

APLICACIONES QUIMICAS DE LA TEORIA DE NUMEROS

Por: Jaime Pradilla Sorzano Ph.D.
Profesor Dpto. Química UIS

II PARTE

COORDENADAS NUCLEARES COMO BASES DE REPRESENTACIONES IRREDUCIBLES

Los movimientos moleculares pueden expresarse como traslaciones, rotaciones y vibraciones mediante diferentes tipos de coordenadas. Estas coordenadas nucleares pueden tomarse como bases de representación matricial de los elementos de simetría de la molécula.

La teoría de grupos tiene dos aplicaciones importantes en el estudio de las vibraciones moleculares. Nos capacita para clasificar los modos de vibración y determinan su forma de acuerdo a sus propiedades de simetría, sin necesidad de recurrir a cálculos detallados.

El conocimiento de estas propiedades de simetría se requiere para determinar las "reglas de selección" es decir la actividad óptica de los diferentes modos de vibración y es con frecuencia suficiente para el análisis del espectro molecular. Por otra parte, la teoría de grupos nos ayuda a escoger las coordenadas más apropiadas que conducen a una solución más simple de la ecuación llamada secular en el análisis de coordenadas normales y en los cálculos de frecuencias de vibración.

Tomando como ejemplo nuevamente la molécula de H_2O , deseamos clasificar sus modos de vibración de acuerdo al grupo puntual de simetría de la molécula. Esto lo podemos lograr empleando cualquier tipo de coordenadas de desplazamientos nucleares.

Tomando, $3N=9$, coordenadas cartesianas hallamos los caracteres de las representaciones de cada uno de los elementos de simetría

$$\chi_E = 9, \quad \chi_{C_2} = -1, \quad \chi_{\sigma_{yz}} = 3, \quad \chi_{\sigma_{zx}} = 1$$

en general el carácter de un elemento de simetría R será:

$$\chi_R = (\text{Número de átomos no desplazados}) (\text{Número de coordenadas invariantes} - \text{Número de coordenadas que cambian de signo})$$

Así el eje C_2 no desplaza el átomo de oxígeno, deja invariante la coordenada z y cambia de signo a las coordenadas x, y . Por lo tanto

$$\chi_{C_2} = (1)(1-2) = -1$$

Estos trazos nos permiten clasificar los $3N$ desplazamientos así:

$$\Gamma_{3N} = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

Para encontrar los modos de vibración basta restar las especies correspondientes a la traslación y rotación que pueden fácilmente deducirse o directamente obtenerse de la tabla de caracteres donde generalmente están enumeradas.

$$\Gamma_{\text{traslación}} = A_1 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{\text{rotación}} = A_2 + B_1 + B_2$$

$$\Gamma_{\text{vibración}} = \Gamma_{\text{traslación}} + \Gamma_{\text{rotación}}$$
$$= 2A_1 + B_1$$

Habrá dos orbitales enlazantes del tipo A_1 y una antienlazante, una orbital enlazante B_2 y una antienlazante y por último una orbital B_2 no enlazante.

Como veremos inmediatamente esta clasificación de las funciones de onda según su simetría nos simplifica el problema del cálculo de las energías orbitales puesto que solamente combinaremos las orbitales de la misma simetría ya que las orbitales de distinta simetría son ortogonales.

REPRESENTACIONES DE PRODUCTOS DIRECTOS

Es fácilmente demostrable que el producto de dos representaciones es también una representación del grupo y que el carácter del producto directo es el producto de los caracteres.

Así si una función ψ_i transforma como la especie de simetría Γ_i y otra función ψ_j como Γ_j el producto de las dos funciones transforma como: $\Gamma_{ij} = \Gamma_i \Gamma_j$

Por ejemplo en la molécula de H_2O : $B_2 = A_2 \times B_1$

Este teorema tiene gran importancia en espectroscopia y cálculos cuánticos.

CÁLCULO DE INTEGRALES EN TODO EL ESPACIO DE LA CONFIGURACION

Integrales de tipo $\int \psi_m \hat{P} \psi_n d\tau$, donde \hat{P} es un operador correspondiente a una variable física y ψ_m, ψ_n son funciones base de las representaciones irreducibles y la integración es en todo el espacio, ocurren en Mecánica Cuántica.

Si estas integrales son nulas o no, puede determinarse mediante la siguiente regla:

La integral es cero a menos que el producto directo de las dos funciones y del operador contenga al menos un componente que transforme como la representación totalmente simétrica.

Esto se debe a que la integral representa una energía, un momento de transición o en general una variable física invariante ante las operaciones de simetría.

Esta regla conduce en el caso de que el operador sea el Hamiltoniano que es totalmente simétrico a que las dos funciones ψ_m y ψ_n deben pertenecer a la misma especie de simetría para que la integral sea diferente de cero.

En el caso de "reglas de selección" la cantidad que se evalúa es el momento de transición y el operador es el dipolo eléctrico de componentes P_x, P_y, P_z que transforma como los vectores x, y, z .

Así podemos encontrar que las siguientes transiciones pueden ocurrir en moléculas que pertenezcan al grupo C_{2v}

En la dirección del eje x $A_1 \longrightarrow B_1$

En la dirección del eje y $A_1 \longrightarrow B_2$

En la dirección del eje z $A_1 \longrightarrow A_2$

En el caso del infrarojo para la frecuencia fundamental el estado base es siempre del tipo totalmente simétrico y la siguiente función transforma como las coordenadas normales de vibración.

Por consiguiente basta para saber si un modo de vibración es activo en el infrarojo si transforma como los vectores x, y, z . En la molécula de H_2O todos los modos de vibración son activos, en consecuencia.

Es decir de los tres modos de vibración de la molécula H_2O dos son totalmente simétricos y uno antisimétrico con respecto al eje y a un plano.

Cuando analizamos en la parte I los vectores O-H (coordenadas internas de vibración) encontramos que éstas transforman como $A_1 + B_1$, por consiguiente la otra coordenada interna transformará como A_1 .

Este análisis de las propiedades de simetría nos permitirá saber la actividad de cada modo de vibración y nos simplificará la ecuación secular, En este caso, de una matriz 3×3 o dos matrices, una de orden 2×2 y la otra de orden 1×1 .

FUNCIONES DE ONDA COMO BASE DE REPRESENTACIONES IRREDUCIBLES

Cualquier operación de simetría (R) de una molécula deja invariante la energía de un sistema de partículas idénticas. Esta propiedad la expresamos matemáticamente diciendo que el Hamiltoniano (H) del sistema es invariante con respecto al operador de simetría (R) o también que toda operación de simetría conmuta con H : $RH = HR$

La aplicación del operador R a la ecuación de onda nos da

$$\begin{aligned}RH\psi_i &= RE_i\psi_i \\ H(R\psi_i) &= E_i(R\psi_i)\end{aligned}$$

Por consiguiente $R\psi_i$ también es una función "eigen" o singular y si el estado es no-degenerado ψ_i es la única solución y $R\psi_i$ deberá ser $\pm\psi_i$. La serie de coeficientes (± 1) que son generados aplicando los operadores son representaciones irreducibles del grupo. Por lo tanto diremos que ψ_i son funciones base del grupo.

En caso de que el estado i , sea múltiple o degenerado, d veces el operador de simetría R convierte una de estas funciones ψ_{ij} en una combinación lineal del grupo ψ_i

$$R^{(s)} \begin{bmatrix} \psi_{i1} \\ \vdots \\ \psi_{id} \end{bmatrix} = b_i^{(s)} \begin{bmatrix} \psi_{i1} \\ \vdots \\ \psi_{id} \end{bmatrix}$$

donde $b_i^{(s)}$ es una matriz cuadrada de dimensión d . El conjunto de matrices $b_i, b_j, \dots, b_i^{(R)}$ será una representación del grupo de dimensión d y las funciones de onda degeneradas constituyen funciones base del grupo.

Esto tiene mucha importancia práctica pues las funciones de onda de los estados electrónicos de las moléculas están limitadas a aquellas que forman bases de representaciones irreducibles del grupo de simetría a que pertenezcan.

Por ejemplo en el caso del agua estaremos limitados a funciones que "pertenecan" a las especies de simetría A_1, A_2, B_1, B_2 y no habrá posibilidad de degeneración en sus estados electrónicos.

Estas propiedades de simetría de los orbitales moleculares nos permite construir estas funciones en base de orbitales atómicos. En el caso de la molécula H_2O tendremos:

$$4_1 = (s) + (P_z) + (\sqrt{1} + \sqrt{2}) \text{ --- } A_1 \quad (3)$$

$$4_2 = (P_y) + (\sqrt{1} - \sqrt{2}) \text{ --- } B_1 \quad (2)$$

$$4_3 = (P_x) \text{ --- } B_2 \quad (1)$$

donde s, P_x, P_y, P_z son orbitales del oxígeno y $\sqrt{1}, \sqrt{2}$ del Hidrógeno

BIBLIOGRAFIA

Chemical Applications of Group Theory
F.A Cotton, Interscience Publishers.

Spectroscopy and Molecular Structure.
G.W King, Hoet, Rinehart and Winston Inc.

Molecular Orbital Theory

C. I. Balhausen, H. B Gray, Benjamin Inc. Publishers.

Teoría de grupos aplicada para químicos, físicos e ingenieros.

A. Nussbaum Reverte S. A.

@/G.J.M.M.

