

Parcial 2

Física Estadística

Thomas Martinod¹

¹Ingeniería Física, Universidad EAFIT, Colombia, *tmartinods@eafit.edu.co*

Resumen

El presente documento corresponde a la entrega del segundo parcial de la asignatura Física Estadística impartida en el pregrado en Ingeniería Física en la Universidad EAFIT. En este se resuelve el problema de encontrar las funciones de partición electrónica para la molécula diatómica MoC y la molécula poliatómica ScH_6^{3+} .

1. Análisis de la molécula diatómica MoC.

En este numeral del examen se busca hacer un análisis breve de los estados electrónicos la molécula diatómica MoC (carburo de molibdeno). Inicialmente se determina el estado basal del sistema molecular. Y posteriormente se emplea la teoría de grupos, para encontrar la función de partición de la molécula.

Se expone el desarrollo en las siguientes dos subsecciones.

1.1. Determinación del estado basal del MoC

Para hallar el estado basal de la molécula diatómica **MoC**, primero se debe hallar la configuración electrónica de la molécula y su respectivo diagrama energético de orbitales. Esto implica iniciar con la determinación de las configuraciones electrónicas de los átomos que conforman la molécula, específicamente, el molibdeno **Mo** y el carbono **C**. Las configuraciones se presentan en el cuadro 1.

Símbolo	Masa Atómica	Configuración Electrónica
Mo	95,94 g/mol	[Kr] $5s^1 4d^5$
C	12.011 g/mol	[He] $2s^2 2p^2$

Cuadro 1: Propiedades de los elementos químicos.

Ahora, para hallar el orden de los niveles energéticos de los orbitales moleculares del MoC resultantes, se debe disponer de los valores energéticos específicos de los orbitales de cada elemento. Estos valores se presentan en el cuadro 2.

Con esta información, podemos construir el diagrama energético de los orbitales moleculares generados por la interacción de los orbitales p del carbono y los orbitales d del molibdeno. La figura 1 muestra la distribución de electrones en los orbitales moleculares resultantes de la combinación de los orbitales atómicos de ambos elementos.

Símbolo	E [eV]	Subnivel energético
Mo	-5.73	$5s^1$
Mo	-7.63	$4d^5$
C	-19.43	$2s^2$
C	-10.66	$2p^2$

Cuadro 2: Energía potencial de los orbitales en eV.

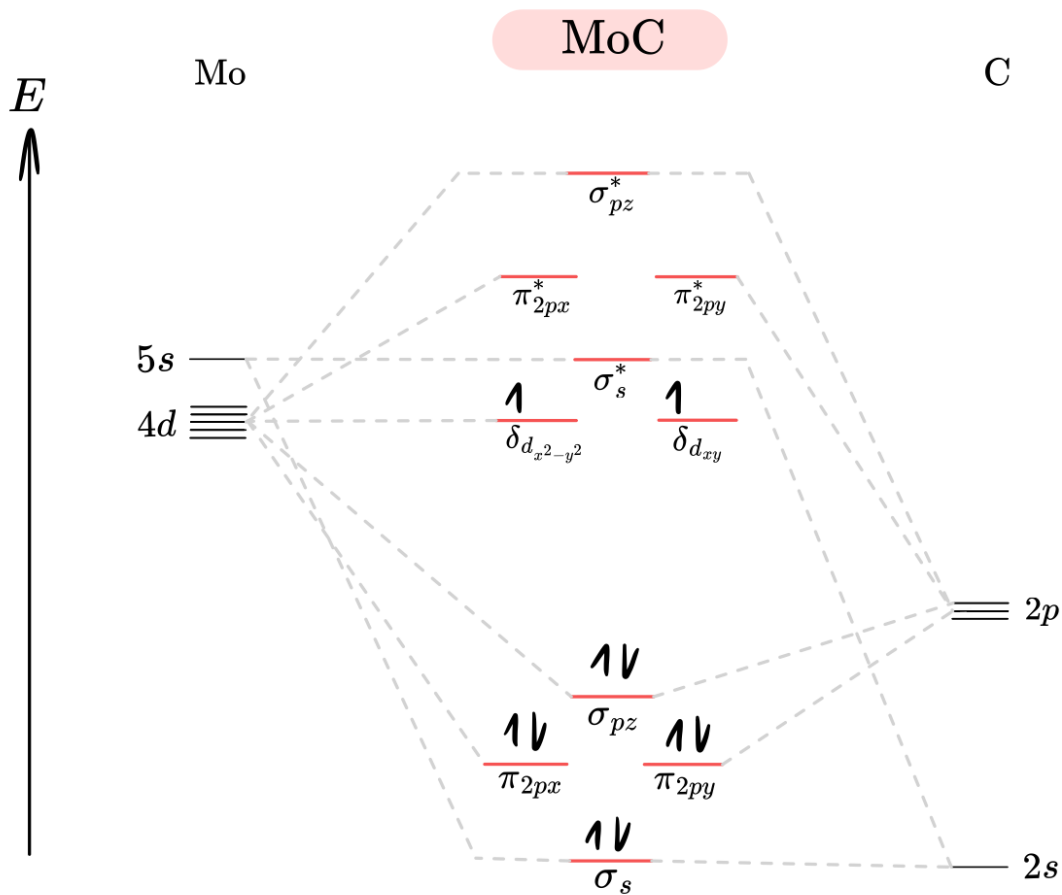


Figura 1: Diagrama energético de los orbitales moleculares del MoC.

Del gráfico anterior, se detalla que debido a las geometrías de los orbitales d (presentadas en [1]), se obtienen las siguientes combinaciones de orbitales p y d :

- Los orbitales d_{z^2} del Mo y p_z del carbono forman un enlace sigma.
- Los orbitales p_x y p_y del carbono generan dos enlaces pi con los orbitales d_{xz} y d_{yz} del Mo respectivamente.
- Los dos orbitales del Mo restantes, d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$, crean dos enlaces delta, es decir, no combinan con los orbitales del carbono y, por lo tanto, no tienen un complemento antienlazante.

Por otro lado, a partir del llenado del diagrama de orbitales moleculares de el de menor al de menor energía (con los 10 electrones de valencia totales), podemos construir la configuración electrónica de la molécula de MoC:

$$(\sigma_s)^2(\pi_{p_x, p_y})^4(\sigma_{p_z})^2(\delta_{d_{x^2-y^2}, d_{xy}})^2 \quad (1)$$

Ahora bien, claramente los estados electrónicos de la molécula solo van a depender de los orbitales semillenos, en este caso los correspondientes a los enlaces δ . Se tienen $\binom{4}{2} = 6$ microestados para los dos electrones que deben ubicarse, y para cada uno de estos se puede debe los números cuánticos $M_L = \sum_{i=1}^2 m_{li}$, y $M_S = \sum_{i=1}^2 m_{si}$, dando origen a los determinantes de Slater y luego a los términos espectroscópicos.

En el cuadro 3, se enseñan M_L , y M_S para los 6 microestados y sus determinantes de Slater (es vital recordar que $\bar{\delta}$ hace referencia al spin $-1/2$).

δ_2	δ_{-2}	M_L	M_S	Determinantes de Slater
$\uparrow\downarrow$		4	0	$\delta_2\bar{\delta}_2$
\uparrow	\downarrow	0	0	$\delta_2\bar{\delta}_{-2}$
\uparrow	\uparrow	0	1	$\delta_2\delta_{-2}$
\downarrow	\uparrow	0	0	$\bar{\delta}_2\delta_{-2}$
\downarrow	\downarrow	0	-1	$\bar{\delta}_2\bar{\delta}_{-2}$
	$\uparrow\downarrow$	-4	0	$\delta_{-2}\bar{\delta}_{-2}$

Cuadro 3: M_L , M_S y determinantes de Slater para la distribución electrónica molecular de la configuración δ^2

Ahora bien, es conveniente reorganizar esta tabla agrupando por los momentos angulares magnéticos M_L y M_S para asociar los determinantes de Slater y obtener los términos espectroscópicos. La tabla 4 presenta esta agrupación.

Configuración		M_L		
δ^2		4	0	-4
M_S	1		$\delta_2\delta_{-2}$	
	0	$\delta_2\bar{\delta}_2$	$\delta_2\bar{\delta}_{-2}, \bar{\delta}_2\delta_{-2}$	$\delta_{-2}\bar{\delta}_{-2}$
	-1		$\bar{\delta}_2\bar{\delta}_{-2}$	

Cuadro 4: Determinantes de Slater de la configuración molecular δ^2

Por otro lado, recordando que dado un momento angular orbital L , su respectivo momento magnético es $M_L = L, \dots, -L$ y dado un momento angular de spin S , su respectivo momento magnético es, $M_S = S, \dots, -S$, es posible categorizar los determinantes anteriores en términos espectroscópicos o estados electrónicos $^{2S+1}\Lambda$, donde $2S+1$ es la multiplicidad del estado electrónico y $\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots = \Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \Gamma, \dots$ hace referencia al momento angular orbital.

El cuadro 5 enseña el cuadro en cuestión, agrupando los determinantes de Slater (ver cuadro 4) según su estado electrónico.

Ahora, para analizar la estabilidad (el nivel energético) de los estados electrónicos de la molécula de MoC, se emplean las **reglas de Hund**. Inicialmente, el estado de menor energía (el estado basal de la molécula) es aquel que tenga la mayor multiplicidad $2S+1$. Además, si dos estados electrónicos

M_L	L	M_S	S	$2S+1\Lambda$	Determinantes
0	0	-1,0,1	1	$^3\Sigma$	$\delta_2\delta_{-2}, \delta_2\delta_{-2}, \delta_2\delta_{-2}$
-4,4	4	0	0	$^1\Gamma$	$\delta_2\delta_2, \delta_{-2}\delta_{-2}$
0	0	0	0	$^1\Sigma$	$\delta_2\delta_{-2}$

Cuadro 5: Estados electrónicos del MoC.

comparten multiplicidad, tendrá menor energía aquella con mayor momentum orbital L . Siguiendo entonces estos criterios, el orden energético de los estados espectroscópicos se enseña a continuación:

$$^3\Sigma < ^1\Gamma < ^1\Sigma \quad (2)$$

De modo que el estado basal del **MoC** es $^3\Sigma$.

Ahora, si se desea ser más específicos y hallar el *garade* de los términos Σ , se emplea la tabla 6 (tomada de [1]), que contiene los estados electrónicos dada la terminación electrónica de la mayoría de moléculas. Este cuadro se presenta a continuación:

Configuración	Términos	g_{e1}
σ	$^2\Sigma^+$	1
σ, σ	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+$	1
$\sigma\pi, \sigma\pi^3$	$^1\Pi^+, ^3\Pi^+$	2
$\pi\pi, \pi\pi^3$	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^+, ^1\Sigma^-, ^3\Sigma^-, ^1\Delta, ^3\Delta$	2
$\pi\delta, \pi^3\delta, \pi\delta^3$	$^1\Pi, ^3\Pi, ^1\Phi, ^3\Phi$	2
$\sigma^2, \pi^4, \delta^4$	$^1\Sigma^+$	1
π, π^3	$^2\Pi$	2
π^2	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Delta$	1
δ, δ^3	$^2\Delta$	2
δ^2	$^1\Sigma^+, ^3\Sigma^-, ^1\Gamma$	1

Cuadro 6: Términos resultantes de varias configuraciones electrónicas para moléculas diatómicas.

Luego, analizando los términos de la terminación δ^2 , y por comparación directa con el cuadro 5, se obtiene que los estados espectroscópicos dados por 6 tienen la correspondencia:

- A $M_L = 4$ y $M_S = 0$ le corresponde el termino espectral $^1\Gamma$.
- A $M_L = 0$ y $M_S = 1$ le corresponde el termino espectral $^3\Sigma^-$.
- A $M_L = 0$ y $M_S = 0$ le corresponde el termino espectral $^1\Sigma^+$.

En consecuencia, el estado basal del MoC es: $^3\Sigma^-$.

1.2. Función de partición electrónica.

Para hallar la función de partición electrónica, se emplea el la aproximación enseñada en [1]:

$$q_{ele}(T) \approx g_{e1} e^{D_e/k_B T} \quad (3)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, $D_e = -\mathcal{E}_{ele}(1)$ es el opuesto de la energía del estado basal y g_{e1} es la degenerancia del estado basal.

Una práctica regular es *definir* la energía del estado basal $\mathcal{E}_{ele}(1)$ como 0. Finalmente, empleando esta definición, la función de partición electrónica es:

$$q_{ele} = g_{e1} \quad (4)$$

Y a partir del cuadro 6 es fácil ver que para la configuración electrónica terminada en δ^2 , esta degenerancia es $g_{e1} = 1$. Por lo tanto, se tiene que la función de partición electrónica para el MoC es:

$$q_{ele} = 1 \quad (5)$$

Ahora, como en el enunciado es requerido emplear **teoría de grupos**, lleguemos de forma alternativa a este resultado. Si recordamos que el último término de la configuración electrónica de la molécula es δ^2 , podemos ver que la representación reducible Γ de la función de onda molecular Ψ_{ele}^{OM} se puede reescribir como el producto directo entre dos orbitales moleculares δ :

$$\Gamma(\Psi_{ele}^{OM}) = \delta \otimes \delta \quad (6)$$

Por otro lado, el MoC, al ser una molécula diatómica es **lineal**, y como a su vez es una molécula diatómica heteronuclear, no posee operación de simetría inversión i . Por lo tanto pertenece al grupo puntual $D_{\infty h}$.

Del Apéndice E del texto guía [1], se obtiene la tabla de multiplicación para las representaciones irreducibles del grupo puntual $D_{\infty h}$, que se presenta a continuación:

	Σ^+	Σ^-	Π	Δ
Σ^+	Σ^+	Σ^-	Π	Δ
Σ^-		Σ^+	Π	Δ
Π			$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Delta$	$\Pi \oplus \Phi$
Δ				$\Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Gamma$

Cuadro 7: Tabla de multiplicación para las representaciones irreducibles del grupo puntual $D_{\infty h}$.

Si recordamos la correspondencia entre término orbital atómico y molecular $\delta \leftrightarrow \Delta$, y notamos que $\Delta \otimes \Delta = \Sigma^+ \oplus \Sigma^- \oplus \Gamma$, se obtienen los términos espectroscópicos que se habían hallado anteriormente.

Este resultado nos indica que la degenerancia del estado basal de nuevo es 1 y por lo tanto la función de partición electrónica de la molécula sería:

$$q_{ele} = g_{e1} = 1 \quad (7)$$

2. Análisis del complejo ScH_6^{3+} .

En el segundo numeral del parcial se requiere en primer lugar la configuración electrónica molecular del complejo empleando la teoría de grupos, para luego hallar el término espectroscópico del estado basal, de modo que finalmente se calcule la función de partición electrónica de la molécula. Además, se busca también la función de partición rotacional de la molécula.

Se presenta el desarrollo en las tres siguientes subsecciones.

2.1. Configuración electrónica del complejo.

Para hallar la configuración electrónica del complejo, se emplea la metodología presentada en la página 100 del texto del curso [1].

2.1.1. Determinación del grupo puntual.

En primer lugar, se ha de determinar la geometría molecular del compuesto ScH_6^{3+} . Considerando que tres de los hidrógenos son solamente protones, se obtiene una geometría molecular **prismática trigonal**, con orbitales híbridos resultantes spd^4 y pd^5 . En la figura 2, se expone la geometría molecular del complejo.

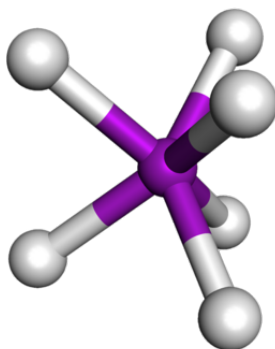


Figura 2: Geometría molecular del ScH_6^{3+} . Tomado de [?].

Ahora, para determinar el grupo puntual, se han de analizar las simetrías del complejo. Inicialmente, se tienen 2 rotaciones con respecto al eje principal $2C_3$ de $2\pi/3$ radianes, correspondientes a la rotación horaria y antihoraria, como se observa en la vista superior de la molécula en la figura 3.

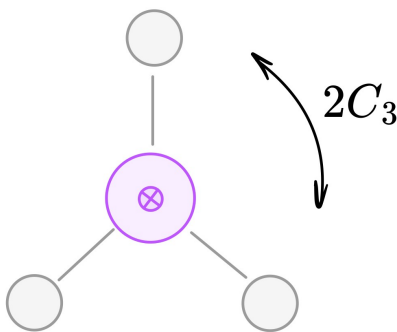


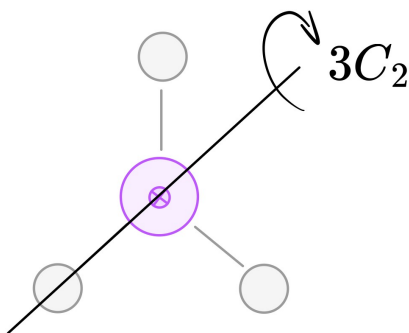
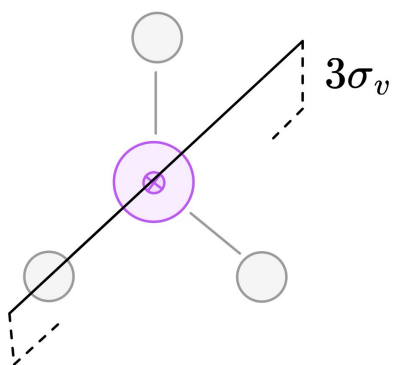
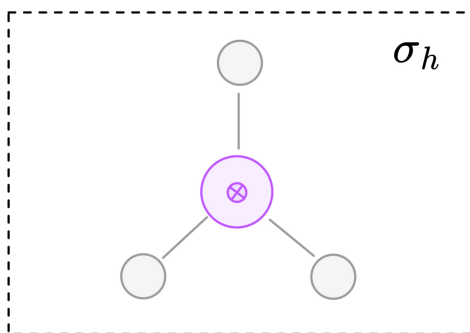
Figura 3: Operaciones de simetría $2C_3$.

Además, se tienen tres rotaciones perpendiculares al eje principal de rotación, conformando las operaciones de simetría $3C_2$, como se observa en la figura 4.

De forma similar a las tres rotaciones $3C_2$, se tienen, tres operaciones de simetría de reflexión con respecto planos verticales $3\sigma_v$, como se observa en la figura 5.

Además, se tiene una operación de simetría σ_h con respecto al plano perpendicular al eje principal (el plano punteado), como se ve en la figura 6.

Por otro lado, combinando estas reflexiones con respecto al plano ortogonal al eje principal, con las antes mencionadas rotaciones horaria y antihoraria con respecto al eje principal, se obtienen tres ro-

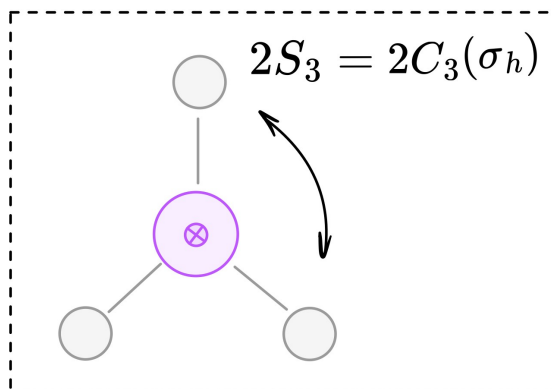
Figura 4: Operaciones de simetría $3C_2$.Figura 5: Operaciones de simetría $3\sigma_v$.Figura 6: Operación de simetría σ_h .

taciones impropias $2S_3$, como se observa en la figura 7.

Finalmente, la operación identidad E es única y perteneciente a cualquier grupo puntual. Por lo tanto, el conjunto de operaciones de simetría de la molécula ScH_6^{3+} es:

$$\{E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v\} \quad (8)$$

Comparando estas operaciones de simetría con la tabla de grupos puntuales del Apéndice D de [1], se puede observar que el grupo puntual de la molécula es D_{3h} . La tabla del grupo puntual se presenta en el cuadro a continuación:

Figura 7: Operaciones de simetría $2C_3$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	Orbitales
A'_1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
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

Cuadro 8: Tabla del grupo puntual D_{3h} .

2.1.2. Simetrías de los orbitales de valencia del átomo central.

En este paso, se determinan las simetrías de los orbitales de valencia del átomo central usando la tabla 8 del grupo puntual de la molécula.

La configuración electrónica del Escandio **Sc** es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^1$, de modo que los orbitales de valencia son los orbitales $4s$ y $3d$, conformando en total seis orbitales atómicos. Usando el cuadro 8, se obtiene la correspondencia entre los orbitales de valencia del ScH_6^{3+} y los términos irreducibles asociados es:

$$\begin{array}{lll}
 4s^2 & \longleftrightarrow & a'_1 \\
 3d_{xy} & \longleftrightarrow & e' \\
 3d_{yz} & \longleftrightarrow & e'' \\
 3d_{xz} & \longleftrightarrow & e'' \\
 3d_{z^2} & \longleftrightarrow & a'_1 \\
 3d_{x^2-y^2} & \longleftrightarrow & e'
 \end{array} \tag{9}$$

de modo que los conjuntos base (usando el axioma de extensión para simplificarlos al mínimo) del átomo de Escandio son $\{a'_1\}$ y $\{a'_1, e', e''\}$ para los subniveles $4p$ y $3d$ respectivamente.

2.1.3. Simetrías del grupo de orbitales de los ligandos (LIGOs).

Los seis ligandos del sistema molecular son hidrógenos, tres de estos sin su respectivo electrón. Claramente los orbitales de los ligandos serán todos orbitales $1s$, que tienen permitido formar enlaces tipo σ .

Ahora bien, según la geometría molecular presentada en la figura 2, se tiene que la hibridación de los orbitales moleculares resultantes debe ser spd^4 o pd^5 . En cualquiera de estos casos, el átomo de

escandio tiene permitido formar seis enlaces tipo σ con los LIGOs.

A partir de esta información, la molécula ScH_6^{3+} se puede representar por una función de onda $\Psi(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_6) = \Psi(\sigma_i)$ dependiente de los seis enlaces σ y las simetrías que presentan estos con respecto al grupo puntual. Entonces, los operadores de simetría $E, C_3, C_2, \sigma_h, S_3, \sigma_v$ actuando sobre la función de onda molecular Ψ dan lugar a las siguientes ecuaciones de autovalores.

$$\begin{aligned}
 \hat{E}\Psi(\sigma_i) &= 6\Psi(\sigma_i) \\
 \hat{C}_3\Psi(\sigma_i) &= 0\Psi(\sigma_i) \\
 \hat{C}_2\Psi(\sigma_i) &= 0\Psi(\sigma_i) \\
 \hat{\sigma}_h\Psi(\sigma_i) &= 0\Psi(\sigma_i) \\
 \hat{S}_3\Psi(\sigma_i) &= 0\Psi(\sigma_i) \\
 \hat{\sigma}_v\Psi(\sigma_i) &= 2\Psi(\sigma_i)
 \end{aligned} \tag{10}$$

donde recordemos que los autovalores se calculan como el **número de enlaces que permanecen en la misma posición luego de la aplicación de la operación de simetría**. Naturalmente, si todos los enlaces cambian de posición se pone 0.

A continuación, se ubican los autovalores obtenidos en el cuadro 8 como los coeficientes de la representación reducible Γ_{red} ante cada una de las operaciones de simetría. Insertando estos autovalores en la última fila de 8, se obtiene entonces el cuadro 9.

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	Orbitales
A'_1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
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
Γ_{red}	6	0	0	0	0	2	

Cuadro 9: Tabla del grupo puntual D_{3h} con los autovalores de los operadores de simetría.

A continuación, se deben hallar los términos irreducibles de los orbitales de los ligandos. Estos términos irreducibles permiten escribir la representación reducible de los orbitales de los LIGOs en términos de una combinación lineal de sus bloques constitutivos γ_i , como se muestra a continuación:

$$\Gamma_{\text{red}} = \bigoplus_i a_i \gamma_i \tag{11}$$

Para hallar estos coeficientes, se emplea la expresión [1]:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} g(\hat{R}) \chi_i(\hat{R}) \Gamma_{\text{red}}(\hat{R}) \tag{12}$$

En donde el índice \hat{R} hace referencia a cada una de las operaciones de simetría del grupo puntual, $g(\hat{R})$ es la el número de veces que se puede ejercer cada operación de simetría (ej. gC_3), $\chi_i(\hat{R})$ es el caracter de la operación de simetría aplicada sobre cada representación irreducible, $\Gamma_{\text{red}}(\hat{R})$ es la columna añadida en el cuadro 9 y $h = \sum_{\hat{R}} g(\hat{R}) = 1 + 2 + 3 + 1 + 2 + 3 = 12$ es el orden del grupo

puntual (cantidad total de operaciones de simetría).

Entonces, usando el cuadro 9 para hacer estos cálculos se obtienen los coeficientes presentados a continuación:

$$\begin{aligned}
 a'_1 &= \frac{1}{12} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 1 \\
 a'_2 &= \frac{1}{12} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 0 \\
 e' &= \frac{1}{12} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 1 \\
 a''_1 &= \frac{1}{12} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 3 \cdot (-1) \cdot 2] = 0 \\
 a''_2 &= \frac{1}{12} [1 \cdot 1 \cdot 6 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 3 \cdot 1 \cdot 2] = 1 \\
 e'' &= \frac{1}{12} [1 \cdot 2 \cdot 6 + 0 + 0 + 0 + 0 + 0 + 3 \cdot 0 \cdot 2] = 1
 \end{aligned} \tag{13}$$

De modo que el conjunto base de los ligandos es $\{\gamma_i\} = \{a'_1, e', a''_2, e''\}$ sin multiplicidad en ningún término.

2.1.4. Diagrama de niveles de energía.

A continuación, se construye el diagrama de los niveles de energía para la molécula ScH_6^{3+} usando las representaciones irreducibles para el átomo central y los LIGOs halladas recientemente. Se debe tener en cuenta que la combinación lineal entre las representaciones irreducibles de los orbitales del átomo central con las representaciones irreducibles de los ligandos deben de ser iguales, y que solo se pueden combinar términos con igual simetría (ej. a'_1 con a'_1).

En la figura 8, se presenta el diagrama de niveles de energía.

En la figura anterior, la escala de energía solo aplica para los **orbitales moleculares**, porque la diferencia entre las energías de los subniveles $4s$ y $3d$ del átomo central con los orbitales $1s$ de los ligandos es inmensa.

Como comentario, de los orbitales que quedaron sin combinarse, se asume que a'_1 es más energético porque proviene del subnivel $3d$, mientras que el a''_2 proviene de un subnivel $1s$.

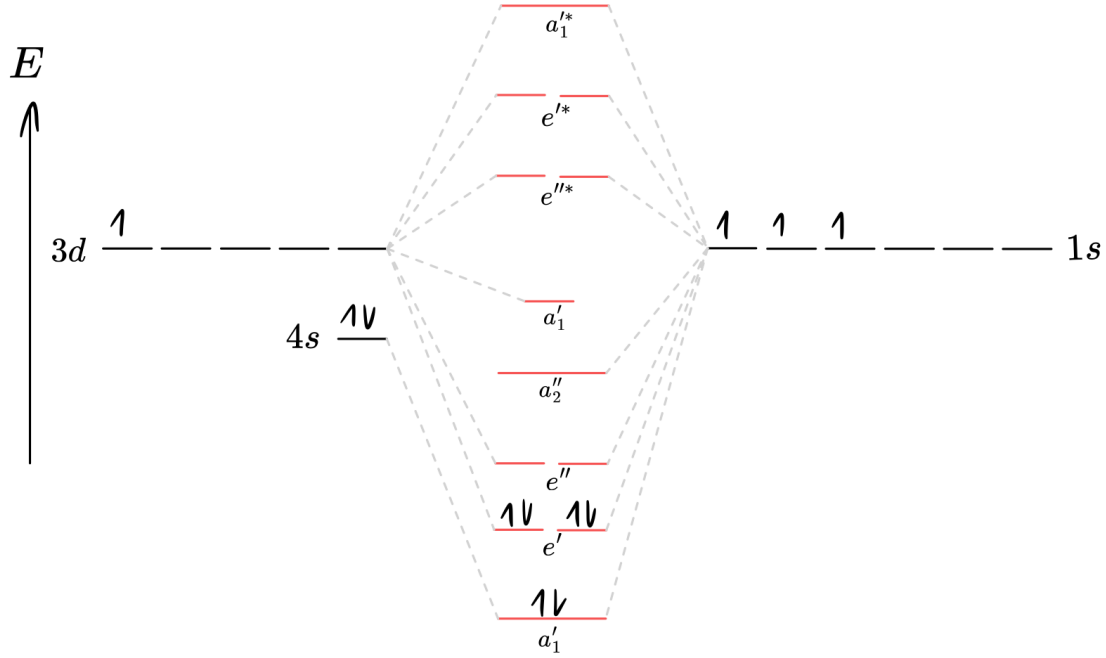
Finalmente, se tuvo en cuenta los seis electrones de valencia totales entre los ligandos y el átomo central para rellenar el diagrama del estado menos energético al más energético (dado por el orden del cuadro 9), y las degenerancias de los estados irreducibles como la cantidad de orbitales que generan, según se enseña en la tabla 10.

2.1.5. Configuración electrónica.

A partir de el diagrama de niveles energéticos de la sección anterior, se obtiene la configuración electrónica de la molécula:

$$(1a'_1)^2 (1e')^4 \tag{14}$$

donde se aprecia la ocupación completa de los primeros dos orbitales moleculares, mientras que el resto quedan vacíos.

Figura 8: Operaciones de simetría $2C_3$

2.2. Estado electrónico basal.

A partir de la configuración electrónica del sistema molecular se encuentran los estados electrónicos basales y excitados de dicha configuración con sus respectivas multiplicidades y la degenerancia de estos estados (g_{e1}) dados por la dimensión de la representación irreducible que posee los estados electrónicos del sistema molecular, es decir que a, partir de la configuración electrónica molecular se obtiene la representación irreducible para cada estado electrónico y su dimensión es la degenerancia que posee el estado electrónico molecular.

La dimensión de las representaciones irreducibles están dadas por el valor del carácter de la representación cuando se realiza la operación de identidad (E). Como en el caso de las moléculas diatómicas, se usará la simetría de las moléculas para encontrar los estados electrónicos de las moléculas poliatómicas. Entonces, en las Tablas de los grupos puntuales para sistemas poliatómicos se observa que las representaciones irreducibles poseen las siguientes degenerancias:

γ_i	a	b	e	t
g_e	1	1	2	3

Cuadro 10: Degenerancias de las representaciones irreducibles.

Existen cinco posibles casos de configuraciones electrónicas que pueden presentar en los sistemas moleculares poliatómicos, presentados en [1]. El caso que corresponde a la configuración molecular 14 es aquel donde **todos los orbitales moleculares están completamente llenos**.

Si todos los orbitales moleculares se encuentran completamente llenos, esa configuración electrónica molecular es invariante bajo cualquier operación de los elementos de simetría ($C_n, \sigma_v, \sigma_d, i, S_n, \dots$) y por lo tanto todos los caracteres de la representación irreducible son iguales a la unidad (ver primera

fila de la tabla 8), llamada representación irreducible **totalmente simétrica**.

En este caso, la multiplicidad del sistema molecular es un singlete ($S = 0, 2S + 1 = 1$), debido a que todos los electrones se encuentran apareados.

Entonces, dado que la representación totalmente simétrica corresponde al término A'_1 , se tiene que el estado basal del sistema molecular es:

$${}^1A'_1 \quad (15)$$

Finalmente, para hallar la degenerancia del estado basal g_{e1} , se debe observar el autovalor de la operación identidad E actuando sobre el término del estado basal A'_1 . En el cuadro 8, se puede apreciar que esta degenerancia corresponde entonces a:

$$g_{e1} = 1 \quad (16)$$

2.3. Funciones de partición.

2.3.1. Función de partición electrónica.

En el numeral anterior, se expuso una válida aproximación para la función de partición electrónica de una molécula, particularmente en la ecuación 4. Usando este convenio, la función de partición electrónica para el ScH_6^{3+} es:

$$q_{ele} = g_{e1} = 1 \quad (17)$$

2.3.2. Función de partición rotacional.

La función de partición rotacional en general, requiere de la ubicación de un sistema de referencia en el centro de masa de la molécula. No es difícil ver que por la simetría del sistema, este se ubica en el átomo de **Sc**.

Ahora, el sistema de referencia definido, la numeración de los hidrógenos y las cantidades importantes en cálculos posteriores se exponen en la figura 9.

En este sistema de referencia se define el ángulo azimutal φ , similar a como se hace en el sistema coordenado esférico, con respecto al giro levógiro del eje A . Además, se ha de asumir que los hidrógenos 1 y 4 se encuentran en el plano BC , es decir, $\varphi_1 = \varphi_4 = 90^\circ$.

Entrando en materia, la función de partición rotacional para una molécula, en su forma general adquiere la forma:

$$q_{rot}(T) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_{rot,A} \Theta_{rot,B} \Theta_{rot,C}} \right)^{1/2} \quad (18)$$

En esta expresión, la temperatura rotacional con respecto al j -ésimo eje se define como:

$$\Theta_{rot,j} = \frac{\hbar^2}{2I_j k_B} \quad (19)$$

donde \hbar es la constante reducida de Planck y I_j es el momento de inercia de la molécula con respecto al j -ésimo eje coordenado. El resto del problema se reduce básicamente a calcular los momentos de inercia.

El momento de inercia de los seis hidrógenos con respecto al eje A , se calcula como la suma discreta,

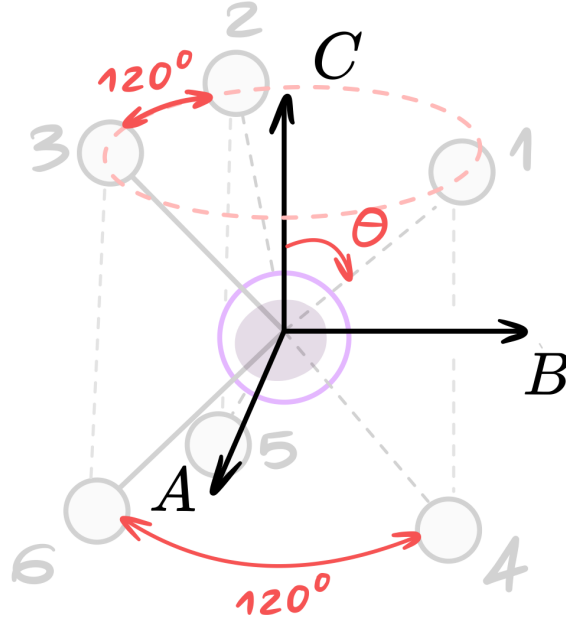


Figura 9: Sistema de referencia en el centro de masa Sc.

$$I_A = \sum_{i=1}^6 m_i ||r_{iA}||^2 \quad (20)$$

donde $||r_{iA}||^2$ es la norma cuadrada del vector que nace en aquel plano paralelo a BC por que contiene la partícula i . En general, usando coordenadas esféricas, esta norma se encuentra como:

$$\begin{aligned} ||r_{iA}||^2 &= b^2 + c^2 \\ &= L^2 \sin^2 \varphi_i \sin^2 |\theta| + L^2 \cos^2 |\theta| \\ &= L^2 (\sin^2 \varphi_i \sin^2 |\theta| + \cos^2 |\theta|) \end{aligned} \quad (21)$$

donde L es la distancia de enlace entre uno de los hidrógenos ligandos y el escandio, φ_i es el ángulo azimutal del i -ésimo hidrógeno y θ es el ángulo con respecto al eje C de los hidrógenos. Claramente este ángulo es constante, puesto que los hidrógenos están confinados al sistema de conos conjugados $|\theta| = \text{cte}$.

Entonces, el momento de inercia con respecto al eje A se calcula como:

$$I_A = m_H L^2 \sum_{i=1}^6 (\sin^2 |\theta| \sin^2 \varphi_i + \cos^2 |\theta|) \quad (22)$$

donde m_H es la masa de un átomo de Hidrógeno. Siguiendo un procedimiento similar al anterior, se hallan los momentos de inercia con respecto a los ejes B y C que se presentan a continuación:

$$I_B = m_H L^2 \sum_{i=1}^6 (\sin^2 |\theta| \cos^2 \varphi_i + \cos^2 |\theta|) \quad (23)$$

$$I_C = 6 m_H L^2 \sin^2 |\theta| \quad (24)$$

Para hacer uso de estas fórmulas, se debe estimar el ángulo θ . La molécula ScH_6^{3+} puede ser bien aproximada por dos geometrías tetraédricas con vértice vacante, siendo una reflejada sobre el plano horizontal. Teniendo en cuenta que el ángulo enlazante en esta configuración es de $109,5^\circ$, usando relaciones trigonométricas y el programa **Avogadro**, el ángulo con respecto al eje C se puede estimar como $|\theta| = 32,049^\circ$ [2].

Por otro lado, por la ubicación del sistema de referencia, en la figura 9 los ángulos azimutales φ_i para cada hidrógeno son:

$$\varphi_1 = 90^\circ, \quad \varphi_2 = 210^\circ, \quad \varphi_3 = 330^\circ, \quad \varphi_4 = 90^\circ, \quad \varphi_5 = 210^\circ, \quad \varphi_6 = 330^\circ \quad (25)$$

Además, usando el software [2], se pueden encontrar cálculos numéricos para la distancia de enlace L entre el Escandio y el Hidrógeno. De esta forma se obtuvo, $L = 1,8605 \cdot 10^{-10}\text{m}$.

Entonces, usando las expresiones para los momentos de inercia (22, 23, 24), donde además la masa del hidrógeno es $m_H = 1,673 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$, se obtienen los momentos de inercia con respecto a los tres ejes presentados en el cuadro 11.

	$I \text{ [kg m}^2\text{]}$
I_A	$2,9854 \cdot 10^{-46}$
I_B	$2,9854 \cdot 10^{-46}$
I_C	$9,7839 \cdot 10^{-47}$

Cuadro 11: Momentos de inercia para la molécula ScH_6^{3+}

Posteriormente, usando la definición de la temperatura rotacional (19) con las constantes $\hbar = 1,0546 \cdot 10^{-34}\text{Js}$ y $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23}\text{J/K}$, se obtienen las temperaturas rotacionales que se presentan en el cuadro 12.

	$\Theta_{rot} \text{ [K]}$
$\Theta_{rot,A}$	1.3491
$\Theta_{rot,B}$	1.3491
$\Theta_{rot,C}$	4.1165

Cuadro 12: Momentos de inercia para la molécula ScH_6^{3+}

Finalmente, el parámetro que falta por hallar para emplear la expresión 18 es el número de simetría σ . Este se define como la cantidad de operaciones de simetría rotacional que posee el sistema molecular. Contando la identidad E , las dos rotaciones C_3 y las tres rotaciones C_2 , se tiene que para la molécula de estudio, $\sigma = 6$.

Finalmente, asumiendo condiciones estándar de temperatura $T = 298,15\text{K}$, y reemplazando las temperaturas rotacionales en 18, se obtiene que la función de partición rotacional del SiH_6^{3+} es:

$$q_{rot}(298,15) = 555,6216 \quad (26)$$

Referencias

- [1] J. L. David Caro, *Termodinámica estadística para ciencias e ingeniería*, vol. Volumen I. Editorial EAFIT, 2019.

- [2] Hanwell, M. D. (2011). Avogadro: An open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.0.1. Retrieved from <https://avogadro.cc/>