

# Fisicoquímica III

## CONTENIDOS MÍNIMOS:

Simetría y estructura en química. Teoría de grupos. Elementos de simetría moleculares. Grupos de simetría. Representación de grupos. Teoría de grupos y mecánica cuántica. Construcción de orbitales híbridos. Teoría de orbitales moleculares. Teoría del campo ligante. Vibraciones moleculares. Reglas de selección y actividad espectroscópica.

## PROGRAMA ANALÍTICO:

### *PARTE I. FUNDAMENTOS*

#### UNIDAD 1. SIMETRÍA MOLECULAR.

Definición de operación de simetría puntual y de elemento de simetría. Operaciones propias: rotación; operaciones impropias: reflexión, inversión y rotación impropia. Aplicación sucesiva de operaciones de simetría. Las rotaciones propias e impropias como operaciones básicas de simetría; propiedades de ambas. Operaciones conjugadas; Clases. Elementos de simetría equivalentes y átomos equivalentes. Descripción de los puntos puntuales de simetría. Grupos axiales, grupos con ejes múltiples de índice superior a dos, grupos de orden infinito. Procedimiento sistemático para asignar a una molécula su grupo de simetría; ejemplos ilustrativos. Simetría e isometría óptica; condición necesaria y suficiente para que una molécula no presente quiralidad.

#### UNIDAD 2. CONCEPTOS BÁSICOS DE TEORÍA DE GRUPOS

Definición de grupo matemático; grupos abelianos. Grupos finitos. Teorema del reordenamiento y su aplicación en la construcción de la tabla de Cayley del grupo. Isomorfismo de grupos; ejemplos. Subgrupos, definición y propiedades. Cosetas, teorema de Lagrange. Índice de un elemento en un grupo, subgrupos cíclicos. Grupos cíclicos. Transformación de similaridad, elementos conjugados y clases; definiciones y propiedades. Transformación de similaridad aplicada a una clase. Producto de clases y su descomposición en unión de clases. Subgrupos variantes o normales; grupos factores. Homomorfismo de grupos, condiciones. Descomposición de un grupo en Producto Directo Interno de dos de sus subgrupos, condiciones.

#### UNIDAD 3. MATRICES.

Breve repaso de álgebra lineal: propiedades de los determinantes, espacios lineales, aplicaciones lineales, matrices, cambios de base. Invariantes de una matriz ante una transformación de similaridad: determinante, traza y autovalores, propiedades. Supermatrices: suma y producto. Suma directa y Producto Directo de matrices, propiedades y su relación con la suma directa y el producto directo de espacios. Matrices que conmutan con una matriz diagonal, su bloqueo por intercambio de filas y columnas. Distintos tipos de matrices: matrices hermíticas, matrices unitarias y matrices ortogonales; sus propiedades. Matrices rectangulares. Producto interno: definición y propiedades. Desigualdades de Schwartz y triangular. Bases ortonormales; método de ortogonalización de Schimidt. Aplicaciones u operadores lineales adjuntos, hermíticos y unitarios; condiciones para que sean representados por las correspondientes matrices adjuntas, hermíticas o unitarias. Proyectores: resolución espectral de un operador. Diagonalización de matrices hermíticas y unitarias; teorema fundamental y sus consecuencias; propiedades de los autovalores y autovectores. Relación entre matrices unitarias y hermíticas.

#### UNIDAD 4. EXPRESIÓN MATRICIAL DE LAS OPERACIONES DE SIMETRÍA.

Consideraciones generales. Forma explícita y propiedades de las matrices ortogonales correspondientes a cualquier operación de simetría puntual respecto de un eje arbitrario. Relación entre autovectores y elementos de simetría. Identificación de la operación de simetría correspondiente a una matriz ortogonal. Teoremas generales sobre la composición de operaciones de simetría y sus consecuencias sobre la constitución de los grupos de simetría. Determinación de todos los grupos de simetría puntual posibles en  $R^3$ .

#### UNIDAD 5. OPERADORES DE SIMETRÍA Y REPRESENTACIONES MATRICIALES DE GRUPOS

Transformación de una función por una operación de simetría. Definición y propiedades de los operadores de simetría. Ejemplos de su aplicación a orbitales atómicos. Grupos de operadores de simetría y su representación matricial respecto de un conjunto de funciones base. Concepto de representación matricial de cualquier dimensión de un grupo. Representaciones fidedignas y no fidedignas, su relación con el isomorfismo y el homomorfismo de grupos. Aplicación de una transformación de similaridad común a toda una representación: Representaciones reducibles e irreducibles. Reducción de una representación como suma directa de representaciones irreducibles. Ejemplos.

#### UNIDAD 6. TEORÍA DE LAS REPRESENTACIONES IRREDUCIBLES

Teorema preliminar. Primer lema de Schur, gran teorema de la ortogonalidad: consecuencias. Primera relación de ortonormalidad de caracteres, su aplicación en la determinación del espectro de irreducibles de una representación dada. Representación regular. Teorema que representa las dimensiones de las representaciones irreducibles. Teorema de Burnside, Segunda relación de ortonormalidad de caracteres. Numero de representaciones irreducibles. Representaciones irreducibles enteras, semienteras y complejas. Representaciones irreducibles de un grupo que puede expresarse como producto directo interno de dos de sus subgrupos. Tablas de caracteres: propiedades y construcción; el caso de los grupos cíclicos. Representaciones irreducibles correspondientes a las traslaciones y a las rotaciones infinitesimales. Ortogonalidad de las funciones base de las representaciones irreducibles y unitarias. Operadores de proyección. Su empleo en la construcción de las funciones base adaptadas a la simetría; ejemplos de aplicación.

### PARTE II. APLICACIONES

#### UNIDAD 7. TEORÍA DE GRUPOS Y MECÁNICA CUÁNTICA

Revisión de los postulados de la Mecánica cuántica. La función de estado como elemento (vector) de un espacio de Hilbert. Su representación respecto de una base, como un vector (matriz) columna y representación de los operadores por matrices cuadradas. Expresión y propiedades de los vectores, matrices y producto interno según la base sea o no ortogonal. La conmutación del operador Hamiltoniano con los operadores de simetría del sistema, como conmutación de matrices: consecuencias respecto de la degeneración de los niveles de energía. Degeneración normal (debida a la simetría) y degeneración accidental. Caso de las representaciones irreducibles unidimensionales conjugadas. Multiplicación entre conjuntos de funciones base: Producto directo, Producto directo simétrico y Producto directo antisimétrico. Expresiones de las trazas correspondientes a las matrices para productos directos simétricos y antisimétricos de diversos grados. Condición suficiente para que una integral mecánico-cuántica se anule. Aplicación, junto con la condición de ortogonalidad de las funciones base adaptadas a la simetría, en el bloqueo de matrices y en la determinación de las reglas de selección en espectroscopía.

#### UNIDAD 8. VIBRACIONES MOLECULARES

Distintos sistemas de coordenadas: desplazamientos cartesianos, desplazamientos cartesianos ponderados, coordenadas internas, interconversión. Planteo de las ecuaciones dinámicas clásicas para pequeñas vibraciones en una molécula poliatómica. Resolución del problema en términos de las coordenadas normales; modos normales de vibración. Resolución en términos de las coordenadas internas; el método de las matrices F y G. Ejemplo del cálculo de la matriz G y de la matriz F. Simetría en vibraciones; comportamiento de los modos normales frente a las operaciones de simetría. Determinación de las representaciones irreducibles según las cuales se transforman las traslaciones, rotaciones y modos normales de vibración. Representaciones irreducibles unidimensionales conjugadas, coordenadas normales complejas. Aplicación de las operaciones de simetría a las coordenadas internas; coordenadas equivalentes y redundantes. Propiedad de las coordenadas internas equivalentes; el teorema de la correlación. Coordenadas internas adaptadas a la simetría (CIAS), su construcción mediante el empleo de los operadores de proyección. Empleo de las CIAS en el bloqueo de las matrices F y G ; ejemplos. Tratamiento mecánico-cuántico de la vibración molecular en términos de las coordenadas normales, dentro de la aproximación armónica. Simetría de la función de onda vibracional. Determinación en base a la simetría molecular de los modos normales activos en espectroscopia de infrarrojo y Raman. Reglas de selección para las transiciones fundamentales. Regla de exclusión. Reglas de selección para los sobretonos y modos de combinación, empleo del producto directo simétrico para su determinación en el caso de modos normales degenerados; ejemplos.

#### UNIDAD 9. HIBRIDIZACIÓN DE ORBITALES

Generalidades sobre la teoría de la valencia dirigida. Enlaces sigma y pi. Transformación de los orbitales atómicos por los operadores de simetría. Los orbitales híbridos como combinaciones lineales de orbitales atómicos. Determinación de las representaciones irreducibles a las que pertenecen los orbitales híbridos y los orbitales atómicos según el grupo de simetría molecular. Obtención de los orbitales híbridos; método de la inversión de la matriz. Ejemplos de construcción de orbitales híbridos para enlaces sigma y pi en moléculas  $AB_n$  pertenecientes a distintos grupos de simetría puntual.

#### UNIDAD 10. TEORÍA DE LOS ORBITALES MOLECULARES

Aplicación del método variacional a combinaciones lineales de orbitales atómicos; ortogonalidad de las funciones de onda así obtenidas. Método de Hückel; aproximaciones realizadas. Planteo de la matriz secular y su bloqueo mediante el empleo de combinaciones lineales (de orbitales atómicos) adaptadas a la simetría CIAS, obtenidas mediante operadores de proyección. Cálculo de los niveles de energía y sus correspondientes orbitales moleculares. Parámetros obtenidos a partir del método de Hückel; energía de resonancia, densidad pi-electrónica, orden de enlace e índice de valencia libre; ejemplos. Generalización para anillos conjugados de n átomos de carbono (anulemos regla de Hückel para la aromaticidad). Hidrocarburos alternantes, propiedades de sus niveles de energía y orbitales moleculares. Aplicación del método de Hückel en presencia de heteroátomos. Inclusión de la integral de solapamiento; modificación de Wheland. Aplicación de la teoría de orbitales moleculares a especies de tipo  $Ab_n$ . Método de Hückel extendido. Ejemplos. Moléculas tetraédicas, octaédricas, etc. Comparación entre los tratamientos de orbitales moleculares y los de hibridización.

#### UNIDAD 11. SIMETRÍA DE UNA FUNCIÓN DE ONDA POLIELECTRÓNICA

El operador impulso angular como generador de las rotaciones; sus relaciones de conmutación y autovalores. Impulso angular orbital e impulso angular intrínseco. Representación matricial de los operadores de espín, matrices de Pauli; espinores. Adición de impulsos angulares, ejemplos. Estado singulete y estado triplete. Función de onda de un conjunto de partículas idénticas, condición de

indistinguibilidad. Antisimetría de la función de onda polielectrónica; determinantes de Slater. Principio de exclusión de Pauli. Función de onda para dos electrones, factorización en parte orbital y parte espinorial. Interacción de intercambio. Estructuras electrónicas de átomos e iones libres. El acoplamiento L-S (Russell-Saunders). Configuración electrónica. Términos espectroscópicos. Niveles, estados, paridad: definiciones. Determinación de los términos, Niveles y paridad de una configuración; ejemplos. Regla de Hund, justificación. Acoplamiento j-j, conceptos básicos. Transformación por los operadores de simetría de los orbitales atómicos y de los términos de acuerdo a su paridad. Trazas de la matrices correspondientes: fórmulas para los caracteres de las rotaciones propias e impropias según la paridad de los términos u orbitales atómicos. Determinación del espectro de irreducibles correspondientes a los distintos orbitales atómicos y términos en los diferentes grupos de simetría puntual. Aplicación de los operadores de simetría a los espinores. Grupos doble definición y características. Representaciones irreducibles semienteras. Determinación de las representaciones irreducibles según las cuales se transforma una función de onda polielectrónica. Términos moleculares correspondientes a una configuración electrónica molecular dada: su determinación para electrones equivalentes y no-equivalentes. Determinación de los términos moleculares cuando se incluye la interacción espín-órbita.

#### UNIDAD 12. ESTABILIDAD DE LA SIMETRÍA MOLECULAR.

Complejos de metales de transición y conservación de la simetría orbital. Teoría de perturbaciones, el caso degenerado. Ruptura de la degeneración accidental o normal según la simetría de la perturbación y la del sistema sin perturbar. Regla del no-cruzamiento en diagramas de correlación de niveles de energía. Interacción de configuraciones. Inestabilidad de la configuración de una molécula no-lineal, cuando sus correspondientes términos moleculares electrónicos son degenerados. Teorema de Jahn Teller, identificación de los modos normales que originan distorsión molecular. Efecto de la interacción espín-órbita. Ejemplos. Complejos de metales de transición. Teoría del campo cristalino y del campo ligando. Campos débiles, intermedios y fuertes. Desdoblamiento de los términos en un entorno químico. construcción cualitativa de los diagramas de Tanabe-Sugano de niveles de energía mediante el empleo del Producto Directo Simétrico, Antisimétrico y el método de la simetría decreciente, ejemplos. Empleo de grupos dobles cuando se introduce la interacción espín-orbita. Distorsión de la simetría regular, efecto Jahn-Teller. Reglas de selección para los espectros electrónicos de los complejos; moléculas en general. Acoplamiento vibrónico, polarización, polarización vibrónica; ejemplos. Principio de conservación de la simetría orbital en las reacciones químicas concertadas. Clasificación de las reacciones pericíclicas: cicloadiciones, electrocíclicas (disrotatorias y conrotatorias), sigmatrópicas y quelotrópicas. Empleo de la simetría orbital para la construcción de los diagramas de correlación. Determinación de si una reacción concertada es permitida o prohibida térmica o fotoquímicamente. Ejemplos.

#### BIBLIOGRAFIA:

La teoría de grupos aplicada a la química. P.A.COTTON. Segunda edición. Editorial Limusa. (1977)

Teoría de grupos aplicada para físicos, químicos e ingenieros. ALLEN NUSSBAUM. Ed. Reverte (1975)

Teoría y problemas de teoría de grupos. B. BAUMSLAG y B.CHANDLER. Serie Schaum (McGraw - Hill)

Vectores, matrices y teoría de grupos para científicos e ingenieros. C.A. HOLLINGSWORTH. Compañía Editorial Continental, SA.

Group Theory and Quantum Mechanics. M.TINKHAM. McGraw-Hill N.Y. (1964)

Group theory and its applications to physical problems. H.HAMMERMESH.Ed. Addison-Wesley (1962)

Group theory. E.P.WIGNER. Academic Press (N.Y.) (1960)

Mecánica cuántica (Teoría no relativista). L.LANDAU y E.M. LIFSHITZ. Ed. Reverte (1967)

Quantum Mechanics. E. MERZBACHER. Ed. John Wiley & Sons. (N.Y. 1957)

Quantum Chemistry. H.EYRING, J. WALTER y G.E. KIMBALL. Ed. John Wiley & Sons. (N.Y. 1957)

Química cuántica. I.N.LEVINE. Ed. A.C. (1980)

Molecular Vibrations. E.B.WILSON, J.C. DECIUS y P.C.CROSS. Dover Publications N.Y. (1957)

Molecular Spectra and Molecular Structure.Vol II; Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. G.HERZBERG. Ed. Van Nostrand,Princeton, New Jersey (1945)

Espectroscopia molecular. I.N.LEVINE. Ed. A.C. (1980)

Molecular Orbital Theory. C.J.BALLHAUSEN y H.B.GRAY. Ed. The Benjamin/Cummings Publishing Company (1964)

Mechanism and Theory in Organic Chemistry. T.H.LOWRY y K.S. RICHARDSON. 2da. edición. Ed. Harper & Row Publishers (NY 1985)

Idem 13, Vol III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic molecules. (1966)

Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición. D.SUTTON. Ed. Reverte (1975)

Conservation of Orbital Symmetry. R.D. WOODWARD y R.HOFFMAN. Ed. Academic Press. (NY) (1970)

Orbital Symmetry. R.E.LEER y A.P.MARCHAND. Ed. AcademicPress. (NY. Londres) (1972)