${}^{2S+1}\Gamma$  de moléculas simétricas.<sup>30</sup> Recuerde que  $2S + 1$  es la multiplicidad de espín mientras que  $\Gamma$  es la representación irreducible del grupo puntual  $G$  a la que pertenece la parte espacial de la función de onda electrónica. El método se puede emplear para complejos de metales de transición. Como se trata de un sistema de  $n$  electrones (fermiones), la función de onda total  $\Psi(1, 2, \dots, n)$  debe ser antisimétrica:

$$\hat{P}_{ij}\Psi(1, 2, \dots, i, j, \dots, n) = -\Psi(1, 2, \dots, j, i, \dots, n) \quad (210)$$

donde  $\hat{P}_{ij}$  es el operador de permutación de dos partículas. Si la parte del espín de la función de onda es simétrica con el intercambio de dos electrones, entonces la parte espacial de la función de onda tendrá que ser antisimétrica con dicho intercambio. Si por el contrario la parte del espín resulta ser antisimétrica, entonces la parte espacial tendrá que ser simétrica. Se puede demostrar que el conjunto de todos los intercambios o permutaciones de coordenadas de una función de onda es un grupo. A estos grupos se les llama grupos de permutaciones o grupos simétricos  $S_n$  de  $n$  elementos. En las Tablas 23, 24, 25 y 26 se listan los caracteres de las representaciones irreducibles de los grupos simétricos de 2, 3, 4 y 5 elementos. Antes de estudiar sistemas de electrones, por ejemplo los términos espectroscópicos del complejo  $[\text{Cr}(\text{oxalato})_3]^{3-}$ , es conveniente dar una breve introducción sobre los grupos simétricos. Considere un sistema de 3 puntos a los que denotamos  $a, b, c$  y los disponemos en los vértices de un triángulo. Luego procedemos a efectuar todas las permutaciones posibles y obtenemos:



<sup>28</sup>O. Laporte, and W F. Meggers, "Some Rules of Spectral Structure", *J.O.S.A. & R.S.I.* **11**, 459 (1925).

<sup>29</sup>La aproximación dipolar asume que la longitud de onda de la radiación es mucho mayor que la longitud de la molécula con la que interactúa. Cuando se trabaja en la aproximación dipolar, las transiciones entre niveles de igual paridad son prohibidas, es decir, no se observan en los espectros, y si se observan son señales muy débiles.

<sup>30</sup>D. I. Ford, "Molecular Terms Symbols by Group Theory", *J. Chem. Educ.* **49**, 336 (1972).

Entonces  $(1^3)$  corresponde al elemento identidad, no permutar nada. Existen *tres* permutaciones en las que se intercambian dos vértices y se deja un vértice invariante. Estas tres permutaciones pertenecen a una misma clase, denotada como  $(2^1 1^1)$ . Por último existen *dos* permutaciones en las que se intercambian los tres vértices. Estas dos últimas permutaciones pertenecen a una misma clase, denotada  $(3^1)$ . En la notación que hemos empleado  $(x_1^{y_1} x_2^{y_2} \dots)$ , la base  $x_i$  indica una partición de elementos permutados entre sí, mientras que el exponente  $y_i$  indica cuántas particiones de ese tipo existen en esa permutación. Así este grupo, llamado  $S_3$ , posee  $3! = 6$  elementos, cada elemento corresponde a una permutación. Puede demostrarse que el número de permutaciones de un conjunto de  $n$  elementos es  $n!$ . Los elementos del grupo  $S_3$  organizados por clases corresponden a  $\{(1^3), 3(2^1 1^1), 2(3^1)\}$ . De la teoría de grupos deducimos entonces que deben existir 3 representaciones irreducibles para este grupo. Recuerde que los caracteres de las representaciones irreducibles de elementos, en este caso permutaciones, que pertenezcan a una misma clase serán iguales. Como debe existir una irrep totalmente simétrica tendremos necesariamente que

$$[3^1] = \frac{1}{\sqrt{6}} (1, 1, 1, 1, 1, 1)^T \quad (211)$$

donde  $[3^1]$  es la irrep totalmente simétrica. Las otras dos irreps  $[2^1 1^1]$  y  $[1^3]$  deben satisfacer el teorema de la ortogonalidad:  $\langle [2^1 1^1], [2^1 1^1] \rangle = 1$ ,  $\langle [1^3], [1^3] \rangle = 1$ ,  $\langle [2^1 1^1], [3^1] \rangle = 0$ ,  $\langle [1^3], [3^1] \rangle = 0$ ,  $\langle [2^1 1^1], [1^3] \rangle = 0$ . Además, deben existir dos irreps unidimensionales y una irrep bidimensional puesto que  $1^2 + 1^2 + 2^2 = 6$ . Con esta información es posible encontrar los caracteres de las dos irreps faltantes:

$$[2^1 1^1] = \frac{1}{\sqrt{6}} (2, 0, 0, 0, -1, -1)^T \quad (212)$$

$$[1^3] = \frac{1}{\sqrt{6}} (1, -1, -1, -1, 1, 1)^T. \quad (213)$$

La tabla de caracteres del grupo simétrico  $S_3$  se muestra en la Tabla 24. Compare la tabla de caracteres del grupo simétrico  $S_3$  con la tabla de caracteres del grupo puntual  $C_{3v}$ . Se dice entonces que los grupos  $S_3$  y  $C_{3v}$  son isomorfos, es decir, hay una correspondencia uno a uno entre los elementos del grupo  $S_3$  y los elementos del grupo  $C_{3v}$ . Si pensamos el triángulo *a, b, c* como las posiciones de los átomos de hidrógeno de una molécula de amoníaco es fácil de ver que la operación de simetría  $\hat{E}$  corresponde a la permutación  $(1^3)$ , los tres planos verticales  $\hat{\sigma}_v(1)$ ,  $\hat{\sigma}_v(2)$  y  $\hat{\sigma}_v(3)$  corresponden a las tres permutaciones  $(2^1 1^1)$ , mientras que las dos rotaciones  $\hat{C}_3^1$  y  $\hat{C}_3^2$  corresponden a las dos permutaciones  $(3^1)$ .

### 8.1.1 Diagramas de Young

Un diagrama de Young es un arreglo de casillas por filas donde cada fila tiene un número igual o menor de casillas que la fila anterior. Los diagramas de Young permiten encontrar de manera rápida las irreps de los grupos simétricos. Por ejemplo, para el grupo  $S_2$  se obtienen dos diagramas de Young:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline \end{array} = [2^1] \quad (214)$$

$$\begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} = [1^2] \quad (215)$$

donde  $[2^1]$  indica que hay una fila de dos casillas y  $[1^2]$  indica que hay dos filas de una casilla cada una. Para  $S_3$  se obtienen los siguientes diagramas:

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline & & \\ \hline \end{array} = [3^1] \quad (216)$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline \end{array} = [2^1 1^1] \quad (217)$$

$$\begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \\ \hline \end{array} = [1^3] \quad (218)$$

Note que  $[3^1]$ ,  $[2^1 1^1]$  y  $[1^3]$  son las irreps de  $S_3$  obtenidas en la sección anterior. Cuando en un diagrama de Young se intercambian filas por columnas y el diagrama resultante es también un diagrama de Young, se dice que el diagrama resultante es el conjugado del diagrama original. Las irreps de diagramas de Young conjugados son también irreps conjugadas. Así, en el grupo  $S_3$ , las irreps  $[1^3]$  y  $[3^1]$  son irreps conjugadas entre sí. Las irreps que son conjugadas entre sí son de gran importancia en el procedimiento para construir funciones de onda antisimétricas pues el producto directo entre dos irreps conjugadas contiene una y solo una vez la irrep totalmente antisimétrica  $[1^n]$ , es decir, si  $\Gamma_j$  es una irrep de  $S_n$  y  $\bar{\Gamma}_j$  su irrep conjugada, entonces  $[1^n] \in \langle \bar{\Gamma}_j, \Gamma_j \rangle$ . Como la función de onda multielectrónica total (que depende de las coordenadas espaciales y de espín) debe ser antisimétrica y por tanto pertenece a la irrep totalmente antisimétrica  $[1^n]$ , entonces, si la parte de espín pertenece a la irrep  $\Gamma_j$ , necesariamente la parte espacial debe pertenecer a la irrep conjugada  $\bar{\Gamma}_j$ . Se puede demostrar que los caracteres de la representación reducible  $\Omega'$  de la parte espacial de la función de onda que se transforma a través de las operaciones de simetría  $\hat{R}$  del grupo puntual que genera la base de funciones de la irrep  $\Omega$  satisfacen la siguiente ecuación:

$$\chi_{\Omega'}(R) = \frac{1}{n!} \sum_{c \in S_n} h_c \chi_{\bar{\Gamma}_j}(P_c) (\chi_{\Omega}^{b_1}(R^1) \chi_{\Omega}^{b_2}(R^2) \dots \chi_{\Omega}^{b_n}(R^n)). \quad (219)$$

A continuación ilustraremos cómo se aplica la Ecuación (219) a sistemas específicos.

1. Configuración  $t_{2g}^2$ . Considere una configuración electrónica terminada en  $t_{2g}^2$ , la cual genera 15 microestados. Con ayuda de los diagramas de Young, es posible encontrar las multiplicidades de espín y las respectivas irreps a la que pertenece cada multiplicidad de espín. Usando la primera fila para electrones con espines  $+1/2$  y la segunda fila para electrones con espines  $-1/2$  se obtiene:

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \quad 2S + 1 = 3 \quad \text{Triplete} \rightarrow \text{irrep} : [2^1] \quad (220)$$

$$\begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \downarrow \\ \hline \end{array} \quad 2S + 1 = 1 \quad \text{Singulete} \rightarrow \text{irrep} : [1^2] \quad (221)$$

Así, tendremos estados tripletes y singuletes. Para encontrar los términos espectroscópicos  $^{2S+1}\Gamma$  debemos tener en cuenta que la función de onda total debe ser antisimétrica. Por tanto la irrep de la parte espacial de la función de onda debe ser la irrep conjugada de la irrep de la parte espinorial. Como la irrep del singulete es  $[1^2]$ , de la tabla de caracteres del grupo simétrico  $S_2$ , descubrimos que la parte espacial pertenece a la irrep  $[2^1]$  (ver Tabla 23). La parte espacial del triplete (irrep  $[2^1]$ ) pertenecerá entonces a la irrep  $[1^2]$ . Los caracteres de la

representación reducible  $\Omega'$  de la parte espacial compatibles con cada multiplicidad de espín se calcula con la Ecuación (219) y se obtiene

$${}^1\Gamma_{[2^1]} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \vdots \\ \chi_{\Omega}^2(R_c) + \chi_{\Omega}(R_c^2) \\ \vdots \end{pmatrix}_{N_c \times 1} \quad (222)$$

$${}^3\Gamma_{[1^2]} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \vdots \\ \chi_{\Omega}^2(R_c) - \chi_{\Omega}(R_c^2) \\ \vdots \end{pmatrix}_{N_c \times 1} \quad (223)$$

donde  $c = \{1, \dots, N_c\}$  representa una clase del grupo puntual y  $N_c$  es el número de clases del grupo puntual. Para un complejo octaédrico de configuración  $t_{2g}^2$  se emplea entonces la irrep  $\Omega = T_2$  del grupo puntual  $O$ , que es equivalente a emplear la irrep  $T_{2g}$  del grupo puntual  $O_h$  dado que  $O$  es subgrupo de  $O_h$ , y obtenemos

$${}^1\Gamma_{[2^1]} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \chi_{T_2}^2(E) + \chi_{T_2}(EE) \\ \chi_{T_2}^2(C_3) + \chi_{T_2}(C_3C_3) \\ \chi_{T_2}^2(C_2) + \chi_{T_2}(C_2C_2) \\ \chi_{T_2}^2(C_4) + \chi_{T_2}(C_4C_4) \\ \chi_{T_2}^2(C_4^2) + \chi_{T_2}(C_4^2C_4^2) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \chi_{T_2}^2(E) + \chi_{T_2}(E) \\ \chi_{T_2}^2(C_3) + \chi_{T_2}(C_3) \\ \chi_{T_2}^2(C_2) + \chi_{T_2}(E) \\ \chi_{T_2}^2(C_4) + \chi_{T_2}(C_4^2) \\ \chi_{T_2}^2(C_4^2) + \chi_{T_2}(E) \end{pmatrix} \quad (224)$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (3)^2 + 3 \\ (0)^2 + 0 \\ (1)^2 + 3 \\ (-1)^2 - 1 \\ (-1)^2 + 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 \\ 0 \\ 2 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} \quad (225)$$

$${}^3\Gamma_{[1^2]} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (3)^2 - 3 \\ (0)^2 - 0 \\ (1)^2 - 3 \\ (-1)^2 + 1 \\ (-1)^2 - 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (226)$$

proyectando sobre cada una de las representaciones irreducibles del grupo  $O$  llegamos a

$${}^1\Gamma_{[2^1]} = {}^1A_1 \oplus {}^1E \oplus {}^1T_2 \quad (227)$$

$${}^3\Gamma_{[1^2]} = {}^3T_1 \quad (228)$$

y regresando al grupo  $O_h$  obtenemos

$${}^1\Gamma_{[2^1]} = {}^1A_{1g} \oplus {}^1E_g \oplus {}^1T_{2g} \quad (229)$$

$${}^3\Gamma_{[1^2]} = {}^3T_{1g} \quad (230)$$

ya que  $g \times g = g$ . Así, los términos espectroscópicos de un metal de transición  $d^2$  en un campo octaédrico y de configuración electrónica  $t_{2g}^2$  son:  ${}^1A_{1g}$ ,  ${}^1E_g$ ,  ${}^1T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}$ .

2. Configuración  $t_{2g}^3$ . Considere una configuración electrónica terminada en  $t_{2g}^3$ , la cual genera 20 microestados. Para la parte de espín se tiene que:

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array} \quad 2S + 1 = 4 \quad \text{Cuadruplete} \rightarrow \text{irrep} : [3^1] \quad (231)$$

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \uparrow & \uparrow \\ \hline \downarrow & \\ \hline \end{array} \quad 2S + 1 = 2 \quad \text{Doblete} \rightarrow \text{irrep} : [2^1 1^1]. \quad (232)$$



Haciendo uso de la Ecuación (219) se obtiene para la parte espacial:

$${}^2\Gamma_{[2^1 1^1]} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} \vdots \\ 2\chi_{\Omega}^3(R_c) + (3)(0)\chi_{\Omega}(R_c^2)\chi_{\Omega}(R_c^1) + (2)(-1)\chi_{\Omega}(R_c^3) \\ \vdots \end{pmatrix}_{N_c \times 1} \quad (233)$$

$$= \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \vdots \\ \chi_{\Omega}^3(R_c) - \chi_{\Omega}(R_c^3) \\ \vdots \end{pmatrix}_{N_c \times 1} \quad (234)$$

$${}^4\Gamma_{[1^3]} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} \vdots \\ \chi_{\Omega}^3(R_c) + (3)(-1)\chi_{\Omega}(R_c^2)\chi_{\Omega}(R_c^1) + (2)(1)\chi_{\Omega}(R_c^3) \\ \vdots \end{pmatrix}_{N_c \times 1} \quad (235)$$

$$= \frac{1}{6} \begin{pmatrix} \vdots \\ \chi_{\Omega}^3(R_c) - 3\chi_{\Omega}(R_c^2)\chi_{\Omega}(R_c^1) + 2\chi_{\Omega}(R_c^3) \\ \vdots \end{pmatrix}_{N_c \times 1} \quad (236)$$

$$(237)$$

Para un complejo octaédrico de configuración  $t_{2g}^3$  se emplea entonces la irrep  $\Omega = T_2$  del grupo puntual  $O$ , que es equivalente a emplear la irrep  $T_{2g}$  del grupo puntual  $O_h$  dado que  $O$  es subgrupo de  $O_h$ , y obtenemos

$${}^2\Gamma_{[2^1 1^1]} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \chi_{T_2}^3(E) - \chi_{T_2}(EEE) \\ \chi_{T_2}^3(C_3) - \chi_{T_2}(C_3C_3C_3) \\ \chi_{T_2}^3(C_2) - \chi_{T_2}(C_2C_2C_2) \\ \chi_{T_2}^3(C_4) - \chi_{T_2}(C_4C_4C_4) \\ \chi_{T_2}^3(C_4^2) - \chi_{T_2}(C_4^2C_4^2C_4^2) \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \chi_{T_2}^3(E) - \chi_{T_2}(E) \\ \chi_{T_2}^3(C_3) - \chi_{T_2}(C_3) \\ \chi_{T_2}^3(C_2) - \chi_{T_2}(C_2) \\ \chi_{T_2}^3(C_4) - \chi_{T_2}(C_4) \\ \chi_{T_2}^3(C_4^2) - \chi_{T_2}(C_4^2) \end{pmatrix} \quad (238)$$

$$= \frac{1}{3} \begin{pmatrix} (3)^3 - (3) \\ (0)^3 - (3) \\ (1)^3 - (1) \\ (-1)^3 - (-1) \\ (-1)^3 - (-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 8 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (239)$$

$${}^4\Gamma_{[1^3]} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} \chi_{T_2}^3(E) - 3\chi_{T_2}(EE)\chi_{T_2}(E) + 2\chi_{T_2}(EEE) \\ \chi_{T_2}^3(C_3) - 3\chi_{T_2}(C_3C_3)\chi_{T_2}(C_3) + 2\chi_{T_2}(C_3C_3C_3) \\ \chi_{T_2}^3(C_2) - 3\chi_{T_2}(C_2C_2)\chi_{T_2}(C_2) + 2\chi_{T_2}(C_2C_2C_2) \\ \chi_{T_2}^3(C_4) - 3\chi_{T_2}(C_4C_4)\chi_{T_2}(C_4) + 2\chi_{T_2}(C_4C_4C_4) \\ \chi_{T_2}^3(C_4^2) - 3\chi_{T_2}(C_4^2C_4^2)\chi_{T_2}(C_4^2) + 2\chi_{T_2}(C_4^2C_4^2C_4^2) \end{pmatrix} \quad (240)$$

$$= \frac{1}{6} \begin{pmatrix} \chi_{T_2}^3(E) - 3\chi_{T_2}(E)\chi_{T_2}(E) + 2\chi_{T_2}(E) \\ \chi_{T_2}^3(C_3) - 3\chi_{T_2}(C_3)\chi_{T_2}(C_3) + 2\chi_{T_2}(C_3) \\ \chi_{T_2}^3(C_2) - 3\chi_{T_2}(C_2)\chi_{T_2}(C_2) + 2\chi_{T_2}(C_2) \\ \chi_{T_2}^3(C_4) - 3\chi_{T_2}(C_4)\chi_{T_2}(C_4) + 2\chi_{T_2}(C_4) \\ \chi_{T_2}^3(C_4^2) - 3\chi_{T_2}(C_4^2)\chi_{T_2}(C_4^2) + 2\chi_{T_2}(C_4^2) \end{pmatrix} \quad (241)$$

$$= \frac{1}{6} \begin{pmatrix} (3)^3 - 3(3)(3) + 2(3) \\ (0)^3 - 3(0)(0) + 2(3) \\ (1)^3 - 3(3)(1) + 2(1) \\ (-1)^3 - 3(-1)(-1) + 2(-1) \\ (-1)^3 - 3(3)(-1) + 2(-1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (242)$$

Proyectando sobre las irreps de  $O$  y regresando al grupo  $O_h$  se deduce que

$${}^2\Gamma_{[2^11^1]} = {}^2E_g \oplus {}^2T_{1g} \oplus {}^2T_{2g} \quad (243)$$

$${}^4\Gamma_{[1^3]} = {}^4A_{2g}. \quad (244)$$

Por tanto la configuración  $t_{2g}^3$  da origen a los términos  ${}^4A_{2g}$ ,  ${}^2E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$  y  ${}^2T_{2g}$ .

3. Configuración  $t_{2g}^3e_g^1$ . En este caso encontramos dos conjuntos de electrones equivalentes: 3 electrones en orbitales  $t_{2g}$  y un electrón en uno de los orbitales  $e_g$ . Para encontrar los términos espectroscópicos recurrimos al producto directo o producto tensorial entre representaciones irreducibles. De la configuración  $t_{2g}^3$  tenemos

$$\{t_2^3\} = {}^4A_2 \oplus {}^2E \oplus {}^2T_1 \oplus {}^2T_2 \quad (245)$$

mientras que de la configuración  $e_g^1$  tenemos

$$\{e^1\} = {}^2E \quad (246)$$

luego

$$\{t_2^3e^1\} = \{t_2^3\} \otimes \{e^1\} \quad (247)$$

$$= ({}^4A_2 \oplus {}^2E \oplus {}^2T_1 \oplus {}^2T_2) \otimes ({}^2E) \quad (248)$$

$$= ({}^4A_2 \otimes {}^2E) \oplus ({}^2E \otimes {}^2E) \oplus ({}^2T_1 \otimes {}^2E) \oplus ({}^2T_2 \otimes {}^2E) \quad (249)$$

$$= ({}^5E \oplus {}^3E) \oplus ({}^1A_1 \oplus {}^1A_2 \oplus {}^1E + {}^3A_1 \oplus {}^3A_2 \oplus {}^3E) \oplus ({}^1T_1 \oplus {}^1T_2 \oplus {}^3T_1 \oplus {}^3T_2) \oplus ({}^1T_1 \oplus {}^1T_2 \oplus {}^3T_1 \oplus {}^3T_2) \quad (250)$$

$$= {}^5E \oplus {}^2^3E \oplus {}^3A_1 \oplus {}^3A_2 \oplus {}^2^3T_1 \oplus {}^2^3T_2 \oplus {}^1A_1 \oplus {}^1A_2 \oplus {}^1E \oplus {}^2^1T_1 \oplus {}^2^1T_2 \quad (251)$$

Regresemos a la descripción de los complejos de coordinación. En este caso, el metal de transición se encontrará en un campo octaédrico, es decir, coordinado con 6 ligandos. Estos ligandos pueden ser de campo débil, de campo intermedio o de campo fuerte. Los extremos campo débil y campo fuerte permiten describir la estructura electrónica del metal de transición de dos maneras:

1. En el caso de campo débil, la repulsión electrónica entre los electrones de orbitales d será el término importante en el Hamiltoniano mientras que el campo octaédrico será una pequeña perturbación.
2. En el caso de campo fuerte, el campo octaédrico hará las veces de término importante en el Hamiltoniano mientras que la repulsión electrónica puede considerarse como una pequeña perturbación.

Esto es razonable, imagine un campo octaédrico infinitesimalmente pequeño  $\Delta_o \rightarrow 0$ , luego, la estructura electrónica del metal se asemejará mucho a la estructura del átomo libre (en ausencia de campos), y por tanto su estructura electrónica estará determinada por los términos espectroscópicos de Russell-Saunders. A continuación analizaremos los dos límites.

## 8.2 Límite de campo débil

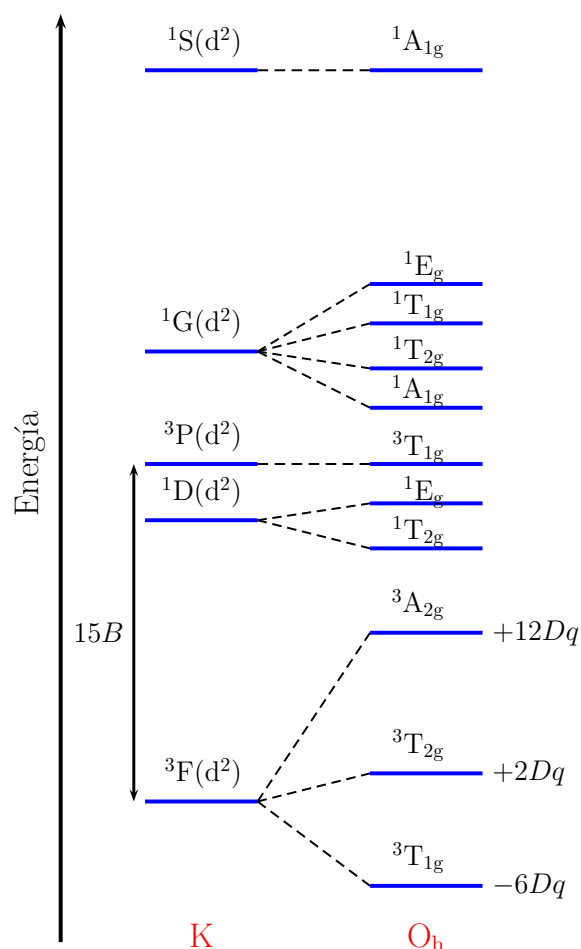


Figura 15: Desdoblamiento del nivel  $^3F$  en un campo de simetría  $O_h$ .

Analicemos primero lo que le ocurre a un metal de transición de configuración electrónica  $nd^1$  en un campo octaédrico débil. Su estado fundamental corresponde al término espectroscópico  $^2D$ . Como no hay repulsión electrónica, las funciones de onda de un electrón (orbitales), representarán el estado  $^2D$ . En el módulo anterior aprendimos que los orbitales d en un campo octaédrico se desdoblan en orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$ . Puede demostrarse<sup>31</sup> que los términos espectroscópicos se desdoblan de igual manera a como se desdoblan los orbitales espaciales teniendo en cuenta el momento angular orbital. Así, el nivel o término espectroscópico  $^2D$ , el cual se compone de 10 microestados ( $2 \times 5$ ), se desdobla en un nivel o término  $^2T_{2g}$  (compuesto de 6 microestados,  $2 \times 3$ ) y un nivel o término  $^2E_g$  (compuesto de 4 microestados,  $2 \times 2$ ). En ese orden de ideas, si pensamos en el  $V^{3+}$  cuya configuración electrónica es  $[Ar]d^2$  y estado fundamental  $^3F$  cuando está aislado, entonces al pasar a un campo octaédrico débil el término espectroscópico  $^3F$  dará origen a los términos o niveles de energía  $^3T_{1g}$ ,  $^3T_{2g}$  y  $^3A_{2g}$ . La Figura 15 muestra los niveles de energía del átomo libre y el desdoblamiento del nivel  $^3F$  en campo octaédrico para la configuración electrónica  $d^2$ .

<sup>31</sup>Esta demostración está por fuera del alcance de esta asignatura. Se advierte que la estrategia a emplear es la misma que se usó en la Teoría del Campo Cristalino, expresar el término de repulsión electrón-electrón  $1/r_{12}$  en términos de los armónicos esféricos (expansión multipolar). La demostración también se puede hacer empleando la Teoría de Grupos: D. I. Ford, "Molecular Term Symbols by Group Theory", *J. Chem. Educ.* **49**, 336 (1972).

### 8.3 Límite de campo fuerte

Discutamos ahora la configuración electrónica  $d^2$  en un campo octaédrico fuerte. El estado fundamental corresponde a la configuración  $t_{2g}^2$  la cual da lugar a 15 microestados (6 orbitales de espín para 2 electrones). ¿Cómo encontramos los términos espectroscópicos si los orbitales  $t_{2g}$  no son funciones propias de  $\hat{L}_z$ , es decir, no tienen un valor de  $m$  definido? La teoría de grupos nos proporciona una respuesta: como tenemos 2 electrones en orbitales  $t_{2g}$ , efectuamos el producto directo entre el vector de caracteres de la representación irreducible (irrep)  $T_{2g}$ ,

$$\begin{aligned}\Gamma_{(t_{2g})^2} &= T_{2g} \times T_{2g} & (252) \\ &= (+3, 0, +1, -1, -1, +3, -1, 0, -1, +1) \\ &\quad \times (+3, 0, +1, -1, -1, +3, -1, 0, -1, +1) \\ &= (+9, 0, +1, +1, +1, +9, +1, 0, +1, +1)\end{aligned}$$

que puede descomponerse como

$$\Gamma_{(t_{2g})^2} = {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g}. \quad (253)$$

Así, la configuración  $t_{2g}^2$  da origen a los términos  ${}^3T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g}$  en el límite de campo octaédrico fuerte.<sup>32</sup> De manera análoga, las configuraciones de estados excitados  $t_{2g}^1e_g^1$  y  $e_g^2$  dan origen a los términos  ${}^3T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}$ ,  ${}^1T_{2g}$ ,  ${}^1T_{1g}$  y  ${}^3A_{2g}$ ,  ${}^1E_g$ ,  ${}^1A_{1g}$  respectivamente.

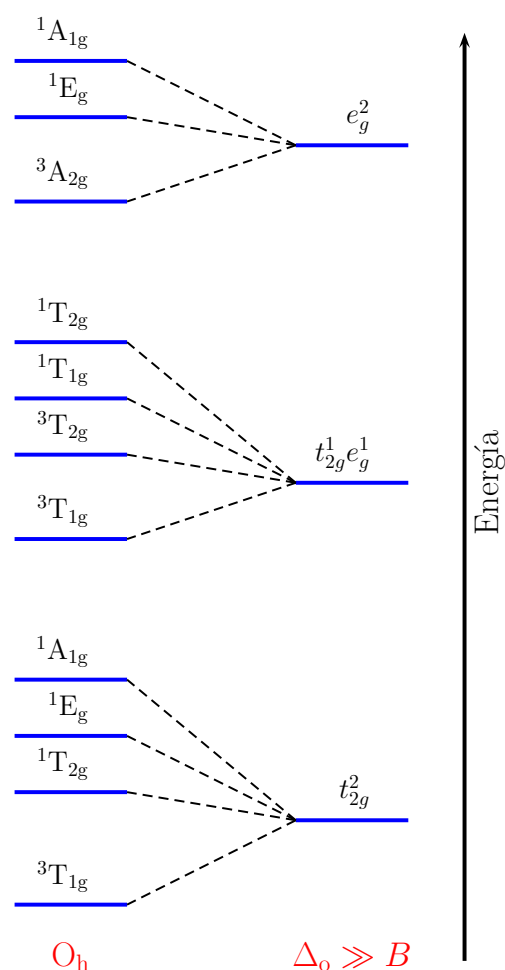


Figura 16: Desdoblamiento de las configuraciones  $t_{2g}^2$ ,  $t_{2g}^1e_g^1$  y  $e_g^2$  en un campo de simetría  $O_h$ .

### 8.4 Diagramas de correlación

Es adecuado asumir que un átomo de configuración electrónica  $d^2$  cuando forma complejos con ligandos de distinta naturaleza pasa gradualmente de un ambiente de campo débil hasta un ambiente de campo fuerte. Los términos espectroscópicos de ambos extremos se correlacionan entre sí bajo la regla de no entrecruzamiento (las líneas que conectan dos niveles de igual simetría no pueden cortarse entre sí). A un diagrama de este tipo se le conoce como diagrama de correlación de niveles de energía.

#### 8.4.1 Diagramas de Tanabe-Sugano y diagramas auxiliares

Un diagrama de Tanabe-Sugano es un diagrama de correlación que relaciona la diferencia de energía  $\Delta E$  entre los niveles de una configuración  $d^n$ , la repulsión electrónica entre electrones  $d$  parametrizada por el parámetro de Racah  $B$ , y el desdoblamiento energético entre orbitales  $10Dq$ . Los diagramas de Tanabe-Sugano son útiles para explicar las señales que aparecen en los espectros de absorción/emisión UV-Vis en compuestos de coordinación. En un diagrama de Tanabe-Sugano

<sup>32</sup>Una forma alterna de obtener estos términos espectroscópicos se encuentra en: *J. Chem. Educ.* **84**, 151 (2007).

el eje  $y$  representa la energía medida desde el estado fundamental en unidades de  $B$ , mientras que el eje  $x$  representa la fuerza del campo cristalino  $10Dq$  también en unidades de  $B$ , es de esta forma como se presentan en los textos de química inorgánica. La Figura 17 muestra los diagramas de Tanabe-Sugano normalizados a  $B$  para las configuraciones electrónicas  $d^2$  y  $d^3$  en un ambiente octaédrico. En el apéndice C se incluyen todos los diagramas de Tanabe-Sugano para las configuraciones  $d^n$  en campos cúbicos (octaédricos y tetraédricos). En la siguiente sección daremos un ejemplo de cómo se emplean estos diagramas.

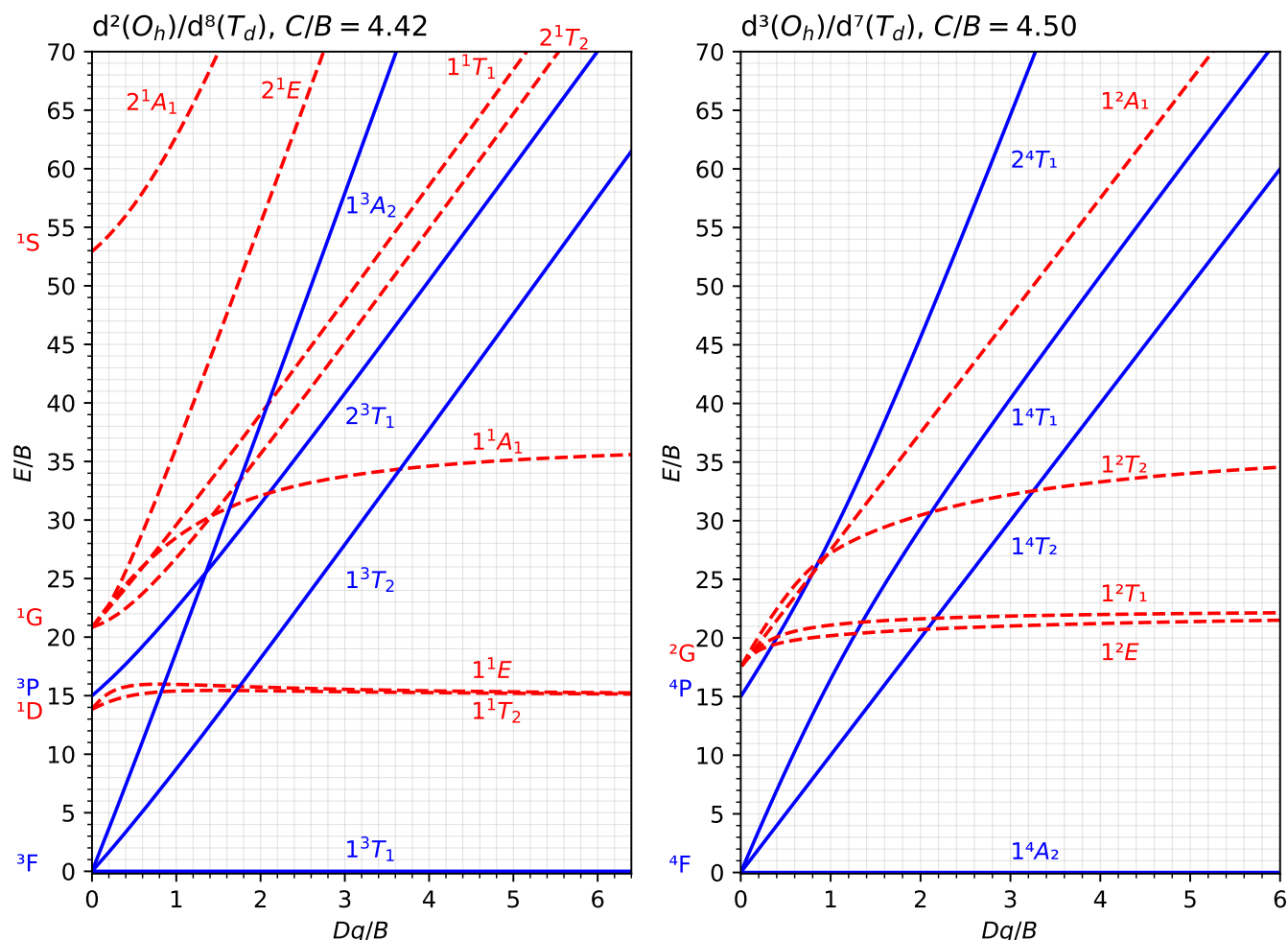


Figura 17: Diagramas de Tanabe-Sugano para las configuraciones  $d^2$  y  $d^3$  en campo octaédrico.

#### 8.4.2 Cálculo de los parámetros $Dq$ , $B$ y $C$ a partir de medidas experimentales

Cuando el compuesto de coordinación tris(oxalato)cromato(III) de potasio se disuelve en agua se obtiene el complejo  $[\text{Cr}(\text{oxalato})_3]^{3-}$ . La Figura 18 muestra el espectro de absorción de una solución acuosa de tris(oxalato)cromato(III). Es posible calcular el parámetro de campo cristalino  $Dq$  y los parámetros de Racah  $B$  y  $C$  a partir de los diagramas de Tanabe-Sugano y el respectivo espectro de absorción del complejo. La figura 19 muestra el diagrama de Tanabe-Sugano (TS) y el diagrama Auxiliar de Tanabe-Sugano (ATS) para un ion  $d^3$  en campo octaédrico, justo como el  $\text{Cr}^{3+}$  en el  $[\text{Cr}(\text{oxalato})_3]^{3-}$ . El primer paso es identificar las transiciones electrónicas comparando los máximos de absorbancia del espectro de absorción con el diagrama TS. Es de esperar que el máximo a 570 nm corresponda a la transición  $1^4T_{2g} \leftarrow 1^4A_{2g}$  y el máximo a 420 nm a la transición  $1^4T_{1g} \leftarrow 1^4A_{2g}$ , ambas transiciones permitidas por la regla de selección de espín (cuadruplete  $\leftarrow$

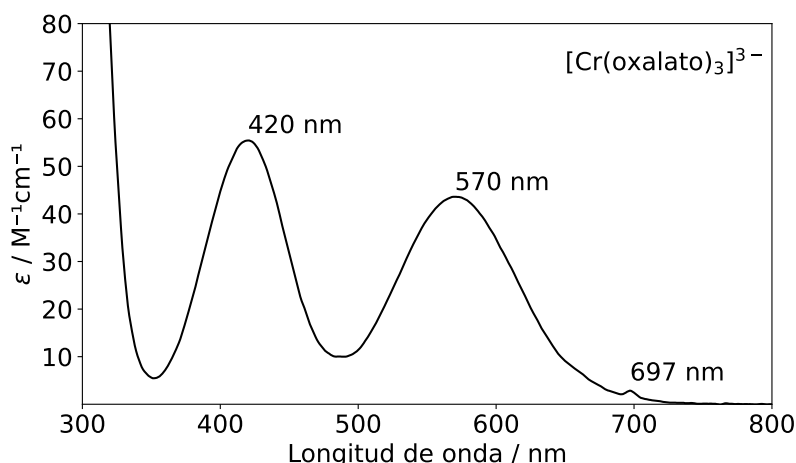


Figura 18: Espectro de absorción de una solución 30 mM del complejo  $[\text{Cr}(\text{oxalato})_3]^{3-}$  en agua.

cuadruplete). Luego tenemos que  $\lambda(1^4T_{2g}) = 570 \text{ nm}$  y  $\lambda(1^4T_{1g}) = 420 \text{ nm}$ . El segundo paso es, con ayuda del diagrama ATS, obtener la razón  $Dq/B$ . Para ello hacemos la siguiente división:

$$\frac{\Delta E(1^4T_{1g})}{\Delta E(1^4T_{2g})} = \frac{hc/\lambda(1^4T_{1g})}{hc/\lambda(1^4T_{2g})} = \frac{570 \text{ nm}}{420 \text{ nm}} = 1.36. \quad (254)$$

Luego trazamos una recta horizontal en el diagrama ATS en la ordenada  $y = E(j)/E(i) = 1.36$  hasta cortar la curva  $E(1^4T_1)/E(1^4T_2)$  y leemos el valor  $Dq/B$  en el eje de la abscisa  $x = Dq/B = 2.85$  (ver Figura 19). Con el valor  $Dq/B = 2.85$  regresamos al diagrama TS y trazamos una recta vertical en  $Dq/B = 2.85$  hasta cortar la curva  $1^4T_2$  y leemos en la ordenada  $y$  el valor de  $E/B$  para obtener

$$\frac{E(1^4T_2)}{B} = 28.5 \quad (255)$$

$$B = \frac{hc\bar{\nu}(4^4T_2)}{28.5} = hc \frac{10^7}{570 \times 28.5} \text{ cm}^{-1} \quad (256)$$

$$B = 615.6 \text{ cm}^{-1} \quad (257)$$

Como  $Dq/B = 2.85$  se cumple que

$$Dq = 2.85 \times B \quad (258)$$

$$Dq/hc = 1754.4 \text{ cm}^{-1}. \quad (259)$$

También es posible obtener el parámetro de Racah  $C$  cuando el espectro de absorción exhibe transiciones prohibidas por el espín. Las transiciones prohibidas por el espín se caracterizan por tener un coeficiente de atenuación molar pequeño (del orden de  $1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). En el espectro anterior puede observarse un máximo a 697 nm, máximo que se puede asignar a la transición  ${}^2E \leftarrow {}^4A_2$ . Para obtener  $C$  a partir de la señal  $\lambda({}^2E)$  recurrimos al diagrama ATS y hacemos la siguiente división

$$\frac{E(1^4T_2)}{E({}^2E)} = \frac{hc/\lambda(1^4T_2)}{hc/\lambda({}^2E)} = \frac{697 \text{ nm}}{750 \text{ nm}} = 1.22 \quad (260)$$

Marcando en el diagrama ATS el punto  $p = (2.85, 1.22)$  encontramos que de la familia de curvas  $E(1^4T_2)/E(1^2E)$  la que más se acerca al punto  $p$  es aquella para la cual  $C/B = 5.25$ . Luego tenemos que

$$C = 5.25 \times B = 5.25 \times 615.6 \text{ cm}^{-1} = 3231.9 \text{ cm}^{-1}. \quad (261)$$

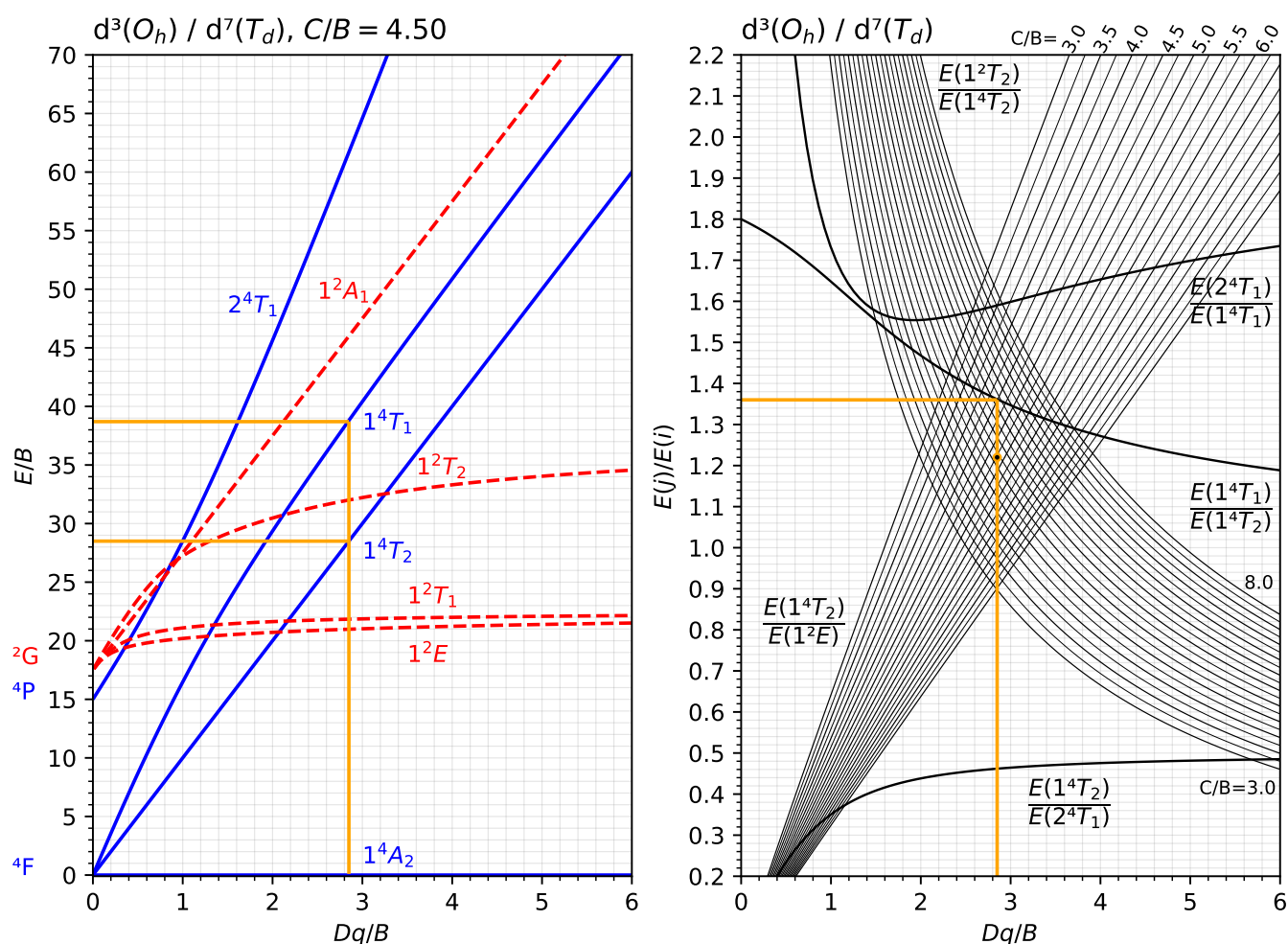


Figura 19: Izquierda: diagrama de Tanabe-Sugano para iones  $d^3$  en campos cúbicos ( $O_h$  y  $T_d$ ). Las transiciones permitidas por el espín del complejo  $[Cr(oxalato)_3]^{3-}$  se indican con líneas horizontales. Derecha: diagrama Auxiliar de Tanabe-Sugano. Las transiciones del  $[Cr(oxalato)_3]^{3-}$  se indican con una línea horizontal y un punto. El diagrama auxiliar permite encontrar  $Dq/B$  del complejo. El diagrama TS permite calcular  $Dq$  y  $B$  (ver texto).

En resumen, para el complejo  $[Cr(oxalato)_3]^{3-}$  de su espectro de absorción UV-Vis hemos obtenido  $\{Dq, B, C\} = \{1754.4 \text{ cm}^{-1}, 616.4 \text{ cm}^{-1}, 3236.1 \text{ cm}^{-1}\}$ .

Debemos aclarar que los valores de  $Dq$  y  $B$  que acabamos de calcular son en realidad estimaciones de sus valores exactos. Para iones  $d^3(O_h)$ , y en general para complejos en campos cúbicos con estado fundamental  $A_2$  y  $T_1$ , los parámetros  $Dq$  y  $B$  se pueden calcular mediante un conjunto de ecuaciones<sup>33</sup>. Para nuestro caso particular:

$$\bar{\nu}_1 = E(1^4T_{2g})/hc, \quad \bar{\nu}_2 = E(1^4T_{1g})/hc \quad (262)$$

$$Dq = \frac{\bar{\nu}_1}{10} \quad (263)$$

$$B = \frac{(\bar{\nu}_2 - 2\bar{\nu}_1)(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)}{3(5\bar{\nu}_2 - 9\bar{\nu}_1)}. \quad (264)$$

También podemos encontrar en la literatura la energía de desdoblamiento de campo cristalino  $\Delta_o$  en lugar de  $Dq$  y en electronvoltios en lugar de  $\text{cm}^{-1}$ , la cual se puede calcular a partir de  $Dq$  como

<sup>33</sup> *J. Chem. Educ.* **67**, 134 (1990)

sigue:

$$\Delta_o = 10Dq = hc\bar{\nu}_1 \quad (265)$$

$$= (4.135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s})(3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1})(17544 \text{ cm}^{-1}) = 2.18 \text{ eV}. \quad (266)$$

## 8.5 Diagramas de Jabłoński

### 8.5.1 El láser de Rubí

Un láser es un dispositivo que amplifica la luz de manera coherente tanto espacial como temporalmente. Coherencia espacial quiere decir que el haz de luz se mantiene enfocado en una pequeña sección transversal a medida que se propaga por el espacio, mientras que coherencia temporal quiere decir que la longitud de onda del haz se mantiene en un estrecho rango a medida que pasa el tiempo. La palabra LASER proviene del acrónimo Light Amplification by Stimulated Emission Radiation. El primer láser fue construido en 1960 por Theodore Maiman<sup>34</sup>. Maiman utilizó un cristal de rubí como medio amplificador de la luz. El rubí es un sólido cristalino de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado con  $\text{Cr}^{3+}$ , es decir, alrededor del 2% de los iones  $\text{Al}^{3+}$  son reemplazados por iones  $\text{Cr}^{3+}$ . Cuando los iones  $\text{Cr}^{3+}$  quedan atrapados en la estructura cristalina del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , éstos ocupan huecos octaédricos distorsionados. Es entonces razonable considerar que los iones  $\text{Cr}^{3+}$  en el rubí se encuentran en un campo cristalino  $O_h$ . Del diagrama de Tanabe-Sugano para un ion  $d^3$  en campo octaédrico (ver Figura ??) observamos que el estado fundamental  ${}^4\text{A}_{2g}$  presenta al menos dos transiciones,  ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$  y  ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ , en el visible permitidas por el espín. Una vez los iones  $\text{Cr}^{3+}$  son excitados a los estados  ${}^4\text{T}_{2g}$  y  ${}^4\text{T}_{1g}$  por la luz visible, estos decaen rápidamente en su mayoría al estado excitado  ${}^2\text{E}_g$ . El rápido decaimiento al estado  ${}^2\text{E}_g$  no es radiativo, es decir, no se emite radiación electromagnética, en lugar de ello el  $\text{Cr}^{3+}$  transfiere el exceso de energía a los modos normales de vibración de la red cristalina en forma de fonones. De esta forma cuando el rubí es expuesto a la luz visible intensa se consigue una inversión de poblaciones: todos los átomos de  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentran en el nivel de energía excitado  ${}^2\text{E}_g$  y el estado fundamental  ${}^4\text{A}_g$  se encuentra vacío. La inversión de poblaciones es uno de los requisitos para que se dé el fenómeno láser. Como la transición  ${}^4\text{A}_g \leftarrow {}^2\text{E}_g$  está prohibida por el espín, y es muy energética como para ser liberada en forma de fonones, se dice que el estado  ${}^2\text{E}_g$  es un estado metaestable. Sin embargo, cuando un átomo de  $\text{Cr}^{3+}$  experimenta la transición  ${}^4\text{A}_g \leftarrow {}^2\text{E}_g$ , el fotón emitido estimula la emisión de otro fotón a partir de un átomo de  $\text{Cr}^{3+}$  vecino al original. Los dos fotones hasta ahora emitidos al viajar por el medio cristalino estimularán la emisión de otros dos fotones en la misma dirección repitiéndose el proceso millones de veces hasta conseguir un haz de fotones de misma energía y viajando en la misma dirección, es decir, se produce un haz de luz coherente tanto temporal como espacialmente. El proceso láser en el rubí se puede representar con un diagrama de niveles de energía (ver Figura 20). A estos diagramas de niveles de energía se les conoce también como diagramas de Jabłoński. Una discusión más amplia (muy recomendada) sobre el láser de rubí la puede encontrar en la siguiente referencia: C. D. Esposti and L. Bizzocchi. “Absorption and Emission Spectroscopy of a Lasing Material: Ruby”, *J. Chem. Educ.* **84**, 1316 (2007).

## 8.6 La serie nefelauxética

Similar a la serie espectroquímica, existe la serie nefelauxética. La palabra *nefelauxética* viene del griego y significa *nube expandida*. Es posible mostrar que el parámetro de Racah  $B$  para el complejo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  vale  $709 \text{ cm}^{-1}$  ( $697 \text{ cm}^{-1}$  para ser más precisos), el cual es una medida de la repulsión electrónica de los electrones  $d^3$  del  $\text{Cr}(\text{III})$  en el complejo. Cuando el  $\text{Cr}(\text{III})$  se encuentra

<sup>34</sup>T. H. Maiman, “Stimulated Optical Radiation in Ruby”, *Nature* **187**, 493 (1960)



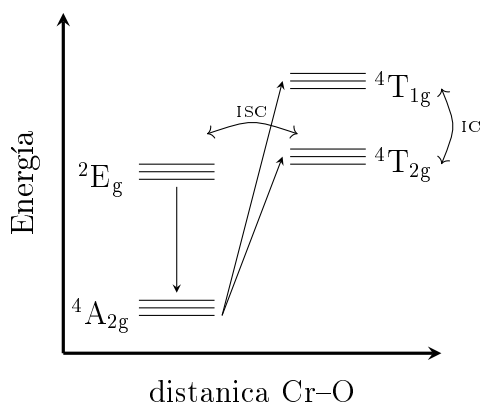
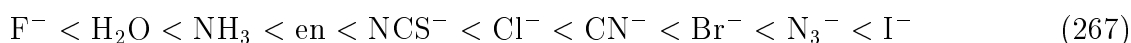
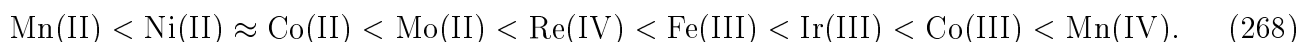


Figura 20: Diagrama de Jablonski para el proceso láser en el rubí. Las líneas curvas representan procesos no radiativos: IC (Internal Conversion), ISC (Inter-System Crossing).

libre, el parámetro de Racah es  $B_0 = 917 \text{ cm}^{-1}$ , es decir, los ligandos  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}_2\text{O}$  disminuyen la repulsión entre los electrones  $d^3$  del  $\text{Cr(III)}$  provocando una expansión de la nube electrónica de la capa de valencia (efecto nefelauxético). Si se cambian progresivamente los ligandos de un complejo y se calculan los factores  $\beta = B/B_0$  para cada ligando a partir del espectro de absorción UV-Vis, y posteriormente se organizan los ligandos en orden decreciente de  $\beta$  (orden creciente de efecto nefelauxético), se consigue la serie nefelauxética. Este orden, al igual que en la serie espectroquímica, es en general independiente del metal de referencia que se use para el complejo de coordinación. A continuación se lista la serie nefelauxética,



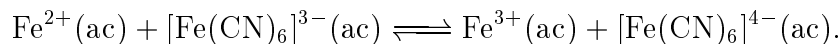
Es interesante observar que iones como el  $\text{Cl}^-$  y el  $\text{I}^-$  ocupan una posición contraria en la serie nefelauxética comparada con la serie espectroquímica, mientras que el  $\text{F}^-$ , el  $\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{NH}_3$  mantienen sus posiciones relativas en ambas series. Aunque el orden de esta serie se mantiene independiente del metal de transición, no todos los metales experimentan el efecto nefelauxético con la misma magnitud (valor de  $\beta$ ). El orden creciente de efecto nefelauxético en los metales de transición es el siguiente



## 8.7 Ejercicios

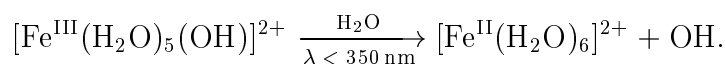
1. Utilice los vértices de un cuadrado *a, b, c, d* para encontrar todas las permutaciones y las representaciones irreducibles del grupo simétrico  $S_4$ . Compare sus resultados con la Tabla 25.
2. Utilice los diagramas de Young para encontrar las representaciones irreducibles del grupo simétrico  $S_4$  y compare sus resultados con la Tabla 25.
3. Establezca relaciones uno a uno entre las clases del grupo de permutaciones  $S_4$  y el grupo puntual  $O$ . Se dice que  $S_4$  y  $O$  son isomorfos.
4. Con ayuda de los diagramas de Young y la Tabla 26 encuentre las parejas de irreps conjugadas entre sí del grupo simétrico  $S_5$ .
5. Encuentre todos los términos espectroscópicos de un ion  $d^2$  en campo tetraédrico y compare con los términos que aparecen en el diagrama de Tanabe-Sugano  $d^2(T_d)$ .

6. Encuentre todos los términos espectroscópicos de un ion  $d^2$  en campo octaédrico y compare con los términos que aparecen en el diagrama de Tanabe-Sugano  $d^2(O_h)$ .
7. El azul de Prusia se prepara añadiendo sales de hierro(II) a una solución acuosa de hexacianoferrato(III) de potasio dando origen al siguiente equilibrio



Encuentre los términos espectroscópicos de los complejos  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  y  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Tenga en cuenta que el ligando  $\text{CN}^-$  es de campo fuerte.

8. La siguiente fotorreacción del pentaacuohidroxohierro(III) es la base del proceso foto-Fenton utilizado en el tratamiento de aguas residuales asistido por luz solar.<sup>35</sup>



Asuma que la configuración electrónica del  $\text{Fe}^{\text{III}}$  es  $[\text{Ar}]t_2^3e^2$  y que la del hierro  $\text{Fe}^{\text{II}}$  es  $[\text{Ar}]t_2^4e^2$ , y encuentre los términos espectroscópicos compatibles con cada una de las configuraciones electrónicas asumiendo campo octaédrico.

9. Encuentre los términos espectroscópicos del níquel(II) en un campo octaédrico cuando su configuración electrónica es  $[\text{Ar}]t_2^6e_g^2$ .
10. Encuentre los términos espectroscópicos del complejo  $[\text{CoF}_4]^{2-}$ .
11. Construya un diagrama de correlación de niveles de energía para la configuración electrónica  $d^2$  en un ambiente de campo octaédrico.
12. Empleando la energía de los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  de campo cristalino  $O_h$  y los elementos de matriz de la interacción electrostática (ver anexo G), encuentre una expresión para la energía en función de la relación  $Dq/B$  de los siguientes estados:

- (a)  $d^2(^1A_1(^1G))$  y  $d^2(^1A_1(^1S))$
- (b)  $d^2(^1T_2(^1D))$  y  $d^2(^1T_2(^1G))$
- (c)  $d^2(^1E(^1D))$  y  $d^2(^1E(^1G))$
- (d)  $d^3(^4T_1(^4P))$  y  $d^3(^4T_1(^4F))$
- (e)  $d^4(^3A_2(^1F))$  y  $d^4(^3A_2(^2F))$
- (f)  $d^4(^1A_2(^1I))$  y  $d^4(^1A_2(^1F))$
- (g)  $d^5(^4E(^4D))$  y  $d^5(^4E(^4G))$

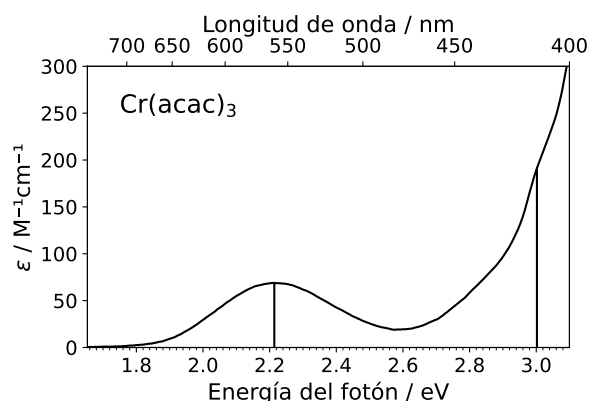
dibuje la diferencia de energía entre el estado encontrado y el correspondiente estado fundamental (en términos del parámetro de Racah  $B$ ) en función de  $Dq/B$ . Es decir, grafique  $(E - E_0)/B$  vs.  $Dq/B$  con  $0 \leq Dq/B \leq 5$ . Para los iones  $d^4$  y  $d^5$  asuma que el estado fundamental es de alto espín. Recuerde que  $C/B(d^2) = 4.42$ ,  $C/B(d^3) = 4.50$ ,  $C/B(d^4) = 4.61$  y  $C/B(d^5) = 4.48$ .

<sup>35</sup>Bioinorganic Photochemistry, ISBN: 978-1-405-16172-5 Wiley (2009)

13. El trans-tri(cloro)bis(trimetilamino)titanio(III)  $[\text{TiCl}_3(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2]$  pertenece al grupo puntual  $D_{3h}$  y presenta las siguientes transiciones electrónicas:  $E(e' \leftarrow e'') = 0.735 \text{ eV}$  (1686 nm) y  $E(a'_1 \leftarrow e'') = 1.860 \text{ eV}$  (667 nm), revelando que el orden de energía de orbitales en estos complejos es  $E(e'') < E(e') < E(a'_1)$ . Estos complejos también pueden prepararse con vanadio(III) y cromo(III)<sup>36</sup>. Encuentre los términos espectroscópicos del  $[\text{VCl}_3(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2]$  y del  $[\text{CrCl}_3(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2]$  en las las siguientes configuraciones electrónicas:

- |                       |                      |                             |                      |
|-----------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|
| (a) $(e'')^2$         | (d) $(e')^2$         | (g) $(e'')^2(e')^1$         | (j) $(e'')^1(e')^2$  |
| (b) $(e'')^1(e')^1$   | (e) $(e')^1(a'_1)^2$ | (h) $(e'')^2(a'_1)^1$       | (k) $(e')^2(a'_1)^1$ |
| (c) $(e'')^1(a'_1)^1$ | (f) $(e'')^3$        | (i) $(e'')^1(e')^1(a'_1)^1$ | (l) $(e')^1(a'_1)^2$ |

14. Utilizando las ecuaciones (263) y (264), calcule el parámetro de campo cristalino  $Dq$  y el parámetro de Racah  $B$  para el  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  y compare con los valores estimados que se obtienen a partir del diagrama de Tanabe-Sugano para un ion  $d^3$ .



15. El compuesto cristalino  $\text{KCoF}_3(\text{s})$  presenta las siguientes bandas de absorción:  $\bar{\nu}_1 = 7150 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_2 = 15200 \text{ cm}^{-1}$  y  $\bar{\nu}_3 = 19200 \text{ cm}^{-1}$ . Asumiendo que el ion  $\text{Co}^{2+}$  se encuentra en un ambiente octaédrico, calcule  $Dq$  y  $B$  para el compuesto.
16. Cuando el  $\text{LiGa}_5\text{O}_8$ , un óxido mixto, se dopa con iones  $\text{Fe}^{3+}$  se observan las siguientes bandas de absorción:  $\bar{\nu}_1 = 18349 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_2 = 21505 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}_3 = 24627 \text{ cm}^{-1}$ , y  $\bar{\nu}_4 = 27036 \text{ cm}^{-1}$ . Calcule  $Dq$  y  $B$  asumiendo que los iones  $\text{Fe}^{3+}$  ocupan huecos octaédricos.
17. Cuando el óxido de zinc  $\text{ZnO}$  se dopa con iones  $\text{Ni}^{2+}$  se observan dos bandas de absorción, una a  $4400 \text{ cm}^{-1}$  y otra a  $15500 \text{ cm}^{-1}$ . Asuma que los iones  $\text{Ni}^{2+}$  ocupan huecos tetraédricos y calcule los parámetros  $Dq$  y  $B$  para el compuesto.
18. El complejo de coordinación hexacianomanganato(III) presenta dos bandas de absorción, una a  $31100 \text{ cm}^{-1}$  y otra a  $33150 \text{ cm}^{-1}$ . Asumiendo que la distorsión Jahn-Teller es pequeña, calcule los parámetros  $Dq$  y  $B$  del complejo.
19. A partir de los espectros de absorción UV-Vis (ver Figura 21), calcule los parámetros  $Dq$  y  $B$  para los siguientes complejos (asuma grupo puntual  $O_h$  en todos los casos).

- |  |   |  |
|--|---|--|
| (a) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ | (c) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$            | (e) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{ONO})]^{3+}$  |
| (b) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$         | (d) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ | (f) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]^{3+}$ |

20. Empleando los resultados del ejercicio anterior y los valores de  $\beta = B/B_0$ , organice de izquierda a derecha en orden decreciente de  $\beta$  los ligandos  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ONO}^-$  y  $\text{NO}_2^-$  y compare el orden obtenido con la serie nefelauxética.

<sup>36</sup>Inorg. Chem. 7, 852 (1968)

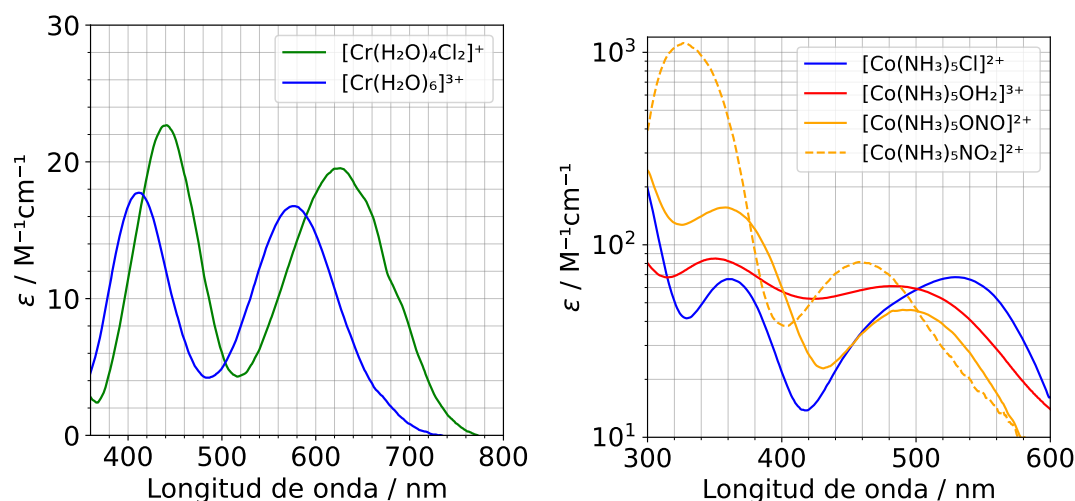


Figura 21: Espectros de absorción UV-Vis de algunos complejos de Cr(III) y Co(III).

21. A partir de los espectros de absorción UV-Vis-IR cercano del  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  y  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (ver Figura 22) calcule el parámetro de campo cristalino  $Dq$  y los parámetros de Racah  $B$  y  $C$  en  $\text{cm}^{-1}$  para cada complejo.

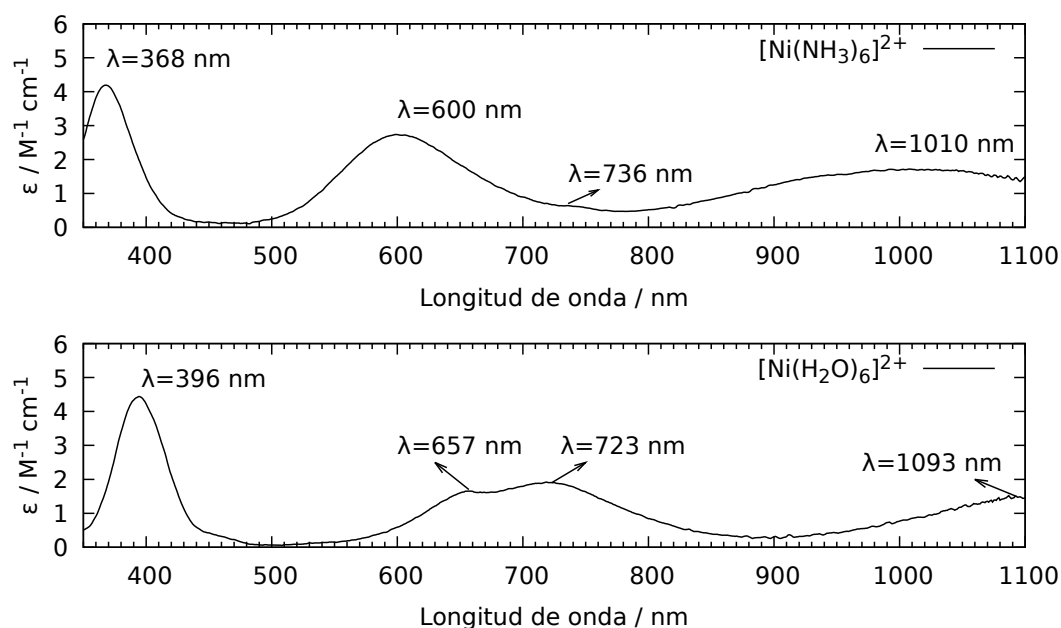
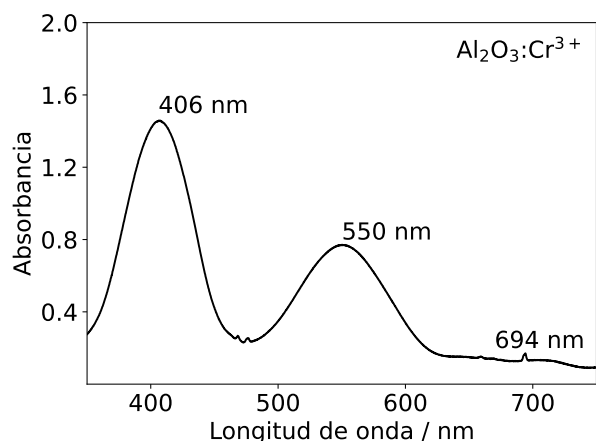


Figura 22: Espectros de absorción UV-Vis del  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  y del  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

22. La figura adjunta muestra el espectro de absorción del rubí ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) (datos tomados de: *J. Chem. Educ.* **84**, 1316 (2007)).
- la transición  ${}^2\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$  y márkuela en el espectro de absorción.
- Obtenga el parámetro de campo cristalino  $Dq$  y el parámetro de Racah  $B$ .
  - Obtenga el parámetro de Racah  $C$ .
  - Prediga la longitud de onda asociada a



23. Los vidrios de fosfato pueden albergar tanto tierras raras como metales de transición. Un estudio (*Phys. Stat. Sol. (b)* **215**, 1165 (1999)) ha revelado las siguientes bandas de absorción de vidrios de fosfato dopados con  $\text{Cr}^{3+}$ :  $E(1^2\text{E}_g \leftarrow 1^4\text{A}_{2g}) = 14800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E(1^4\text{T}_{2g} \leftarrow 1^4\text{A}_{2g}) = 15220 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E(1^2\text{T}_{1g} \leftarrow 1^4\text{A}_{2g}) = 15650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E(1^4\text{T}_{1g} \leftarrow 1^4\text{A}_{2g}) = 2220 \text{ cm}^{-1}$ . Determine los parámetros  $Dq$ ,  $B$  y  $C$  para el sistema vítreo  $\text{Cr}^{3+}$ /sustrato de fosfato. Asuma que el  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentra en un ambiente octaédrico.
24. Cuando el sistema vítreo de antimonio y fosfato  $\text{SbPO}$  se dopa con  $\text{Cr}^{3+}$  (3–6 mol%), se observan las siguientes bandas de absorción (*Opt. Mat.* **38**, 119 (2014)):  $\lambda(1^4\text{T}_{1g} \leftarrow 1^4\text{A}_{2g}) = 457 \text{ nm}$ ,  $\lambda(1^4\text{T}_{2g} \leftarrow 1^4\text{A}_{2g}) = 641 \text{ nm}$ ,  $\lambda(1^2\text{T}_{1g} \leftarrow 1^4\text{A}_{2g}) = 675 \text{ nm}$ ,  $\lambda(1^2\text{E}_g \leftarrow 1^4\text{A}_{2g}) = 705 \text{ nm}$ . Determine los parámetros  $Dq$ ,  $B$  y  $C$  para el sistema vítreo  $\text{Cr}^{3+}$ /sustrato de antimonio y fosfato. Asuma que el  $\text{Cr}^{3+}$  se encuentra en un ambiente octaédrico. ¿Qué característica óptica diferencia este material del material del ejercicio anterior?
25. El espectro del  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$  exhibe las siguientes bandas de absorción: 264 nm (debido a una transferencia de carga), 310 nm y 378 nm. Calcule  $Dq$  y  $B$  del complejo.
26. El espectro del  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  exhibe las siguientes bandas de absorción:  $21500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $28500 \text{ cm}^{-1}$  y  $36000 \text{ cm}^{-1}$ . Calcule  $Dq$  y  $B$  del complejo.
27. El espectro de excitación del  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4@\text{Mn}^{2+}$  (0.1%) monitoreado a 690 nm exhibe las siguientes señales (*J. Electron. Mater.* **46**, 6848 (2017)): 310 nm, 345 nm, 361 nm, 422 nm, 445 nm y 460 nm. Obtenga el parámetro de campo cristalino  $Dq$  y los parámetros de Racah  $B$  y  $C$  para este sistema. Asuma que el estado fundamental es de alto espín.

## 9 Transferencias de carga en compuestos de coordinación

### 9.1 Teoría de los orbitales moleculares

La teoría del campo de los ligandos se puede combinar con la teoría de los orbitales moleculares permitiendo ampliar la descripción electrónica de los complejos, precisamente para explicar otras transiciones que no son de naturaleza d-d. Estas nuevas bandas se conocen como transiciones de transferencias de carga y son de gran importancia en los procesos foto-redox de los complejos de metales de transición. El procedimiento comprende tres etapas:

1. Se identifica la simetría de los orbitales  $(n+1)s$ ,  $(n+1)p$  y  $nd$  del metal que resulta del desdoblamiento según la teoría del campo de los ligandos.
2. Con los ligandos se construye un conjunto de orbitales moleculares adaptados a la simetría del complejo de coordinación.
3. Se combinan los orbitales de los ligandos con los orbitales del metal que tengan la misma simetría para formar orbitales enlazantes y antienlazantes según la teoría del orbital molecular.

La teoría del orbital molecular establece que, de la combinación lineal de orbitales atómicos (o moleculares) se pueden formar enlaces  $\sigma$ , enlaces  $\pi$ , enlaces  $\delta$ , etc... (ver Fig. 23). Los enlaces sigma se caracterizan por la ausencia de planos nodales en las distribuciones de densidad de probabilidad electrónica entre dos centros nucleares, mientras que los enlaces  $\pi$  se caracterizan por poseer un plano nodal en la densidad de probabilidad electrónica entre dos centros nucleares.

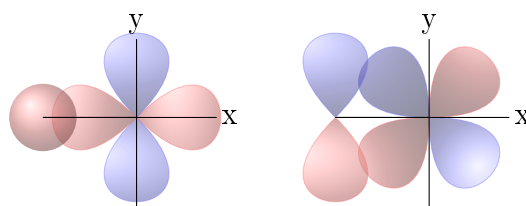


Figura 23: Izquierda: enlace  $\sigma$  entre el orbital  $s(sp)$  del ligando en  $(-a, 0, 0)$  y el orbital  $d_{x^2-y^2}$  del metal. Observe que no existe un plano nodal (plano donde la densidad de probabilidad es cero) entre el ligando y el metal. Derecha: enlace  $\pi$  entre el orbital  $-p_y$  del ligando en  $(-a, 0, 0)$  y el orbital  $d_{xy}$  del metal. Observe que el plano  $xz$  comprende un plano nodal entre el ligando y el metal, es decir, en el plano  $xz$  la densidad de probabilidad generada por el enlace  $\pi$  es nula.

### 9.2 LFT en simetría $O_h$

Considere el complejo de coordinación hexaaminocobalto(III) (ver Fig. (24)). Asumiremos que la estructura del  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  pertenece al grupo puntual  $O_h$ , es decir, no se tiene en cuenta la posición de los hidrógenos del grupo amino. Es razonable considerar que el par de electrones libres del nitrógeno pueda formar enlaces  $\sigma$  con los orbitales vacíos del cobalto, es decir, con los orbitales 4s, 4p y 3d. La teoría de grupos nos indica que el orbital 4s en campo octaédrico es de simetría  $a_{1g}$ , los orbitales 4p de simetría  $t_{1u}$  y los orbitales 3d se desdoblan en las simetrías  $t_{2g}$  y  $e_g$  (según la TCC). Siguiendo los lineamientos de la TCL, debemos construir un conjunto de orbitales adaptados a la simetría  $O_h$  con los 6 orbitales  $sp^3$  que albergan los pares de electrones libres de los nitrógenos. Como estos orbitales forman enlaces  $\sigma$ , los llamaremos orbitales  $\sigma$ . Observe que dichos orbitales se encuentran en las posiciones  $\pm x$ ,  $\pm y$  y  $\pm z$ . Así, el conjunto de funciones base

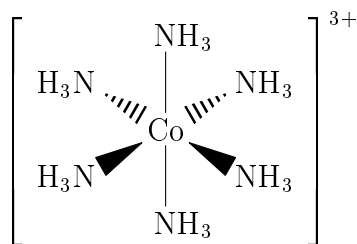


Figura 24: Estructura del complejo “octaédrico” hexaaminocobalto(III)  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

será  $\{\sigma(x), \sigma(-x), \sigma(y), \sigma(-y), \sigma(z), \sigma(-z)\}$ . Empleando la teoría de grupos, encontramos que con la base de orbitales  $\sigma$  podemos construir 1 orbital  $a_{1g}$ , 2 orbitales  $e_g$  y 3 orbitales  $t_{1u}$  para un total de 6 orbitales adaptados a la simetría  $O_h$ . Los operadores de proyección<sup>37</sup> para las representaciones irreducibles  $A_{1g}$ ,  $E_g$  y  $T_{1u}$  son

$$\begin{aligned} \hat{P}_{A_{1g}} = & 1\hat{E} + 1 \sum_{k=1}^4 \left( \hat{C}_3^1(k) + \hat{C}_3^2(k) \right) + 1 \sum_{k=1}^6 \hat{C}_2(k) + 1 \sum_{k=1}^3 \left( \hat{C}_4^1(k) + \hat{C}_4^3(k) \right) + 1 \sum_{k=1}^3 \hat{C}_4^2(k) + 1\hat{i} \\ & + 1 \sum_{k=1}^3 \left( \hat{S}_4^1(k) + \hat{S}_4^3(k) \right) + 1 \sum_{k=1}^4 \left( \hat{S}_6^1(k) + \hat{S}_6^3(k) \right) + 1 \sum_{k=1}^3 \hat{\sigma}_h(k) + 1 \sum_{i=1}^6 \hat{\sigma}_d(k) \end{aligned} \quad (269)$$

$$\hat{P}_{E_g} = 2\hat{E} - 1 \sum_{k=1}^4 \left( \hat{C}_3^1(k) + \hat{C}_3^2(k) \right) + 2 \sum_{k=1}^3 \hat{C}_4^2(k) + 2\hat{i} - 1 \sum_{k=1}^4 \left( \hat{S}_6^1(k) + \hat{S}_6^3(k) \right) + 2 \sum_{k=1}^3 \hat{\sigma}_h(k)$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_{T_{1u}} = & 3\hat{E} - 1 \sum_{k=1}^6 \hat{C}_2(k) + 1 \sum_{k=1}^3 \left( \hat{C}_4^1(k) + \hat{C}_4^3(k) \right) - 1 \sum_{k=1}^3 \hat{C}_4^2(k) - 3\hat{i} - 1 \sum_{k=1}^3 \left( \hat{S}_4^1(k) + \hat{S}_4^3(k) \right) \\ & + 1 \sum_{k=1}^3 \hat{\sigma}_h(k) + 1 \sum_{k=1}^6 \hat{\sigma}_d(k). \end{aligned} \quad (270)$$

Aplicando  $\hat{P}_{A_{1g}}$  sobre  $\sigma(x)$ ,  $\hat{P}_{E_g}$  sobre  $\sigma(x)$  y  $(\sigma(x) - \sigma(y))$ ,  $\hat{P}_{T_{1u}}$  sobre  $\sigma(x)$ ,  $\sigma(y)$  y  $\sigma(z)$ , y normalizando encontramos

$$a_{1g} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma(x) + \sigma(y) + \sigma(z) + \sigma(-x) + \sigma(-y) + \sigma(-z)) \quad (271)$$

$$e_g(1) = \frac{1}{\sqrt{8}} (2\sigma(z) + 2\sigma(-z) - \sigma(x) - \sigma(y) - \sigma(-x) - \sigma(-y)) \quad (272)$$

$$e_g(2) = \frac{1}{2} (\sigma(x) + \sigma(-x) - \sigma(y) - \sigma(-y)) \quad (273)$$

$$t_{1u}(1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma(x) - \sigma(-x)) \quad (274)$$

$$t_{1u}(2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma(y) - \sigma(-y)) \quad (275)$$

$$t_{1u}(3) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma(z) - \sigma(-z)). \quad (276)$$

Contamos entonces con 1 orbital  $a_{1g}$ , 2 orbitales  $e_g$  y 3 orbitales  $t_{1u}$  para un total de 6 orbitales que albergan pares de electrones libres en los átomos de nitrógeno de los ligandos amino. El orbital  $a_{1g}$  de los aminos lo podemos combinar con el orbital 4s del cobalto para formar un orbital enlazante

<sup>37</sup><http://symmetry.jacobs-university.de>

$\sigma_{a_{1g}}$  y un orbital antienlazante  $\sigma_{a_{1g}}^*$ . Los orbitales  $e_g$  de los aminos los podemos combinar con los orbitales  $3d_{e_g}$  del cobalto para formar dos orbitales degenerados enlazantes  $\sigma_{e_g}$  y otros dos orbitales degenerados antienlazantes  $\sigma_{e_g}^*$ . Los orbitales  $t_{1u}$  de los aminos pueden combinarse con los orbitales  $4p$  del cobalto para formar tres orbitales degenerados enlazantes  $\sigma_{t_{1u}}$  (degenerados) y tres orbitales degenerados antienlazantes  $\sigma_{t_{1u}}^*$ . Los orbitales  $3d_{t_{2g}}$  del cobalto no pueden combinarse con ninguno de los orbitales de los ligandos aminos, pues ninguno tiene la simetría adecuada. Así, los orbitales  $t_{2g}$  del cobalto harán parte de los orbitales no enlazantes del complejo de coordinación. La Figura 25 muestra el diagrama de niveles de energía de los orbitales  $\sigma$  para un complejo de coordinación  $ML_6$  como el  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

**Configuración electrónica.** Considere el número de electrones involucrados en los enlaces del complejo  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ . El cobalto, cuyo número de oxidación en el hexaaminocobalto(III) es +3 adquiere la configuración electrónica  $_{27}\text{Co}^{3+} : [\text{Ar}]3d^6$ , es decir aporta 6 electrones a los enlaces con los ligandos amino. Por otro lado, cada ligando amino aporta 2 electrones al enlace para un total de 12 electrones. Así, en el hexaaminocobalto(III) encontramos 18 electrones de valencia para ser ubicados en orbitales enlazantes, antienlazantes y no enlazantes. De acuerdo al diagrama de niveles de energía para un complejo  $ML_6$  octaédrico (ver Fig. 25) tenemos entonces la siguiente

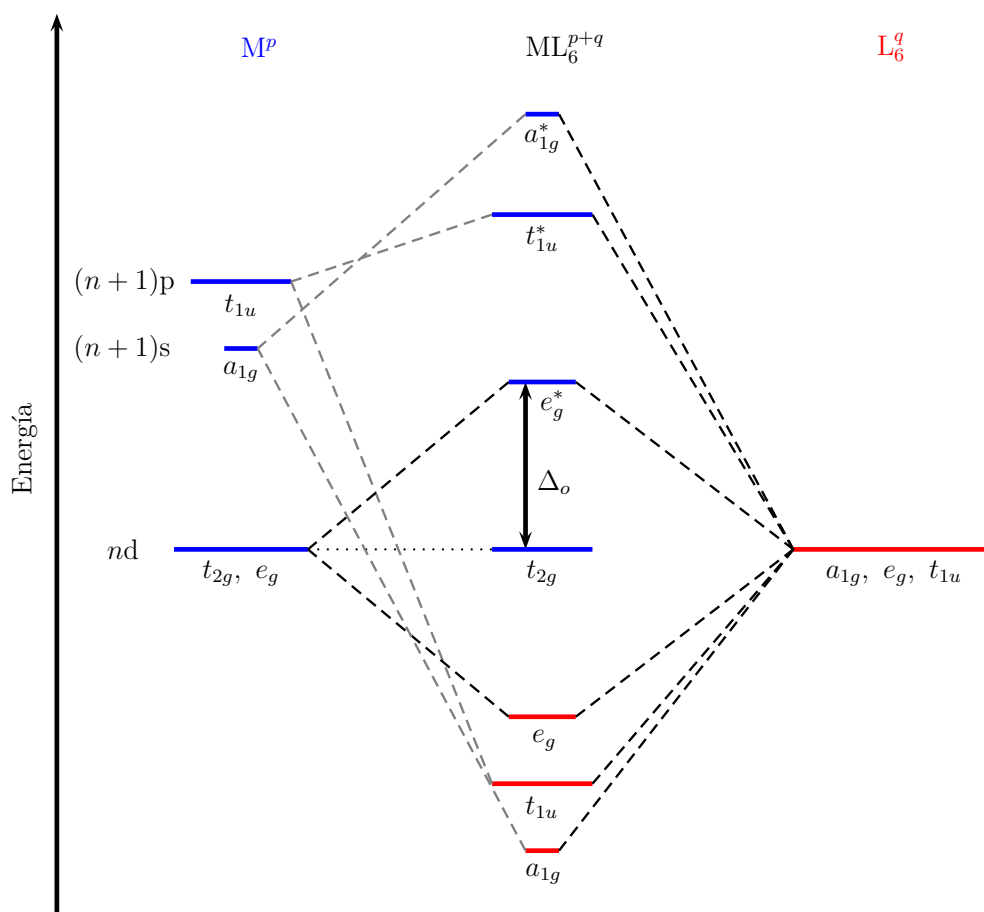


Figura 25: Diagrama de niveles de energía para enlaces  $\sigma$  del complejo de coordinación  $ML_6$  en simetría octaédrica (grupo puntual  $O_h$ ).



configuración electrónica (según el principio de construcción progresiva):

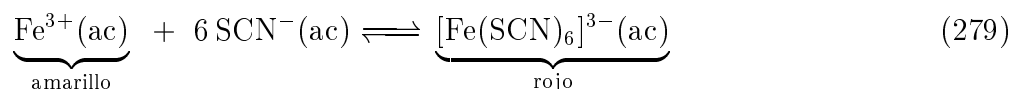
$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} : (a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^4(t_{2g})^6 \quad (277)$$

Hay que resaltar que, considerando que el ligando  $\text{NH}_3$  es de campo fuerte en la serie espectroquímica, hemos asumido que el desdoblamiento  $\Delta_o$  es mayor a la repulsión electrónica entre los electrones en los orbitales  $t_{2g}$ .

Si consideramos el complejo de coordinación  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , hexatiocianatoferrato(III) o más conocido como rojo sangre de toro, vemos que cada ligando tiocianato aporta 2 electrones a los enlaces del complejo de coordinación para un total de 12 electrones, mientras que el hierro aporta 5 electrones,  ${}_{26}\text{Fe}^{3+} : [\text{Ar}]3d^5$ . Como el ligando tiocianato es de campo débil, la repulsión electrónica entre los electrones  $t_{2g}$  será mayor que el desdoblamiento  $\Delta_o$ . Así, la configuración electrónica del hexatiocianatoferrato(III) será

$$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-} : (a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^4(t_{2g})^3(e_g^*)^2 \quad (278)$$

La coloración característica del complejo de coordinación  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  se aprovecha como indicador de presencia de iones  $\text{Fe}^{3+}$  según el siguiente equilibrio:



En resumen, las teorías TCC y TCL explican por qué el hexaaminocobalto(III) es diamagnético mientras que el hexatiocianatoferrato(III) es paramagnético.

**Orden de enlace.** Al igual que en moléculas, se puede definir el orden de enlace para los complejos de metales de transición a partir del diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares y los electrones de valencia. El orden de enlace *o.e.* se define como:

$$o.e. = \frac{1}{2} [(\# \text{ de electrones en orbitales enlazantes}) - (\# \text{ de electrones en orbitales antienlazantes})]. \quad (280)$$

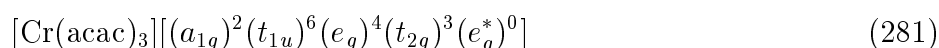
Así, para los complejos  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  y  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  el orden de enlace será 6 y 5 respectivamente.

### 9.3 LFT en simetría $T_d$

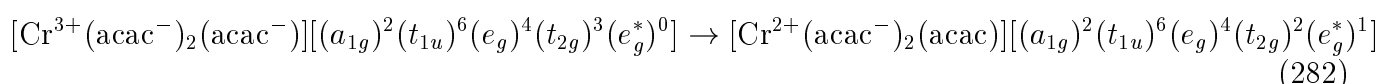
El compuesto tetracarboniloniquel(0), o simplemente carbonilo de níquel, es un buen ejemplo de compuesto de coordinación tetraédrico. Según la tabla de caracteres del grupo puntual  $T_d$ , los orbitales 4s y 4p del níquel presentan simetría  $a_1$  y  $t_2$  respectivamente. Los cinco orbitales 3d del níquel se desdoblan en dos grupos según la TCC, un par de orbitales de simetría  $e$  y otros tres orbitales de simetría  $t_2$ . Así, los orbitales  $e$  del níquel en el compuesto serán orbitales no enlazantes, mientras que los orbitales de simetría  $a_1$  y  $t_2$  formarán orbitales enlazantes  $\sigma$  y antienlazantes  $\sigma^*$ . La Figura 26 muestra los niveles de energía asociados a los orbitales enlazantes, antienlazantes y no enlazantes para un complejo  $\text{ML}_4$  de geometría tetraédrica.

**Configuración electrónica.** El complejo tetraédrico  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  tiene  $10 + 8 = 18$  electrones de valencia, 14 de ellos involucrados en orbitales sigma (enlazantes y antienlazantes) y 4 en orbitales no enlazantes. De los 18 electrones, 10 provienen del  $\text{Ni}:[\text{Ar}]3d^84s^2$  y  $8 = 2 \times 4$  provienen del par libre del C en el CO. Así, según el diagrama de niveles de energía (ver fig. 26), el tetracarboniloniquel(0) tendrá configuración electrónica  $(a_1)^2(t_2)^6(e)^4(t_2^*)^6$ .

Considere el espectro de absorción UV-Vis del  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ . Ya explicamos que la señal a  $\lambda = 560$  nm corresponde a la transición  ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ . Mencionamos que la transición  ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$  no se observa debido a que queda oculta detrás de otra señal la cual es bastante fuerte (coeficiente de atenuación molar  $\approx 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). La Figura ?? exhibe un máximo de absorbancia a  $\lambda_{\text{max}} = 336$  nm para el  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ . Como es una señal intensa, esta no puede pertenecer a una transición entre niveles de igual paridad (*gerade*  $\leftarrow$  *gerade* ó *ungerade*  $\leftarrow$  *ungerade*), por tanto ha de pertenecer a una transición entre estados de distinta paridad. Si reconsideramos la configuración electrónica del estado fundamental del complejo tris(acetilacetionato)cromo(III),



descubrimos que en la transición



la paridad de los orbitales de partida  $\text{t}_{1u}$  correspondientes a la combinación de orbitales  $\pi$  del acetilacetionato cambia de *ungerade* a *gerade* con los orbitales de llegada  $\text{e}_g^*$ , una transición permitida

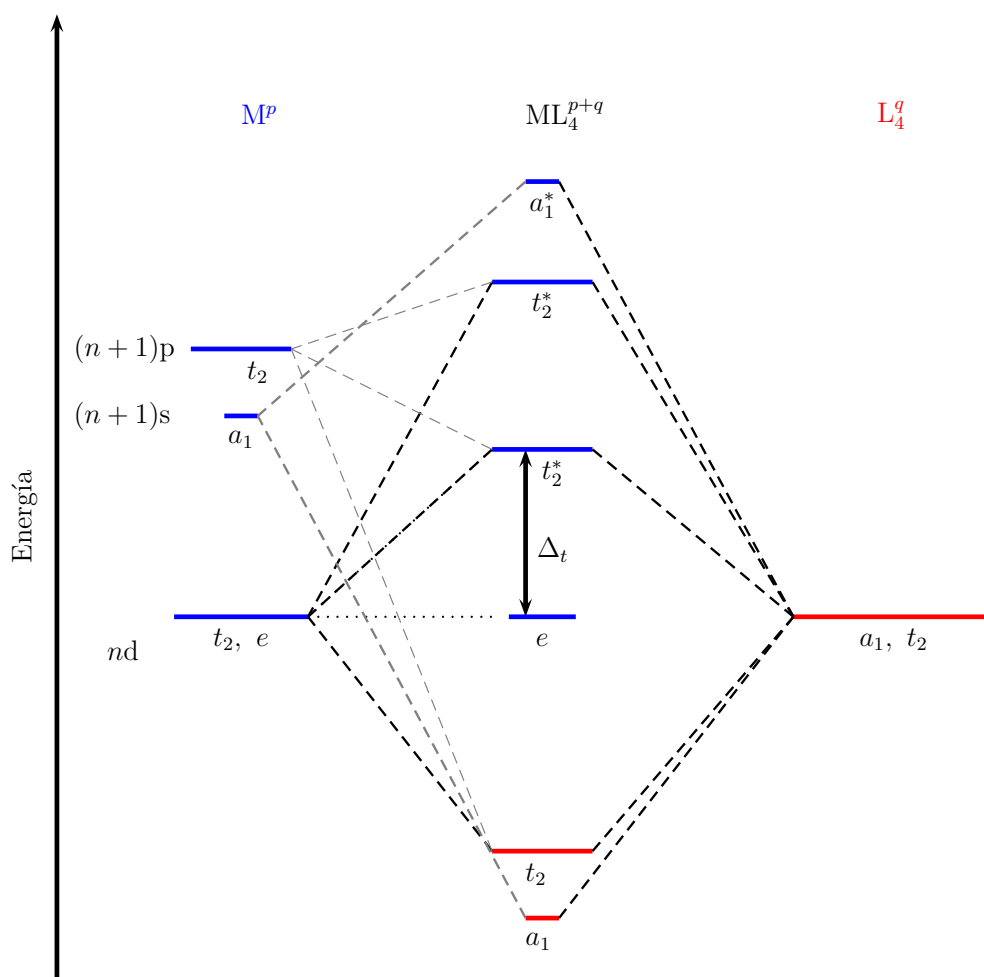


Figura 26: Diagrama de niveles de energía para enlaces  $\sigma$  del complejo de coordinación  $\text{ML}_4$  en simetría tetraédrica (grupo puntual  $T_d$ ).

por Laporte (permitida en la paroximación dipolar), explicando su alta intensidad o alto valor de coeficiente de atenuación molar. Como los orbitales de partida  $t_{1u}$  pertenecen a los ligandos acetilacetonato y el orbital de llegada  $e_g^*$  pertenece más al Cr, se dice entonces que la transición  $e_g^* \leftarrow t_{1u}$  corresponde a una transferencia de carga desde los ligandos acac hacia el metal Cr ó transición LMCT (Ligand  $\rightarrow$  Metal Charge Transfer)<sup>38, 39</sup>. Note que en el estado excitado  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]^*[(a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^4(t_{2g})^3(e_g^*)^1]$  se puede considerar que el número de oxidación del Cr es +2, pues ha recibido un electrón de los ligandos. En resumen, la señal observada a  $\lambda_{\text{max}} = 336$  nm (ver Figura ??) para el  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  corresponde a una transferencia de carga LMCT, bastante intensa, la cual oculta la transición  ${}^4\text{T}_{1g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$  (transición d-d) del complejo.

**El complejo de coordinación  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ .** Ahora estamos en capacidad de explicar el espectro de absorción UV-Vis del pentaaminoclorocobalto(III). La Figura ?? revela 3 máximos de absorción:  $\lambda_{\text{max}}(1) = 530$  nm,  $\lambda_{\text{max}}(2) = 360$  nm y  $\lambda_{\text{max}}(3) = 228$  nm. La primera y segunda señal corresponden a las transiciones  ${}^1\text{T}_{1g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$  y  ${}^1\text{T}_{2g} \leftarrow {}^1\text{A}_{1g}$ , respectivamente. Por el valor de su coeficiente de atenuación molar  $\varepsilon = 23800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , la transición a 228 nm probablemente corresponde a una transferencia de carga.

## 9.4 El teorema de Jahn-Teller

El teorema de Jahn-Teller<sup>40</sup> es otra de las diversas aplicaciones de la teoría de grupos. El teorema establece que las configuraciones electrónicas degeneradas por orbitales espaciales son incompatibles con la estabilidad de la configuración nuclear a menos que todos los átomos estén situados en una línea recta (moléculas lineales). En complejos de coordinación, el teorema de Jahn-Teller explica la distorsión de las estructuras, por ejemplo, un complejo de coordinación  $\text{ML}_6$  puede pasar de una geometría  $O_h$  a las geometrías  $D_{4h}$ ,  $D_{3d}$ ,  $C_{4v}$ , etc... Otra distorsión común es la geometría  $T_d$  que puede convertirse en  $C_{3v}$ ,  $C_{2v}$  o  $D_{4h}$ . Debe aclararse que el teorema de Jahn-Teller predice cuando una estructura es estable o no en determinado grupo puntual, pero no indica el grupo puntual o la geometría que adquiere el complejo una vez estabilizado. Por ejemplo, los complejos de geometría  $O_h$  pueden estabilizarse en geometrías  $D_{4h}$  entre otras. Pero existen dos posibilidades de geometrías  $D_{4h}$  para complejos  $\text{ML}_6$ , el alargamiento de los dos enlaces axiales (a lo largo del eje  $z$ ) con acortamiento de los cuatro enlaces ecuatoriales (a lo largo de los ejes  $\pm x$  y  $\pm y$ ), o acortamiento de los dos enlaces axiales con alargamiento de los enlaces ecuatoriales. La distorsión Jahn-Teller en algunas estructuras es tan pequeña que no se detecta. También se habla de distorsión Jahn-Teller dinámica, en la que el complejo de coordinación oscila entre dos estructuras gracias a la energía térmica disponible en el medio. El  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  experimenta distorsión dinámica por encima de los 20 K, dado que por debajo de esta temperatura el espectro de resonancia paramagnética electrónica es fiel a una sola distorsión de la estructura. Ejemplos de distorsiones Jahn-Teller son:

1. Tetraclorocuprato(II),  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . Si asumimos una geometría tetraédrica, su configuración electrónica será  $(a_1)^2(t_2)^6(e)^4(t_2^*)^5$ . Como los 5 electrones mas externos pueden ubicarse en 3 orbitales espaciales de igual energía, los orbitales  $t_2^*$ , existirán tres configuraciones electrónicas distintas provocando inestabilidad en la geometría tetraédrica o  $T_d$ . Así, para estabilizarse,

<sup>38</sup>A. B. P. Lever, "Charge transfer spectra of transition metal complex", *J. Chem. Educ.* **51**, 612 (1974)

<sup>39</sup>E. A. Juban and J M McCusker, "Ultrafast Dynamics of  ${}^2\text{E}$  State Formation in  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ", *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6857 (2005)

<sup>40</sup>H. Jahn, and E. Teller, "Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States", *Proc. R. Soc. A.*, **161**, 220 (1937)

el complejo de coordinación adquiere una geometría  $D_{4h}$ <sup>41</sup>. Si aplicamos la TCC en la que los 9 electrones del cobre deben ubicarse en los orbitales 3d bajo la acción de un campo  $D_{4h}$  (ver Fig. 14), tendremos una única configuración electrónica:  $(e_g)^4(a_{2u})^2(b_{2g})^2(b_{1g})^1$  que es compatible con una geometría estable cuadrado planar.

- Hexafluorocobaltato(III),  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ . Asumiendo una geometría octaédrica y dado que el ligando  $\text{F}^-$  es de campo débil, su configuración electrónica sería  $(a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^4(t_{2g})^4(e_g^*)^2$ . Como hay 4 electrones que pueden ubicarse de 3 formas distintas (configuraciones) en los orbitales  $t_{2g}$ , la geometría  $O_h$  será inestable. El teorema de Jahn-Teller predice que la estructura  $O_h$  es inestable y debe cambiar a otra.

## 9.5 Ejercicios

- Construya, con los operadores de proyección, orbitales de simetría  $A_{1g}$  y  $T_{1u}$  empleando como base los orbitales sp del par libre del carbono del  $\text{CN}^-$  y combínelos con los orbitales 4s y 4p del hierro para formar orbitales enlazantes  $\sigma$  y antienlazantes  $\sigma^*$  en el compuesto  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ .
- Construya, con los operadores de proyección, orbitales de simetría  $A_1$  y  $T_2$  empleando como base los orbitales  $sp^3$  del  $\text{Cl}^-$  que apuntan hacia el  $\text{Co}^{2+}$  en el complejo de coordinación  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  de simetría  $T_d$ . Dibuje los orbitales  $\sigma$  y  $\sigma^*$  que resultan de la combinación lineal de los orbitales  $a_1$  y  $t_2$  de los ligandos con los orbitales 4s y 3d del Co. Escriba la configuración electrónica de valencia del complejo  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .
- Con base en la configuración electrónica del estado fundamental proponga una posible estructura para los siguientes complejos de coordinación:

- |                            |  |                                     |
|----------------------------|--|-------------------------------------|
| (a) $[\text{CoF}_6]^{3-}$  | (e) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$            | (i) $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ |
| (b) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ | (f) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$            | (j) $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ |
| (c) $[\text{MnO}_4]^-$     | (g) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ |                                     |
| (d) $[\text{FeCl}_4]^-$    | (h) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   |                                     |

- Complete la siguiente tabla:

$\rho_x^{\text{ang}}$	$\rho_y^{\text{ang}}$	$\rho_z^{\text{ang}}$	$\Sigma_q \rho_q^{\text{ang}}$
$(d_{z^2})^2$			
$(d_{x^2-y^2})^2$			
Promedio $\langle e_g \rangle$			

donde  $\rho_{q=x,y,z}^{\text{ang}}$  es la densidad angular:

$$\rho_x^{\text{ang}} = \frac{|\psi(x, 0, 0)|^2}{|R_{n\ell}(r)|^2}, \quad \rho_y^{\text{ang}} = \frac{|\psi(0, y, 0)|^2}{|R_{n\ell}(r)|^2}, \quad \rho_z^{\text{ang}} = \frac{|\psi(0, 0, z)|^2}{|R_{n\ell}(r)|^2} \quad (283)$$

Para los orbitales  $\psi(x, y, z)$  use los resultados de los Ejercicios 6.4 (1) y (2).

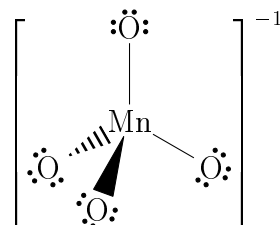
- Los compuestos  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$  y  $\text{ZnF}_2$  tienen todos estructura cristalina tipo rutilo, mientras que los compuestos  $\text{CrF}_2$  y  $\text{CuF}_2$  tienen estructura tipo rutilo distorsionado. Dé una explicación a este hecho.
- 

<sup>41</sup>S. Keinan, and D. Avnir, "Studies in copper(II) complexes: correlations between quantitative symmetry and physical properties", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 941 (2001)

La Figura adjunta muestra la geometría del ion permanganato  $[\text{MnO}_4]^-$ .

- Dibuje el diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares del permanganato que resulta de la Teoría del Campo de los Ligandos y ubique los electrones de valencia.
- Escriba la configuración electrónica de los electrones de valencia del permanganato.
- El espectro UV-Vis  $[\text{MnO}_4]^-$  (ac) presenta dos bandas de absorción, una a  $\bar{\nu}_1 = 18000 \text{ cm}^{-1}$  (556 nm) y otra a

$\bar{\nu}_2 = 32200 \text{ cm}^{-1}$  (311 nm). La banda  $\bar{\nu}_1$  se debe a la transferencia de carga  $\text{Mn}(e)^1 \leftarrow \text{Ligando}$ , la banda  $\bar{\nu}_2$  se debe a la transferencia de carga  $\text{Mn}(t_2^*)^1 \leftarrow \text{Ligando}$ . Calcule el parámetro de campo cristalino  $Dq$  del permanganato.



- Cuando la luz visible pasa a través de una solución de sulfato de níquel(II), ésta se torna verde. ¿Cuál es la fórmula química del complejo formado? ¿Cuáles son las transiciones permitidas por el espín responsables del color del complejo formado? ¿Espera usted distorsión Jahn-Teller para el complejo formado?
- Explique por qué la mayoría de complejos que exhiben bandas de transferencia de carga en la región visible son inestables bajo la luz solar.

Módulo IV

# Appendix

## A Sobre matrices de rotación

Considere la rotación en sentido horario de un punto cualquiera en el espacio  $(x_1, y_1, z_1)$  un ángulo  $\alpha$  alrededor del eje  $z$  (ver Fig. 27). Nos interesa encontrar la matriz  $R_\alpha(z)$  que realiza la transformación  $(x_1, y_1, z_1) \rightarrow (x_2, y_2, z_2)$ .

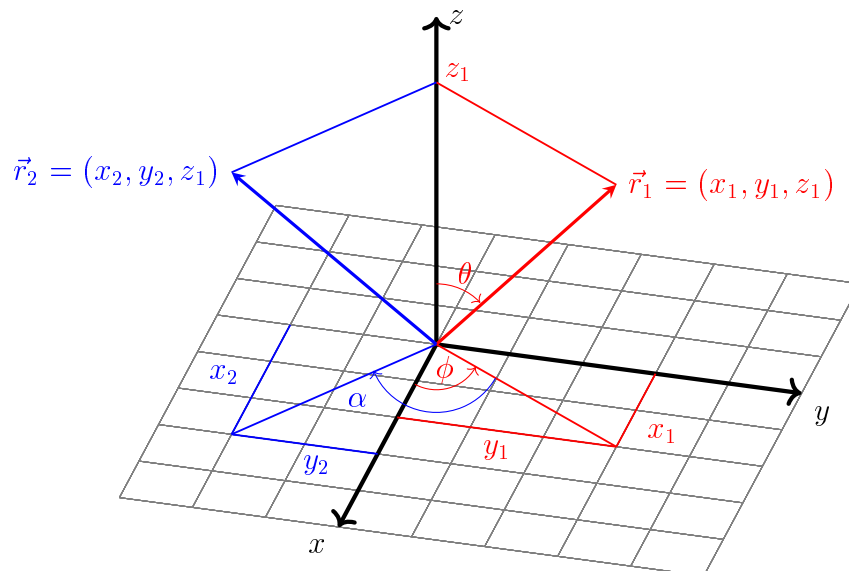


Figura 27: Rotación del vector  $\vec{r}_1$  alrededor del eje  $z$  un ángulo  $\alpha$ .

Si partimos del hecho de que una rotación no modifica la magnitud del vector  $\vec{r}_1 = (x_1, y_1, z_1)$ , es decir  $r_1 = r_2 = r$ , entonces vemos que se cumple lo siguiente

$$\hat{R}_\alpha(z) \vec{r}_1 = \vec{r}_2 \quad (284)$$

$$\hat{R}_\alpha(z) \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_1 \end{pmatrix} \quad (285)$$

$$\hat{R}_\alpha(z) \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \phi \\ r \sin \theta \sin \phi \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos(\phi - \alpha) \\ r \sin \theta \sin(\phi - \alpha) \\ z_1 \end{pmatrix} \quad (286)$$

$$\hat{R}_\alpha(z) \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \phi \\ r \sin \theta \sin \phi \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \phi \cos \alpha + r \sin \theta \sin \phi \sin \alpha \\ r \sin \theta \sin \phi \cos \alpha - r \sin \theta \cos \phi \sin \alpha \\ z_1 \end{pmatrix} \quad (287)$$

$$\hat{R}_\alpha(z) \begin{pmatrix} r \cos \theta \cos \phi \\ r \sin \theta \sin \phi \\ z_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r \sin \theta \cos \phi \\ r \sin \theta \sin \phi \\ z_1 \end{pmatrix} \quad (288)$$

$$\Rightarrow \hat{R}_\alpha(z) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (289)$$

**Aclaración:** En la deducción anterior hemos utilizado coordenadas polares esféricas que están relacionadas con las coordenadas cartesianas como  $x = r \sin \theta \cos \phi$ ,  $y = r \sin \theta \sin \phi$ ,  $z = r \cos \theta$ .

De manera análoga se puede demostrar que

$$\hat{R}_\alpha(x) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad (290)$$

$$\hat{R}_\alpha(y) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & 0 & \sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (291)$$

## A.1 Ejercicios

1. Encuentre las matrices de rotación  $R_{\pi/2}(z)$ ,  $R_{\pi/2}(x)$ ,  $R_{\pi/2}(y)$  a partir de las coordenadas  $x, y, z$  y empleando las ecuaciones (289), (290), y (291). Compare ambos resultados.



## A Parámetros de Racah y de Slater-Condon

Considere la integral  $F^\ell$  asociada al término de repulsión electrón-electrón ( $e^2/4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ ),

$$F^\ell = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 R^2(r_1) R^2(r_2) \frac{r_<^\ell}{r_>^{\ell+1}} \quad (292)$$

donde  $R(r)$  corresponde a la parte radial de los orbitales hidrogenoides,  $r_> = \max\{r_1, r_2\}$ ,  $r_< = \min\{r_1, r_2\}$  y  $(F^0, F^2, F^4)$  son los parámetros de Slater-Condon. Se definen entonces los parámetros de Racah<sup>42</sup> ( $A, B, C$ ) a través de la siguiente transformación

$$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -49 \\ 0 & 1 & -5 \\ 0 & 0 & 35 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F^0 \\ \frac{1}{49}F^2 \\ \frac{1}{441}F^4 \end{pmatrix}. \quad (293)$$

## B Términos de Racah $^{2S+1}L(d^n)$

- Configuración  $d^2$

$$^1S = A + 14B + 7C \quad (294)$$

$$^3P = A + 7B \quad (295)$$

$$^1D = A - 3B + 2C \quad (296)$$

$$^3F = A - 8B \quad (297)$$

$$^1G = A + 4B + 2C \quad (298)$$

- Configuración  $d^3$

$$^2P = 3A - 6B + 3C \quad (299)$$

$$^4P = 3A \quad (300)$$

$$^2D = 3A + 5B + 5C \pm (193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2} \quad (301)$$

$$^2F = 3A + 9B + 3C \quad (302)$$

$$^4F = 3A - 15B \quad (303)$$

$$^2G = 3A - 11B + 3C \quad (304)$$

$$^2H = 3A - 6B + 3C \quad (305)$$

<sup>42</sup>G. Racah, "Theory of Complex Spectra. II", *Phys. Rev.* **62**, 438 (1942).

- Configuración  $d^4$

$$^1S = 6A + 10B + 10C \pm 2(193B^2 + 8BC + 4C^2)^{1/2} \quad (306)$$

$$^3P = 6A - 5B + (11/2)C \pm \frac{1}{2}(912B^2 - 24BC + 9C^2)^{1/2} \quad (307)$$

$$^1D = 6A + 9B + (15/2)C \pm \frac{3}{2}(144B^2 + 8BC + C^2)^{1/2} \quad (308)$$

$$^3D = 6A - 5B + 4C \quad (309)$$

$$^5D = 6A - 21B \quad (310)$$

$$^1F = 6A + 6C \quad (311)$$

$$^3F = 6A - 5B + (11/2)C \pm \frac{3}{2}(68B^2 + 4BC + C^2)^{1/2} \quad (312)$$

$$^1G = 6A - 5B + (15/2)C \pm \frac{1}{2}(708B^2 - 12BC + 9C^2)^{1/2} \quad (313)$$

$$^3G = 6A - 12B + 4C \quad (314)$$

$$^3H = 6A - 17B + 4C \quad (315)$$

$$^1I = 6A - 15B + 6C \quad (316)$$

- Configuración  $d^5$

$$^2S = 10A - 3B + 8C \quad (317)$$

$$^6S = 10A - 35B \quad (318)$$

$$^2P = 10A + 20B + 10C \quad (319)$$

$$^4P = 10A - 28B + 7C \quad (320)$$

$$^2D = 10A - 3B + 11C \pm 3(57B^2 + 2BC + C^2)^{1/2} \quad (321)$$

$$^2D' = 10A - 4B + 10C \quad (322)$$

$$^4D = 10A - 18B + 5C \quad (323)$$

$$^2F = 10A - 9B + 8C \quad (324)$$

$$^2F' = 10A - 25B + 10C \quad (325)$$

$$^4F = 10A - 13B + 7C \quad (326)$$

$$^2G = 10A - 13B + 8C \quad (327)$$

$$^2G' = 10A + 3B + 10C \quad (328)$$

$$^4G = 10A - 25B + 5C \quad (329)$$

$$^2H = 10A - 22B + 10C \quad (330)$$

$$^2I = 10A - 24B + 8C \quad (331)$$

## C Diagramas de Tanabe-Sugano y diagramas auxiliares

Diagramas auxiliares (*J. Chem. Educ.* **100**, 251 (2023)).

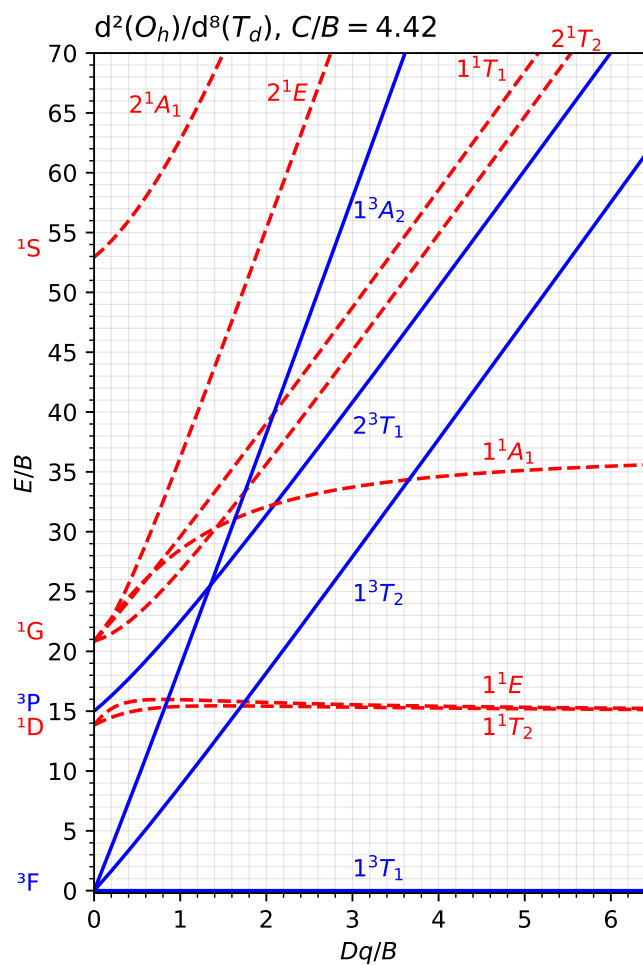


Figura 28: Tanabe-Sugano Diagram for  $d^2$  ions in cubic fields.

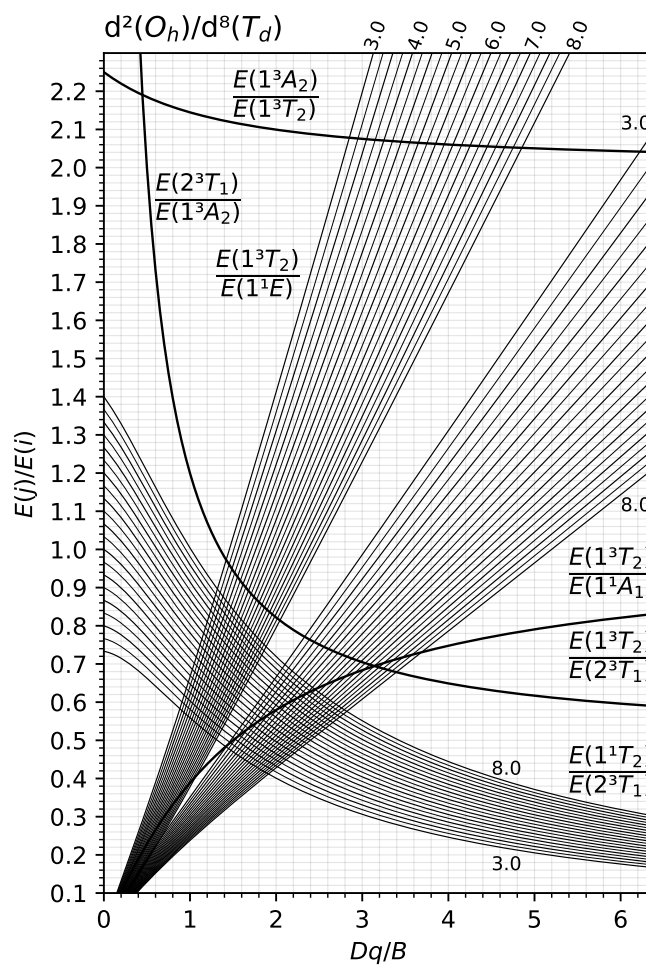


Figura 29: Auxiliary Diagram for  $d^2$  ions in cubic fields.

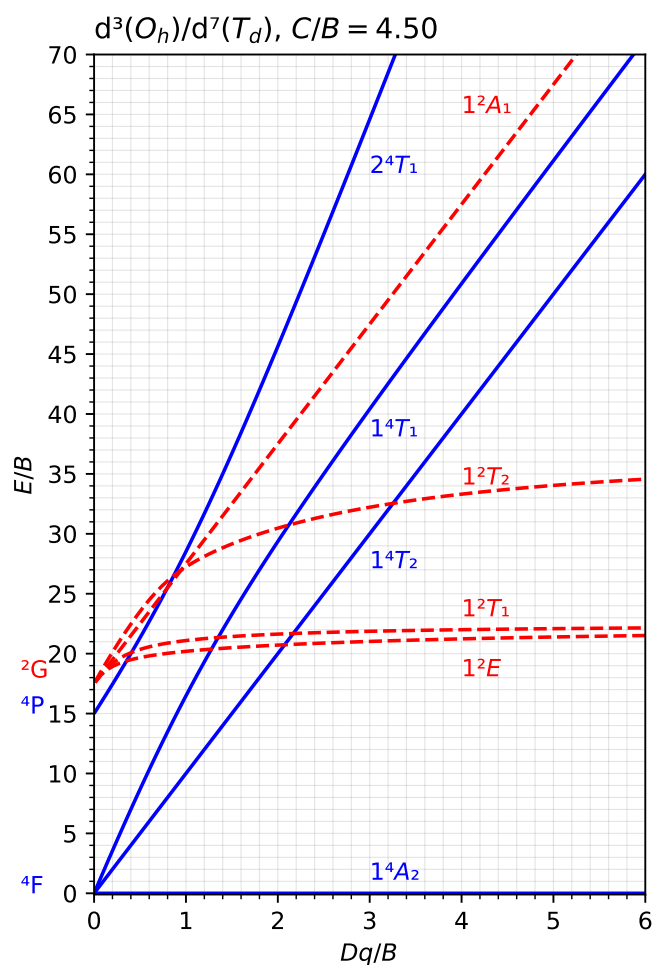


Figura 30: Tanabe-Sugano Diagram for  $d^3$  ions in cubic fields.

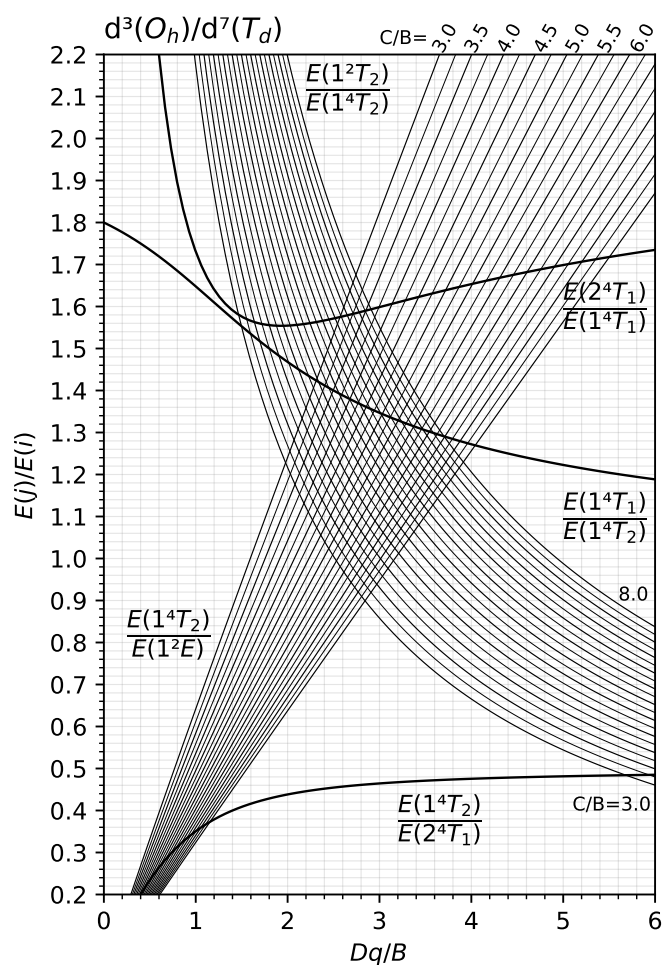


Figura 31: Auxiliary Diagram for  $d^3$  ions in cubic fields.

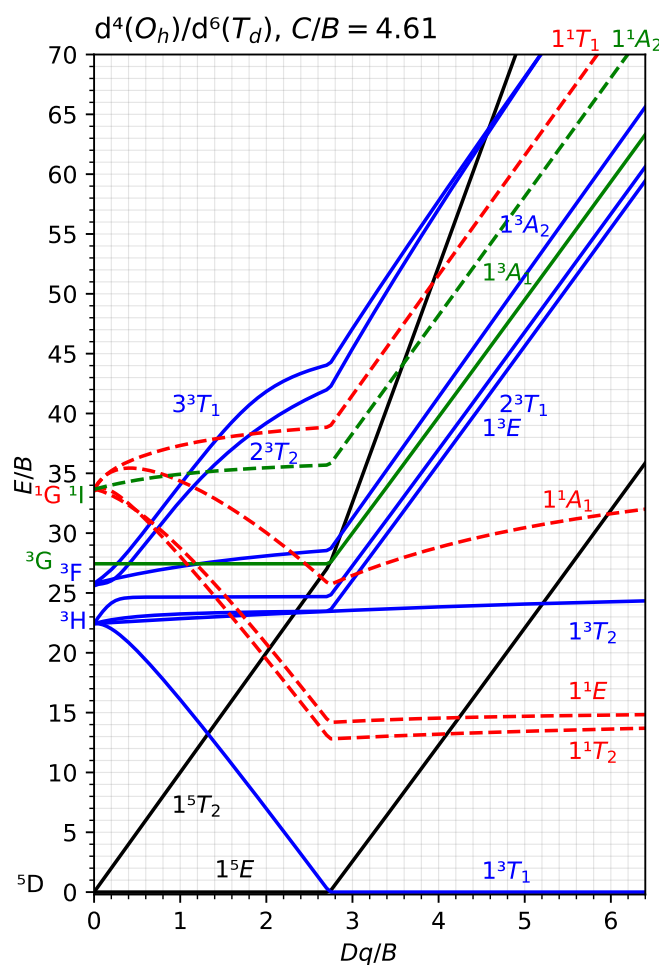


Figura 32: Tanabe-Sugano Diagram for  $d^4$  ions in cubic fields.

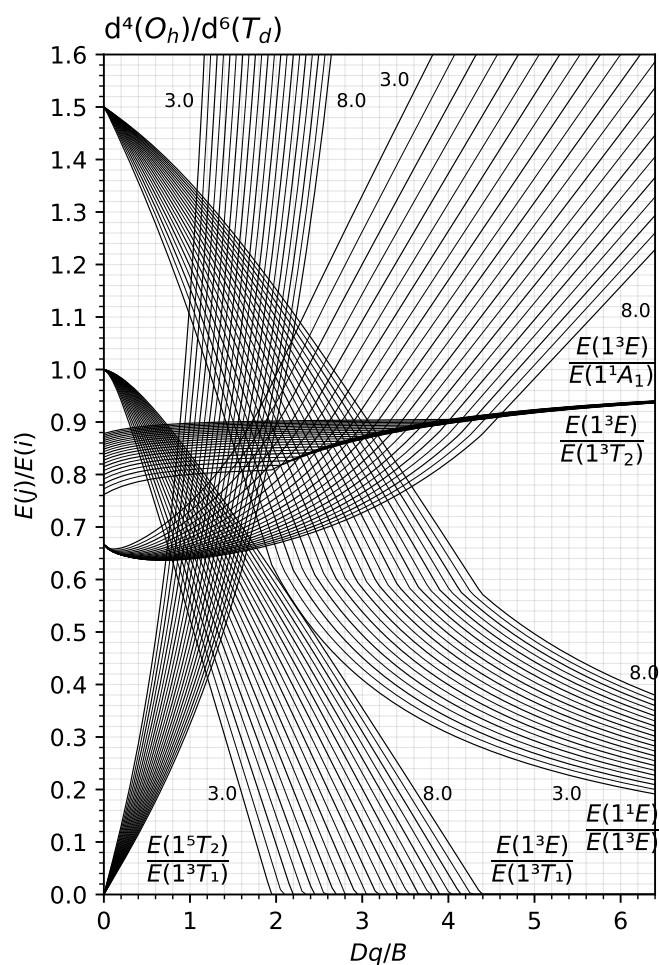


Figura 33: Auxiliary Diagram for  $d^4$  ions in cubic fields.

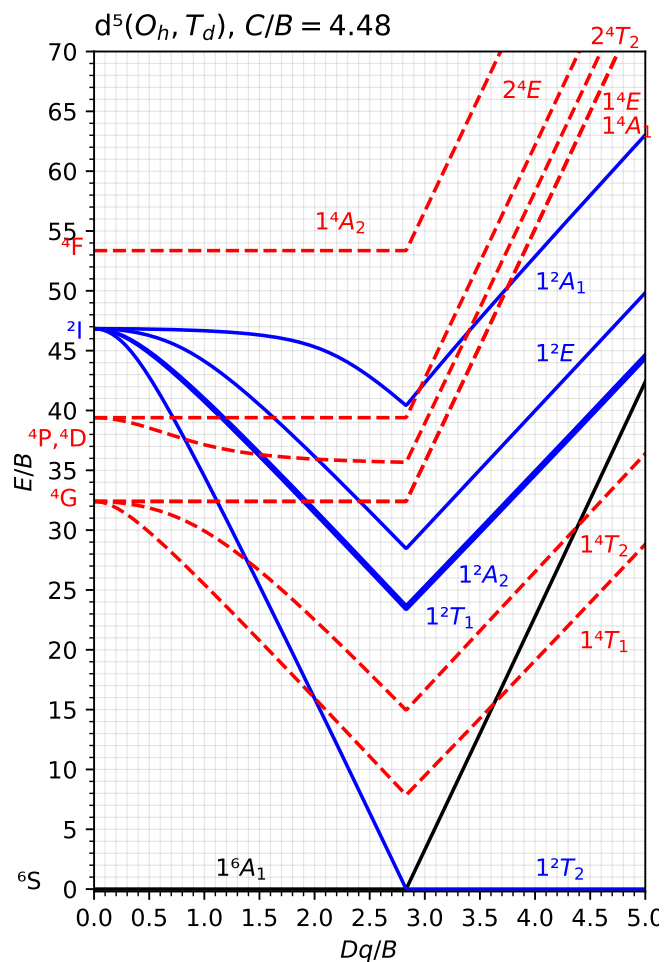


Figura 34: Tanabe-Sugano Diagram for  $d^5$  ions in cubic fields.

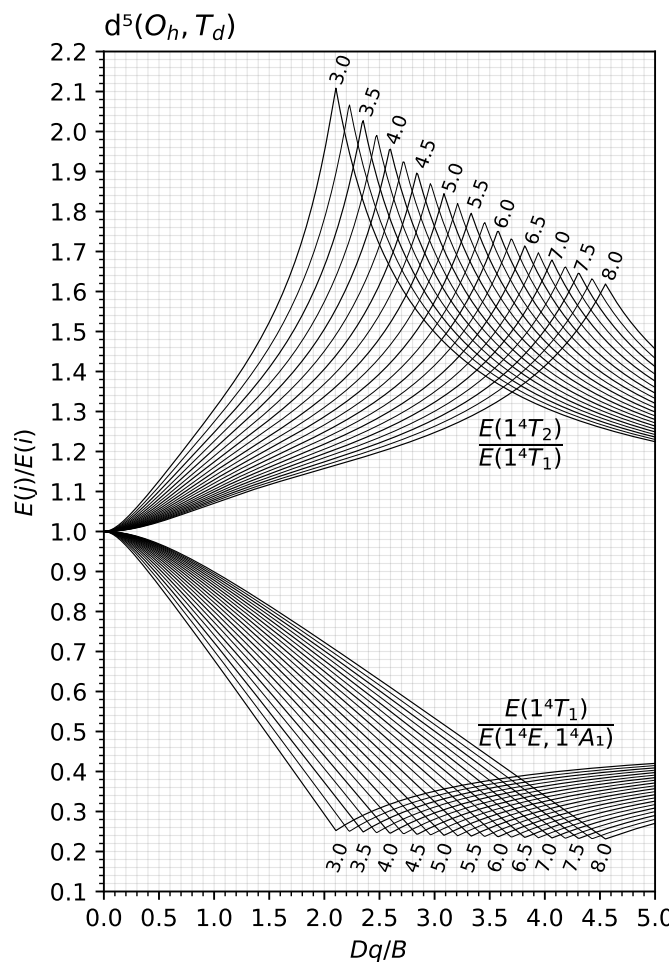


Figura 35: Auxiliary Diagram for  $d^5$  ions in cubic fields.

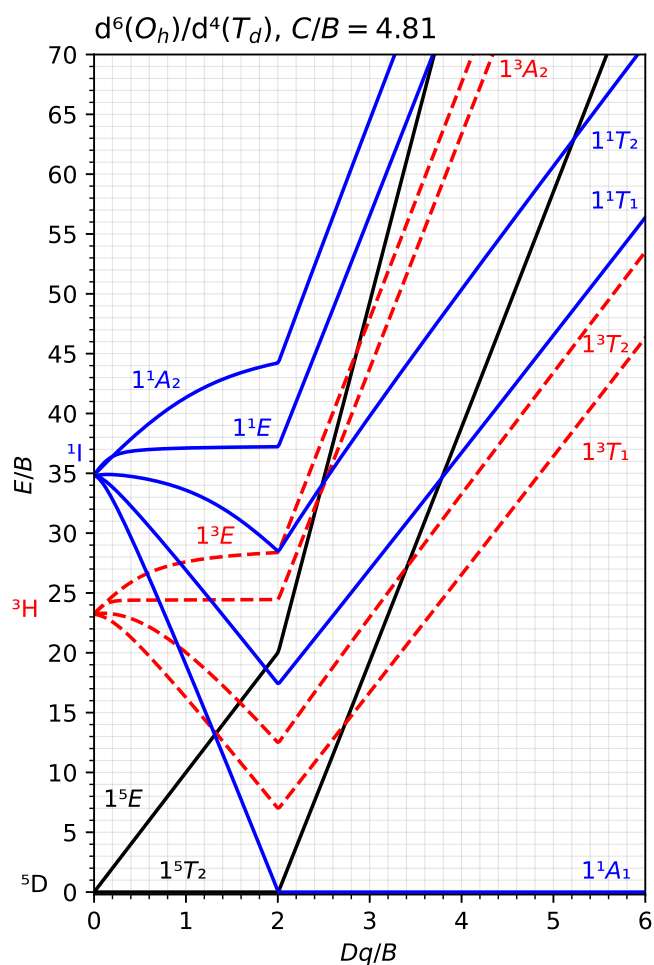


Figura 36: Tanabe-Sugano Diagram for  $d^6$  ions in cubic fields.

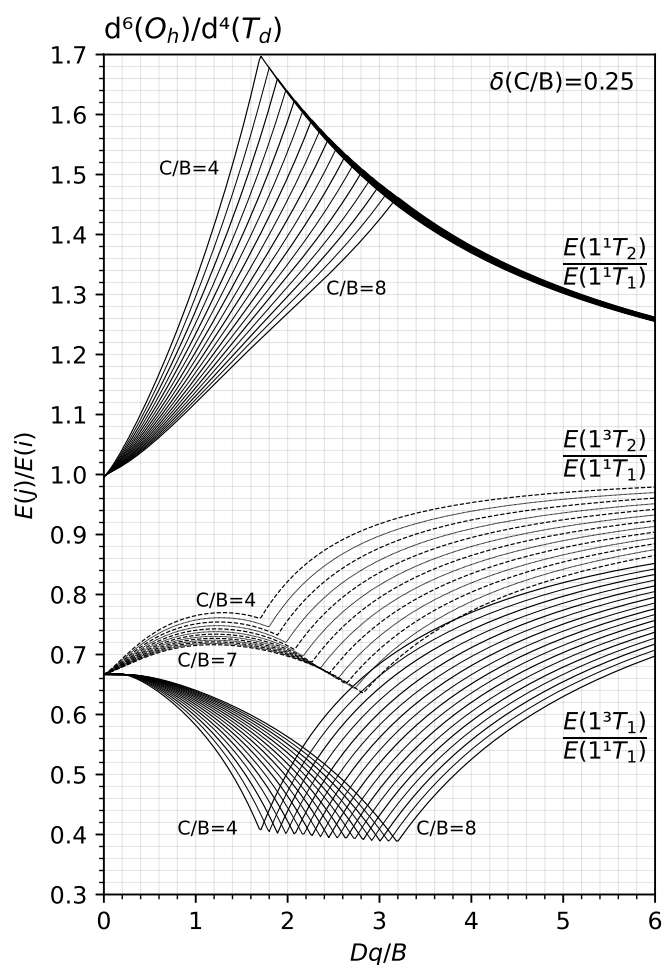


Figura 37: Auxiliary Diagram for  $d^6$  ions in cubic fields.

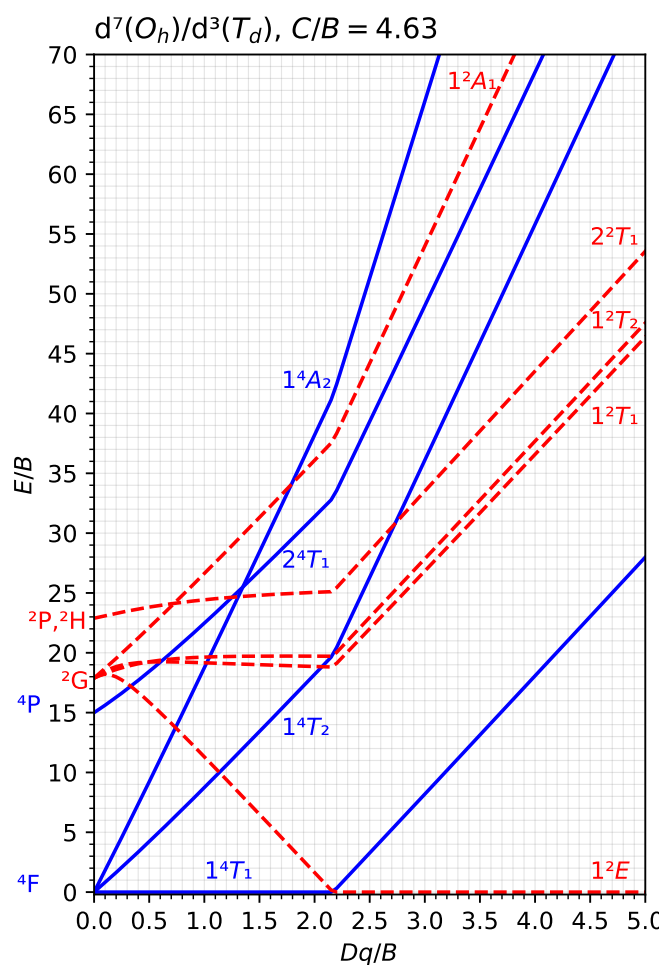


Figura 38: Tanabe-Sugano Diagram for  $d^7$  ions in cubic fields.

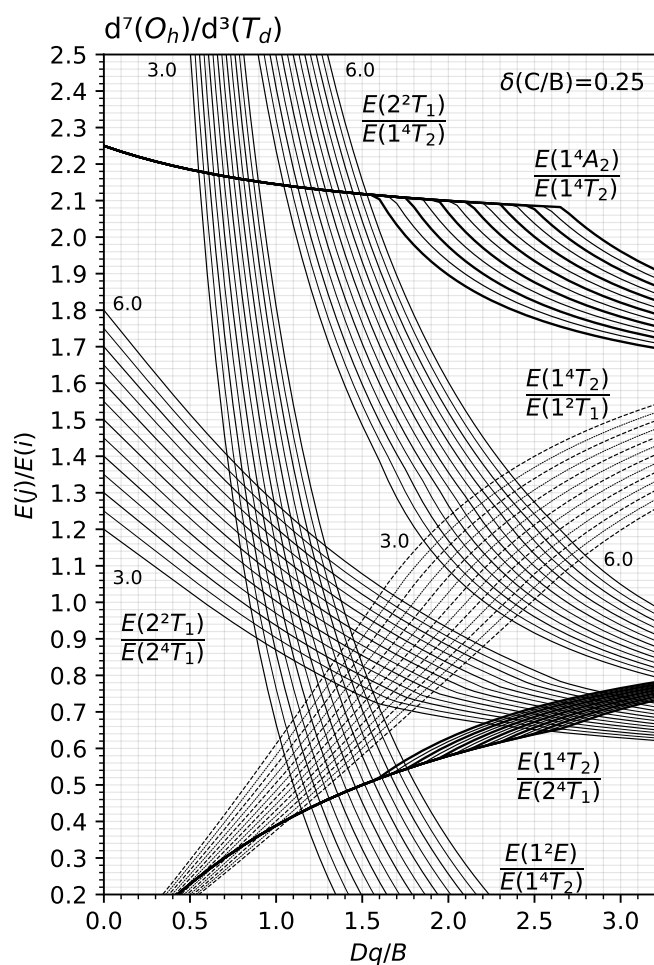


Figura 39: Auxiliary Diagram for  $d^7$  ions in cubic fields.



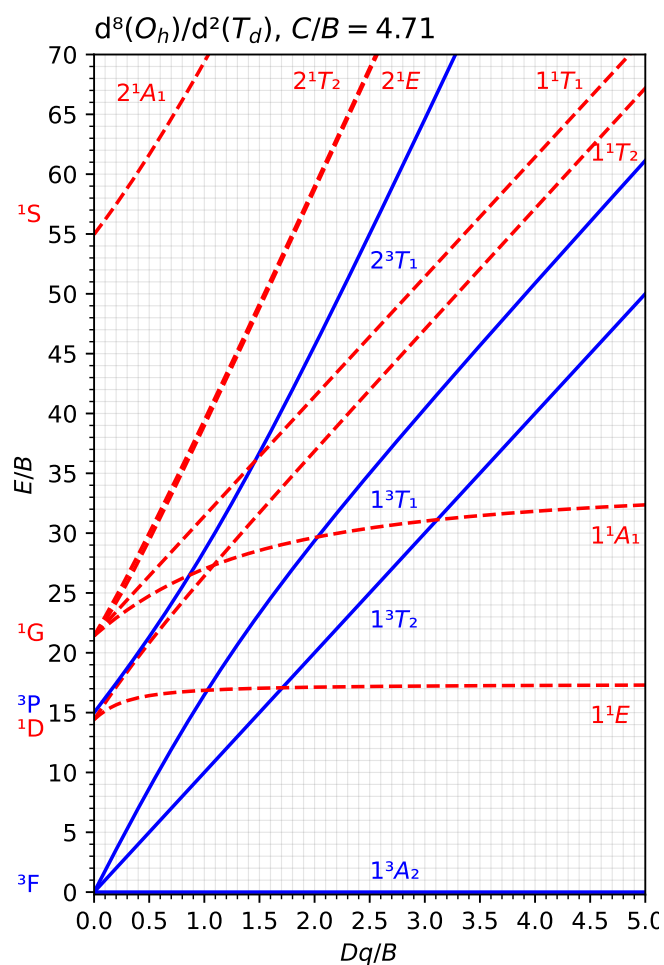


Figura 40: Tanabe-Sugano Diagram for  $d^8$  ions in cubic fields.

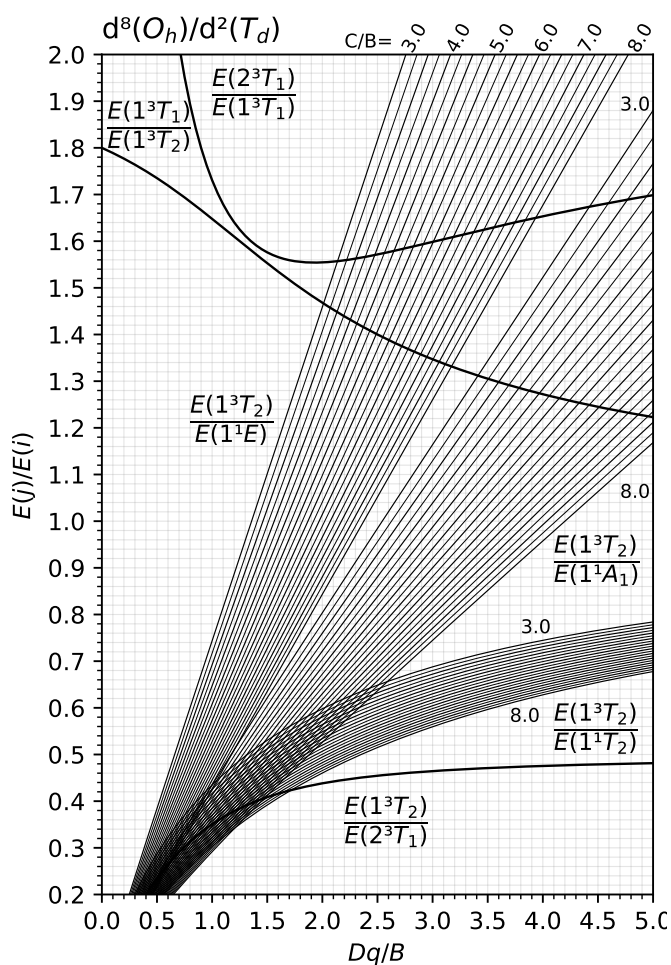


Figura 41: Auxiliary Diagram for  $d^8$  ions in cubic fields.

Equations for calculating  $Dq$  and  $B$  (*J. Chem. Educ.* **67**, 134 (1990)):

- For  $A_2$  ground state ions ( $\bar{\nu}_1 : A_2 \rightarrow T_2$ ,  $\bar{\nu}_2 : A_2 \rightarrow T_1(F)$ ,  $\bar{\nu}_3 : A_2 \rightarrow T_1(P)$ ):

$$Dq = \frac{\bar{\nu}_1}{10} = \frac{9(\bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_3) - \sqrt{85(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_3)^2 - 4(\bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_3)^2}}{340} \quad (332)$$

$$B = \frac{(\bar{\nu}_2 - 2\bar{\nu}_1)(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)}{3(5\bar{\nu}_2 - 9\bar{\nu}_1)} = \frac{(\bar{\nu}_3 - 2\bar{\nu}_1)(\bar{\nu}_3 - \bar{\nu}_1)}{3(5\bar{\nu}_3 - 9\bar{\nu}_1)} = \frac{\bar{\nu}_2 + \bar{\nu}_3 - 30Dq}{15} \quad (333)$$

- For  $T_1$  ground state ions ( $\bar{\nu}_1 : T_1 \rightarrow T_2$ ,  $\bar{\nu}_2 : T_1 \rightarrow A_2$ ,  $\bar{\nu}_3 : T_1 \rightarrow T_1(P)$ ):

$$Dq = \frac{(\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1)}{10} = \frac{\sqrt{5\bar{\nu}_3^2 - (\bar{\nu}_3 - 2\bar{\nu}_1)^2} - 2(\bar{\nu}_3 - 2\bar{\nu}_1)}{40} = \frac{\sqrt{85\bar{\nu}_3^2 - 4(\bar{\nu}_3 - 2\bar{\nu}_2)} - 9(\bar{\nu}_3 - 2\bar{\nu}_2)}{340}$$

$$B = \frac{\bar{\nu}_1(2\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2)}{3(4\bar{\nu}_2 - 9\bar{\nu}_1)} = \frac{\bar{\nu}_3 - 2\bar{\nu}_1 + 10Dq}{15} = \frac{\bar{\nu}_3 - 2\bar{\nu}_2 + 30Dq}{15} \quad (334)$$

## D Diagramas de correlación

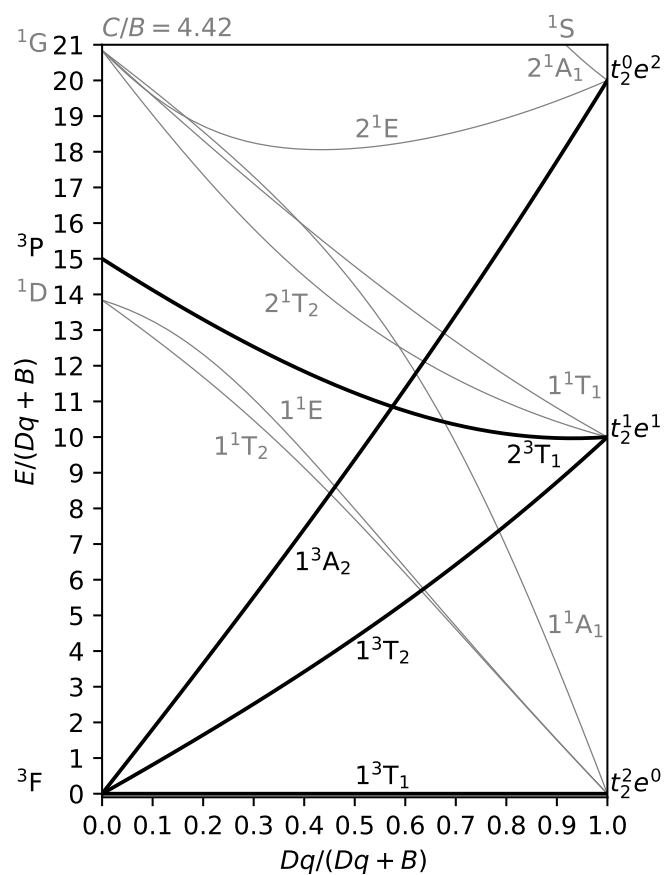


Figura 42:  $d^2(\text{O}_h)/d^8(\text{T}_d)$ .

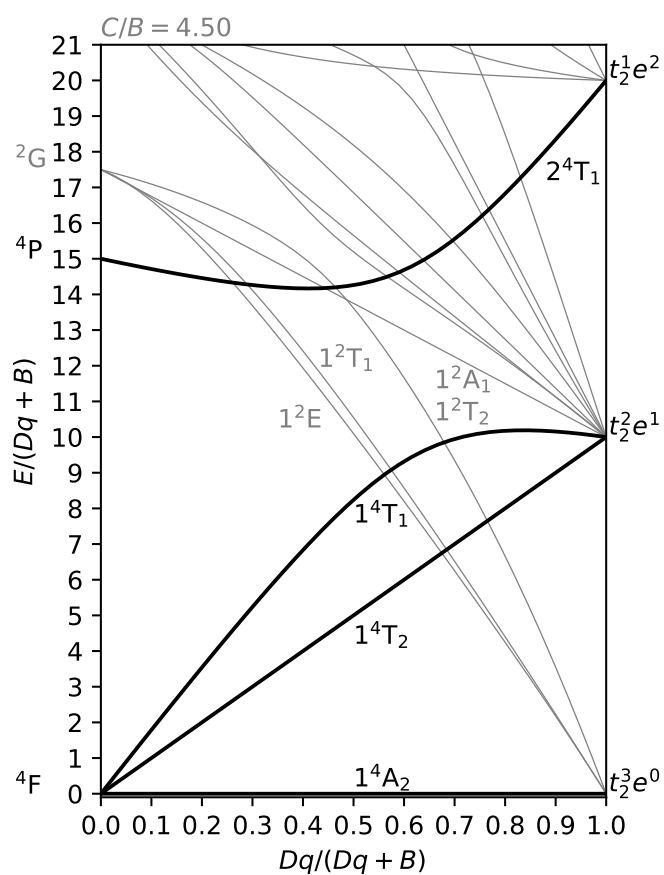
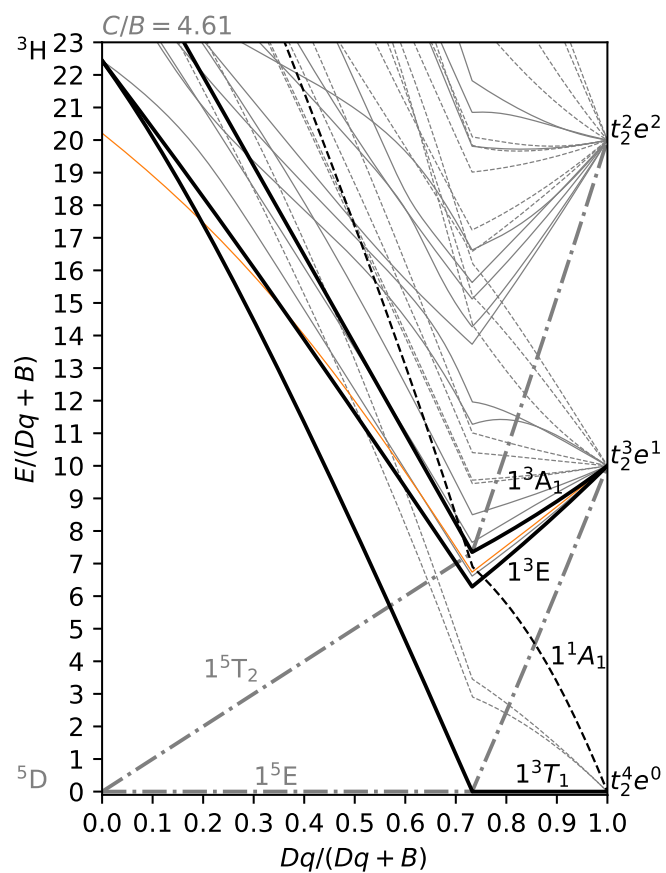
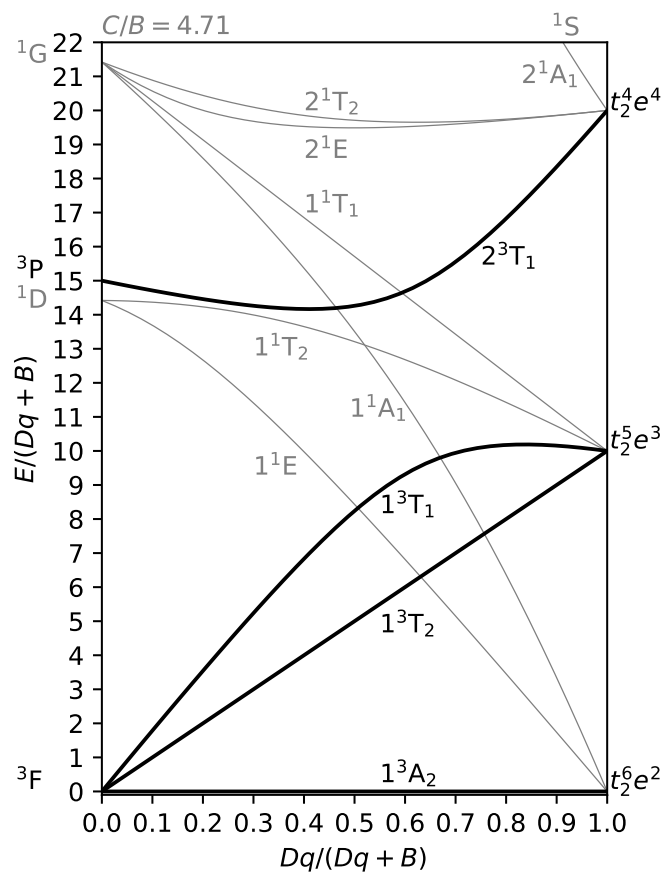


Figura 43:  $d^3(\text{O}_h)/d^7(\text{T}_d)$ .

Figura 44:  $d^4(\text{O}_h)/d^6(\text{T}_d)$ .Figura 45:  $d^8(\text{O}_h)d^2(\text{T}_d)$ .

## E Tablas de caracteres

Tabla 14: Tabla de caracteres del grupo puntual  $C_2$ .

$C_2$	$E$	$C_2$	p	d
$A$	+1	+1	$z$	$xy, x^2 - y^2, z^2$
$B$	+1	-1	$x, y$	$xz, yz$

Tabla 15: Tabla de caracteres del grupo puntual  $C_3$ .

$C_3$	$E$	$C_3^1$	$C_3^2$	p	d
$A$	+1	+1	+1		
$E$	+1	$e^{i2\pi/3}$	$e^{-i2\pi/3}$		
$E$	+1	$e^{-i2\pi/3}$	$e^{i2\pi/3}$		

Tabla 16: Tabla de caracteres del grupo puntual  $C_{2v}$ .

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	$\ell = 1$	$\ell = 2$
$A_1$	+1	+1	+1	+1	$z$	$x^2 - y^2, z^2$
$A_2$	+1	+1	-1	-1		$xy$
$B_1$	+1	-1	+1	-1	$x$	$xz$
$B_2$	+1	-1	-1	+1	$y$	$yz$

Tabla 17: Tabla de caracteres del grupo puntual  $C_{3v}$ .

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

Tabla 18: Tabla de caracteres del grupo puntual  $C_{4v}$ .

$C_{4v}$	$E$	$2C_4(z)$	$C_2$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	p	d
$A_1$	+1	+1	+1	+1	+1	$z$	$z^2$
$A_2$	+1	+1	+1	-1	-1		
$B_1$	+1	-1	+1	+1	-1		$x^2 - y^2$
$B_2$	+1	-1	+1	-1	+1		$xy$
$E$	+2	0	-2	0	0	$(x, y)$	$(xz, yz)$

Tabla 19: Tabla de caracteres del grupo puntual  $D_{2h}$ .

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	p	d
$A_g$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1		$x^2, y^2, z^2$
$B_{1g}$	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	$R_z$	xy
$B_{2g}$	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	$R_y$	xz
$B_{3g}$	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	$R_x$	yz
$A_u$	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1		
$B_{1u}$	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	$z$	
$B_{2u}$	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	$y$	
$B_{3u}$	+1	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1	$x$	

Tabla 20: Tabla de caracteres del grupo puntual  $D_{3h}$ .

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	$\ell = 1$	$\ell = 2$
$A'_1$	+1	+1	+1	+1	+1	+1		$z^2$
$A'_2$	+1	+1	-1	+1	+1	-1		
$E'$	+2	-1	0	+2	-1	0	$(x, y)$	$(x^2 - y^2, xy)$
$A''_1$	+1	+1	+1	-1	-1	-1		
$A''_2$	+1	+1	-1	-1	-1	+1	$z$	
$E''$	+2	-1	0	-2	+1	0		$(xz, yz)$

Tabla 21: Tabla de caracteres del grupo puntual  $T_d$ .

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	p	d
$A_1$	+1	+1	+1	+1	+1		
$A_2$	+1	+1	+1	-1	-1		
$E$	+2	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, z^2)$
$T_1$	+3	0	-1	+1	-1		
$T_2$	+3	0	-1	-1	+1	$(x, y, z)$	$(xy, xz, yz)$

Tabla 22: Tabla de caracteres del grupo puntual  $O$ .

$O$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$	p	d
$A_1$	+1	+1	+1	+1	+1		
$A_2$	+1	+1	-1	-1	+1		
$E$	+2	-1	0	0	+2		$(x^2 - y^2, z^2)$
$T_1$	+3	0	-1	+1	-1	$(x, y, z)$	
$T_2$	+3	0	+1	-1	-1		$(xy, xz, yz)$

Tabla 23: Tabla de caracteres del grupo simétrico  $S_2$ .

$S_2$	$(1^2)$	$(2^1)$
$[2^1]$	1	1
$[1^2]$	1	-1

## E.1 Producto tensorial entre representaciones irreducibles

Tabla 24: Tabla de caracteres del grupo simétrico  $S_3$ .

$S_3$	$(1^3)$	$3(2^1 1^1)$	$2(3^1)$
$[3^1]$	1	1	1
$[2^1 1^1]$	2	0	-1
$[1^3]$	1	-1	1

Tabla 25: Tabla de caracteres del grupo simétrico  $S_4$ .

$S_4$	$(1^4)$	$6(2^1 1^2)$	$3(2^2)$	$8(3^1 1^1)$	$6(4^1)$
$[4^1]$	1	1	1	1	1
$[3^1 1^1]$	3	1	-1	0	-1
$[2^2]$	2	0	2	-1	0
$[2^1 1^2]$	3	-1	-1	0	1
$[1^4]$	1	-1	1	1	-1

Tabla 26: Tabla de caracteres del grupo simétrico  $S_5$ .

$S_5$	$(1^5)$	$10(2^1 1^3)$	$15(2^2 1^1)$	$20(3^1 1^2)$	$20(3^1 2^1)$	$30(4^1 1^1)$	$24(5^1)$
$[5^1]$	1	1	1	1	1	1	1
$[4^1 1^1]$	4	2	0	1	-1	0	-1
$[3^1 2^1]$	5	1	1	-1	1	-1	0
$[3^1 1^2]$	6	0	-2	0	0	1	1
$[2^2 1^1]$	5	-1	1	-1	1	1	0
$[2^1 1^3]$	4	-2	0	1	-1	0	-1
$[1^5]$	1	-1	1	1	1	-1	1

Tabla 27: Tabla de productos  $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 = \sum \Gamma_i$  del grupo puntual  $O$ .

$\otimes$	$A_1$	$A_2$	$E$	$T_1$	$T_2$
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$E$	$T_1$	$T_2$
$A_2$		$A_1$	$E$	$T_2$	$T_1$
$E$			$A_1 \oplus A_2 \oplus E$	$T_1 \oplus T_2$	$T_1 \oplus T_2$
$T_1$				$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$	$A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$
$T_2$					$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$

## F Matriz de interacción de campo ligando

A continuación se muestra detalladamente cómo se calcula un elemento de la matriz de interacción de campo ligando de simetría octaédrica. En la base de orbitales d ( $\psi_{n\ell,m}$ ;  $\ell = 2$ ) tenemos que la

representación de  $\hat{V}^{(4)}(O_h)$  corresponde a

$$V = \begin{pmatrix} \langle n2+2| \\ \langle n2-2| \\ \langle n2+1| \\ \langle n2-1| \\ \langle n20| \end{pmatrix} \hat{V}^{(4)}(O_h) \begin{pmatrix} |n2+2\rangle & |n2-2\rangle & |n2+1\rangle & |n2-1\rangle & |n20\rangle \end{pmatrix} \quad (335)$$

$$= \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & V_{13} & V_{14} & V_{15} \\ V_{21} & V_{22} & V_{23} & V_{24} & V_{25} \\ V_{31} & V_{32} & V_{33} & V_{34} & V_{35} \\ V_{41} & V_{42} & V_{43} & V_{44} & V_{45} \\ V_{51} & V_{52} & V_{53} & V_{54} & V_{55} \end{pmatrix} \quad (336)$$

Por ejemplo, el elemento  $V_{12}$  se calcula como

$$V_{12} = \langle n2+2 | \hat{V}^{(4)}(O_h) | n2-2 \rangle \quad (337)$$

$$= \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \left( \psi_{n2+2}^*(r\theta\phi) \hat{V}^{(4)}(O_h) \psi_{n2-2}(r\theta\phi) \right) \quad (338)$$

$$= \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \underbrace{R_{n2}^*(r) Y_{2+2}^*(\theta\phi)}_{\psi_{n2+2}^*(r\theta\phi)} \times \left[ \underbrace{\left( \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left( \frac{Z_a r^4}{6a^5} \right) 7\sqrt{4\pi} \left( Y_{40}(\theta\phi) + \sqrt{\frac{5}{14}} Y_{44}(\theta\phi) + \sqrt{\frac{14}{5}} Y_{4-4}(\theta\phi) \right) \right)}_{\hat{V}^{(4)}(O_h)} \right] \underbrace{R_{2n}(r) Y_{2-2}(\theta\phi)}_{\psi_{n2-2}(r\theta\phi)} \quad (339)$$

$$= \underbrace{\left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \left( \frac{Z}{6a^5} \right) \left( \int_0^\infty r^2 dr |R_{n2}(r)|^2 r^4 \right)}_{Dq} 7\sqrt{4\pi} \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\theta \sin \theta d\phi Y_{2+2}^*(\theta\phi) \left( Y_{40}(\theta\phi) + \sqrt{\frac{5}{14}} Y_{44}(\theta\phi) + \sqrt{\frac{14}{5}} Y_{4-4}(\theta\phi) \right) Y_{2-2}(\theta\phi) \quad (340)$$

$$= Dq \times 7\sqrt{4\pi} \left( \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi Y_{2+2}^*(\theta\phi) Y_{40}(\theta\phi) Y_{2-2}(\theta\phi) \right) \quad (341)$$

$$\sqrt{\frac{5}{14}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi Y_{2+2}^*(\theta\phi) Y_{44}(\theta\phi) Y_{2-2}(\theta\phi) \quad (342)$$

$$\sqrt{\frac{5}{14}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \theta d\theta d\phi Y_{2+2}^*(\theta\phi) Y_{4-4}(\theta\phi) Y_{2-2}(\theta\phi) \quad (343)$$

$$= Dq \times 7\sqrt{4\pi} \left( 0 + \frac{5}{7\sqrt{4\pi}} + 0 \right) \quad (344)$$

$$= 5Dq \quad (345)$$

**Ejercicio:** calcular el elemento de matrix  $V_{33}$ .



## G Elementos de matriz electrostáticos

A continuación se listan los elementos de matriz debido a la interacción de Coulomb  $\sum_{i<j} e^2/4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  en campo cristallino octaédrico en términos de los parámetros de Racah  $B$  y  $C$ . Tomados de: T. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura, “Multiplets of Transition-Metals Ions in Crystals”, *Academic Press* (1970).

### 1. Configuración $d^2$

- ${}^1A_1({}^1G, {}^1S)$ :  

$$\frac{t_2^2 \quad e^2}{10B + 5C \quad \sqrt{6}(2B + C) \quad 8B + 4C}$$
- ${}^1E({}^1D, {}^1G)$ :  

$$\frac{t_2^2 \quad e^2}{B + 2C \quad -2\sqrt{3}B \quad 2C}$$
- ${}^1T_2({}^1D, {}^1G)$ :  

$$\frac{t_2^2 \quad t_2^1 e^1}{B + 2C \quad 2\sqrt{3}C \quad 2C}$$
- ${}^3T_1({}^3F, {}^3P)$ :  

$$\frac{t_2^2 \quad t_2^1 e^1}{-5B \quad 6B \quad 4B}$$
- ${}^1T_1({}^1G)$ :  $t_2^1 e^1, 4B + 2C$
- ${}^3T_2({}^3F)$ :  $t_2^1 e^1, -8B$
- ${}^3A_2({}^3F)$ :  $e^2, -8B$

### 2. Configuración $d^3$

- ${}^2E({}^1D, {}^2D, {}^2G, {}^2H)$ :  

$$\frac{t_2^3 \quad t_2^2({}^1A_1)e^1 \quad t_2^2({}^1E)e^1 \quad e^3}{-6B + 3C \quad -6\sqrt{2}B \quad -3\sqrt{2}B \quad 0 \quad 8B + 6C \quad 10B \quad \sqrt{3}(2B + C) \quad -B + 3C \quad 2\sqrt{3}B \quad -8B + 4C}$$
- ${}^4T_1({}^4P, {}^4F)$ :  

$$\frac{t_2^2({}^3T_1)e^1 \quad t_2^1 e^2({}^3A_2)}{-3B \quad 6B \quad -12B}$$
- ${}^4A_2({}^4F)$ :  $t_2^3, -15B$
- ${}^4T_2({}^4F)$ :  $t_2^2({}^3T_1)e^1, -15B$
- ${}^2A_1({}^2G)$ :  $t_2^2({}^1E)e^1, -11B + 3C$
- ${}^2A_2({}^2F)$ :  $t_2^2({}^1E)e^1, 9B + 3C$

3. Configuración  $d^4$ 

- ${}^3A_2(1^3F, 2^3F)$ :  

$$\frac{t_2^3(2E)e^1}{-8B + 4C} \quad \frac{t_2^2(1A_1)e^2(3A_2)}{-12B - 2B + 7C}$$
- ${}^1A_2(1^1F, 1^1I)$ :  

$$\frac{t_2^3(2E)e^1}{-12B + 6C} \quad \frac{t_2^2(1E)e^2(1E)}{6B - 3B + 6C}$$
- ${}^5E(5D) : t_2^3(4A_2)e, \quad -21B$
- ${}^5T_2(5D) : t_2^2(3T_1)e^2(3A_2), \quad -21B$
- ${}^3A_1(3G) : t_2^3(2E)e, \quad -12B + 4C$

4. Configuración  $d^5$ 

- ${}^4E(4D, 4G)$ :  

$$\frac{t_2^3(2E)e^2(3A_2)}{-22B + 5C} \quad \frac{t_2^3(4A_2)e^2(1E)}{-2\sqrt{3}B - 21B + 5C}$$
- ${}^6A_1(6S) : t_2^3(4A_2)e^2(3A_2), \quad -35B$
- ${}^4A_1(4G) : t_2^3(4A_2)e^2(3A_2), \quad -25B + 5C$
- ${}^4A_2(4F) : t_2^3(4A_2)e^2(1A_1), \quad -13B + 7C$

## H Coeficientes de atenuación

Compuesto	$\varepsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ( $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ )
$\text{VO}(\text{acac})_2/\text{H}_2\text{O}$	42(816), 13(564), 98(392)
$\text{VO}(\text{acac})_2/\text{EtOH}$	45(774), 22(580), 107(392)
$\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{EtOH}$	(560), (413)
$\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{EtOH}$	( ), ( )
$\text{Co}(\text{acac})_3/\text{EtOH}$	( ), ( )
$[\text{Cr}(\text{oxalato})_3]^{3-}/\text{H}_2\text{O}$	0.7(697), 43(570), 56(420)