



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Estudio teórico de enlaces no clásicos

Andrés Falceto Palacín

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

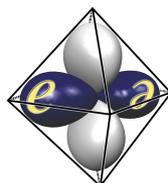
Facultat de Química

Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Secció de Química Inorgànica

Programa de doctorado de Química Inorgànica Molecular

## Estudio teórico de enlaces no clásicos

Andrés Falceto Palacín



Grupo de Estructura Electrónica

Director: Dr. Santiago Alvarez Reverter (Departament de Química Inorgànica i Orgànica,  
Secció de Química Inorgànica, Facultat de Química)

Barcelona, Octubre de 2016

## **CAPÍTULO 1**

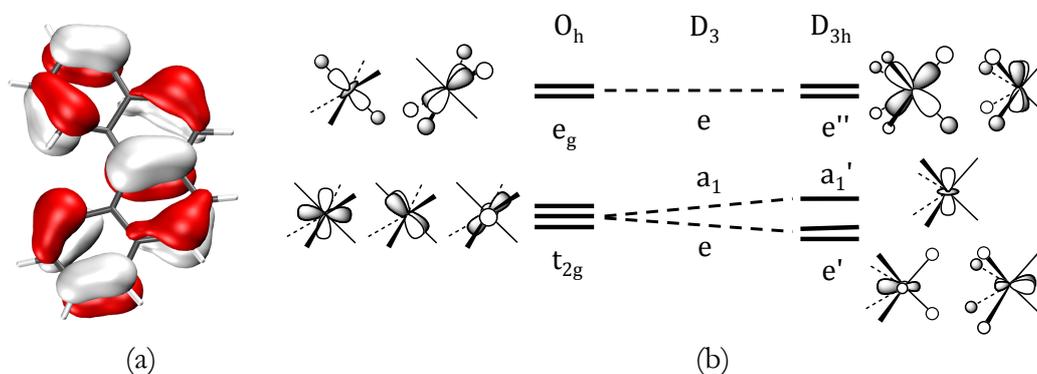
---

**Pseudosimetría:  
análisis de la simetría de los orbitales moleculares**



Después de más de 80 años tratando con orbitales moleculares, los químicos hemos aprendido que la gran mayoría de fenómenos químicos pueden entenderse, al menos a nivel cualitativo, mediante el uso correcto de sencillos diagramas de interacción de orbitales, y de esta manera la teoría de orbitales moleculares se ha convertido en una herramienta estándar de interpretación en todos los campos de la química.<sup>1</sup>

El éxito de la teoría de orbitales moleculares y sus sencillos argumentos basados en los diagramas de interacción de orbitales se fundamenta en la idea que expresaron Jørgensen y Salem: «the most significant characteristic of the molecular orbitals ... is that they are composed almost exclusively of a very small number of typical group and bond orbitals which recur endlessly from molecular orbital to molecular orbital and from molecule to molecule».<sup>2</sup> En otras palabras, el conocimiento de la forma y las características de los orbitales moleculares para un pequeño número de moléculas nos permite deducir las características principales de los orbitales moleculares para cualquier molécula con cualquier grado de complejidad. Esta idea se puede observar claramente si el lector da un vistazo a cualquier libro de texto de química inorgánica moderno<sup>3</sup> en los cuales los conceptos de enlace químico se explican analizando los orbitales moleculares, por ejemplo, para complejos  $[ML_4]$  o  $[ML_6]$  de metales de transición tetraédricos, planocuadrados y octaédricos, donde L es un ligando  $\sigma$ -donador sencillo en química de coordinación.



**Figura 1.1.** (a) HOMO de tipo  $\pi$  del [4]-heliceno. (b) Orbitales moleculares d del anión  $[FeH_6]^{3-}$  en su estado de spin alto con entornos de coordinación octaédrico (izquierda) y prismático trigonal (derecha).

Cuando se adaptan estos modelos de orbital molecular (OM) de libro de texto a una nueva molécula, los químicos usan, de forma consciente o inconsciente, los conceptos de simetría.<sup>4-7</sup> La clasificación de los orbitales moleculares en orbitales de tipo  $\sigma$  o  $\pi$ , o identificar los OMs d del metal de un complejo de coordinación como orbitales tipo  $t_{2g}$  o  $e_g$  son tareas que hoy en día se llevan a cabo de forma rutinaria, la mayoría de las veces sin

cuestionarse que, estrictamente hablando, estas clasificaciones sólo son válidas para moléculas que presentan alta simetría. El orbital molecular del [4]-heliceno que se muestra en la figura 1.1a, por ejemplo, es identificado por muchos químicos como un OM  $\pi$ , aunque para esta molécula no plana no es posible una separación estricta entre los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$ . Se puede encontrar una situación similar en el conjunto de los cinco OMs centrados en el metal calculados para el anión  $[\text{FeH}_6]^{3-}$  (figura 1.1b) en las geometrías octaédricas ( $O_h$ ) y prismático trigonal ( $D_{3h}$ )<sup>8</sup> donde, al menos desde el punto de vista energético, se aprecia una clara distinción entre los tres orbitales inferiores del tipo  $t_{2g}$  y los dos orbitales del tipo  $e_g$  a lo largo de todo el camino de distorsión, aún cuando sólo para una simetría octaédrica perfecta de la molécula  $T_{2g}$  y  $E_g$  son representaciones irreducibles (RI). Este comportamiento cualitativo sigue siendo válido incluso para este caso en que el grupo  $D_{3h}$  no tiene RIs triplemente degeneradas, y el conjunto  $t_{2g}$  inicial se debe desdoblarse necesariamente en un par de orbitales doblemente degenerados  $e'$  y un único orbital  $a_1'$  (figura 1.1b). Para distorsiones suficientemente pequeñas, el desdoblamiento de este grupo es más pequeño que la diferencia de energía entre los conjuntos  $t_{2g}$  y  $e_g$  en el octaedro.

De los ejemplos anteriores, es evidente que antes de extrapolar un modelo de OM a una molécula real, normalmente con una simetría menor que el modelo, es importante conocer en qué grado compartirán las propiedades de simetría del modelo los orbitales de la molécula real. Esta pregunta está estrechamente relacionada con el grado de una determinada simetría que exhibe una estructura molecular dado que es la geometría del esqueleto molecular la que determina finalmente la simetría de los orbitales moleculares.

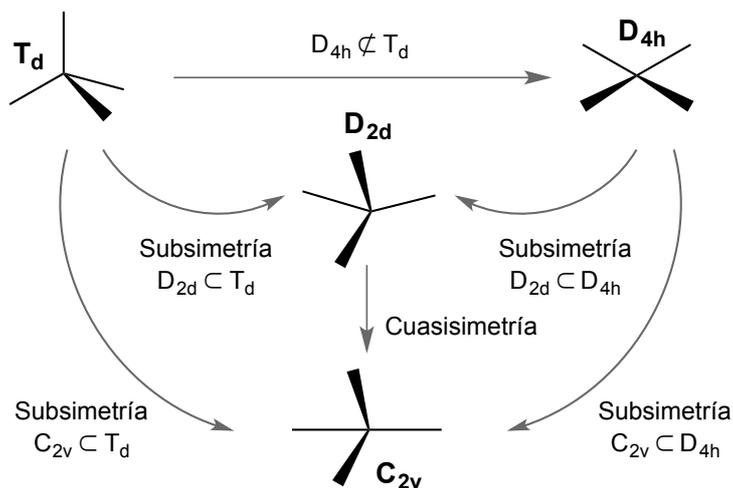
### 1.1. Pseudosimetría, simetría aproximada y cuasisimetría

Un concepto fundamental que utilizaremos para comparar la estructura electrónica de una molécula con la de un modelo ideal es el de *pseudosimetría molecular*, que vamos a definir de forma más precisa a continuación. El tratamiento clásico de la simetría molecular, aunque capaz de explicar muchos aspectos de las propiedades y reactividad de moléculas es, sin embargo, totalmente insuficiente en aquellos casos con una simetría aproximada, es decir, para moléculas que están muy cerca de pertenecer a un grupo de simetría  $G_0$ , pero que no son estrictamente invariantes bajo sus operaciones de simetría. Para una estructura molecular determinada, su clasificación en un determinado grupo de simetría  $G_0$  es dicotómica, es decir, la molécula es  $G_0$ -simétrica o no lo es. Para solucionar esta limitación, los cristalógrafos y los químicos usan a menudo los términos *pseudosimetría*,

*simetría aproximada*, o *cuasisimetría* cuando desean indicar que una molécula es sólo aproximadamente  $G_0$ -simétrica o que está muy cerca de ser  $G_0$ -simétrica. Aunque estos conceptos han sido utilizados a veces bastante libremente, es necesario definirlos de forma más precisa para los objetivos de este trabajo.

En general, podemos decir que una molécula  $G$ -simétrica es pseudo  $G_0$ -simétrica o que  $G_0$  es un grupo de pseudosimetría para esta molécula, cuando su estructura  $\mathbf{Q}$ , determinada por las posiciones de equilibrio del conjunto de núcleos atómicos, puede considerarse como derivada de una estructura ideal perteneciente a  $G_0$  por medio de una distorsión. Matemáticamente hablando, diremos que  $\mathbf{Q}$  es pseudo  $G_0$ -simétrica si las posiciones de sus núcleos pueden ser descritas por  $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_{0i} + \mathbf{u}_i$ , donde  $\mathbf{u}_i$  son vectores de desplazamiento y  $\mathbf{r}_{0i}$  es un conjunto de posiciones atómicas virtuales correspondientes a una estructura ideal con simetría  $G_0$ . De acuerdo con esta definición, el grupo de simetría  $G$  de la molécula es único, pero el grupo de pseudosimetría puede escogerse de forma arbitraria, con la única restricción de que  $G$  y  $G_0$  deben estar conectados por una relación grupo-subgrupo o a través de un subgrupo común  $G_s$ . Por consiguiente, dependiendo de la relación entre  $G$  y  $G_0$  y el grado de desviación de la simetría ideal, podemos encontrar diferentes casos de pseudosimetría. Por ejemplo, si las distorsiones dadas por los vectores de desplazamiento  $\mathbf{u}_i$  son suficientemente pequeñas, podemos decir que  $\mathbf{Q}$  es aproximadamente  $G_0$ -simétrica.

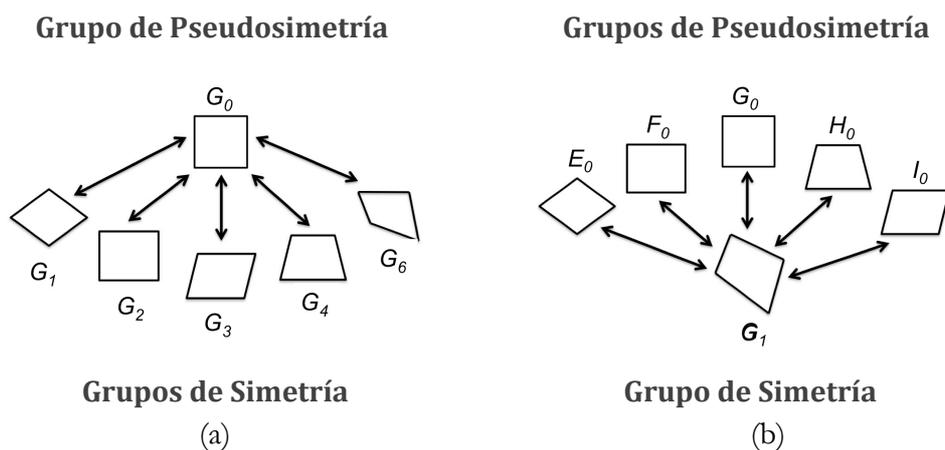
De acuerdo con esta definición, pseudosimetría es un concepto mucho más amplio que simetría aproximada (también llamada cuasisimetría), la cual es sólo un caso particular de pseudosimetría. Más adelante veremos, por ejemplo, que pequeñas distorsiones de un octaedro a lo largo del giro trigonal de Bailar que solo impliquen una pequeña pérdida de simetría octaédrica pueden tratarse de la misma forma que una distorsión mayor a lo largo del mismo camino que lleva hasta el prisma trigonal. Parece ser que el término «simetría aproximada» se refiere a situaciones en las cuales la realidad no está lejos de la simetría ideal. El término «pseudosimetría», por el contrario, puede incluir no sólo pequeñas distorsiones, sino también aquellas distorsiones virtuales más intensas que no pueden ser consideradas de ninguna manera como simetría aproximada y pueden incluso ir más allá de la relación grupo-subgrupo. Este sería el caso en que nos referimos a un prisma trigonal (grupo puntual  $D_{3h}$ ) como pseudo-octaédrico (grupo puntual  $O_h$ ), dado que no existe ninguna relación grupo-subgrupo entre  $O_h$  y  $D_{3h}$ , pero podemos concebir una distorsión continua de Bailar a través de geometrías intermedias que pertenecen al subgrupo común  $D_3$ .



**Figura 1.2.** Diferentes tipos de pseudosimetría ilustrados para una molécula  $AB_4$ .

Vamos a ilustrar algunos casos de pseudosimetría por medio de otro ejemplo, una molécula  $AB_4$  con una estructura de caballete de simetría  $C_{2v}$  (figura 1.2). Esta molécula puede considerarse alternativamente como derivada de moléculas con geometría tetraédrica ( $T_d$ ), planocuadrada ( $D_{4h}$ ) o tetraédrica planarizada ( $D_{2d}$ ). En todos estos casos, la molécula pertenece a un subgrupo del grupo de simetría ideal (i.e.,  $C_{2v} \subset T_d$ ;  $C_{2v} \subset D_{4h}$ ;  $C_{2v} \subset D_{2d}$ ), y podemos denominar esta relación como subsimetría. Si la desviación de la simetría ideal es pequeña, podemos considerarla como una buena aproximación a la simetría real de la molécula y referirnos a ella como cuasisimetría, como podría ser el grupo  $D_{2d}$  para la estructura de caballete en la figura 1.2. Por último, podemos considerar la molécula planocuadrada derivada del tetraedro a través de una distorsión de planarización,<sup>9-10</sup> y referirnos al  $T_d$  como un grupo de pseudosimetría del cuadrado, a pesar de que claramente no es cuasitetraédrico (cuasi  $T_d$ -simétrico) ni tiene una subsimetría de  $T_d$ , dado que no hay ninguna relación grupo-subgrupo entre  $T_d$  y  $D_{4h}$ .

El único problema con las definiciones actuales de simetría aproximada y cuasisimetría como casos particulares de pseudosimetría aparece cuando intentamos establecer límites a la hora de aplicar estas denominaciones: ¿en qué grado de distorsión debemos dejar de considerar una molécula cuasi  $G_0$ -simétrica o aproximadamente  $G_0$ -simétrica? Creemos que no es necesario definir exactamente unas condiciones generales para los dominios de cuasisimetría. Diferentes investigadores pensando en diferentes aplicaciones, pueden considerar adecuado establecer diferentes criterios. Bastaría especificar para cada aplicación particular mediante una medida, como la que proporciona las medidas continuas de simetría (CSM),<sup>11</sup> cuáles son los grados de pérdida de simetría considerados como aproximadamente o cuasi  $G_0$ -simétricos.



**Figura 1.3.** (a) Relaciones entre diversas moléculas que presentan diferentes simetrías ( $G_1, G_2, G_3, \dots$ ) y un grupo de pseudosimetría de referencia ( $G_0$ ). (b) Relaciones entre una molécula que presenta una simetría  $G_1$  y diversos grupos de pseudosimetría ( $E_0, F_0, G_0, \dots$ ).

Como se ha mencionado anteriormente, en química teórica es muy común utilizar como referencia un modelo ideal con una estructura de mayor simetría que las moléculas que son objeto de estudio. De este modo, mantenemos el mismo marco conceptual y etiquetas de simetría comunes cuando tratamos con diversas moléculas que pueden pertenecer a diferentes grupos de simetría ( $G_1, G_2, G_3, \dots$ ) derivados de un grupo de pseudosimetría original  $G_0$  a través de distintas distorsiones moleculares (figura 1.3a). Pseudosimetría se utiliza también de manera opuesta, cuando uno quiere relacionar la simetría real  $G$  de una molécula con diferentes estructuras ideales (figura 1.3b) que pueden pertenecer a diferentes grupos de simetría ( $E_0, F_0, G_0, \dots$ ). En la figura 1.2 se pueden encontrar aplicaciones sencillas de estos dos enfoques.

Hemos mencionado también que la descripción cualitativa de algunos casos de pseudosimetría como subsimetría, simetría aproximada o cuasisimetría puede complementarse con la descripción cuantitativa de la pérdida de la simetría ideal  $G_0$  que nos ofrece la metodología de la CSM. Vamos a considerar ahora con más detalle cómo pueden combinarse estas dos estrategias. El tratamiento de la simetría molecular como una propiedad continua fue propuesto por Avnir y colaboradores (1992)<sup>11</sup> definiendo las llamadas CSMs. La CSM para un objeto  $\mathbf{Q}$  relativa a un grupo de simetría de referencia  $G_0$ , abreviada  $S(\mathbf{Q}, G_0)$ , toma un valor entre 0 y 100. Un valor cero significa que  $\mathbf{Q}$  es invariante respecto a la operaciones de simetría de  $G_0$ , mientras que valores cada vez mayores de  $S(\mathbf{Q}, G_0)$  indican una desviación progresiva de  $\mathbf{Q}$  desde la simetría  $G_0$ . En el lenguaje de la CSM, una estructura molecular  $\mathbf{Q}$  dada podría ser cuasi  $G_0$ -simétrica cuando el correspondiente valor de  $S(\mathbf{Q}, G_0)$  es pequeño. Se puede concebir un enfoque similar

para el análisis de la simetría aproximada, adoptando posiblemente valores mayores de  $S(\mathbf{Q}, G_0)$  como límites. Aunque no es posible establecer unos valores límite generales de  $S(\mathbf{Q}, G_0)$  como extremos de los campos de cuasisimetría y simetría aproximada, en este trabajo estamos interesados en la pseudosimetría en general y no será necesario preocuparse sobre los aspectos cuantitativos de las CSMs de las moléculas estudiadas. Una descripción detallada de cómo calcular los valores de  $S(\mathbf{Q}, G_0)$  para estructuras moleculares, así como un gran número de aplicaciones de las CSMs a problemas en química estructural, han sido descritos previamente<sup>8, 12-21</sup> y se dirige al lector interesado a estas publicaciones para más detalles.

Aunque el cálculo de las CSMs para estructuras moleculares ha sido aplicado con éxito a una variedad de problemas estructurales, su generalización a objetos más complejos<sup>22</sup> como la densidad electrónica<sup>23</sup> o un conjunto de orbitales moleculares<sup>24</sup> no es directo y por ello todavía se está trabajando en esta dirección. Se debe hacer una distinción importante entre objetos como la densidad electrónica o el Hamiltoniano electrónico que tienen la simetría completa de la estructura molecular, y aquellos objetos como los orbitales moleculares que son invariantes solamente bajo la acción de operaciones de simetría contenidas en un subgrupo del grupo de simetría molecular.<sup>25</sup> Se ha demostrado que para este propósito es mucho mejor usar diferentes medidas de simetría definidas individualmente para cada representación irreducible (RI) del grupo de simetría molecular. En la siguiente sección desarrollaremos esta idea para obtener, para cada orbital molecular individual de una molécula  $G$ -simétrica, el grado de simetría que exhibe respecto a cada RI de un grupo de pseudosimetría  $G_0$ . Para más detalles el lector puede dirigirse al anexo 1.1 de este capítulo en el cual se describe la deducción de las expresiones matemáticas que engloba la metodología que se va a describir a continuación.

## 1.2. Descomposición de pseudosimetría de funciones orbitales

Aquí, se propone un algoritmo simple y bien definido para cuantificar el contenido de simetría de una función  $\phi$ , por ejemplo, un orbital molecular de una molécula que pertenece a un grupo puntual de simetría  $G$ , respecto a un grupo de pseudosimetría  $G_0$  mediante la descomposición de  $\phi$  en términos de un conjunto de funciones pertenecientes a las RIs de  $G_0$ . En esta sección, se describen cualitativamente los principales pasos del algoritmo y se presenta la expresión final para calcular las contribuciones de las RIs. La metodología matemática descrita en este apartado, así como las expresiones matemáticas

necesarias para aplicarla a problemas químicos que aparece en el anexo 1.1 de este capítulo ha sido desarrollada íntegramente por David Casanova, mientras que las aplicaciones que se presentan en la sección 1.3 constituyen una contribución original de la tesis.

Para una molécula ideal perteneciente a un grupo puntual de simetría  $G_0$ , aún cuando el conjunto de orbitales moleculares no es único, siempre es posible obtener un conjunto de orbitales ortonormales que se transforman de acuerdo a las representaciones irreducibles  $\Gamma^\mu$  de  $G_0$ . Puede demostrarse, de hecho, que los orbitales canónicos obtenidos por diagonalización directa de la matriz del Hamiltoniano de una partícula tienen esta propiedad. Si consideramos en su lugar la geometría actual de esta molécula  $\mathbf{Q}$  perteneciente a otro grupo de simetría  $G$ , sus orbitales moleculares  $\{\phi\}$  (a partir de aquí omitiremos los subíndices de los OM por simplicidad) se transforman de acuerdo a las RIs de  $G$ . Para analizar las propiedades de pseudosimetría de  $G_0$  de los orbitales moleculares  $\{\phi\}$  de  $\mathbf{Q}$ , queremos descomponerlos como combinación lineal de un conjunto de orbitales adaptados a la pseudosimetría  $\{\phi_i^\mu\}$ , cada uno de los cuales es invariante frente a la  $\mu$ -ésima RI de  $G_0$ .

$$\phi = \sum_{\mu=1}^{N_{IR}} \sum_{i=1}^{d_\mu} c_i^\mu \phi_i^\mu \quad (1.1)$$

En la ecuación 1.1,  $N_{IR}$  es el número de RIs no equivalentes de  $G_0$ ,  $d_\mu$  es la dimensión de la  $\mu$ -ésima RI, y  $\{c_i^\mu\}$  es un conjunto de coeficientes que determinan la participación de cada RI de  $G_0$  en la descomposición de  $\phi$ . El peso de cada RI en un orbital molecular particular,  $\omega(\Gamma^\mu)$ , se obtiene del conjunto de coeficientes mediante la ecuación 1.2.

$$\omega(\Gamma^\mu) = \sum_{i=1}^{d_\mu} |c_i^\mu|^2 \quad (1.2)$$

Para ello, debemos fijar primero una orientación específica de nuestra molécula respecto a los elementos de simetría asociados a  $G_0$ . Un enfoque adecuado para este propósito es calcular la medida continua de simetría  $S(\mathbf{Q}, G_0)$  para la estructura molecular  $\mathbf{Q}$ , ya que este cálculo nos da la orientación óptima respecto a los elementos de simetría.<sup>26</sup> Después, calculamos el conjunto de orbitales moleculares  $\{\phi\}$  para nuestra molécula y los

valores esperados de operación de simetría (SOEVs, en inglés)<sup>24</sup> (ecuación 1.3) para cada orbital y todas las operaciones de pseudosimetría  $R$  de  $G_0$ ,

$$\alpha_\phi(R) = \langle \phi | \widehat{O}_R \phi \rangle \quad (1.3)$$

donde  $\widehat{O}_R$  es el operador transformador correspondiente a la operación  $R \in G_0$ . Por último, podemos obtener el peso de cada representación  $\Gamma^\mu$  en la descomposición de  $\phi$  por medio de la ecuación 1.4, la cual proyecta el vector de SOEVs en una base correspondiente a las RIs del grupo de pseudosimetría dentro del marco provisto por el álgebra de  $G_0$  (ver anexo 1.1 para más detalles).

$$\omega(\Gamma^\mu) = \frac{d_\mu}{h} \sum_{i=1}^{d_\mu} \sum_{R=1}^R D_{ii}^\mu(R)^* \alpha_\phi(R) \quad (1.4)$$

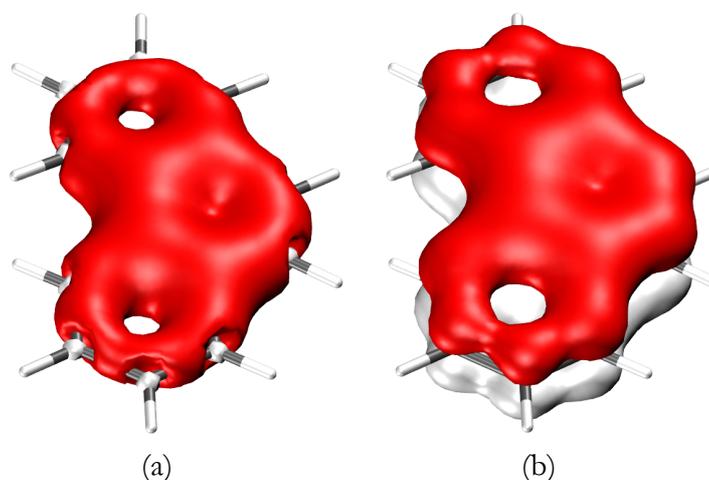
En la ecuación 1.4,  $h$  es el orden de  $G_0$  y  $D_{ii}^\mu$  es el elemento  $i$ -ésimo de la diagonal de la matriz representación  $d_\mu \times d_\mu$  de  $\Gamma^\mu$  para la operación de simetría  $R$ . Para el caso de representaciones no degeneradas,  $d_\mu = 1$  y  $D_{11}^\mu(R) = \chi^\mu(R)$  es el carácter de  $R$  en la tabla de caracteres de  $G_0$ . La ecuación 1.4 muestra que para un análisis de pseudosimetría de los orbitales moleculares, necesitaremos únicamente calcular los SOEVs (ecuación 1.3) de esos OMs para las operaciones de pseudosimetría  $R \in G_0$  y los valores de  $D_{ii}^\mu(R)$  que pueden obtenerse de la matriz representación de las RIs de  $G_0$ , los cuales se corresponden con la tabla de caracteres para el caso de RIs no degeneradas.<sup>27</sup>

### 1.3. Aplicaciones de las medidas de pseudosimetría: dos ejemplos sencillos

Una vez desarrollado el formalismo matemático que se necesita para proyectar los orbitales moleculares de una molécula sobre un conjunto de funciones que se transforman de acuerdo a las RIs de un grupo de pseudosimetría, vamos a ilustrar el método completo con un par de ejemplos.

Vamos a mostrar primero cómo funciona esta metodología para el caso en el que una molécula tiene la simetría completa de un grupo, es decir,  $G = G_0$ . Veremos que el resultado simplemente nos dice a qué RIs de  $G_0$  pertenece un orbital molecular particular.

En el primer caso, consideraremos el carácter  $\sigma$  o  $\pi$  de los orbitales moleculares de algunos hidrocarburos policíclicos aromáticos. Para este propósito, nos remitiremos al grupo de simetría  $C_s = (E, \sigma)$  con sólo dos RIs no degeneradas, aún cuando la simetría actual de la molécula estudiada puede ser mayor. Usando  $G_0 = C_s$  como grupo de pseudosimetría de referencia, los orbitales moleculares que se transforman de acuerdo a la RI  $A'$  son simétricos respecto del plano, por consiguiente pueden ser clasificados como orbitales de tipo  $\sigma$ , mientras que los orbitales antisimétricos de tipo  $\pi$  pertenecen a la representación  $A''$ .



**Figura 1.4.** Orbitales moleculares del fenantreno: (a) OM  $\phi_{2a}$  de enlace C–C tipo  $\sigma$ . (b) OM  $\phi_{2b}$  tipo  $\pi$  de menor energía.

Un caso claro es el de el de moléculas planas para las cuales la separación  $\sigma/\pi$  viene estrictamente dictada por la simetría. Consideremos, por ejemplo, los orbitales moleculares del fenantreno. La figura 1.4 muestra dos orbitales moleculares de esta molécula que pueden ser clasificados sin ambigüedad como  $\sigma(A')$  y  $\pi(A'')$ , respectivamente, dependiendo de sus propiedades respecto a la reflexión a través del plano molecular.

Aunque el resultado puede anticiparse de manera trivial en este caso, podemos aplicar el formalismo descrito arriba para obtener, vía la ecuación 1.4 el peso de cada RI de  $C_s$  para cada orbital considerado. El primer paso es evaluar los SOEVs (ecuación 1.3) para estos dos orbitales. Dado que tenemos dos operaciones de simetría en  $C_s$ , la identidad y la reflexión a través del plano molecular, tenemos dos SOEVs para cada OM. Los orbitales están etiquetados como  $\phi_{2a}$  y  $\phi_{2b}$ , ver tabla 1.1.

	$\langle \phi   \hat{O}_E \phi \rangle$	$\langle \phi   \hat{O}_\sigma \phi \rangle$
$\phi_{2a}$	1.0	1.0
$\phi_{2b}$	1.0	-1.0

**Tabla 1.1.** Valores esperados de operación de simetría  $C_s$  (SOEVs) para los OMs que se muestran en la figura 1.4.

El valor de los SOEVs, que puede obtenerse de forma trivial para este caso cuyo grupo de pseudosimetría  $C_s$  coincide con la simetría real de la molécula, solamente indica que los orbitales de tipo  $\sigma$  son simétricos respecto a la operación reflexión (SOEV positivo) mientras que los orbitales de tipo  $\pi$  son antisimétricos (SOEV de reflexión negativo).

Si introducimos los SOEVs de la tabla 1.1 y los caracteres de la tabla de caracteres del grupo  $C_s$  en la ecuación 1.4, se puede calcular de forma directa el peso de cada RI del grupo  $C_s$  en estos dos orbitales.

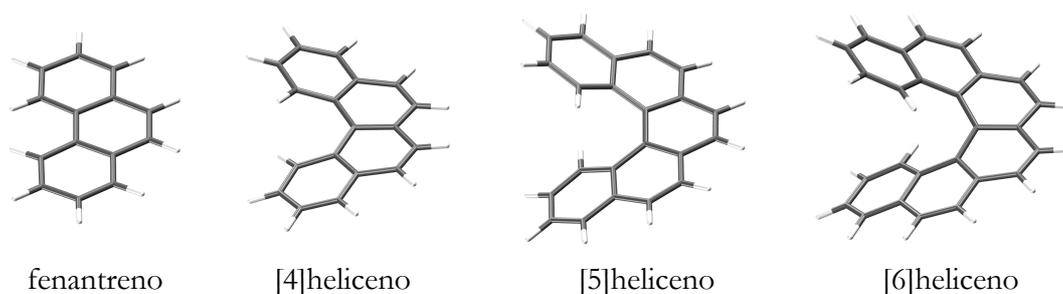
Los resultados en la tabla 1.2 simplemente reflejan lo que ya esperábamos, es decir, el orbital  $\phi_{2a}$  de tipo  $\sigma$  pertenece a la representación  $A'$  y el orbital  $\phi_{2b}$  de tipo  $\pi$  pertenece a la representación  $A''$ . Dado que en este caso,  $C_s$  es un grupo de simetría real para la molécula, la mezcla de orbitales de diferentes especies de simetría está prohibida y únicamente podemos tener valores de 1 o 0 en la tabla. En este caso, nuestro formalismo solamente nos ayuda a clasificar los orbitales moleculares por simetría.

	$\omega (A')$	$\omega (A'')$
$\phi_{2a}$	1.0	0.0
$\phi_{2b}$	0.0	1.0

**Tabla 1.2.** Contribución de cada RI del grupo  $C_s$  a la simetría de los dos OMs que se muestran en la figura 2.4.

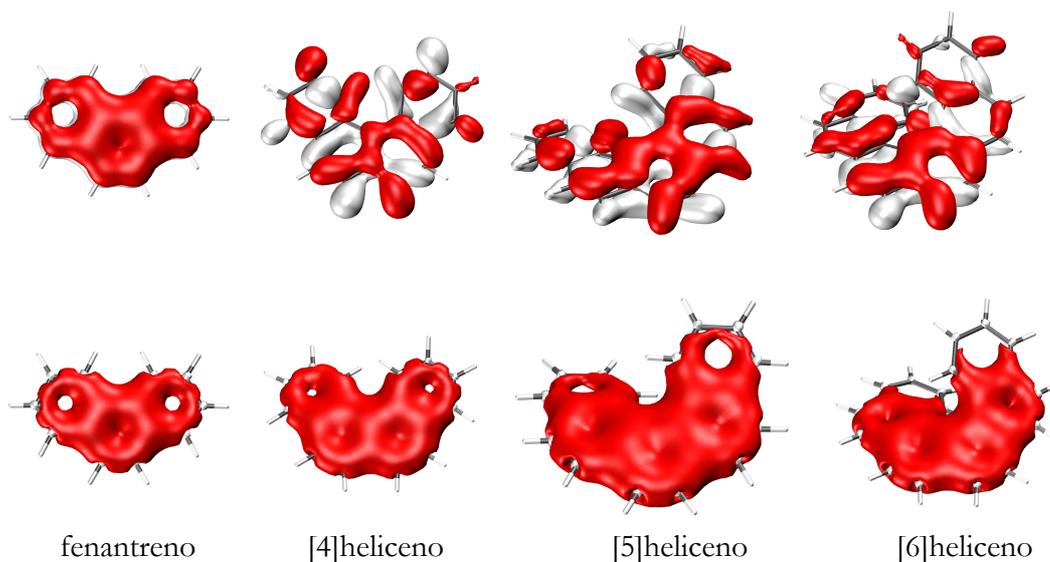
Si extendemos el fenantreno fusionando más anillos de benceno, el impedimento estérico en moléculas con cuatro o más anillos en posición *orto* se vuelve demasiado fuerte para conservar la planaridad de la molécula. Como resultado, estos compuestos presentan formas helicoidales y son llamados helicenos (figura 1.5). La ausencia de simetría de reflexión en los [n]helicenos impide una clasificación  $\sigma/\pi$  rigurosa de los orbitales

moleculares. El grado de mezcla de los dos tipos de orbitales está presente en la descomposición de los OMs respecto a las RIs del grupo  $C_s$ , es decir, las contribuciones  $\omega(A')$  y  $\omega(A'')$ . Aquí, centraremos nuestra atención en el análisis de la simetría de reflexión de los orbitales de valencia  $\sigma$  y  $\pi$  de menor energía (figura 1.6), de la misma forma que ya hemos hecho para el análisis del fenantreno.

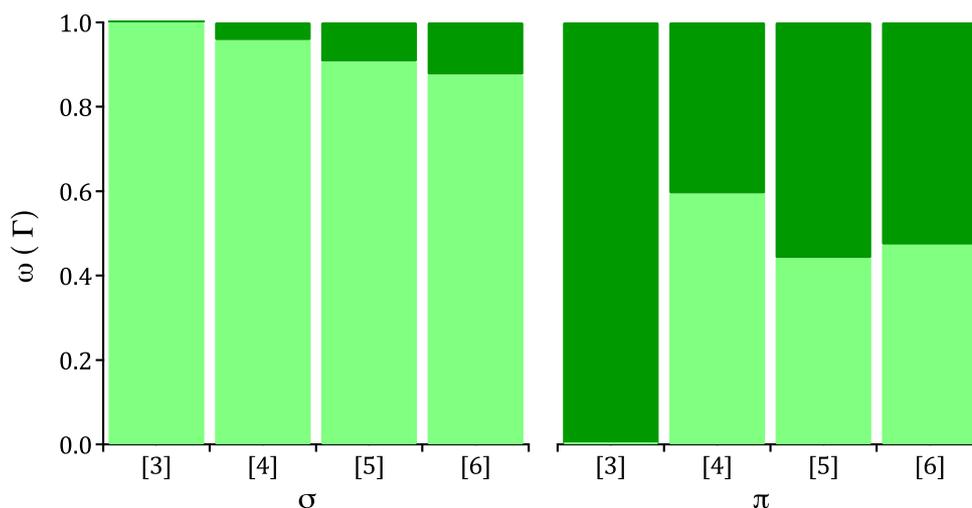


**Figura 1.5.** Geometrías moleculares del fenantreno y de las series de  $[n]$ helicenos con 4-6 anillos fusionados.

El análisis visual de la representación de los isovalores de los orbitales moleculares considerados en la figura 1.6 muestra que se preserva cualitativamente la simetría de los orbitales  $\sigma$ -enlazantes. En cambio, el carácter  $\pi$  de un orbital « $\pi$ » decrece de forma significativa una vez que se pierde la planaridad molecular, y se puede anticipar una mezcla  $\sigma/\pi$  fuerte. Estos comportamientos se reflejan cuantitativamente en los valores de  $\omega(A')$  y  $\omega(A'')$  de los dos orbitales (figura 1.7). Los orbitales  $\sigma$ -enlazantes de los helicenos no planos conservan la mayoría de la simetría de reflexión [ $\omega(A') \geq 0.88$ ] con  $\omega(A')$  disminuyendo ligeramente para moléculas mayores. Los valores de  $\omega(\Gamma)$  del orbital de tipo  $\pi$  analizado indican que es mucho más sensible a la distorsión molecular que el de tipo  $\sigma$ . La pérdida de planaridad tiene un efecto mayor en la pseudosimetría del orbital  $\pi$  totalmente enlazante. De hecho, para todos los helicenos (no planos) analizados, este orbital presenta una mezcla de las representaciones  $A'$  y  $A''$  de casi la mitad y de este modo, no pueden ser considerados, ni siquiera a nivel cualitativo, de tipo  $\sigma$  o  $\pi$ .



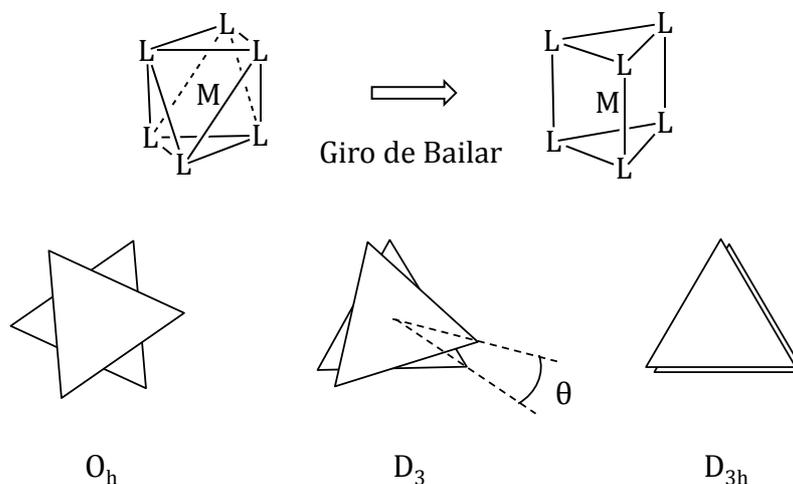
**Figura 1.6.** Orbitales moleculares de enlace C–C de tipo  $\sigma$  (abajo) y  $\pi$  (arriba) de menor energía para el fenantreno y los [n]helicenos ( $n = 4-6$ ).



**Figura 1.7.** Pesos  $\omega(\Gamma)$  de dos RIs del grupo de pseudosimetría  $C_s$ ,  $A'$  (barras claras) y  $A''$  (barras oscuras), en los orbitales de tipo  $\sigma$  y  $\pi$  de los [n]helicenos y el fenantreno ( $n=3$ ).

Vamos a pasar ahora al segundo ejemplo, que aplica el formalismo desarrollado en este capítulo para realizar un seguimiento de la simetría de los orbitales de tipo d centrados en el metal de un complejo  $[ML_6]$  a lo largo del camino de Bailar<sup>28</sup> que transforma una geometría octaédrica perfecta en una prismático trigonal (figura 1.8). La simetría  $O_h$  original se pierde parcialmente a lo largo del camino, con geometrías intermedias pertenecientes al grupo puntual  $D_3$ , mientras que la estructura prismático trigonal al final del camino tiene una simetría  $D_{3h}$ . Esta transformación se corresponde a un camino de

distorsión grupo-subgrupo-grupo  $G_0 \rightarrow G_s \rightarrow G$ , donde  $G_s \subset G_0$  y  $G_s \subset G$ , pero  $G \not\subset G_0$ , a diferencia de la relación grupo-subgrupo más sencilla.



**Figura 1.8.** Vista esquemática de los cambios en la geometría a lo largo del camino de Bailar que transforma un octaedro en un prisma trigonal.

Como se muestra en la figura 1.1b los cinco orbitales moleculares de tipo  $d$  centrados en el metal del complejo octaédrico  $[ML_6]$  se desdoblan en los conjuntos bien conocidos  $t_{2g}$  y  $e_g$  que contienen tres y dos OMs degenerados, respectivamente. Un vistazo a las tablas de caracteres muestra que, dado que ni el grupo  $D_3$  ni el  $D_{3h}$  tienen RIs tridimensionales, el conjunto triplemente degenerado  $t_{2g}$  debe, por fuerza, desdoblar por la distorsión. Un vistazo a las tablas de caracteres muestra que para ambos grupos  $D_3$  y  $D_{3h}$  los cinco orbitales  $d$  se desdoblan en dos conjuntos doblemente degenerados y un orbital no degenerado:  $e$ ,  $e$ , y  $a_1$  para la geometrías  $D_3$ , pero  $e'$ ,  $e''$ , y  $a_1'$  para el  $D_{3h}$ . Para un análisis más detallado de la evolución de los OMs a lo largo del camino de Bailar y las implicaciones en las preferencias estereoquímicas de los metales de transición hexacoordinados, el lector puede dirigirse a un trabajo reciente de Cremades et al.<sup>8</sup>

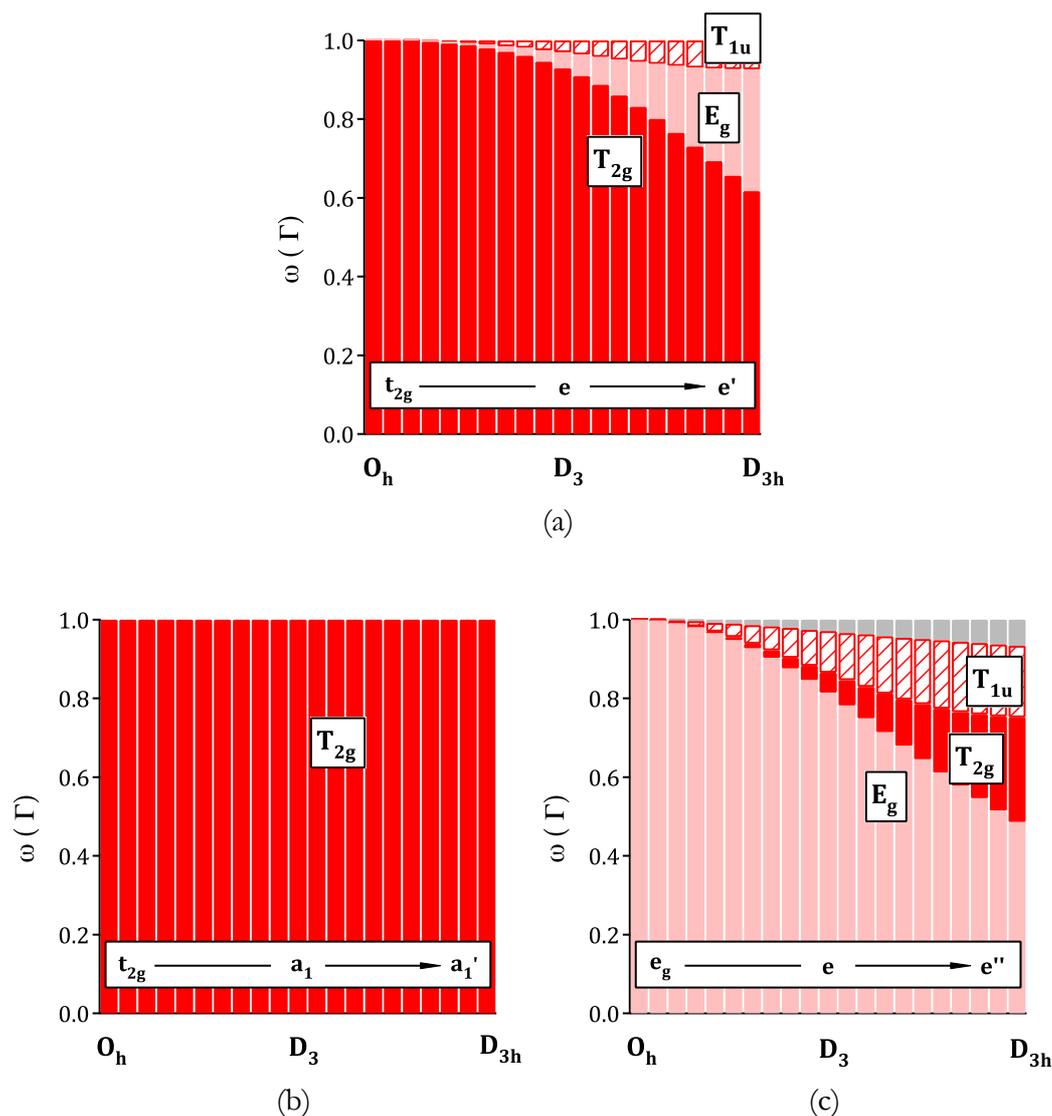
Vamos a analizar todos estos cambios en la simetría utilizando un ejemplo sencillo, el ión  $[FeH_6]^{3-}$  en su estado de spin alto ( $S = 5/2$ ). Aunque desde el punto de vista químico puede que este complejo no sea muy representativo, el uso de un  $\sigma$  donador sencillo como el ión hidruro garantiza que nuestro análisis de simetría no se complique por la presencia de orbitales de tipo  $\pi$  en los ligandos, mientras que el estado de spin alto nos asegura la misma ocupación para los cinco orbitales  $d$ .

Tras la distorsión de la geometría octaédrica, el conjunto  $t_{2g}$  se desdobla en un conjunto  $e$  doblemente degenerado y un orbital  $a_1$  no degenerado (figura 1.1b). Al final del

camino, es decir, para la geometría prismático trigonal  $D_{3h}$ , las RIs de los dos conjuntos son  $E'$  y  $A_1'$ , respectivamente. La degeneración del conjunto  $e_g$  se mantiene a lo largo de todo el camino. Para geometrías intermedias, estos dos orbitales pertenecen a la RI  $E$  del grupo  $D_3$ , mientras que para la geometría prismático trigonal pertenecen a la RI  $E''$  del grupo  $D_{3h}$ .

Para analizar la evolución de las características de simetría de estos cinco orbitales a lo largo del camino de distorsión, utilizaremos el grupo de pseudosimetría  $O_h$  para todas las geometrías. De este modo, en la figura 1.9, se muestra la variación de los pesos  $\omega(\Gamma)$  de las diferentes RIs del grupo  $O_h$  en cada uno de los tres grupos de orbitales en una serie de estructuras a lo largo del camino. Para los dos OMs de menor energía, podemos ver que, aunque la RI  $T_{2g}$  permanece como la mayor componente a lo largo de todo el camino, la pérdida de simetría es debida básicamente a la incorporación de algo de carácter  $E_g$  dado por la mezcla con los dos orbitales de tipo d de esta simetría y, en una proporción menor, debido a la incorporación de algo de carácter  $T_{1u}$  provisto por la mezcla con los orbitales p del metal. Los orbitales en el conjunto  $e_g$  muestran un comportamiento similar. En este caso, pierden la simetría original por la mezcla con orbitales que son formalmente  $t_{2g}$ , orbitales de tipo p del metal  $t_{1u}$ , y algunas contribuciones menores de combinaciones de orbitales de los ligandos que pertenecen a otras especies de simetría. Nótese que nuestro análisis no sólo revela la fuente de los cambios en la simetría, sino que también es capaz de dar información cuantitativa.

Aunque el mecanismo más importante responsable de la pérdida de simetría en los dos casos es el mismo (mezcla  $t_{2g}-e_g$  con incorporación adicional de orbitales  $t_{1u}$ ), una inspección más minuciosa de la figura 1.9 revela que las magnitudes de estos efectos son diferentes para los dos conjuntos. Como se ha mencionado anteriormente, los dos orbitales  $t_{2g}$  iniciales en la simetría  $O_h$  son mayormente del tipo  $t_{2g}$  para todas las estructuras y la mezcla con orbitales  $e_g$  es, con creces, la fuente más importante de la pérdida de simetría, con una participación relativamente pequeña de orbitales  $t_{1u}$ . En el caso de los orbitales que son formalmente  $e_g$ , la mezcla de simetría es más importante y, como se muestra en la figura, la mezcla con orbitales  $e_g$  y  $t_{1u}$  es de la misma magnitud para una determinada geometría a lo largo del camino. Por último, el caso del orbital  $t_{2g}$  que se transforma en un orbital  $a_1'$  es totalmente trivial dado que preserva su pseudosimetría  $T_{2g}$  a lo largo del camino.



**Figura 1.9.** Variación a lo largo del camino de Bailar de los pesos  $\omega(\Gamma)$  de las diferentes RIs del grupo  $O_h$  en los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  del ión  $[\text{FeH}_6]^{3-}$  en su estado de spin alto, que se transforman en los orbitales  $e'$  (a),  $a_1'$  (b), y  $e''$  (c) en la simetría  $D_{3h}$  al final del camino. Las barras grises en el gráfico (c) se corresponden con contribuciones pequeñas de otras representaciones del  $O_h$ .

## 1.4. Conclusiones

El trabajo aquí presentado representa un esfuerzo para definir de forma rigurosa conceptos ambiguos como pseudosimetría, simetría aproximada y cuasisimetría. El análisis de las propiedades de pseudosimetría de los orbitales moleculares por medio de un sencillo esquema de descomposición es una aplicación novedosa de estos conceptos que está basada en el álgebra de Frobenius. La aproximación presentada aquí combina descripciones cuantitativas y cualitativas de subsimetría, simetría aproximada y cuasisimetría, tres de las manifestaciones de pseudosimetría que pueden ser tratadas a

través de la aplicación del análisis de pseudosimetría de las RIs desarrollado en este trabajo. Este tipo de enfoque aporta una forma elegante y eficiente de analizar la mezcla de los orbitales moleculares tras una pérdida de simetría.

Hemos tomado como punto de partida las ecuaciones necesarias para llevar a cabo el análisis de pseudosimetría desarrolladas por David Casanova (anexo 1.1) y que han sido implementadas por el mismo autor de forma eficiente en un código computacional para el estudio de los orbitales moleculares que es capaz de descomponer orbitales moleculares como combinación lineal de funciones pertenecientes a RIs de un grupo puntual de pseudosimetría dado.

La aplicabilidad del análisis de pseudosimetría desarrollado se ha demostrado en dos casos paradigmáticos, la mezcla de orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  de anillos aromáticos cuando se pierde la planaridad en la familia de [n]-helicenos y el grado de conservación del carácter  $t_{2g}$  y  $e_g$  de los OMs del bloque d de complejos metálicos hexacoordinados en el camino de Bailar que convierte el octaedro en un prima trigonal por medio de una distorsión trigonal.

## 1.5. Apéndice

Las geometrías moleculares del fenantreno y los [n]-helicenos han sido optimizadas a nivel B3LYP/6-31G(d,p). El posterior análisis de simetría se ha llevado a cabo con los orbitales moleculares obtenidos a nivel B3LYP/6-31G, con el plano de reflexión en el centro geométrico y normal respecto al eje molecular principal con el momento de inercia mayor. Las estructuras a lo largo del giro de Bailar del ión  $[\text{FeH}_6]^{3-}$  en el estado de spin alto ( $S = 5/2$ ) se han construido fijando la distancia Fe–H optimizada para la geometría  $O_h$  con el funcional B3LYP y la base STO-3G. La función de onda y los orbitales moleculares para todas las moléculas distorsionadas se han obtenido con el mismo nivel computacional. Las funciones de onda electrónicas se han obtenido con el programa Q-Chem,<sup>29</sup> mientras que el análisis de descomposición de la simetría se ha llevado a cabo con una versión en desarrollo del programa Wave-Sym escrito por D. Casanova.

## Anexo 1.1. Deducción de las expresiones matemáticas del algoritmo utilizado para calcular el contenido de simetría de una función

La primera parte de esta sección está dedicada a la deducción detallada de la expresión matemática en la ecuación 1.4 partiendo de la ecuación 1.1. La segunda parte describe características claves del código computacional planteado para el análisis de pseudosimetría de los orbitales moleculares. El lector que no esté interesado en los detalles matemáticos y la deducción de las ecuaciones de trabajo y su implementación computacional puede saltarse esta sección sin perder el hilo de la discusión.

### Demostración matemática

Primero vamos a recordar que el número de RIs no equivalentes de un grupo y sus respectivas dimensiones están relacionadas con el orden del grupo  $h$  mediante la siguiente ecuación.<sup>30</sup>

$$\sum_{\mu=1}^{N_{\text{IR}}} d_{\mu}^2 = h \quad (1.5)$$

Una forma práctica de conseguir nuestra meta, es decir, adaptar los orbitales moleculares de una molécula  $G$ -simétrica a un grupo de pseudosimetría  $G_0$ , es usar los conceptos sacados de la teoría de álgebras de grupos finitos, también llamada álgebras de Frobenius.<sup>31, 30</sup> El álgebra de Frobenius de un grupo  $G_0$ , designado como  $A(G_0)$ , tiene una base regular isomórfica a  $G_0$ . En el contexto actual, la distinción entre  $G_0$  y la base regular de  $A(G_0)$  es, sin embargo, poco importante y podemos escribir los elementos del álgebra  $\mathbf{X} \in A(G_0)$  como combinaciones lineales de las  $h$  operaciones de simetría en  $G_0$ :

$$\mathbf{X} = \sum_{R=1}^h \alpha(R)R \quad (1.6)$$

donde la función  $\alpha$  es la imagen de  $G_0$  en  $A(G_0)$  asociando  $\alpha(R)$  a cada elemento  $R \in G_0$ . Un álgebra de grupo finito es semisimple, es decir, es una suma ortogonal de subálgebras de matrices y, como resultado,  $A(G_0)$  también está contenido en una base alternativa  $\{\mathbf{e}_{rs}^{\mu}\}$  con  $\mu = 1, \dots, N_{\text{IR}}$  y  $r, s = 1, \dots, d_{\mu}$ . Dado que ambos grupos de bases,  $\{R\}$  y  $\{\mathbf{e}_{rs}^{\mu}\}$  deben

contener el mismo número de elementos, la relación en la ecuación 1.5 se deduce de forma inmediata.

$$A(G_0) = \sum_{\mu=1}^{N_{IR}} \oplus A^\mu \quad (1.7)$$

Los elementos en la base  $\{\mathbf{e}_{rs}^\mu\}$  pueden expresarse usando la base  $\{\mathbf{R}\}$ :

$$\mathbf{e}_{rs}^\mu = \sum_{R=1}^h D_{rs}^\mu(\mathbf{R})\mathbf{R} \quad (1.8)$$

donde cada coeficiente  $D_{rs}^\mu(\mathbf{R})$  corresponde a un elemento en la fila  $r$ -ésima. columna  $s$ -ésima de la matriz representación  $n_\mu \times n_\mu$  de  $\Gamma^\mu$ , la RI  $\mu$ -ésima del grupo  $G_0$ :

$$D_{rs}^\mu(\mathbf{R}) = \langle \varphi_r^\mu | \widehat{O}_R \varphi_s^\mu \rangle \quad (1.9)$$

donde  $\widehat{O}_R$  es el operador transformación (que trabaja en el espacio funcional definido por el conjunto  $\{\varphi_i^\mu\}$ ) que corresponde a la operación de simetría  $R \in G_0$ .

La ortogonalidad entre los elementos en la base  $\{\mathbf{e}_{rs}^\mu\}$  está garantizada por el Gran Teorema de la Ortogonalidad:<sup>31</sup>

$$\sum_{R=1}^h D_{pq}^\mu(\mathbf{R})D_{rs}^\nu(\mathbf{R})^* = \frac{h}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{pr} \delta_{qs} \quad (1.10)$$

En cambio, cualquier función  $\phi$  puede expresarse también como un elemento  $\mathbf{X}_\phi$  del álgebra de grupo

$$\mathbf{X}_\phi = \sum_{R=1}^h \alpha_\phi(\mathbf{R})\mathbf{R} \quad (1.11)$$

definiendo inequívocamente la función  $\alpha$  que aparece en la ecuación 1.6 como el valor esperado del operador de simetría  $\widehat{O}_R$  (ecuación 1.3).

La estructura de grupo de  $G_0$  impone que el producto  $T = RS$  de dos operaciones de simetría  $R$  y  $S$  del grupo también pertenece a  $G_0$  y esta estructura garantiza que el álgebra  $A(G_0)$  también es consistente bajo la multiplicación de sus elementos.

Además, es útil definir un producto interno (o matricial) entre dos elementos de  $A(G_0)$  con la siguiente propiedad

$$\langle R|S \rangle = \delta_{RS} \quad (1.12)$$

Utilizando esta relación, el producto interno entre dos elementos arbitrarios  $\mathbf{X}_A$  y  $\mathbf{X}_B$  de  $A(G_0)$  puede calcularse de la misma forma que el producto matricial de dos vectores con dimensión  $h$ :

$$\langle \mathbf{X}_A | \mathbf{X}_B \rangle = \langle \sum_{R=1}^h \alpha_A(R)R | \sum_{R=1}^h \alpha_B(R)R \rangle = \sum_{R=1}^h \alpha_A^*(R) \alpha_B^*(R) \quad (1.13)$$

Usando el producto interno, los elementos de la base  $\{\mathbf{e}_{rs}^\mu\}$  de  $A(G_0)$ , y la definición de  $\mathbf{X}_\phi$  dada en la ecuación 1.11, la función  $\phi$  puede proyectarse sobre cualquier RI de  $G_0$

$$\langle \mathbf{e}_{rs}^\mu | \mathbf{X}_\phi \rangle = \langle \sum_{R=1}^h D_{rs}^\mu(R)R | \sum_{R=1}^h \alpha_\phi(R)R \rangle = \sum_{R=1}^h D_{rs}^\mu(R)^* \alpha_\phi(R) \quad (1.14)$$

Si consideramos la descomposición de  $\phi$  dada en la ecuación 1.1,  $\alpha_\phi(R)$  puede expresarse como combinación lineal de los elementos de la matriz  $D_{rs}^\mu(R)$ :

$$\alpha_\phi(R) = \sum_{\mu=1}^{N_{IR}} \sum_{r,s=1}^{d_\mu} (c_r^\mu)^* c_s^\mu D_{rs}^\mu(R) \quad (1.15)$$

Por tanto, usando las ecuaciones 1.10, 1.14, y 1.15, finalmente llegamos a

$$\langle \mathbf{e}_{rs}^\mu | \mathbf{X}_\phi \rangle = \frac{h}{d_\mu} (c_r^\mu)^* c_s^\mu \quad (1.16)$$

de donde podemos extraer fácilmente el peso del coeficiente asociado a cada función  $\phi_i^\mu$  individual en el desarrollo de la función  $\phi$  dada en la ecuación 1.1 simplemente considerando el caso con  $r = s = i$ :

$$|c_i^\mu|^2 = \frac{d_\mu}{h} \langle \mathbf{e}_{ii}^\mu | \mathbf{X}_\phi \rangle \quad (1.17)$$

Finalmente, la fracción correspondiente a cada RI individual de  $G_0$  puede calcularse sumando los términos individuales dados en la ecuación 1.17 para recuperar la expresión que ya se anticipó en la ecuación 1.4.

### Implementación del algoritmo

La base del análisis de pseudosimetría de una función  $\phi$  está en el cálculo de  $\alpha_\phi(\mathbf{R})$  (SOEV) para todas las operaciones  $\mathbf{R}$  del grupo de pseudosimetría. Para el caso en el que  $\phi$  es un orbital molecular,  $\alpha_\phi(\mathbf{R})$  corresponde a la integral de solapamiento espacial entre  $\phi$  y su imagen transformada por simetría  $\tilde{\phi} = \hat{O}_\mathbf{R}\phi$  ecuación 1.18).

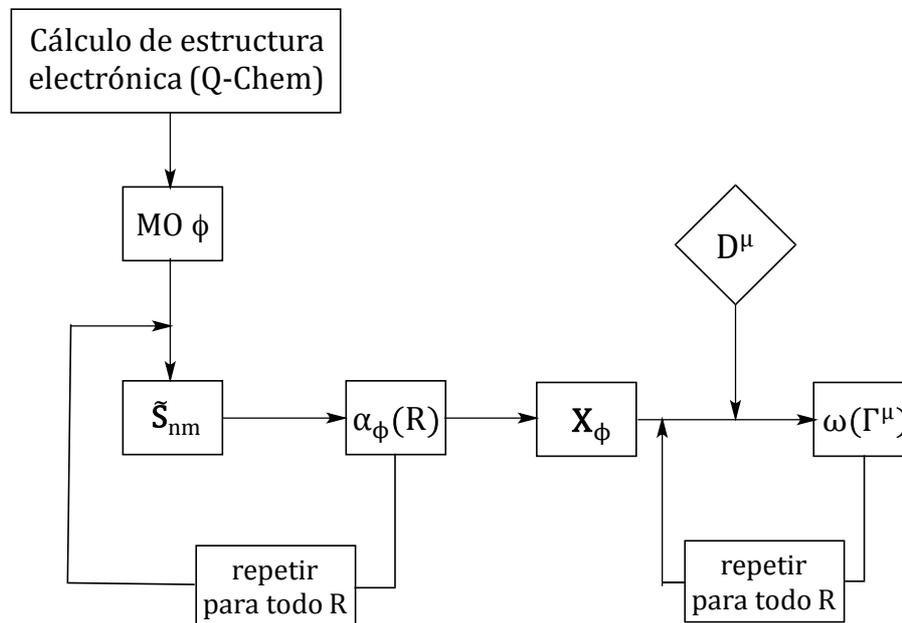
$$\alpha_\mathbf{R}(\mathbf{R}) = \langle \phi | \hat{O}_\mathbf{R} \phi \rangle = \int \phi(\mathbf{r}) \tilde{\phi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.18)$$

En la práctica, los OMs se expresan como combinaciones lineales de funciones centradas en los átomos. Por lo tanto, es lógico desarrollar la ecuación 1.18 en términos de los solapamientos entre los conjuntos de funciones de base atómicas y las bases transformadas por pseudosimetría,

$$\alpha_\phi(\mathbf{R}) = \sum_{n, m} b_n^* b_m \tilde{\mathbf{S}}_{nm} \quad (1.19)$$

donde los índices  $n$  y  $m$  indican los conjuntos de funciones de base atómicas,  $\tilde{\mathbf{S}}$  es la matriz de solapamiento dependiente de  $\mathbf{R}$  entre los orbitales atómicos y sus  $\mathbf{R}$  transformaciones, y  $b_n$  y  $b_m$  son los coeficientes orbitales que definen  $\phi$ . En la situación más común de orbitales de tipo Gaussiano, estas integrales de solapamiento se calculan analíticamente. Después del cálculo de  $\alpha_\phi(\mathbf{R})$ , para todas las operaciones del grupo de pseudosimetría  $G_0$  el vector  $\mathbf{X}_\phi$  se obtiene automáticamente (ecuación 1.11). La descomposición de la RI se consigue finalmente contrayendo  $\mathbf{X}_\phi$  a la base  $\{\mathbf{e}_{rs}^\mu\}$  mediante la ecuación 1.17. Esta metodología ha sido implementada por D. Casanova en un programa computacional llamado Wave-Sym, que ha sido formulado para leer los resultados de un cálculo de estructura electrónica llevado a cabo con el paquete Q-Chem,<sup>26</sup> básicamente el conjunto de OMs, aunque puede adaptarse de forma sencilla a otros programas de química cuántica.

En la figura 1.10 se muestra el proceso que sigue el algoritmo informático implementado en el programa Wave-Sym.



**Figura 1.10.** Proceso de cálculo del algoritmo informático implementado en el programa Wave-Sym.

## 1.6. Referencias

1. T. A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., **1985**.
2. W. L. Jørgensen, L. Salem, *Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press Inc., **1973**.
3. P. W. Atkins, L. Jones, *Chemical Principles*, W. H. Freeman: New York, **2009**.
4. V. Heine, *Group Theory in Quantum Mechanics: An Introduction to its Present Usage*, Pergamon Press: Oxford, **1977**.
5. B. L. v. d. Waerden, *Group Theory and Quantum Mechanics*, Springer: Berlin, **1974**.
6. H. Weyl, *The Theory of Groups and Quantum Mechanics*, Dover: New York, **1950**.
7. E. P. Wigner, *Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra*, Academic Press: New York, **1959**.
8. E. Cremades, J. Echeverría, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (34), 10380-10396.
9. J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10* (1), 190-207.
10. J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (11), 3162-3167.
11. H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (20), 7843-7851.
12. S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, *26* (8), 996-1009.
13. S. Alvarez, M. Llunell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, (19), 3288-3303.
14. D. Casanova, P. Alemany, S. Alvarez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (9), 1457-1460.
15. D. Casanova, P. Alemany, J. M. Bofill, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9* (6), 1281-1295.
16. D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11* (5), 1479-1494.
17. J. Echeverría, S. Alvarez, *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (23), 10965-10970.
18. J. Echeverria, D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Commun.* **2008**, (24), 2717-2725.
19. K. M. Ok, P. S. Halasyamani, D. Casanova, M. Llunell, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Mater.* **2006**, *18* (14), 3176-3183.
20. A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, (19), 2583-2591.
21. A. Ruiz-Martínez, D. Casanova, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (4), 1291-1303.
22. C. Dryzun, D. Avnir, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (42), 9653-9666.
23. D. Casanova, P. Alemany, S. Alvarez, *J. Comput. Chem.* **2010**, *31* (13), 2389-2404.
24. D. Casanova, P. Alemany, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (47), 15523-15529.

25. P. Alemany, D. Casanova, S. Alvarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (33), 11816-11823.
26. M. Pinsky, C. Dryzun, D. Casanova, P. Alemany, D. Avnir, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29* (16), 2712-2721.
27. S. L. Altmann, P. Herzig, *Point-Group Theory Tables*, Oxford University Press: Oxford, **1994**.
28. J. C. Bailar Jr, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *8*, 165-175.
29. Y. Shao, L. F. Molnar, Y. Jung, J. Kussmann, C. Ochsenfeld, S. T. Brown, A. T. B. Gilbert, L. V. Slipchenko, S. V. Levchenko, D. P. O'Neill, R. A. DiStasio Jr, R. C. Lochan, T. Wang, G. J. O. Beran, N. A. Besley, J. M. Herbert, C. Yeh Lin, T. Van Voorhis, S. Hung Chien, A. Sodt, R. P. Steele, V. A. Rassolov, P. E. Maslen, P. P. Korambath, R. D. Adamson, B. Austin, J. Baker, E. F. C. Byrd, H. Dachsel, R. J. Doerksen, A. Dreuw, B. D. Dunietz, A. D. Dutoi, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, A. Heyden, S. Hirata, C.-P. Hsu, G. Kedziora, R. Z. Khalliulin, P. Klunzinger, A. M. Lee, M. S. Lee, W. Liang, I. Lotan, N. Nair, B. Peters, E. I. Proynov, P. A. Pieniazek, Y. Min Rhee, J. Ritchie, E. Rosta, C. David Sherrill, A. C. Simmonett, J. E. Subotnik, H. Lee Woodcock Iii, W. Zhang, A. T. Bell, A. K. Chakraborty, D. M. Chipman, F. J. Keil, A. Warshel, W. J. Hehre, H. F. Schaefer Iii, J. Kong, A. I. Krylov, P. M. W. Gill, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (27), 3172-3191.
30. M. L. Ellzey, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34* (2), 259-263.
31. M. Hamermesh, *Group Theory and its Application to Physical Problems*, Addison-Wesley, **1962**.

